

3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Феноменологические методы исследования взаимосвязи «структура – свойство» в атом-атомном представлении // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2005. № 2. С. 5-40.

### ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ИССЛЕДОВАНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ “СТРУКТУРА – СВОЙСТВО”

Виноградова<sup>1</sup> М.Г., Папулова<sup>2</sup> Д.Р., Артемьев<sup>3</sup> А.А.

<sup>1</sup>Клинский институт экономики и права, Клин,

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, Тверь,

<sup>3</sup>Тверской институт экологии и права, Тверь

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет фундаментальную научную задачу химии [1].

Наличие надежных расчетных методов позволяет предсказывать характеристики вещества прежде, чем оно синтезировано, и выбирать те соединения, которые удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами.

В настоящее время в теоретической химии широкое распространение получили представления топологии и теории графов. Они полезны при поиске количественных соотношений “структура–свойство” и “структура–активность”, при решении теоретико-графовых задач, возникающих в ходе сбора, хранения и обработки информации по структуре и свойствам веществ.

При топологическом описании молекулы её изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям (теоретико-графовая модель молекулы). Обычно в таком представлении рассматривают только скелетные атомы, например, углеводороды со “стёртыми” атомами водорода.

Валентность химических элементов накладывает на степени вершин определённые ограничения. У деревьев-алканов (связных графов, не имеющих циклов) степени вершин не могут превышать четырёх.

Кратные рёбра соответствуют кратным связям. Графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра. Графы обычных молекул связные.

Теоретико-графовое описание молекул хорошо отображает их топологические характеристики: целостность, характер связывания (цепи, циклы, разветвления и т.п.), что важно в тех задачах, где метрические отношения (длины связей, валентные и азимутальные углы) не играют большой роли.

Графы можно задавать в матричном виде, что удобно при работе с ними на ЭВМ (новая характеристика формул строения).

Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица  $A = [a\sigma\chi]$  с элементами  $a\sigma\chi = 1$ , если вершины  $\sigma$  и  $\chi$  соединены ребром,  $a\sigma\chi = 0$  – в противном случае. Матрица расстояний – это квадратная матрица  $D = [d\sigma\chi]$  с элементами  $d\sigma\chi$ , определяемыми как минимальное число рёбер (наикратчайшее расстояние) между вершинами  $\sigma$  и  $\chi$ . Иногда

применяются также матрицы смежности и расстояний по рёбрам (соответственно  $A^e$  и  $D^e$ ), определяемые аналогично матрицам  $A$  и  $D$ .

Вид матриц  $A$  и  $D$  ( $A^e$  и  $D^e$ ) зависит от способа нумерации вершин (или рёбер), что вызывает известное неудобство при обращении с ними. Для характеристики графа применяются инварианты графа, например, число вершин ( $n$ ) или число рёбер ( $m$ ). Эти инварианты известны в теоретической химии как топологические индексы.

Предложено много ТИ [2-5], из которых наиболее известны индексы Винера, Хосойи, Рандича, Балабана, Шульца, Харари и др. Не все они имеют ясный физический смысл и равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

Важной характеристикой топологических индексов является их дискриминирующая способность (пригодность различать изомеры).

Число  $n$  (простейший ТИ) и индексы, выражающиеся через  $n$ , имеют малую дискриминирующую способность (высокое вырождение), так как совсем не различают структурные изомеры алканов.

Индексы, связанные с числами  $ki$  (число путей длины два, число троек смежных ребер и т.д.), хорошо различают изомерные бутаны и пентаны, частично – гексаны, гептаны, октаны и т.д.; однако не различают 2-метилпентан и 3-метилпентан между собой; 2-метил-гексан, 3-метилгексаны 3-этилпентан между собой, 2,3-диметилпентан и 2,4-диметилпентан между собой, и т.п..

Индексы, связанные с числами  $nij$  (число полярности, сумма произведений степеней смежных вершин), хорошо различают изомерные пентаны, гексаны и гептаны; частично – октаны, нонаны и т.д.; однако они не различают 3-метилгептан и 4-метилгептан между собой, 3,4-диметилгексан и 2-метил-3-этилпентан между собой и т.п..

Индексы, связанные с числами  $nijm$  (например, число путей длины четыре), более полно различают изомерные алканы.

Методология изучения связи “структура - свойство” через топологические индексы в теоретико-графовом подходе включает в себя следующие этапы.

1. Выбор объектов исследования (обучающая выборка) и анализ состояния численных данных по свойству  $P$  для данного круга соединений.

2. Отбор ТИ с учетом их дискриминирующей способности, корреляционной способности со свойствами и т.д.

3. Изучение графических зависимостей “Свойство  $P$ -ТИ графа молекулы”.

4. Установление функциональной (аналитической) зависимости  $P=f(\text{ТИ})$  и определение (путем оптимизации) параметров в данном выражении.

5. Численные расчеты  $P$ , сопоставление рассчитанных значений с экспериментальными.

6. Предсказание свойств еще не изученных и даже не полученных соединений (вне данной выборки).

7. Не менее важна обратная задача - по свойствам на базе созданной модели узнать структуру новых соединений.

Несмотря на большой объём проведённых исследований, многое ещё остаётся неясным. Очевидно, что функций вида  $P=f(\text{ТИ})$ , (методом проб и ошибок) можно подобрать достаточно много. Выбор индексов часто носит случайный характер, а корреляционные зависимости между ТИ и свойствами не имеют под собой прочного теоретического фундамента и плохо поддаются четкой физико-химической интерпретации.

При использовании того или иного топологического индекса важно знать: представляет ли исследуемый ТИ интерес для корреляций "структура-свойство" или не имеет ценности (не способен отражать важные структурные особенности молекул или дублирует информацию, получаемую с помощью других индексов). В связи с этим остаётся открытым вопрос о расширении возможностей ТИ для достаточно полного отражения пространственной структуры молекул.

Другой путь – использование ТИ в построении аддитивных схем расчёта и прогнозирования

Следует, однако, помнить, что выбор ТИ нередко носит случайный характер; они могут не отражать важные структурные особенности молекул или дублировать информацию, а расчетные схемы не имеют прочного теоретического фундамента и плохо поддаются физико-химической интерпретации.

При изучении корреляций структура – свойство можно использовать графические зависимости вида «Свойство – ТИ», «Свойство – номер изомера» и «ТИ – номер изомера», показывающих характер изменения свойств и топологических индексов алканов при переходе от одного изомера к другому.

Анализ диаграмм нужно принимать во внимание при аналитическом представлении зависимостей "Свойство вещества  $P$  - ТИ графа молекулы" и для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Топологические индексы могут также применяться при разработке новых лекарственных средств, прогнозировании степени распространения и потенциальной опасности различных загрязнителей в окружающей среде, при оценке канцерогенной активности некоторых химических веществ и даже для регулирования вкусовых качеств многих пищевых продуктов (в частности, пива).

Например, индексы Винера могут быть использованы для предсказания относительной устойчивости новых (ещё не синтезированных) соединений, моделирования различных процессов в кристаллах.

Индексы молекулярной связности хорошо коррелируют с разнообразными проявлениями биологической активности соединений, со способностью некоторых из них подавлять рост бактерий возбудителей тифа и туберкулёза и могут служить в качестве эффективного критерия мутагенной активности нитрозаминов. Предпринимаются также попытки найти корреляцию ТИ со способностью некоторых молекул вызывать образование злокачественных опухолей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г. Строение вещества в естественнонаучной картине

мира: Молекулярные аспекты. Учебное пособие, 2-ое издание. Тверь: ТвГУ, 2005. 208 с.

2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура свойство» алканов. Аддитивные схемы расчета. Тверь, 1999. 96 с.

3. Химические приложения топологии и теории графов/Под ред. Р.Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.

4. Применение теории графов в химии/Под ред. Н.С. Зефирова и С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.

5. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С. Топологические индексы в органической химии//Успехи химии. 1988. Т.57, №3, С.337-366.

#### ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ГОРОДА ТЮМЕНИ

Ларина Н.С., Куранова М.Н., Палецких Н.С.

*Тюменский государственный университет,  
Тюмень*

Состояние окружающей среды крупных городов обычно оценивается по состоянию отдельных ее составляющих: атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, почв и растительного покрова, здоровья горожан. Наиболее динамичной и поэтому наиболее сложной для анализа является атмосфера, которая оказывает существенное влияние на состояние всех компонентов экосистемы. Для мониторинга атмосферы можно использовать различные объекты и методы анализа, каждый из которых имеет свои ограничения и достоинства. Наиболее активно используемый метод контроля официальными органами – непосредственный анализ воздуха приземной атмосферы, который проводится либо на стационарных станциях контроля (обычно автоматический контроль), либо с использованием разового или периодического отбора проб воздуха в наиболее подверженных загрязнению районах города. Данный метод, особенно в автоматическом режиме, при достаточно большом количестве станций имеет несомненные преимущества. К наиболее важным из которых можно отнести оперативность оценки состояния атмосферы и, соответственно, возможность быстрого реагирования при аварийных ситуациях, а также возможность автоматической компьютерной обработки и обобщения получаемой информации. Однако, это дорогостоящий метод мониторинга, т.к. требует полного охвата исследуемой территории такими станциями. Кроме того, затруднено получение интегральных показателей загрязненности, которые позволили бы говорить об экологическом состоянии того или иного микрорайона города и суммарном воздействии загрязняющих показателей на состояние окружающей среды, в том числе и человека. В этом случае рациональнее использовать другие объекты анализа, которые позволяют проводить сезонный (снег, листья, лишайники), многогодовой (по кольцам деревьев) и многовековой мониторинг (по верховым торфяникам, донным отложениям). Такое разнообразие объектов анализа позволяет решать различные задачи мониторинга с разной степенью инте-