Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

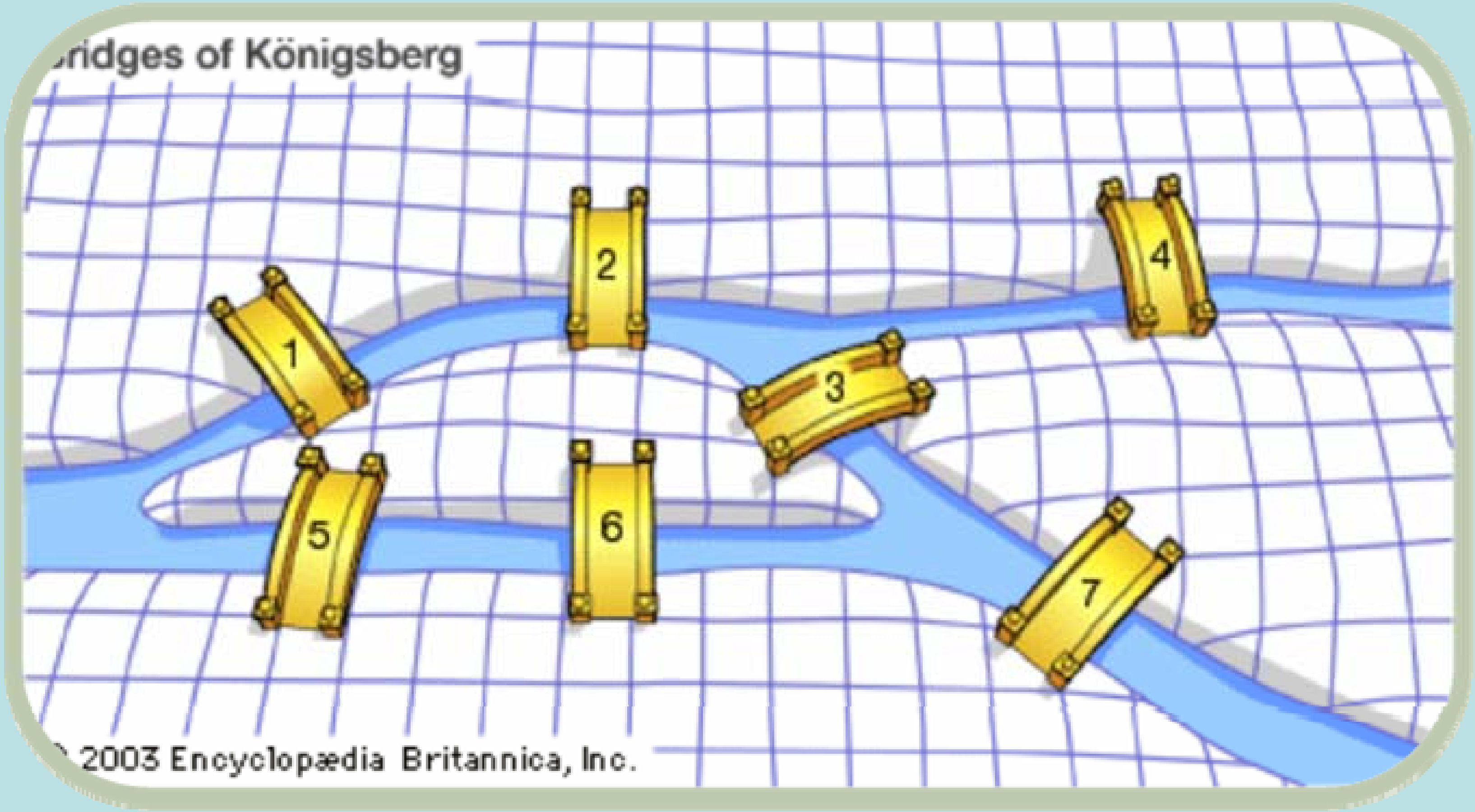
“ХЕМОІНФОРМАТИКА ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ для хіміків”

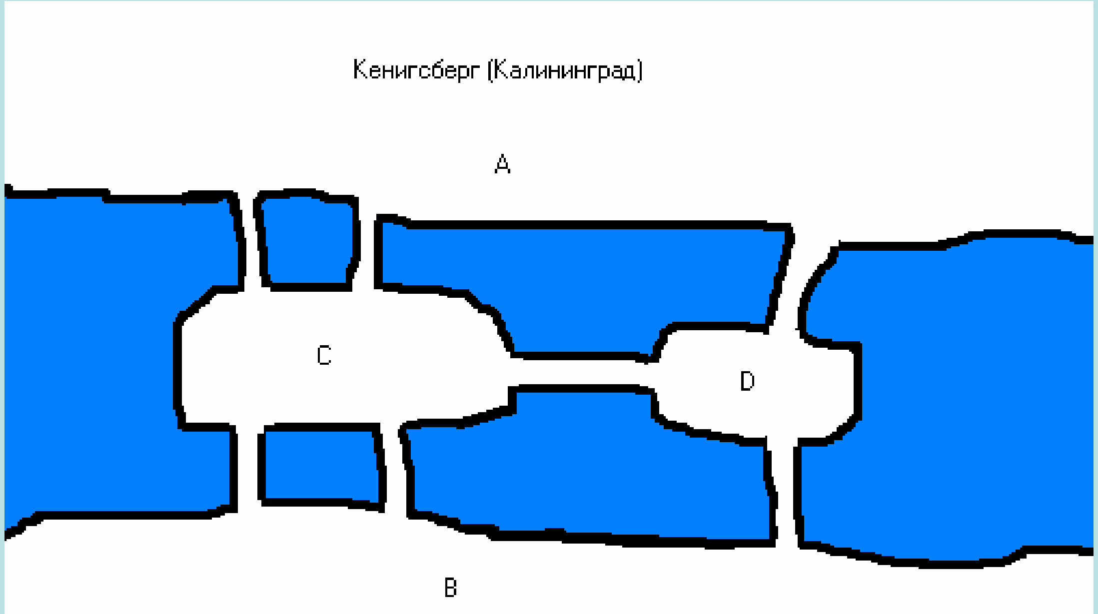
Лекція №7
Теорія графів в хімії

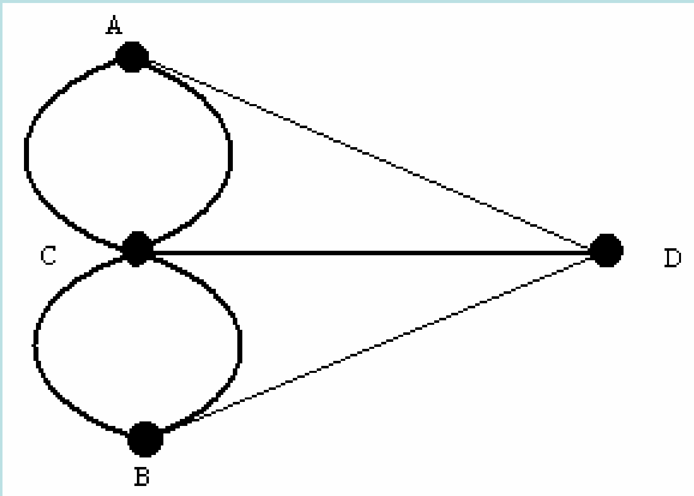
В. В. Іванов

Кафедра хімічного матеріалознавства

Леонард Ейлер
(1707-1783)



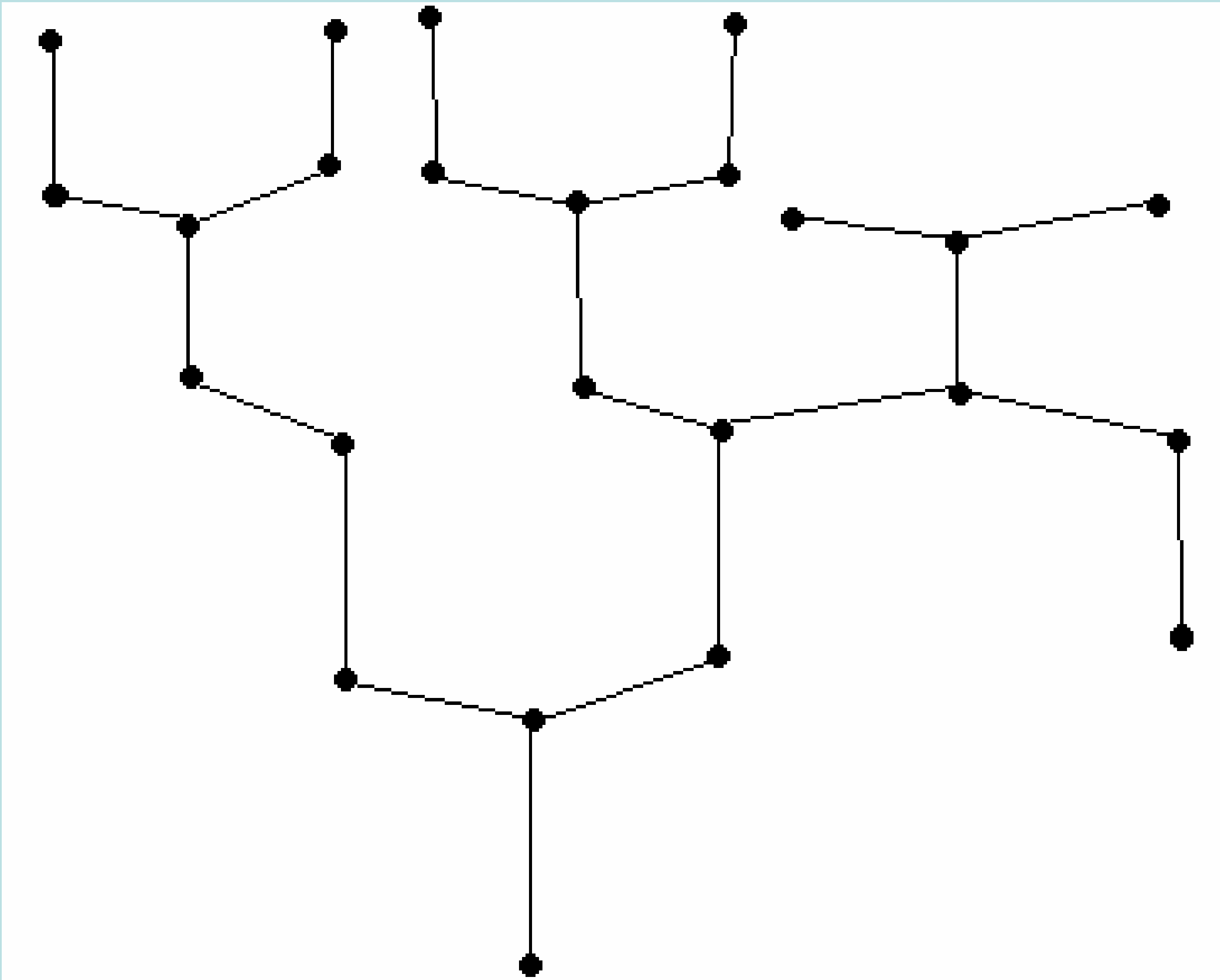




(вершина, вертекс, vertex), а мост – ребро (edge):

Дещо з термінології

- **Граф** (G);
- **вершина**, вертекс, (vertex);
- **ребро** (edge);
- **маршрут**;
- маршрут є ***ланцюгом*** якщо усі його ребра різняться;
- ланцюг в якому перша і остання вершини співпадають називається ***циклом***;
- граф називається зв'язним якщо довільна пара його вершин з'єднані ланцюгом;
- Зв'язний граф, в якому немає циклів називається **деревом**.



Властивості речовини залежать не тільки від її складу (молекулярної формули), а й від того, як зв'язані між собою атоми в молекулі.

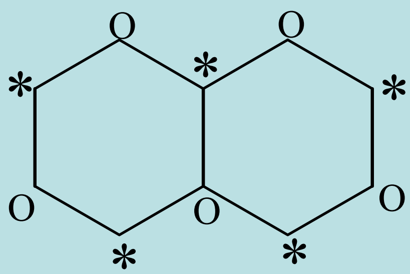
Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886)

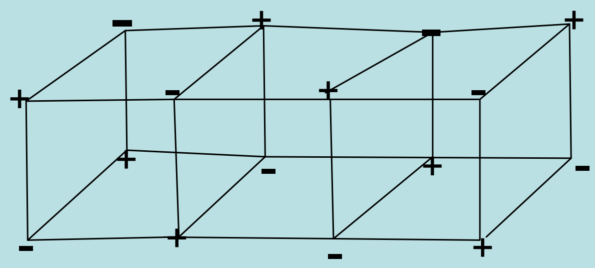
CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 бутан CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3 ізобутан

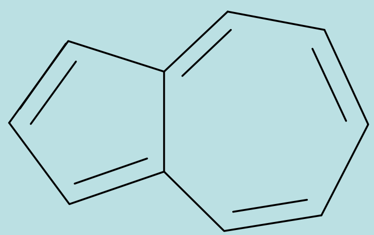
• Граф який утримує цикл, що включає у**сі** ребра називається ***ейлеровим*.**

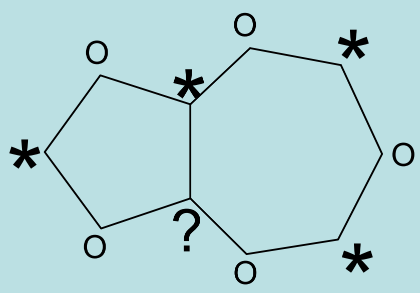
• ***Ступінь вершини графа*** υ_i (кількість ребер зв'язаних з даною вершиною (і).

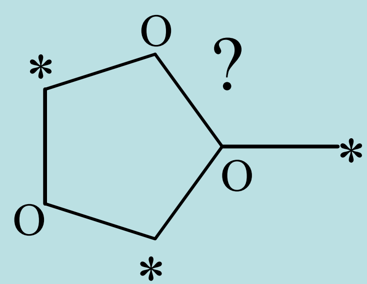
• ***двудольний*** **Граф.** Графи **альтернантних вуглеводнів** є двудольними.



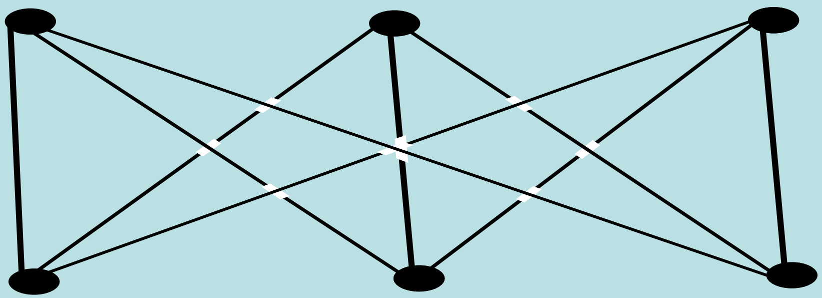




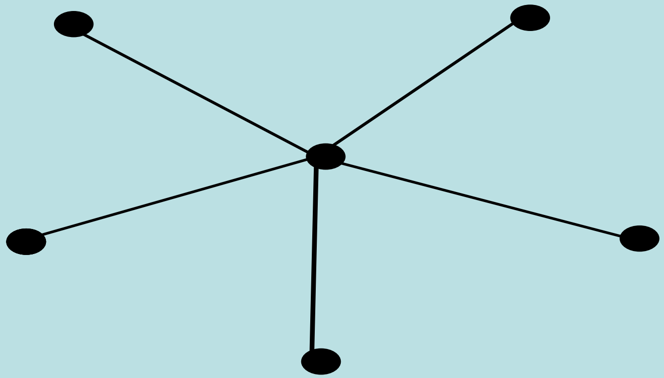




•Двудольний граф називається ***повним двудольним*** графом, якщо кожна вершина однієї підмножини (n елементів V_1) сполучена з усіма вершинами (кожною вершиною) другої підмножини (m елементівV_2).



U 33

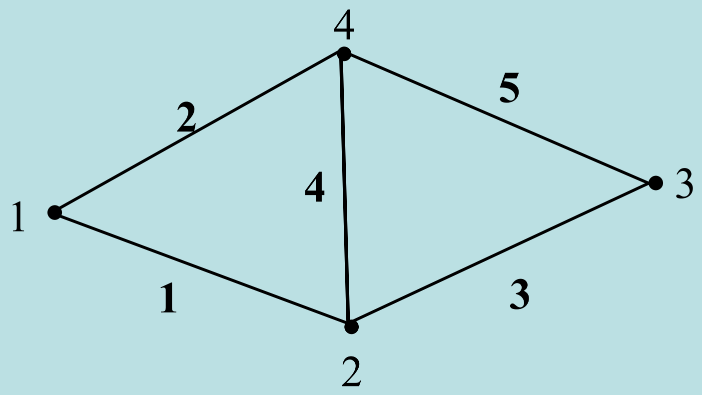


U 15

Розв'язок задачі о мостах (*Теорема* Ейлера)

Для того, щоб граф був ейлеровим необхідно і достатньо, щоб ступені усіх його вершин були парними. *Необхідність:* на кожну вершину треба увійти стільки разів, скільки і вийти. Тобто ступінь вершини повинна бути парною.

Матричне представлення Графа



Ребра графа:
1. {1-2},
2. {1-4},
3. {2-3},
4. {2-4},
5. {3-4}.

Матриця суміжності Матриця інцидентності

$$A(G) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad B(G) = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Теорема 1 (Л.Ейлер, 1736) Сума ступенів вершин графу дорівнює подвоєній кількості ребер цього графу.

$$\sum_{i=1}^{N} \upsilon_i = 2\beta$$

Теорема 2 Нехай граф G утримує m ребер і n вершин.
Матриця інцидентності дорівнює B=B(G).
Тоді матриця суміжності цього графу дорівнює

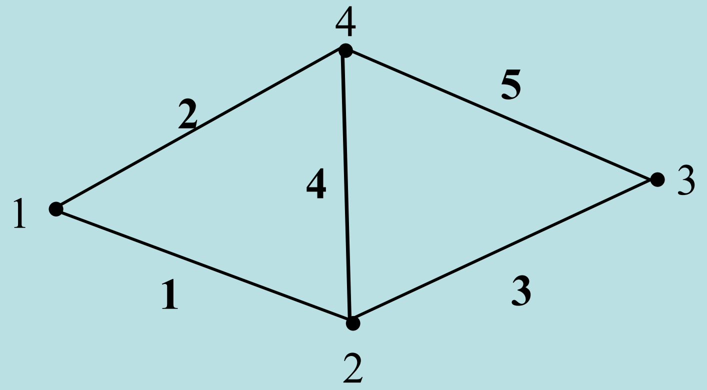
$$A(G) = BB^{+} - \mathrm{diag}\{d1,d2,\ldots dn\},$$

де diag{d1,d2,…dn} – діагональна матриця.

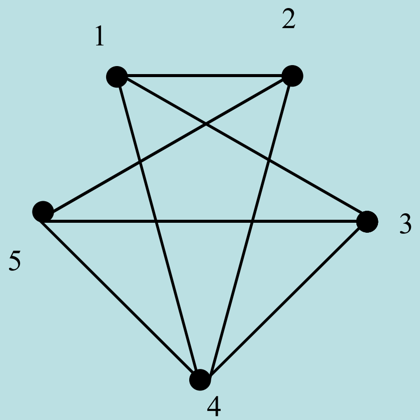
Теорема 3 Нехай граф G утримує m ребер і n вершин. Матриця інцидентності дорівнює B=B(G). Тоді

$$A_E(G) = B^+B - 2I$$

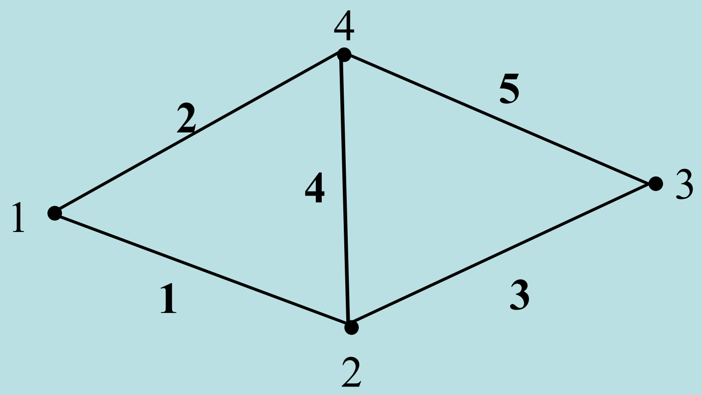
Де $A_E(G)$ – матриця суміжності реберного графу (тобто граф вершини якого відповідають ребрам G). Для приведеного вище графу матриця суміжності реберного графу має вигляд:



$$A_E(G) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$



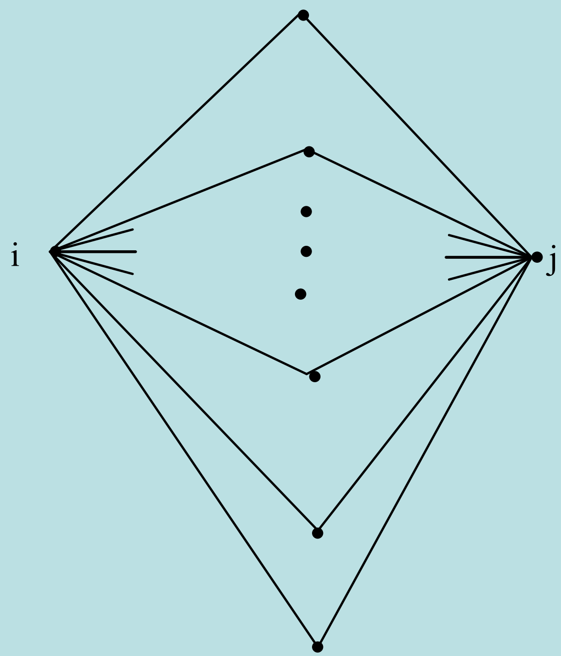
Матриця відстаней D(G).



$$D(G) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

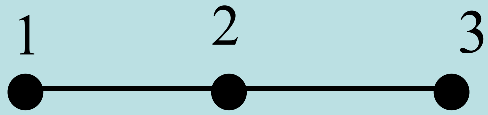
Теорема 4. Нехай G граф з вершинами $\{1,2,3,\ldots, N\}$ і матрицею суміжностей $A(G)=A=[a_{ij}]$. Тоді матричний елемент $(A^n)_{ij}$ дорівнює числу маршрутів довжини n, які поєднують вершину i з вершиною j в графі G

$n=2.$ $a_{ik} = a_{kj} = 1$ $$c_{ij} = \sum_k a_{ik} a_{kj}$$



Топологічні інваріанти графу

для графа

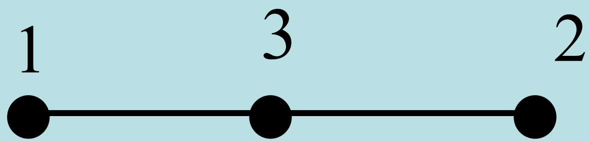


топологічна матриця має вигляд:

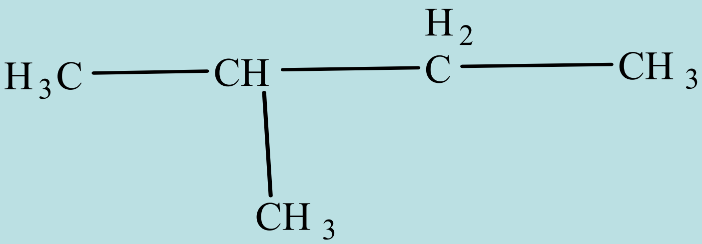
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

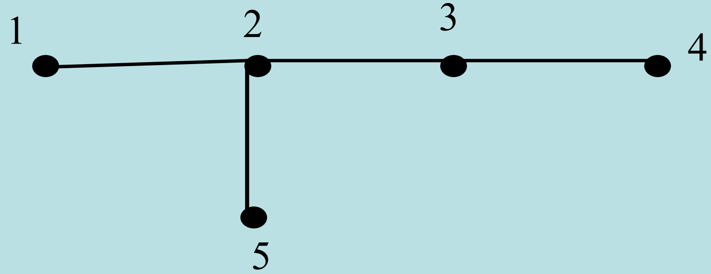
:

У випадку іншої нумерации:



$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$





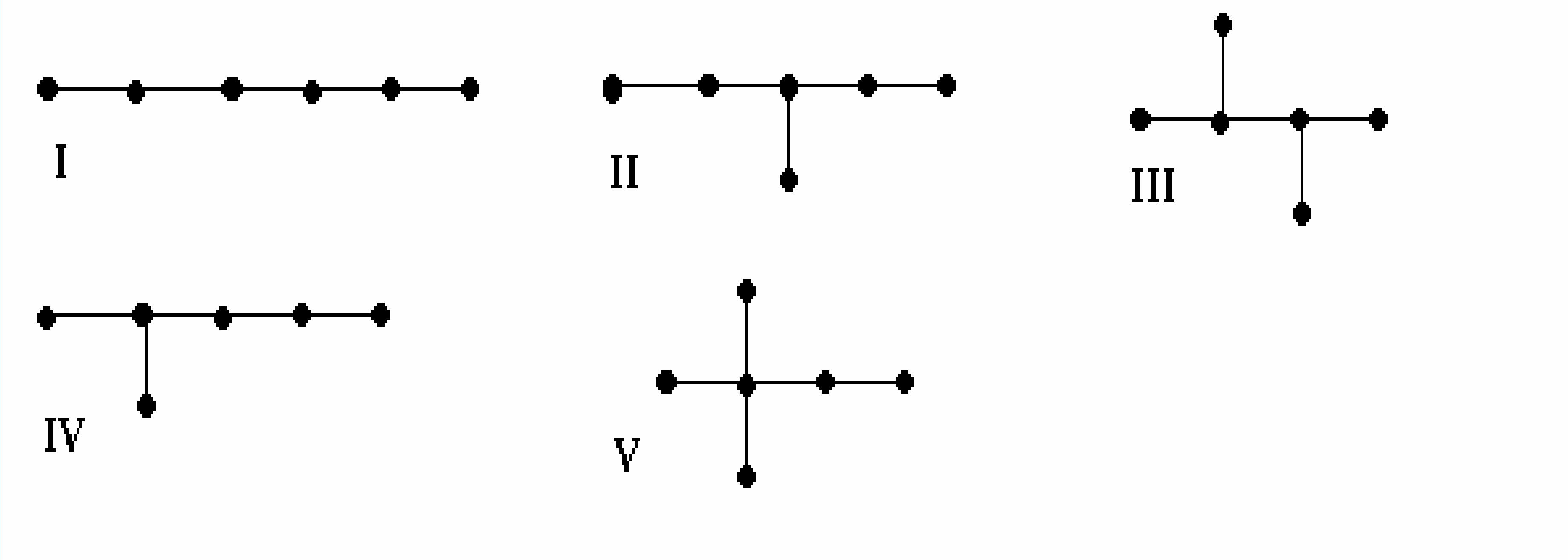
$$A(G) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad D(G) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 2 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 3 \\ 2 & 1 & 2 & 3 & 0 \end{vmatrix}$$

Задача про число ізомерів

А.Кэли (1821-1895)

(C_kH_{2k+2})

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
f(k)	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	357	799



- *індекс Вінера* W

$$W = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N} d_{ij}$$

.

- *індекс Рандича* $\chi^{(1)}$ – характеристика молекулярного зв'язування:

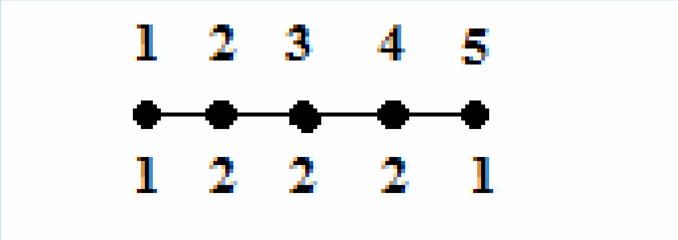
$$\chi^{(1)} = \sum_{(i,j)} (\upsilon_i \upsilon_j)^{-1/2}$$

$$\chi^{(k)} = \sum_{(i,5\ ,B,5\ j)} (\upsilon_i\, 5\ \ \upsilon_B\, 5\ \ \upsilon_j)^{-1/2}$$

- *індекси загребскої групи*:

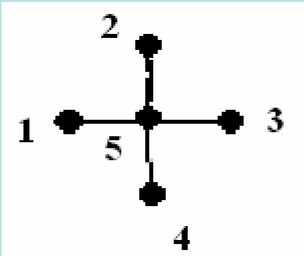
$$M_1(G) = \sum_i \upsilon_i^2 \qquad M_2(G) = \sum_{(i,j)} (\upsilon_i \upsilon_j)$$

.

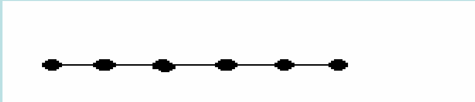
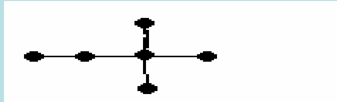
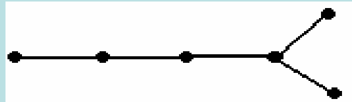


$$\chi^{(1)} = \sum_{(i,j)} (\upsilon_i \upsilon_j)^{-1/2}$$

$$\chi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\upsilon_1\upsilon_2}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_2\upsilon_3}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_3\upsilon_4}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_4\upsilon_5}} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 + \sqrt{2} = 2.414$$



$$\chi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\upsilon_1\upsilon_5}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_2\upsilon_5}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_3\upsilon_5}} + \frac{1}{\sqrt{\upsilon_4\upsilon_5}} = \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{4}{\sqrt{4}} = 2$$

Індекс	(н-гексан)	(2,2-диметилбутан)	(2-метилпентан)
N_C	6	6	6
P_1	5	5	5
P_2	4	7	5
P_3	3	3	3
$\chi^{(1)}$	2.914	2.561	2.770
$\chi^{(2)}$	1.707	2.914	2.183
$\chi^{(3)}$	0.957	1.061	0.866
W	35	28	32
$M_1(G)$	18	24	20
$M_2(G)$	16	22	18
D^2	7	4	5.6

Теплота атомізації алканів (ккал/моль):

$$\Delta H = 115.72 + 283.33\,N - 6.321\,\chi^{(1)} \qquad r = 0.999, \quad \sigma = 0.960$$

Індекс Рандича і температура кипіння алканів

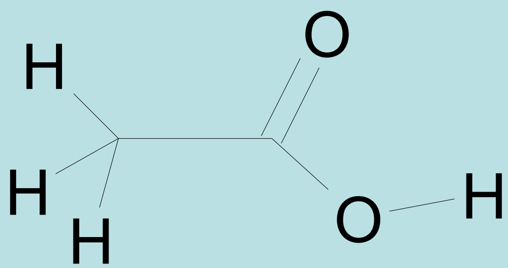
$$T(C^{0}) = 57.85\,\chi^{(1)} - 97.9$$

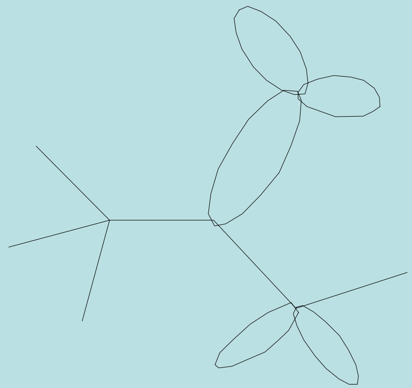
	2-метил пентан	2,2-диметил бутан	2,3-диметил бутан	н-гексан
$\chi^{(1)}$	2.77	2.56	2.64	2.91
$T(^{\circ}C)$	62.3	50.2	55.0	70.7
$T(^{\circ}C)\,\mathrm{exp}$	60.3	49.7	58.0	68.7

Мінімальна блокуюча концентрація анестетиків

$$\lg MBC = -0.762\chi^{(1)} + 3.55 \qquad (n = 36,\ r = 0.98,\ \sigma = 0.39)$$

Узагальнення на системи з кратними зв'язками і гетероатомами





$$d_{ii} = 1 - \frac{6}{Z_i} \qquad d_{ij} = \sum_{i,j} k_{ij} \qquad k_{ij} = \frac{1}{b_{ij}} \frac{36}{Z_i Z_j}$$

$b = 1$ $\sigma -$ bond

$b = 2$ double

$b = 3$ triple

C	0
N	0.143
O	0.25
S	0.625

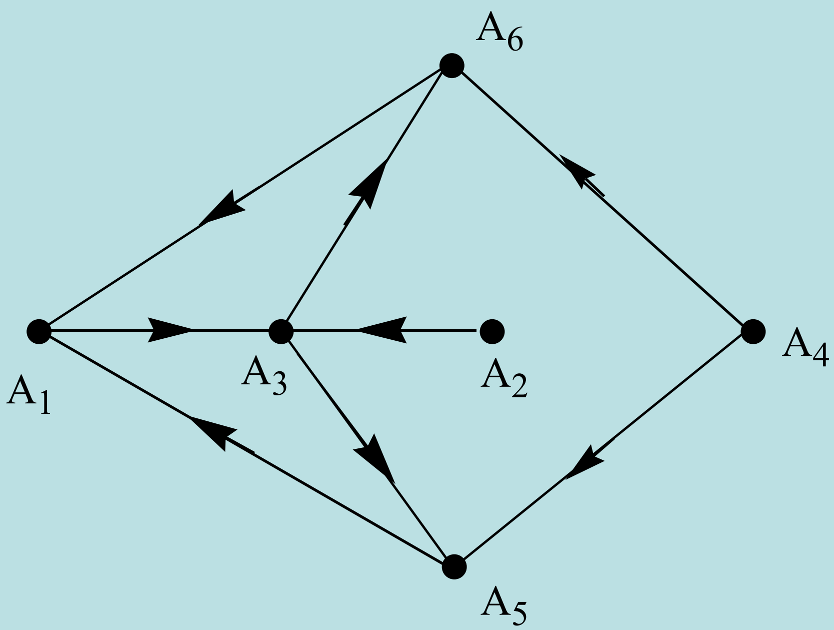
	d
C-C	1
C=C	1.5
C≡C	1.83

Графи хімічних процесів
(орграф)

$$A_1 + A_2 \rightarrow A_3$$

$$A_3 + A_4 \rightarrow A_5 + A_6$$

$$A_5 + A_6 \rightarrow A_1$$



$$A \rightleftarrows B$$

Z – каталізатор

$$A + Z \rightleftarrows AZ$$

$$AZ \rightleftarrows BZ$$

$$BZ \rightleftarrows B + Z$$

$$[Z] + [AZ] + [BZ] = 1$$

$$A \rightleftarrows B$$

$$P = S - I + 1$$

P – число маршрутів,
I – число незалежних проміжних сполук,
S – число стадій.

$$P = 3 - 3 + 1 = 1$$

Синтез вінілхлорида

$$C_2H_2 + HCl \xrightarrow{Z} C_2H_3Cl \qquad Z=(HgCl_2)HCl$$

Проміжні сполуки: Z, ZC_2H_2, $ZHCl$

$$P = S - I + 1$$

Скільки маршрутів в 4-х стадійному процесі ?

$$P = S - 3 + 1 = 4 - 3 + 1 = 2$$

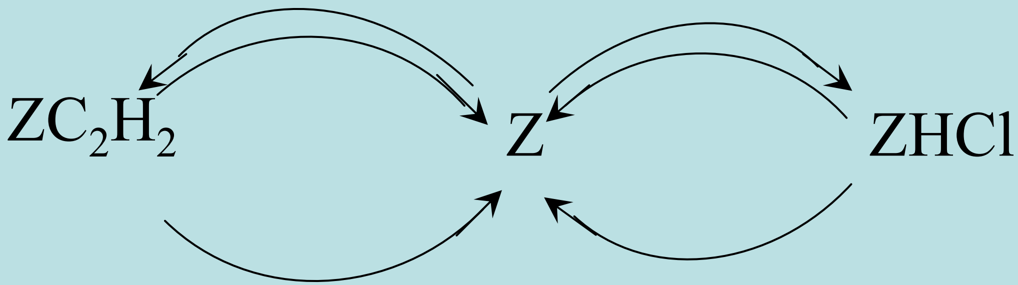
Скільки стадій в 1 маршрутному процесі

$$S = P + I - 1 = 1 + 3 - 1 = 3$$

4-х стадійний процес

$$\left.\begin{array}{l} 1.\ C_2H_2 + Z \leftrightarrow ZC_2H_2 \\ 2.\ HCl + ZC_2H_2 \rightarrow Z + C_2H_3Cl \end{array}\right\} \text{Маршрут №1}$$

$$\left.\begin{array}{l} 3.\ HCl + Z \leftrightarrow ZHCl \\ 4.\ C_2H_2 + ZHCl \rightarrow Z + C_2H_3Cl \end{array}\right\} \text{Маршрут №2}$$



«У будь-якій науці стільки істини, скільки в ній математики »

Іммануїл Кант (1724-1804)