

Теоретико-графовая интерпретация химических соединений и химических реакций

А. С. Исмагилова*, А. И. Ахметьянова, С. И. Спивак

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450076, ул. Заки Валиди, 32.

**Email: ismagilovaas@rambler.ru*

В работе приведена теоретико-графовая интерпретация химических соединений и химических реакций, ставшая основой для создания алгоритмов определения базиса маршрутов, базиса ключевых веществ, базиса гомодесмических реакций. Описанные алгоритмы являются важной частью декомпозиции исследуемой системы с целью перехода к задачам меньшей размерности.

Ключевые слова: граф реакции, граф химического соединения.

Наряду с теоретическими методами, с помощью которых изучаются механизмы сложных химических реакций, для решения кинетических задач применяется теория графов, которая имеет давнюю историю применения к прикладным задачам. Опубликованные ранее работы [1]–[2] посвящены развитию теоретико-графовых методов изучения сложных химических реакций, основанных на работах [3]–[5].

Для определения независимых маршрутов сложной химической реакции авторами разработан теоретико-графовый алгоритм, доказана теорема [1]. При этом применена методология исследования систем дифференциальных уравнений химической кинетики на графах, предложенных А. И. Вольпертом [3].

Граф Вольперта представляет собой ориентированный двудольный граф, т.е. такой граф, на котором указаны направления всех его ребер, и вершины которого можно разделить на два непересекающихся множества (вершины-реакции и вершины-вещества) так, что вершины одного и того же множества не соединены между собой ребрами. Направление ребер определяется следующим образом. Если вещество расходуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-вещества к вершине-реакции. Если вещество образуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-реакции к вершине-веществу. Ребро имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту. Если вещество не участвует в реакции, то соответствующие вершины не соединены ребром.

Маршрут механизма сложной химической реакции есть циклический подграф исходного графа. Число независимых маршрутов равно числу независимых циклов графа сложной химической реакции. Объединение всех циклических подграфов образует граф исходного механизма сложной химической реакции.

Использование информации о ключевых веществах имеет решающее значение при решении обратных задач идентификации схем сложных химических реакций. Для определения базиса ключевых веществ, выражения концентраций участников реакции через концентрации ключевых веществ, по аналогии с графом Вольперта авторами введен в рассмотрение граф закона сохранения количества вещества, разработан теоретико-графовый алгоритм определения базиса ключевых веществ [1].

Граф закона сохранения количества вещества – двудольный граф, множество вершин которого состоит из множества вершин-участников химической реакции и множества вершин-атомов, из которых состоят участники. Дуги, соединяющие различные типы вершин, указывают на наличие того или иного атома в участниках, веса дуг – на количество атомов в участнике.

При помощи элементарных преобразований граф закона сохранения количества вещества преобразуется в граф, в котором часть вершин-веществ (ключевых) не имеет исходящих дуг. Остальные вершины вещества (неключевые) линейно выражаются через ключевые вершины-вещества.

Теоретико-графовая интерпретация химических соединений позволяет реализовать гомодесмический подход [6] для расчета энтальпии образования. Очевидно, что выбор гомодесмической реакции (ГДР) для химического соединения неоднозначен. Использование же всех возможных (базисных) ГДР для исследуемого соединения дает возможность осуществления независимых оценок энтальпии образования, проверки воспроизводимости расчетной величины, отсева недостоверных данных. В связи с этим авторами предложен теоретико-графовый алгоритм определения базиса ГДР [2]. Рассмотрен молекулярный граф – связанный неориентированный граф, находящийся во взаимно-однозначном соответствии со структурной формулой химического соединения. Вершинам графа соответствуют атомы молекулы, а ребрам графа – химические связи между этими атомами.

Строение соединения представляется в виде комбинации термодинамических групп – внутренних и концевых [7]. Группу, состоящую из нескольких смежных внутренних групп исходного соединения, называют сложной внутренней группой. Для декомпозиции соединения необходимо определить всевозможные комбинации внутренних и сложных внутренних групп. Далее, получить продукты ГДР путем добавления к каждому слагаемому комбинации подходящих концевых групп. В случае если среди концевых групп исходного соединения нет подходящих, то получить «новую» заменой лиганда на атом водорода в смежной простой внутренней группе. В заключении определить реагенты для исходного соединения с учетом группового баланса и вычислить стехиометрические коэффициенты ГДР.

Использование графических аналогий позволило разработать программное обеспечение для решения задачи определения базиса маршрутов [8], базиса ключевых веществ [9] и базиса ГДР [10].

Литература

1. Spivak S. I., Ismagilova A. S., Akhmerov A. A. Analysis of the Informativity of Kinetic Measurements in Solving Inverse Problems of Chemical Kinetics for Multi-Route Reactions // *Kinetics and Catalysis*. 2014. Vol. 55. No 5. Pp.538–548.
2. Khursan S. L., Ismagilova A. S., Akhmerov A. A., Spivak S. I. Constructing Homodesmic Reactions for Calculating the Enthalpies of Formation of Organic Compounds // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90. No 4. Pp. 796–802.
3. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. С.394.
4. Темкин М.И. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. С.57–76.
5. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. С.918.
6. Хурсан С.Л. Сопоставительный анализ теоретических методов определения термодинамических характеристик органических соединений // *Вестник Башкирского университета*. 2014. Т.19. №2. С.395–401.
7. Бенсон С.У. Термодинамическая кинетика. М.: Мир, 1971. С.308.
8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ No.2015611656. Программа для нахождения независимых маршрутов сложной химической реакции / Ахмеров А. А., Исмагилова А. С., Спивак С. И. (Ru). Зарегистрировано в ФСИС (Роспатент) от 03.02.2015.
9. Свидетельство о регистрации электронного ресурса No.19433. Нахождение базиса ключевых веществ сложных химических реакций / Ахмеров А. А., Исмагилова А. С., Спивак С. И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО от 01.08.2013.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ No.2015617060. Конструирование гомодесмических реакций и расчет энтальпии образования органических соединений / Ахмеров А. А., Исмагилова А. С., Спивак С. И., Хурсан С. Л. (Ru). Зарегистрировано в ФСИС (Роспатент) от 29.06.2015.

Graph-theoretic interpretation of chemical compounds and chemical reactions

A. S. Ismagilova*, A. I. Ahmetyanova, S. I. Spivak

Bashkir State University

32, Validy Str., 450076, Ufa, Russia

**Email: ismagilovaas@rambler.ru*

In this paper shows a graph-theoretical interpretation of a chemical compounds and chemical reactions. This interpretation is the basis for determining the basis of routes, the basis of key materials and basis homodesmical reactions. Described in this paper algorithms are an important part of the decomposition of the system under study for further transition to the problems of lower dimension.

Keywords: graph of a reaction, graph of a chemical compound.