Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. Выпуск 1. С. 89–96.

УДК 541.6

ШЕСТИВЕРШИННЫЕ ГРАФЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Ю.Г. Папулов, Ю.А. Федина, М.Г. Виноградова

Тверской государственнннвый университет

Кафедра физической химии

Обсуждаются графы с $n = 6$ вершинами и некоторые их химические приложения.

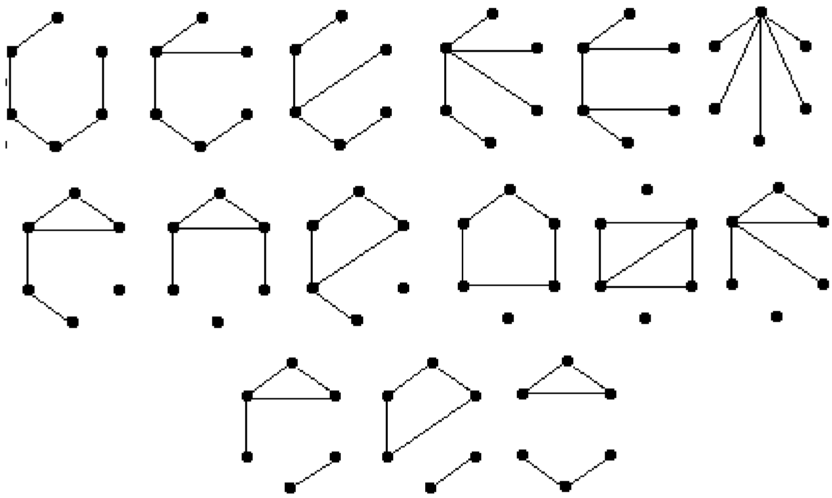
Ключевые слова: *графы****,*** *изображение молекул****,*** *перечисление графов.*

Теория графов – язык, удобный для формулировки многих научных проблем и эффективный инструмент их решения. По этой причине она мощно и стремительно вторгается в самые разные области химии [1; 2]. В работе рассматриваются топологические (геометрические) и комбинаторно-алгебраические модели структурных объектов химии.[2–4].

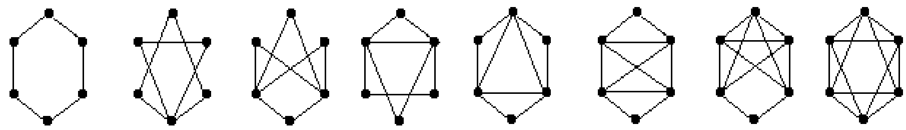
При n = 6 вершинах и $m = 0, 1, 2,$ 15 ребрах существуют $g_n = 156$ простых графов, $c_n = 112$ простых связных графов, 6 деревьев (5 деревьев-алканов), 8 эйлеровых и 48 гамильтоновых графов, 105 простых связных планарных графов и т.д.; в их числе [3; 4]:

$m =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$g_n =$	1	1	2	5	9	15	21	24	24	21	15	9	5	2	1	1
c_n	0	0	0	0	0	6	13	19	22	20	14	9	5	2	1	1

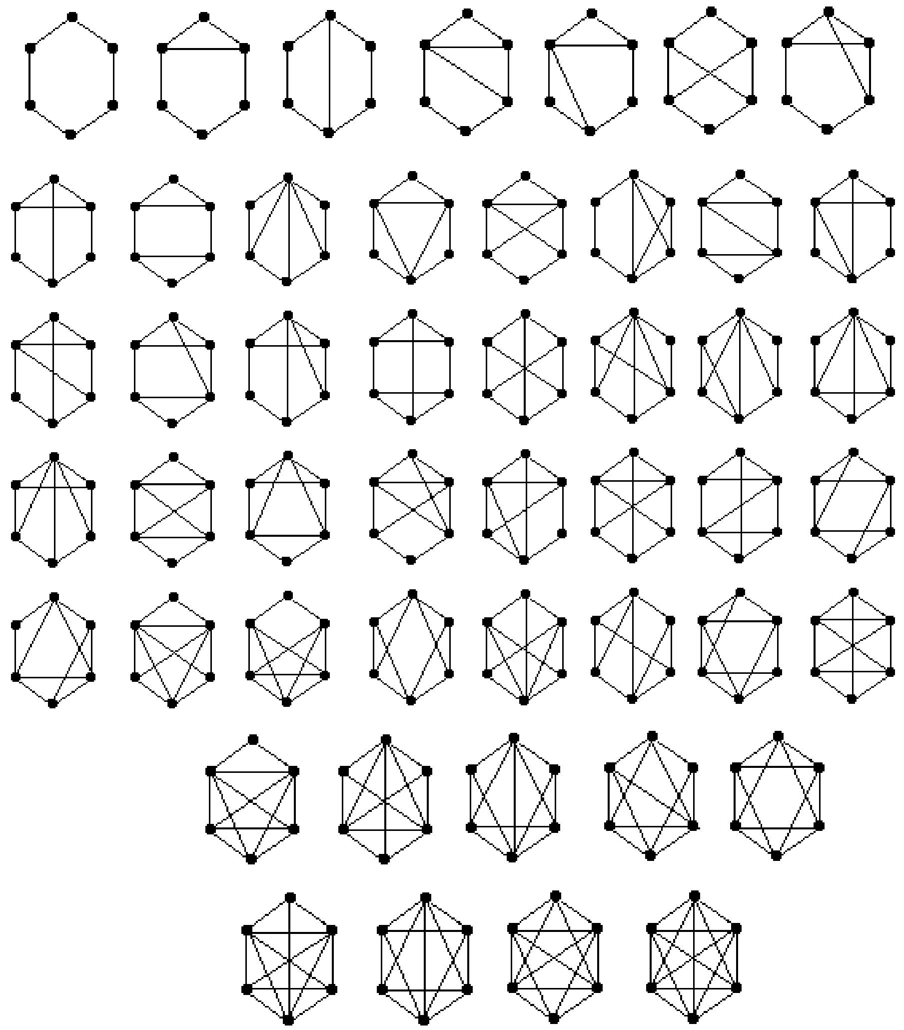
(рис. 1–4)./



Р и с . 1. Простые графы с n = 6 и m = 5. Первые шесть графов представляют собой деревья



Р и с . 2. Эйлеровы графы с шестью вершинами



Р и с . 3 . Гамильтоновы графы с шестью вершинами

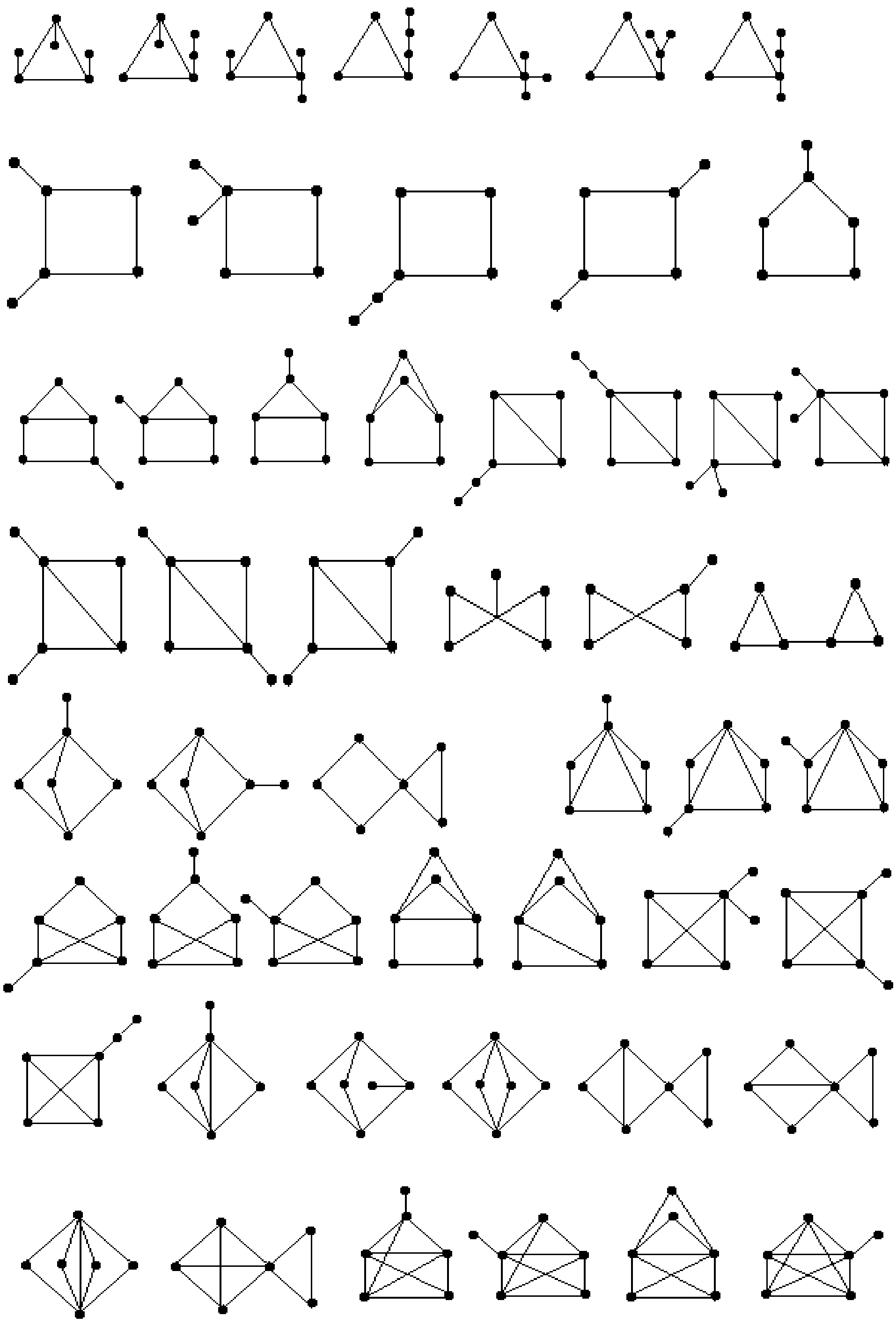
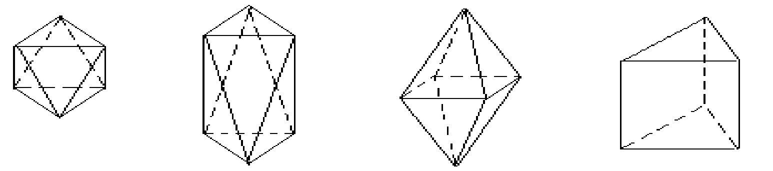


Рис. 4. Другие простые связные графы с шестью вершинами

Затронуты следующие аспекты.

1. Графы как средство изображения молекул

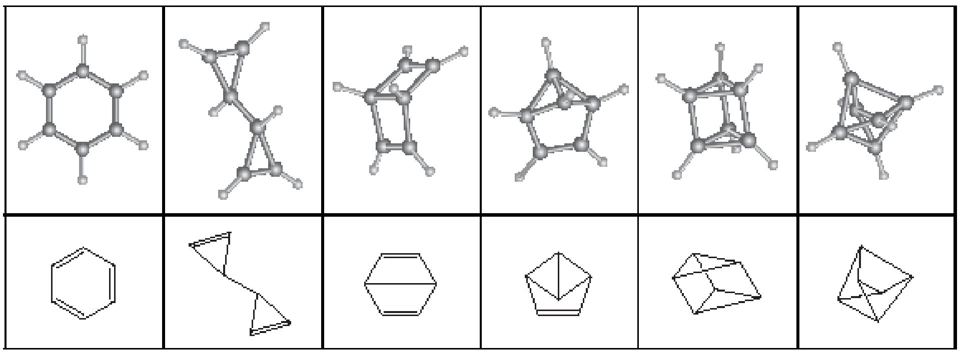
Отмечены наиболее интересные в практическом отношении шестивершинники: октаэдр, тригональная призма и тригональная антипризма, тетрагональная бипирамида (рис. 5) и др.



Октаэдр | Тригональная антипризма | Тетрагональная бипирамида | Тригональная призма

Р и с . 5. Некоторые шестивершинники

Несомненный интерес представляют графы и мультиграфы, имитирующие бензол (граф с кратностью ребер 1,5) и его валентные изомеры [5; 6] (рис. 6); бицикло-[2, 2, 0]-гексадиен-2,5 (бензол Дьюара); тетрацикло-[2,2,0,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]-гексан, или призман (бензол Ладенбурга); трицикло-[3,1,0,$0^{4,6}$]-гексен-2, или бензвален (бензол Хюккеля); бициклопроп-2-енил, бензмебиусстрипан (гипотетический хиральный бензол Балабана), а также циклогексан (простой цикл C_6), структуры Кекуле и т.д. [1; 3].



бензол | бицикло-пропенил | бицикло-гексадиен | бензвален | призман | бензмебиус-стрипан

Р и с . 6. Валентные изомеры бензола

2. Перечисление графов

Изучение какого-либо класса объектов полезно начинать с систематики этих объектов. При этом важно знать не только общее число членов данного ряда (их полный список, или перечень), но и вид и число изомеров. Химические изомеры как *комбинаторные графические объекты* изучаются методами теории перечисления графов.

Вывод изомеров замещения молекулярных полиэдров может быть дан на основе *теории перечсления Пойа* [1; 2; 6–8].

В этой теории группа симметрии (**G**) исходного полиэдра считается известной. Операции симметрии полиэдра индуцируют на множестве мест его замещения (по вершинам, рёбрам или граням) *подстановки*, записываемые в виде произведения циклов через f^{l}_{α}, где l – число циклов, а α – их порядок (длина). Выражение

$$Z_G = 1/|G| \sum_{g\in \mathbf{G}} f^{l}_{\alpha}(g)\, f^{m}_{\beta}(g) \ldots \qquad (1)$$

($|G|$ – порядок **G**) называется *цикловым индексом группы* подстановок. Используя в (1), согласно Пойа, замены вида $f^{l}_{\alpha} = (h^{\alpha} + x^{\alpha} + y^{\alpha} + \ldots)^{l}$, получим *производящую функцию* $\Phi_G = h^{\nu-} + P\, h^{\nu-1}x + Q\, h^{\nu-2}x^{2} + \ldots$, где коэффициенты (1, P, Q , ...) равны числу изомеров данного вида.

Замещённые полиэдров, имёющих ν мест возможного замещения, распадаются на $p(\nu)$ *семейств* (обозначим их через h^{ν}, $h^{\nu-1}x$, $h^{\nu-2}x^{2}$,…), соответствующих разбиению числа ν на целые положительные части. Так, замещенные полиэдров с шестью местами замещения (по вешинам) разделяются (по числу разбиений числа 6) на 11 семейств h^6, h^5x, h^4x^2, h^4xy, h^3x^3, h^3x^2y, h^3xyz, $h^2x^2y^2$, h^2x^2yz, h^2xyzu, hxyzuvw, содержащие соответственно 1, 1, 2, 2, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 15 изомеров для октаэдра; 1, 1, 3, 3, 3, 6, 10, 11, 16, 30, 60 изомеров для шестиугольника (бензола, см. рис. 7) и т.д. (табл. 1).

Таблица 1

Изомеры замещения полиэдров, содержащих шесть мест возможного замещения (по вершинам)

№	Семейство	Число изомеров[1]													
		Октаэдр		ПШ		ТП		ТА		ТБ		ПП		ДТ	
		$\mathbf{O}_h$	$\mathbf{O}$	$\mathbf{D}_{6h}$	$\mathbf{D}_6$	$\mathbf{D}_{3h}$	$\mathbf{D}_3$	$\mathbf{D}_{3d}$	$\mathbf{D}_3$	$\mathbf{D}_{4h}$	$\mathbf{D}_4$	$\mathbf{C}_{3v}$	$\mathbf{C}_3$	$\mathbf{C}_{2v}$	$\mathbf{C}_2$
1	h^6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	h^5x	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3
3	h^4x^2	2	2	3	3	3	4	3	4	4	4	3	3	7	9
4	h^4xy	2	2	3	3	3	5	3	5	5	5	4	6	11	15
5	h^3x^3	2	2	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4	8	10
6	h^3x^2y	3	3	6	6	6	10	6	10	8	9	8	12	20	30
7	h^3xyz	4	5	10	10	10	20	10	20	12	15	12	24	36	60
8	$h^2x^2y^2$	5	6	11	11	11	18	11	18	12	15	12	18	30	48
9	h^2x^2yz	6	8	16	16	16	30	16	30	17	24	20	36	52	90
10	h^2xyzu	9	15	30	30	30	60	30	60	27	45	36	72	96	180
11	hxyzuv	15	30	60	60	60	120	60	120	45	90	72	144	180	360

[1]Приняты сокращения: ПШ – правильный шестиугольник, ТП – тригональная призма, ТА –тригональная антипризма, ТБ – тетрагональная бипирамида, ПП – пентагональная пирамида, ДТ – двухшапочный тетраэдр.

$h^2x^2y^2$

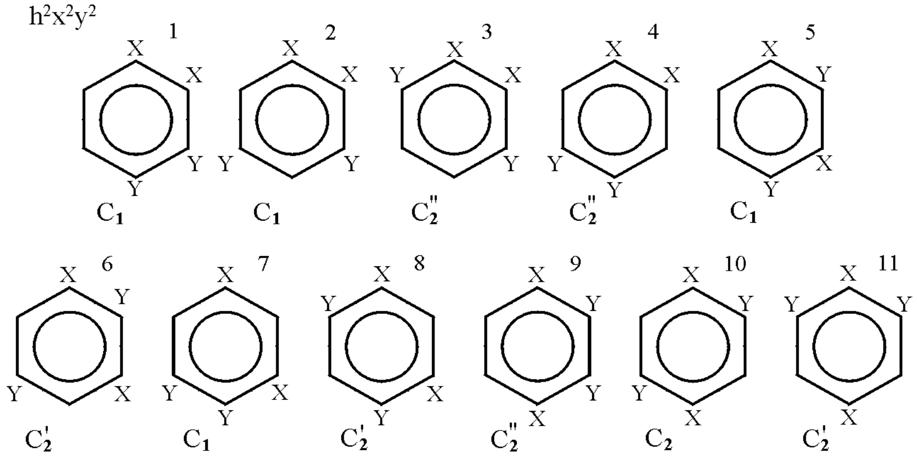


Рис. 7. Изомеры замещения бензола вида $C_6H_2X_2Y_2$
(указаны вращательные подгруппы молекул)

Если в качестве группы симметрии исходного полиэдра взять группу вращений (подгруппу его точечной группы), то цикловой индекс (1) и производящая функция будут включать в себя зеркальные изомеры. Так могут быть выявлены хиральные изомеры.

Зная числа изомеров в семействах, несложно определить число представителей X-, XY-, ... замещенных полиэдра в этих семействах, а значит, и общее число представителей (табл. 2). Мы имеем 13 представителей X-замещенных бензола, 92 представителя XY-замещенных бензола и т.д.* (см. табл. 2). Можно также найти число замещенных бензола, распределенных по симметрии (табл. 3 и 4).

---

* Общее число видов замещенных бензола дается числом сочетаний из k+1 элементов (k – число разноименных заместителей) по шесть с повторениями:

$$r(k) = \Gamma^{6}_{k+1} = (1/6!)(k+1)(k+2)(k+3)(k+4)(k+5)(k+6).$$

Число видов замещенных бензола по семействам, выражается:

$$r_1(k) = k+1,\ r_2(k) = k(k+1),\ r_3(k) = k(k+1),\ r_4(k) = (1/2)(k-1)k(k+1),$$
$$r_5(k) = (1/2)k(k+1),\ r_6(k) = (k-1)k(k+1),\ r_7(k) = (1/6)(k-2)(k-1)k(k+1),$$
$$r_8(k) = (1/6)(k-1)k(k+1),\ r_9(k) = (1/4)(k-2)(k-1)k(k+1),$$
$$r_{10}(k) = (1/24)(k-3)(k-2)(k-1)k(k+1),$$
$$r_{11}(k) = (1/6!)(k-4)(k-3)(k-2)(k-1)k(k+1)\ .$$

Зная эти числа, несложно определить число представителей X-, XY-, ... замещенных бензола в семействах:

$$\tau_1 = r_1,\ \tau_2 = r_2,\ \tau_3 = 3r_3,\ \tau_4 = 3r_4,\ \tau_5 = 3r_5,\ \tau_6 = 6r_6,$$
$$\tau_7 = 10r_7,\ \tau_8 = 11r_8,\ \tau_9 = 16r_9,\ \tau_{10} = 30r_{10},\ \tau_{11} = 60r_{11}\ .$$

Следовательно, общее число представителей замещенных бензола будет

$$\tau(k) = r_1 + r_2 + 3r_3 + 3r_4 + 3r_5 + 6r_6 + 10r_7 + 11r_8 + 16r_9 + 30r_{10} + 60r_{11}\ .$$

У нас $\tau(1) = 13$, $\tau(2) = 92$, $\tau(3) = 430$ и т.д.

Таблица 2

Распределение X-, XY-,... замещенных бензола по семействам

Вид зам. бензола	Число представителей											
	Всего	в семействах										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
X	13	2	2	6	0	3	0	0	0	0	0	0
XY	92	3	6	18	9	9	36	0	11	0	0	0
XYZ	430	4	12	36	36	18	144	40	44	96	0	0
XYZU	1505	5	20	60	90	30	360	200	110	480	150	0
XYZUV	4291	6	30	90	180	45	720	600	220	1440	900	60
XYZUVW	10528	7	42	126	315	63	1260	1440	385	3360	36150	420

Таблица 3

Распределение изомеров замещения бензола в семействах по симметрии

№ п/п	Семейство	Число изомеров[1]							
		всего	C_S	C_{2h}	C_{2v}		D_{2h}	D_{3h}	D_{6h}
			(C_1)	(C_2)	(C'_2)	(C''_2)	(D_2)	(D_3)	(D_6)
1	h^6	1	0	0	0	0	0	0	1
2	h^5x	1	0	0	1	0	0	0	0
3	h^4x^2	3	0	0	1	1	1	0	0
4	h^4xy	3	2	0	1	0	0	0	0
5	h^3x^3	3	1	0	1	0	0	1	0
6	h^3x^2y	6	4	0	2	0	0	0	0
7	h^3xyz	10	10	0	0	0	0	0	0
8	$h^2x^2y^2$	11	4	1	3	3	0	0	0
9	h^2x^2yz	16	14	0	2	0	0	0	0
10	h^2xyzu	30	30	0	0	0	0	0	0
11	hxyzuv	60	60	0	0	0	0	0	0

[1] В скобках указаны подгруппы вращений.

Таблица 4

Распределение X-, XY-,... замещенных бензола по симметрии

Вид зам. бензола	Число представителей[1]							
	Всего	C_S	C_{2h}	C_{2v}		D_{2h}	D_{3h}	D_{6h}
		(C_1)	(C_2)	(C'_2)	(C''_2)	(D_2)	(D_3)	(D_6)
X	13	1	0	5	2	2	1	2
XY	92	37	1	33	9	6	3	3
XYZ	430	266	4	144	24	12	6	4
XYZU	1505	1120	10	290	50	20	10	5
XYZUV	4291	3515	20	615	90	30	15	6
XYZUVW	10528	9121	35	1155	147	42	21	7

[1] В скобках указаны подгруппы вращений.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.Г. Молекулярные графы: учеб. пособие. Тверь: ТвГУ, 1990. 88 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Математика и химия: монография. Тверь: ТвГУ, 2007. 200 с.
3. Папулов Ю.Г., Кеменова Т.Г., Федина Ю.А. // Расчетные методы в физической химии. Тверь: ТвГУ, 1988. С. 3–15.
4. Папулов Ю.Г., Федина Ю.А., Фурялина О.С. // Тез. докл. Междунар. науч. конф. «Моделирование нелинейных процессов и систем». М.: МГТУ «Станкин». 2008. С. 115.
5. Корнилов М.Ю, Корнилов А.М. // Химия и жизнь. 2007. № 12. С. 52–54.
6. Папулов Ю.Г., Папулова Д.Р. Строение молекул и физические свойства: монография. Тверь: ТвГУ, 2010. 280 с.
7. Харари Ф., Пальмер Э. Перечисление графов: пер. с англ. М.: Мир, 1977. 324 с.
8. Папулов Ю.Г. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2003, Вып. 1. С. 5–16.

SIX-VERTEX GRAPHS AND THEIR APPLICATIONS

Yu.G. Papulov, Yu.A. Fedina, M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

The graphs with six vertices and their some chemical applications are discussed.

Key words: *graphs, represent of molecules, graphical enumeration.*

Об авторах:

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук профессор, заведующий кафедой физической химии ТвГУ, e-mail: papulov__yu@mail.ru

ФЕДИНА Юлия Алексеевна – соискатель кафедры физической химии я ТвГУ, e-mail: fedina_yuliya@yahoo.com

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru