

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543

## ОБЩАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ФОРМАЛЬНОЙ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 Ю.И. Морозик\*, П.В. Фоменко, А.В. Шантроха

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**Статья поступила 7 июня 2007 г.**С доработки — 8 марта 2008 г.*

На основе базовых положений теории графов выведена общая формула для расчета формальной неопределенности химических соединений, содержащих атомы любой валентности, и показан математический смысл этого широко применяемого химического понятия.

**Ключевые слова:** идентификация неизвестных веществ, формальная неопределенность, теория графов.

Идентификация неизвестного химического соединения существенно упрощается, если удастся своевременно установить такую его характеристику, как формальная неопределенность (формальная ненасыщенность) [1—6].

Формальная неопределенность (ФН) представляет собой число пар водородных атомов, недостающих до предельного состава. В [1] указывается, что эта характеристика равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. Значение ФН для данного вещества рассчитывается по эмпирической формуле

$$\text{ФН} = n^{\text{IV}} + n^{\text{III}} / 2 - n^{\text{I}} / 2 + 1. \quad (1)$$

Здесь  $n^{\text{IV}}$ ,  $n^{\text{III}}$ ,  $n^{\text{I}}$  — число атомов четырех-, трех- и одновалентных элементов соответственно в брутто-формуле вещества

Как видно из приведенной выше формулы, она позволяет рассчитать значение ФН только для веществ, в составе которых присутствуют элементы с валентностью не более четырех. Специалисты, работающие в обширной области элементоорганических соединений, испытывают серьезные затруднения из-за отсутствия общей формулы расчета ФН для веществ, содержащих элементы любой валентности. Вывод такой формулы является целью настоящей работы.

Как известно, молекулярная структура обычно описывается с помощью связного графа, причем вершины графа представляют атомы, а ребра графа — связи между атомами [6, 7]. Число ребер простого графа, не содержащего циклов и кратных ребер (дерева), зависит только от числа его вершин [8, 9]:

$$T = A - 1. \quad (2)$$

Здесь  $T$  — число ребер;  $A$  — число вершин связного графа. Число вершин такого графа можно представить следующим образом:

$$A = \sum_j a_j, \quad (3)$$

где  $a_j$  — число атомов  $j$ -го вида в брутто-формуле вещества.

Подставляя выражение для величины  $A$  из формулы (3) в формулу (2), получаем:

---

\* E-mail: morozik\_y@mail.ru

$$T = \sum_j a_j - 1. \quad (4)$$

Мы нашли число ребер, которое необходимо для того, чтобы соединить между собой все вершины графа (все атомы, содержащиеся в брутто-формуле исследуемого вещества) таким образом, чтобы получилось дерево, т.е. ациклическая молекулярная структура, не содержащая кратных связей. Далее такую молекулярную структуру будем называть предельной в полном соответствии с традиционными химическими представлениями.

Общее число валентностей всех атомов, содержащихся в брутто-формуле исследуемого вещества ( $V_C$ ), определяется по формуле

$$V_C = \sum_j a_j V_j. \quad (5)$$

Здесь  $V_j$  — число валентностей (валентность) атомов  $j$ -го вида.

Поскольку для образования ребра, т.е. одной связи, необходимо затратить две свободные валентности двух различных вершин (атомов), то общее количество использованных валентностей ( $V_{IS}$ ) при образовании ациклической структуры равно:

$$V_{IS} = 2T = 2 \sum_j a_j - 2. \quad (6)$$

В общем случае не все валентности атомов, содержащихся в брутто-формуле вещества, используются на образование предельной молекулярной структуры. Число остающихся валентностей  $E$  определяется по формуле (7) как разность между общим числом валентностей (формула (5)) и числом валентностей, использованных на образование предельной молекулярной структуры:

$$E = \sum_j a_j V_j - (2 \sum_j a_j - 2). \quad (7)$$

Выражение (7) можно представить в следующем виде:

$$E = \sum_j a_j (V_j - 2) + 2. \quad (8)$$

Поскольку в стабильной молекуле не может быть свободных валентностей, то "лишние" валентности, не задействованные на образование предельной структуры, используются для образования циклов, двойных и тройных связей между атомами, входящими в брутто-формулу исследуемого вещества.

Так как на образование одной связи затрачиваются две валентности, то число дополнительных связей между атомами молекулярной структуры ( $k$ ) определяется по формуле

$$k = \frac{\sum_j a_j (V_j - 2) + 2}{2} = 0, 1, 2, 3 \dots, \quad (9)$$

где  $a_j$  — число атомов  $j$ -го вида в брутто-формуле вещества;  $V_j$  — валентность атомов  $j$ -го вида.

Число дополнительных связей между атомами молекулярной структурной формулы сверх тех, которые необходимы для образования предельной молекулярной структуры, и представляет собой формальную неопределенность, так как оно равно числу пар водородных атомов, недостающих до предельного состава, т.е.  $k = \Phi H$ .

Формула (9) является общей формулой для расчета формальной неопределенности молекулярной структуры, применимой к соединениям с атомами любой валентности. Легко убедиться, что формула (1) является частным случаем формулы (9). В теории графов величина  $k$  называется циклическим порядком и равна наименьшему числу ребер, которые необходимо удалить из связного графа, чтобы в нем не осталось ни одного цикла [9].

Таким образом, химическое понятие "формальная неопределенность вещества" имеет простой математический смысл. Оно представляет собой циклический порядок его молекулярной структуры (и всех других молекулярных структур, соответствующих брутто-формуле данного вещества), или, говоря более строго, циклический порядок простого графа, описывающего эту молекулярную структуру. При этом все связи в молекулярной структуре формально рассматри-

ваются как простые, т.е. двойная связь рассматривается как две простые связи между смежными атомами (двухчленный цикл) в полном соответствии с графическим изображением канонических молекулярных структурных формул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В.* Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1984.
2. *Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С.* Компьютерная идентификация органических соединений. – М.: Академкнига, 2002.
3. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бином, 2003.
4. *Иоффе Б.В.* // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, вып. 5. – С. 653 – 658.
5. *Эляшберг М.Е.* // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 7. – С. 579 – 603.
6. *Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В.* Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. – М.: Наука, 1980.
7. *Kier L.B., Hall L.H.* Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research. – N. Y.: Acad. Press, 1976.
8. *Уилсон Р.* Введение в теорию графов. – М.: Мир, 1977.
9. *Оре О.* Графы и их применение. – М.: Мир, 1965.