



II CONPESQ Congresso de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A TEORIA DOS GRAFOS E SUAS APLICAÇÕES NA QUÍMICA

Maria Sthefane de Oliveira Matos¹

Graduação em Engenharia de Materiais / UFCA

sthefane.oliveira@aluno.ufca.edu.br

Financiado pela Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP

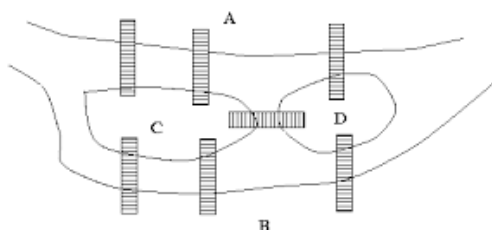
1 INTRODUÇÃO

Utilizada em diversas áreas do ensino e com o surgimento no século XVIII, a Teoria dos Grafos (TG) estuda as relações entre objetos combinatórios denominados grafos, que são utilizados para solucionar inúmeros problemas da engenharia, informática, química e matemática, por exemplo.

A literatura afirma que no seu princípio diversos autores publicaram artigos sobre essa teoria, entretanto o destaque foi para Leonard Euler que buscou solucionar o problema das pontes de Königsberg, o enunciado diz: Sete pontes estabelecem ligações entre as margens do Rio Pregel e duas de suas ilhas, como está representado na Figura 1. Deve-se a partir de um ponto passar por todas as pontes uma única vez e retornar ao ponto inicial.

Em 1736, Euler, por meio do raciocínio lógico, desenhou os caminhos como sendo retas e as intersecções como pontos. Depois de analisar, ele concluiu que não existiria uma solução que considerasse todos os requisitos do problema, pois quando se tem dois pontos com números ímpares de caminho, obrigatoriamente, um deles é o início e o outro o fim.

Figura 1: Pontes de Königsberg



1 Aluna do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Cariri – UFCA.

A inserção dessa teoria na Química se deve, principalmente, ao problema do isomerismo. Isomerismo é definido como compostos de mesma fórmula molecular que apresentam fórmulas estruturais ou fórmulas estereoquímicas diferentes. Apesar dessas fórmulas moleculares serem obtidas com algumas regras simples, não há como ordenar de forma simples grafos constitucionais com os mesmos números e tipos de vértices, que representem isômeros. Nesse caso é necessário a aplicação das técnicas da Teoria dos Grafos.

Dessa forma, o objetivo deste projeto é realizar um estudo introdutório sobre a Teoria dos Grafos e uma revisão bibliográfica a respeito do uso dessa teoria na Química. Dentre as aplicações da TG na Química temos especial interesse em estudar o uso de grafos na nomenclatura das estruturas químicas e algumas invariantes utilizadas na previsão de estabilidade dos grafos de fulerenos, como a Regra dos Pentágonos Isolados, o Índice de Wiener e a Frustração Bipartida de Arestas.

2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho se deu por meio da leitura e do estudo de artigos relacionados ao conteúdo em questão. A partir dessa pesquisa inicial definiu-se o ramo que o projeto seria direcionado, no caso, o da Química. Esperava-se que fossem realizados seminários ao longo do período de investigação, porém por decorrência de eventos externos, os seminários foram substituídos por resumos periódicos dos conteúdos estudados.

3 RESULTADOS

A partir dos diversos materiais analisados encontramos alguns resultados importantes que são apresentados a seguir.

3.1 NOMENCLATURA NODAL

Um uso importante da Teoria dos Grafos foi proposto por Lozac'h, Goodson e Powell (1979) para a nomenclatura química ("nomenclatura nodal"). Na nomenclatura clássica cada fração (módulo) tem sua própria numeração. Já na nomenclatura nodal, todos os átomos não-hidrogênio e não-substituintes - ou seja, os nós dos grafos - têm numeração única, fazendo assim com que seja bastante generalizada. A cada nó é atribuído um valor que será usado na parte do nome entre colchetes (descriptor). Podem ter módulos cíclicos ou acíclicos, um descriptor que começa com 0 é um módulo cíclico, caso contrário é um módulo acíclico.

Por exemplo, o 3-metilpentano é chamado na nomenclatura nodal de $[5.1^3]$ hexanodano, onde a soma dos valores entre colchetes indica a quantidade de átomos de carbono presente na molécula e o expoente 3 indica qual dos 5 átomos de carbono presente na cadeia principal está ligado a ramificação. Ou ainda, o 4-propil-5-metil-nonano que nessa nomenclatura é nominado de $[9.3^4.1^5]$ tridecanodano.

3.2 GRAFOS DE FULERENOS

Até mais da metade do século XX o diamante, o grafite e as formas de carbono amorfo eram as únicas estruturas conhecidas formadas inteiramente por átomos de carbono. Porém com

a junção dos trabalhos de muitos pesquisadores chegou-se a estrutura do *Buckminsterfulereno* (C_{60}) e a descoberta de que ele ocorre naturalmente na fuligem acompanhado por estruturas semelhantes, mas com números atômicos diferentes.

Posteriormente, o termo Fulereno passou a ser utilizado para identificar qualquer molécula composta unicamente por átomos terciários de carbono ligados, formando uma superfície (esférica, tubo ou elipsoide) onde aparecem apenas faces pentagonais e hexagonais. Observou-se que os fulerenos podem ser encontrados nos mais variados locais, mostrando assim que eles podem se formar de maneira eficiente mesmo em condições extremas.

Fazendo uso da fórmula de Euler chegou-se a duas importantes afirmações:

1 – Não existem grafos de fulereno com número ímpar de vértices.

2 – E o menor grafo de fulereno que é possível construir respeitando todas as equações baseadas na fórmula de Euler é o dodecaedro. Por fim, essas duas afirmações permite a conclusão de que só podem existir grafos de fulerenos (C_n) para valores pares de vértices (n) iguais ou maiores que 20, com exceção do 22.

Em relação a estabilidade dos grafos de fulereno algumas invariantes da Teoria dos Grafos são apresentadas nas próximas subseções.

3.3 REGRA DOS PENTÁGONOS ISOLADOS

O primeiro critério utilizado para a determinação da estabilidade de fulerenos foi a Regra dos Pentágonos Isolados (IPR), proposta por Kroto (1987); Schmalz et.al. (1988). Essa regra garante que o isômero mais estável é aquele que possui menor número de pentágonos adjacentes.

Seguindo o esquema de indexação – índice de vizinhança (pentagonal) – de Raghavachari (1992), os pesquisadores Fowler e Manolopoulos desenvolveram um método de compreensão mais fácil para esse índice descrito em Fowler e Manolopoulos (2006) e em Lemos (2015). Por meio dessa proposta é possível achar para cada isômero uma assinatura na forma ($p_0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5$), na qual p_i corresponde ao número de pentágonos com índice de vizinhança i .

Para saber qual isômero mais estável utilizando esse método, é necessário somar todas as adjacências pentagonais de cada isômero (N_p) e aquele que tiver o menor valor será o mais estável. Como é o caso do Buckminsterfulereno e C_{70} que apresentam assinatura (12,0,0,0,0) e $N_p = 0$, esses dois fulerenos recebem a denominação *isômero IPR*.

3.4 ÍNDICE DE WIENER

Antes dos artigos de Wiener (1947) serem publicados a previsão do comportamento e das propriedades de uma espécie molecular eram feitas de maneira muito simplista. Usava-se apenas o índice do número de carbono (n) que é a soma da quantidade de átomos presentes em alguma molécula de hidrocarboneto. O índice (ou número) de Wiener, representado pela letra W , foi definido em seus artigos como “a soma das distâncias entre quaisquer dois átomos de carbono na molécula, em termos das ligações carbono-carbono”. Ou seja, o valor de $W(G)$ para um grafo $G = (V, E)$ é a soma das distâncias entre todos os pares de vértices de G , sendo representado pela fórmula $W(G) = \sum d_G(u,v)$.

Esse parâmetro tem uma forte correlação com o ponto de ebulição dos alcanos, a densidade, a superfície e as forças intermoleculares de Van der Waals. É esperado que conforme o valor de W aumenta, a estabilidade da molécula diminua.

3.5 FRUSTRAÇÃO BIPARTIDA DE ARESTAS

Um grafo, $G = (V, E)$, é dito bipartido quando seus vértices (V) podem ser divididos em dois subconjuntos, V_1 e V_2 , de maneira que todas as arestas tenham um ponto final em V_1 e outro em V_2 . Para analisar o quanto um grafo é bipartido ou não basta contar quantos ciclos ímpares ele apresenta, assim, logicamente, um grafo com muitos ciclos ímpares é menos bipartido do que um contendo poucos. Porém, existe outra maneira de quantificar essa não-bipartividade, é por meio da contagem de arestas que não seguem a propriedade de definição de grafos bipartidos. Essas arestas são chamadas de frustradas.

A frustração das arestas $\varphi(G)$ é o número mínimo de arestas frustradas sobre todas as bipartições possíveis de V . Sendo G um grafo simples e finito, então $0 \leq \varphi(G) \leq |E|/2$. Assim, $\varphi(G) = 0$ para grafos bipartidos e $\varphi(G) > 0$ para não-bipartidos. Para bipartizar um grafo de fulereno, como está explícito em Lemos (2015), Fajtlowicz considerou que é necessário retirar o menor número de vértices possíveis e provou que esse número é dado por $n/4 + 1$ com n vértices.

A fim de explicar como a frustração bipartida de arestas pode ser computada em um grafo de fulereno (G), Došlić e Vukičević (2007) mostraram uma relação entre $\varphi(G)$ e o conjunto de arestas que precisam ser do dual de G (G') para ter um subgrafo que não possua vértices de grau ímpar. Esse conjunto é chamado de obstáculo e representado pela letra H . Assim para um grafo de fulereno G e seu grafo de distâncias de pentágonos $K_{12}(G)$ a frustração bipartida de G será igual ao peso mínimo de emparelhamento perfeito em $K_{12}(G)$.

Em relação a estabilidade química dos fulerenos e o grau de não-bipartização do grafo não se tem uma resposta decisiva para como a frustração bipartida das arestas para a previsão de quais são os isômeros de fulerenos estáveis. Apenas se tem a afirmação de Fajtlowicz, onde ele diz que a estabilidade dos fulerenos está ligada ao número de vértices/arestas que precisam ser excluídos para se ter um grafo de fulereno bipartido.

4 CONCLUSÃO

Apesar de inicialmente ter sido introduzida na química para resolver o problema do isomerismo. A teoria dos Grafos não se limitou a este assunto. Assim, ao longo do tempo, ganhou cada vez mais destaque e importância nessa Ciência, auxiliando e facilitando o entendimento de alguns pontos específicos da química.

Após os estudos foi possível perceber que além de proporcionar uma melhor visão na hora de nomear compostos químicos, algumas invariantes desta teoria são imprescindíveis na previsão de estabilidade dos fulerenos, já que a partir da comparação pode-se prever teoricamente quais compostos isoméricos são mais estáveis, auxiliando assim um possível pesquisador saber quais compostos devem ser utilizados em algum experimento que este vá realizar.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Cearense de apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo incentivo ao desenvolvimento da pesquisa que possibilitou a realização deste trabalho.

A minha orientadora, pela paciência, dedicação e disponibilidade para compartilhar conhecimento.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- BALABAN, A.T.: Applications of Graph Theory in Chemistry, **J. Chem. Inf. Comput. Sci.** (1985) 25, 334-343. Disponível em <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ci00047a033v> Acesso em 12 fev. 2021.
- DOŠLIĆ, T.; VUKIČEVIĆ, D. **Computing the bipartite edge frustration of fullerene graphs.** *Discrete Applied Mathematics*, v.155, p. 1294-1301, 2007.
- KROTO, H. W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70. *Nature*, v. 329, p. 529-531, 1987. Disponível em <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1987Natur.329..529K/abstract> Acesso em 12 fev. 2021.
- LEMOIS, Thiago Henrique de Araújo. **Comparação de invariantes da teoria dos grafos na previsão da estabilidade de fulerenos.** 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Informática, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/38378> Acesso em 12 fev. 2021.
- LOZAC'H, N.; GOODSON, A. L.; POWELL, W. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1979. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.197908873> Acesso em 12 fev. 2021.
- MELO, Gilson Soares de. **Introdução à Teoria dos Grafos.** Dissertação (Mestrado) – Profissional em Matemática em Rede Nacional PROFMAT-CCEN, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2014. Disponível em <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/7549/5/arquivototal.pdf> Acesso em 112 fev. 2021.
- RAGHAVACHARI, K. Ground state of C_{84} : Two almost isoenergetic isomers. **Chem. Phys. Lett.**, v.190, p. 397-400, 1992.
- SCHMALZ, T.G. et al. Elemental carbono cages. **J. Am. Chem. Soc.**, 1988. p.1113-1127. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00212a020> Acesso em 12 fev. 2021.
- WIENER, H. Structural determination of paraffin boiling points. **J. Am. Chem. Soc.**, 1947. v.69, p. 17-20. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01193a005> Acesso em 12 fev. 2021.