**Математика в химии.**

**Взаимосвязь структуры молекул и теории графов.**

Развитие теории графов в основном обязано большому числу всевозможных приложений. По-видимому, из всех математических объектов графы занимают одно из первых мест в качестве формальных моделей реальных систем.

Исторически сложилось так, что теория графов зародилась двести с лишним лет назад в ходе решения головоломок. Первая работа о графах появилась в 1736 году в публикациях Петербургской академии наук. Она принадлежит Леонарду Эйлеру и связана с решением задачи о кенигсбергских мостах.

Толчок к развитию теория графов получила на рубеже XIX–XXстолетий, когда резко выросло число работ в области топологии и комбинаторики, с которыми ее связывают самые тесные узы родства. Как отдельная математическая дисциплина теория графов была впервые представлена в 30 годы XXстолетия.

***Теория графов*** *-* это раздел дискретной математики, изучающий свойства графов. В общем смысле *граф* представляет собой совокупность двух конечных множеств: множество точек, которые называются ***вершинами,*** и множество пар вершин, которые называются ***ребрами.***

Если рассматриваемые пары вершин являются упорядоченными, т. е. на каждом –ебре задается направление, то граф называется ***ориентированным;*** в противном случае ***не-ориентированным*** (рисунок 1).





Рисунок 1

Граф называется *связным****,*** если для любых двух его вершин существует путь, их соединяющий; в противном случае граф называется ***несвязным.***

***Степень вершины*** – это число ребер, входящих в эту вершину. Вершина называется висячей, если ее степень равна единице.

***Дерево*** представляет собой связный граф без циклов, имеющий исходную вершину (корень) и крайние вершины; пути от исходной вершины к крайним вершинам называются ***ветвями****.*

***Графы в химии*** используются для составления формул. Химические графы дают возможность прогнозировать химические превращения, пояснять сущность и систематизировать некоторые основные понятия химии: структуру, конфигурацию, конформации, квантомеханические и статистико-механические взаимодействия молекул, изомерию и др. К химическим графам относятся молекулярные, двудольные и сигнальные графы кинетических уравнений реакций.

Применение графов теории базируется на построении и анализе различных классов химических и химико-технологических графов, которые называются также топология, т.е. модели, учитывающие только характер связи вершин. Ребра и вершины этих графов отображают химические и химико-технологические понятия, явления, процессы или объекты и соответственно качественные и количественные взаимосвязи либо определенные отношения между ними.

С развитием вычислительной техники п увеличением степени ее доступности для химических исследований резко увеличилось число прикладных задач, для решения которых необходимо использовать методы комбинаторной математики. Оказалось, что решение задач автоматизации спектральных исследований, разработка банков химических данных разного назначения, планирование химических экспериментов и др. невозможны без привлечения методов теории графов и того опыта в комбинаторных вычислениях, который накопился в этой области. Если классическая теория перечис­ления изомеров отвечала на вопрос «сколько», то теория перечисления молекулярных графов на современном этапе должна давать ответ в терминах конкретных структурных формул, которые могут быть реализованы для данного класса соединений.

Другой путь проникновения графов в теоретическую химию связан с квантово-химическими методами расчета электронного строения молекул.

В зависимости от типа молекул используются разные варианты неэмпирических и полуэмпирических методов. Для некоторых классов молекул (сопряженные системы, полиэдрические, комплексы переходных металлов, полимерные молекулы) задача иссле­дования их стабильности, распределения электронной плотности, энергий нижних возбужденных состояний может быть сведена к нахождению различных спектральных характеристик соответствующих им молекулярных графов: собственных чисел, собственных векторов, матричных элементов операторов проектирования и др. В этом направлении получен ряд важных результатов, которые дали возможность непосредственно связать энергетические н зарядовые характеристики молекул с различными структурными характеристиками их молекулярных графов.

Одной из основных задач органической химии является установление связи между строением вещества и его свойствами. Методы математического моделирования позволяют найти количественные соотношения между структурой и анализируемыми свойствами вещества. В частности, способы описания структуры молекул сводятся к обработке методами теории графов соответствующих им абстрактных математических структур – молекулярных графов.

атома углерода с четырьмя различными лингадами.

Как известно, вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Стабильность каждой из этих фаз определяется условием минимума свободной энергии и зависит от температуры и давления. Всякое вещество состоит из атомов или ионов, которые при определенных условиях могут образовывать устойчивые подсистемы. Элементный состав и относительное расположение атомов (ближний порядок) в такой подсистеме сохраняются достаточно долго, хотя ее форма и размеры могут меняться. С уменьшением температуры или с увеличением давления происходит уменьшение подвижности этих подсистем, однако движение ядер (нулевые колебания) не прекращаются и при абсолютном нуле температуры. Такие стабильные связные образования, состоящие из конечного числа атомов, могут существовать в жидкости, в парах или в твердом веществе н называются молекулярными системами.

Рассмотрим изолированную молекулярную систему. Такая система образована положительно заряженными ядрами и электронами п подчиняется законам квантовой механики. Масса каждого ядра во много сотен раз превышает массу электрона, поэтому при описании свойств изолированной молекулярной системы обычно предполагают, что ее ядра являются неподвижными. Такое приближение называется адиабатическим. В адиабатическом приближении полная энергия системы зависит от относительного положе­ния ядер и электронного состояния. Расположение ядер, соответствующее основному электронному состоянию, при котором энергия молекулы ядерной системы достигает минимума, называется стабильной (или равновесной) конфигурацией. Одному и тому же элементному составу могут соответствовать несколько различных локальных минимумов, каждый из которых характеризуется своим расположением ядер. Такие молекулярные системы, как известно, называются изомерами. Возможность выделения изомера как индивидуального соединения зависит от многих факторов, в частности от характера поверхности потенциальной энергии. В дальнейшем термин «молекула» будем использовать в широком смысле этого слова для характеристики стабильной конфигурации молекулярной системы заданного элементного состава.

Граф – сложная геометрическая схема, состоящая из совокупности точек (вершин), соединённых линиями (рёбрами). Связный неориентированный граф, вершинами которого служат атомы углерода, а ребра связями между ними, является молекулярным графом. Если его вершины непомечены, то граф отражает только структуру, а если помечены – структуру и состав. Если рёбра молекулярного графа непомечены, то различия между одинарными и кратными химическими связями нет. Как математические объекты графы описываются числами, которые в химии называют топологическими индексами. Топологические индексы находят разнообразное применение в структурной химии. В частности, они могут быть использованы для кодирования химической информации, при планировании химического эксперимента в теории электронного строения и реакционной способности молекул, для количественного описания химических структур при анализе связи между структурой молекулы и её свойствами.

Молекулярный граф в перспективной проекции отражает основные особенности геометрии молекулы и дает наглядное представление об ее структуре. Рассмотрим молекулы, для описания структуры которых удобно использовать плоские реализации графов. Простейшим системам такого типа соответствуют древообразные молекулярные графы.

В случае углеводородов типичным представителем молекул с древообразным графом является молекула метана и ее гомологии. Молекулярный граф содержат только вершины степени единица и четыре. Вершинам степени единица соответствуют ядра атомов водорода, а вершинам четвертой степени — ядра атомов углерода. Общая эмпирическая формула таких соединений СnН2n+2. Молекулярный граф этих соединений при n≥ 4 изображенына рисунке 2.

Рисунок 2

Для n = 4 имеются два неизоморфных графа, которым соответствуют две различные углеводородные молекулы: бутан и изобутан. В случае n = 5 существует три изомера, при увеличении n число изомеров резко возрастает. Например, при n = 20, в принципе, возможно существование 366 319 изомеров. С помощью графов описанного выше типа можно в общих чертах восстановить локальную геометрию углеводородных молекул. Каждой вершине четвертой степени соответствует атом углерода с тетраэдрическим расположением связанных с ним атомов. Более детальное описание этих структур провести трудно, потому что уже в случае этана появляется неоднозначность во взаимном расположении атомов водорода разных групп СН3, которая может быть устранена, например, с помощью квантово-химических расчетов или расчетов по методу атом — атом потенциалов.

Взаимные расположения атомов в молекуле, которые могут быть совмещены друг с другом в результате вращений некоторых групп атомов относительно одной или нескольких простых связен, называются конфирмациями. Для графического изображения конформаций используют различные способы.

В случае этана, как показывают расчеты, среди всех возможных стабильной является только скошенная конформация.

Однако в общем случае нельзя достаточно надежно восстанавливать равновесную геометрию молекулы СnН2n+2 по ее молекулярному графу. Например, при n = 4 возможно появление конформеров, отличающихся взаимным расположением атомов углеродной цепи. На рисунке 3 представлены два возможных способа расположения атомов углерода, соответствующих транс- и цис-формам.



Рисунок 3

Молекулу СnН2n+2при n≥ 2 можно рассматривать как молекулу метана, у которой некоторые пз атомов водорода замещены па углеводородные радикалы СnН2n+2.

В случае n≥ 7 возможен изомер, в котором все радикалы различны. Такому изомеру соответствует граф, представленный на рисунке 4.



Рисунок 4

Упростим детали структуры тетразамещающей молекулы метана, сопоставляя каждому из лигандов только одну вершину в молекулярном графе. Воспользуемся далее для описания тетразамещающего метана молекулярной топологической формой его незамещенной молекулы, т. е. тетраэдром. Окрасим каждую ее вершину, используя для этого символ соответствующего радикала. В результате этих упрощений мы получим эскиз молекулы, отражающий главные черты структуры системы, состоящей из тетраэдрического атома углерода с четырьмя различными лингадами.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ерёмин В.В. Математика в химии. М.: МЦНМО, 2011. 64 с.

2. Химические приложения топологии и теории графов. Пер. с англ. Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.

3. Станкевич М. И., Станкевич И. В., Зефиров Н. С. Топологические индексы в органической химии // Успехи химии. 1988. Т. 57, вып. 3. С. 337–366.