استعمال التطابق الشجري في الكيمياء العضوية

سوف نشرح في هذا البند طريقة ادموندز (J. Edmonds) في تطابق شجرتين . طريقة ادموندز هي طريقة جيدة , أي ان مقدار العمل اللازم لتنفيذ الطريقة يتزايد جبريا وليس أسيا مع تزايد عدد حافات البيان. ومن ناحية عملية , فان تطابق البيانات او البيانات الجزئية ذو أهمية كبيرة في الكيمياء العضوية , حيث يمثل الجزيء كبيان رؤوسه تمثل الذرات (atoms) وحافاته تمثل الأواصر (bonds) بين ذرات الجزيء. في حقيقة الأمر , وجود ذرات مختلفة في الجزيء لا يؤدي إلى تعقيدات إضافية في مسالة التطابق هذه .

ان أهمية التطابق في الكيمياء العضوية تتعدى معرفة فيما إذا كان تركيبان كيميائيان هما تركيب واحد وان احدهما جزء من الأخر . فالعلماء المختصون يريدون عمل فهرس (cataloging) للمواد الكيميائية بحيث يمكن مباشرة معرفة موقع أي مادة في الفهرس , وربما إضافة مواد جديدة إليه، واكتشاف المواقع الشاغرة فيه. تتضمن طريقة التطابق الشجري نظاما لعمل فهرس يعين ترتيبا خاصا لكل الأشجار المنتهية . قبل كل شيء , نشرح الأشجار الجذرية (rooted tress) وكيفية تعيين الجذر لشجرة (غير متجهة) أي نحدد رأسا من رؤوس الشجرة على انه جذرها .

لتكن $(T = T_0)$ شجرة , ولتكن T_1 الشجرة الناتجة من T_0 بإزالة كل الرؤوس ذات الدرجة واحد مع الحافات الواقعة عليها وبصورة عامة نعرف T_{i+1} على أنها الشجرة الناتجة من T_1 بإزالة الرؤوس ذات الدرجة 1 مع الحافات الواقعة عليها تنتهي العملية عندما نتوصل إلى الشجرة T_k المكونة من حافة واحدة او رأس واحد، يعتبر هذا الرأس جذر لـ T، وإذا كانت T_k مكونة من حافة واحدة، فيكون احد راسي تلك الحافة جذر T في الحالة الأخيرة , نعتبر الرأس الذي يؤدي إلى شجرة جذرية ذات مرتبة (سوف نشرح المرتبة في ما بعد) اصغر هو الجذر , وعندما يؤدي الرأسان إلى شجرتين جذرين متطابقين (أي لهما نفس المرتبة) نعتبر أيا من الرأسين هو الجذر .

لكل شجرة جذرية توجد مقابلها متتابعة منتهية عناصرها أعداد صحيحة موجبة , ولا توجد شجرتان جذريتان مختلفتان لهما نفس المتتابعة , ان طريقة تحديد إذا كانت شجرتان جذريتان T_i و T_j متطابقتين أم غير متطابقتين , تتحول إلى عملية حساب المتتابعتين المقابلتين للشجرتين T_i و T_j ثم مقارنتهما علما بان لدينا طريقة جديدة لمقارنة المتتابعتين المقابلتين للشجرتين T_i و T_j, كما سيتضح من تعريف هذه المتتابعات .

سوف نعطي مرتبة لكل من الأشجار الجذرية وفقا لمتتابعتها كالأتي :

تعريف : الشجرة T_1 اقل مرتبة من الشجرة T_2 إذا وجد عدد طبيعي k بحيث ان لكل $j>k$ ، يكون الحدان بترتيب j في المتتابعتين المقابلتين متساويين , وبشرط (أ) يوجد حد ترتيبه k في المتتابعة المقابلة لـ T_1 اقل من الحد الذي ترتيبه k في المتتابعة المقابلة لـ T_2.

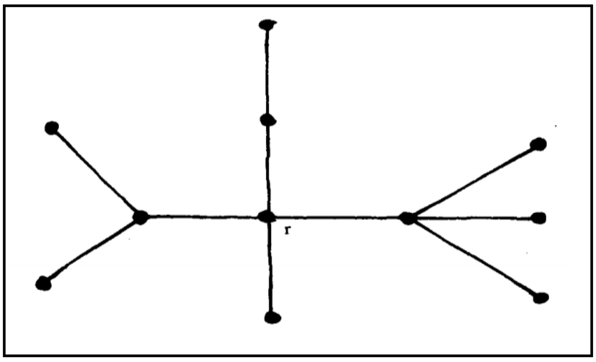
ليكن r جذر الشجرة T، فإذا أزلنا r مع كل الحافات الواقعة عليها نحصل على عدد من الأشجار الجزئية يطلق عليها عوامل (factors) الشجرة الجذرية T، إن عدد عوامل T يساوي درجة جذرها r وكل عامل يحتوي على رأس واحد فقط متجاور مع r ويعتبر هذا الرأس جذر الشجرة الجزئية، وعليه فان كل شجرة جذرية T, والتي تتكون من أكثر من رأس واحد , تتحلل بطريقة وحيدة إلى عامل او أكثر , وكل عامل هو شجرة جذرية اصغر من T. و سنتطرق إلى:

أولا : كيفية تعيين المتتابعة المقابلة لشجرة جذرية T: إذا كانت T مكونة من رأس واحد فقط , فان المتتابعة المقابلة لها تتكون من عنصر واحد هو العدد 1 .

لنفرض $T_1, T_2, ..., T_h$ هي عوامل T، وان $S_1, S_2, ..., S_h$ هي متتابعاتها على الترتيب عندئذ نكون المتتابعة S المقابلة لـ T كالأتي :

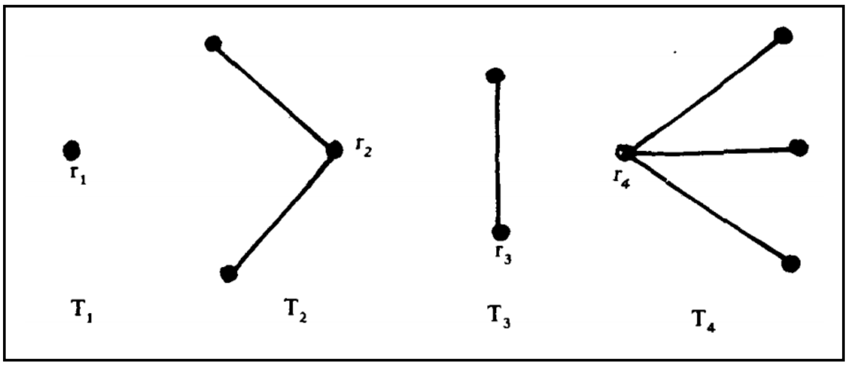
الحد الأول في S هو عدد رؤوس T ويليه المتتابعات $S_1, S_2, ..., S_h$ حسب مراتبها تصاعديا بالطبع إذا كانت مرتبة S_i هي نفس مرتبة S_j ترتيبها في S يمكن ان يكون S_i ثم S_j أو بالعكس ، وبذلك فان كافة حدود $S_1, S_2, ..., S_h$ تكون حدود S ماعدا الحد الأول. في الحقيقة يكون الحد الأول هو مجموع الحدود الأولى في المتتابعات $S_1, S_2, ..., S_h$ زائدا واحد . بطبيعة الحال , يجب ان نكون قد أوجدنا كلا من $S_1, S_2, ..., S_h$ وكل من هذه المتتابعات اصغر من S ، كما ان إيجاد S_i يكون وفق نفس هذه الطريقة وهكذا بالنسبة لمكونات S_i قبل ان نواصل شرحنا لهذا الموضوع نوضح ما تقدم ذكره بمثال.

مثال 1 : جد متتابعة الشجرة T المعطاة في الشكل (19-1)



الشكل (19-1)

الحل: من السهولة ان نجد الرأس r هو جذر T . بإزالة الجذر r مع الحافات الواقعة عليه نحصل على العوامل T_1,T_2,T_3,T_4 للشجرة T, وهذه مبينه في الشكل (19−2) حيث r_i هو جذر T_i، لكل $i=1,2,3,4$.



الشكل (19−2)

نجد مباشرة ان متتابعات T_1,T_2,T_3,T_4 هي بالترتيب:

$S_1=(1), S_2=(3,1,1), S_3=(2,1), S_4=(4,1,1,1)$.

الترتيب التصاعدي لهذه المتتابعات حسب المراتب هو S_1,S_3,S_2,S_4، أي ان مرتبة T_1 اقل من مرتبة T_3 ومرتبة T_3 اقل من مرتبة T_2 ومرتبة T_2 اقل من مرتبة T_4 وسنعبر عن ذالك بالصيغة : $T_1<T_3<T_2<T_4$.

وهكذا نحصل على المتتابعة للشجرة T والتي هي: $S=(11;1;2,1;3,1,1;4;1,1,1)$.

لاحظ ان هناك تقابلا متباينا وحيدا بين حدود S ومجموعه رؤوس T بحيث ان الحد الأول في S يقابل جذر T والحدود الأخرى في S تقابل نفس رؤوس T_i والتي تقابل حدود S_i، وكل رأس v في T هو جذر شجرة واحدة فقط التي هي عامل من عوامل T او عامل لعامل ... لـ T ، كما ان قيمة الحد في S الذي يقابل الرأس v يساوي عدد الرؤوس في الشجرة الجزئية التي جذرها v.

من أهم خواص المتتابعة S الخاصة بتطابق الأشجار الجذرية هو وحدانية ترتيب حدودها. بالرغم من عدم وجود ترتيب ثابت لرؤوس الشجرة الجذرية T.

واضح من تعريف S، انه لأجل أن تتطابق شجرتان فانه من الضروري تطابق متتابعتيهما. سنبين الآن ان تطابق المتتابعتين S_1 و S_2 للشجرتين الجذريتين T_1 و T_2 على الترتيب , كاف لجعل T_1 و T_2 متطابقتين ولأجل ذلك نثبت انه نستطيع ان ننشأ شجرة جذرية وحيدة T إذا أعطيت S بحيث تصبح S المتتابعة المقابلة لـ T.

إذا كانت S مكونة من حد واحد . فان هذا الحد هو العدد 1. وعندئذ تكون T مكونة من رأس واحد فقط أما إذا كانت S مكونة من عدة حدود فنجزئ S إلى متتابعات جزئية منفصلة، S_i حيث ان $i=1,2,...,k$ ، من حدود متتالية في S وتحقق الشرطين:

(أ). إذا كان u_i، حيث أن $i=1,2,...,k$ هو الحد الأول في S_i، فان u_1 هو الحد الثاني في S وان u_i ، $i>1$ هو أول حد في S بعد u_{i-1} لا يقل عنه .

(ب). لا يوجد في S يأتي بعد u_k ولا يقل عنه.

المتتابعات $S_1,S_2,...,S_k$ هي في الحقيقة المتتابعات المقابلة للعوامل $T_1,T_2,...,T_k$ وهذه تنتج من حقيقتين :

(1). الحد الأول في المتتابعة التي تمثل شجرة جذرية هو اكبر من كل حدودها الأخرى. ,

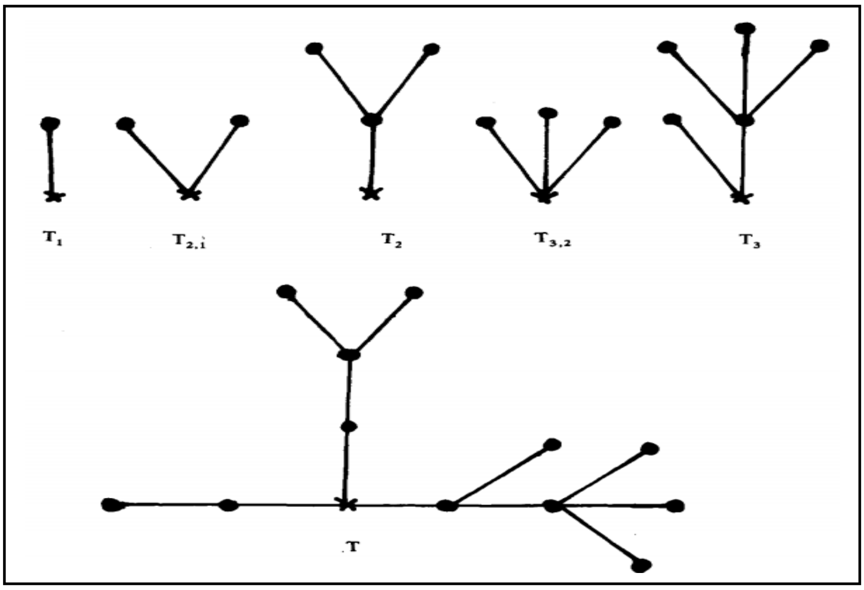
(2). المتتابعات التي تقابل عوامل T تكون مرتبة في S وفق تزايد مراتبها .

بعد تركيب T_i، التي تتمثل بـ S_i ، حيث ان $i=1,2,...,k$ ، نركب الشجرة الجذرية T من $T_1,T_2,...,T_k$ بإضافة رأس v وهو جذر T ووصله بحافة مع جذر كل من $T_1,T_2,...,T_k$، ان تركيب كل من T_i يتم بهذا الأسلوب أيضا، أي نتبع الاستقراء على حجم المتتابعة , فإذا لم تكن S_i مكونة من حد واحد , فنجزئها بالطريقة التي وصفت فيما تقدم , وهكذا والمثال الأتي يوضح هذه الطريقة .

مثال2: جد الشجرة الوحيدة التي تمثلها المتتابعة : $S=(13,2,1,4,3,1,1,4,1,1,1)$.

الحل: بإتباع طريقة تجزئة S إلى متتابعات جزئية تحقق الشرطين (أ) و(ب) نتوصل إلى $S_1=(2,1)$، $S_2=(4,3,1,1)$ ، $S_3=(6,1,4,1,1,1)$.

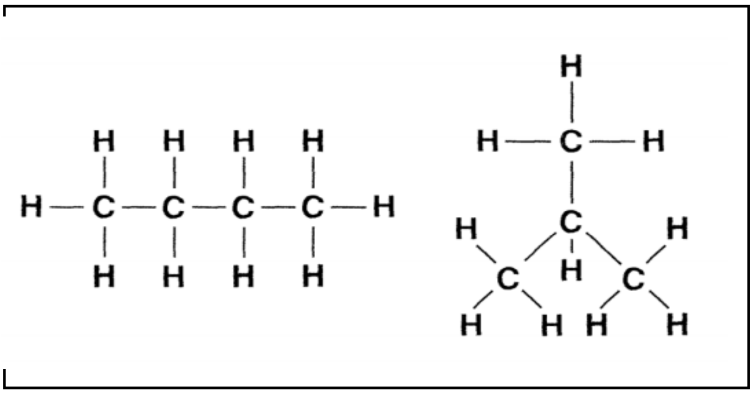
واضح ان S_1 تمثل شجرة جذرية T_1 مكونة من حافة واحدة، ولأجل إيجاد الشجرة الجذرية T_2 التي تمثلها S_2 نستخرج من S_2 متتابعة جزئية واحدة هي $S_{2,1}=(3,1,1)$، والتي تمثل الشجرة الجذرية $T_{2,1}$، المبينة في الشكل (2−19) ومنها نحصل على T_2 ، لاحظ أننا رمزنا للجذور بعلامة x ، ولأجل إيجاد الشجرة الجذرية T_3 التي تمثلها المتتابعة الجزئية S_3, نجزئ هذا إلى $S_{3,1}=(1)$, $S_{3,2}=(4,1,1,1)$ ومنها نحصل على $T_{3,1}$ (وهي رأس واحد) و $T_{3,2}$ ومن $T_{3,1}$ و $T_{3,2}$ نحصل على T_3، وأخيرا نركب T من عواملها T_1,T_2,T_3,T_4 كما موضح في الشكل (3−19).



الشكل (19-3)

ثانيا : تعداد جزئيات المواد الكيماوية :

يعتبر تعداد جزئيات المواد الكيماوية واحد من أسهل استعمالات الأشجار. فإذا كان لدينا مركب يتكون فقط من ذرات الكاربون و ذرات الهيدروجين، إذا يمكننا تمثيل المركبات ببيان (تمثيل بعض الجزيئات العضوية كبيانات مستوية) ، بحيث كل ذرة كاربون سوف نعتبرها رأسا من الدرجة الرابعة في حالة التشبع وكل ذرة هيدروجين سوف تكون رأسا من الدرجة الأولى، فلو أخذنا المركبين (بوتان-n) و (مثيل بروبان-2) لهما التركيب الكيميائي (C4H10)، كما في الشكل(19-4).

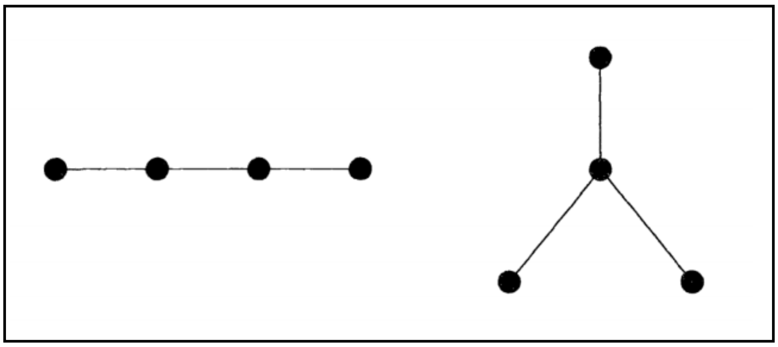


الشكل (19-4)

المركبان مختلفان في التعداد بسبب أن الذرة ترتيبها مختلف من مركب إلى أخر. هذان المركبان جزء من التركيبة العامة من جزئيات تدعى (الألكانات) أو (البرافين) مع التركيبة الكيميائية (CnH2n+2). ومن الطبيعي أن يسأل القارئ كم عدد الجزيئات المختلفة في هذه التركيبة؟ والجواب هو أنه نلاحظ أولا أن البيان لأي جزيئه من الصيغة (CnH2n+2) هو شجرة وباستخدام المبرهنة خواص الاشجار" T متصل وعدد حافاته $(n-1)$. "

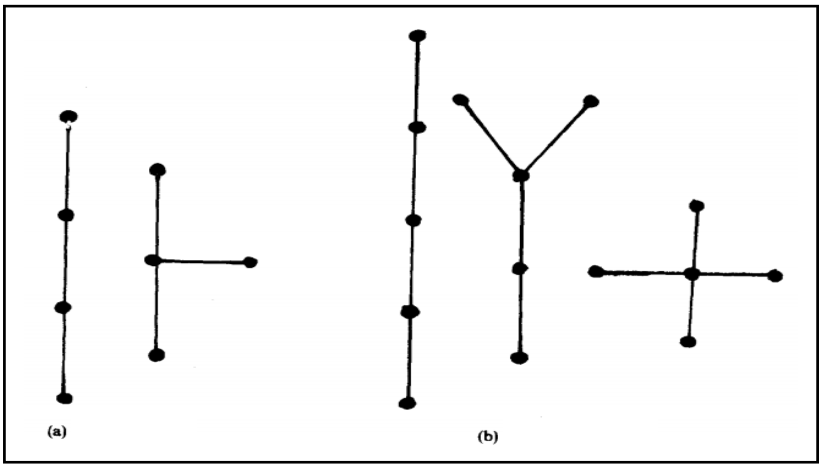
بما أنها متصلة ولها $(3n+2)$ من الرؤوس و $(3n+1)$من الحافات،

ونلاحظ أيضا أن الجزيئات محددة تماما ونعلم كيف يتم ترتيب ذرات الكاربون حيث ذرة الكاربون يمكن أن تضاف بهذه الطريقة من اجل رفع درجة رأس كل ذرة كاربون إلى (4) ، ويمكننا بالتالي التخلص من ذرات الهيدروجين كما في الشكل (19-5).



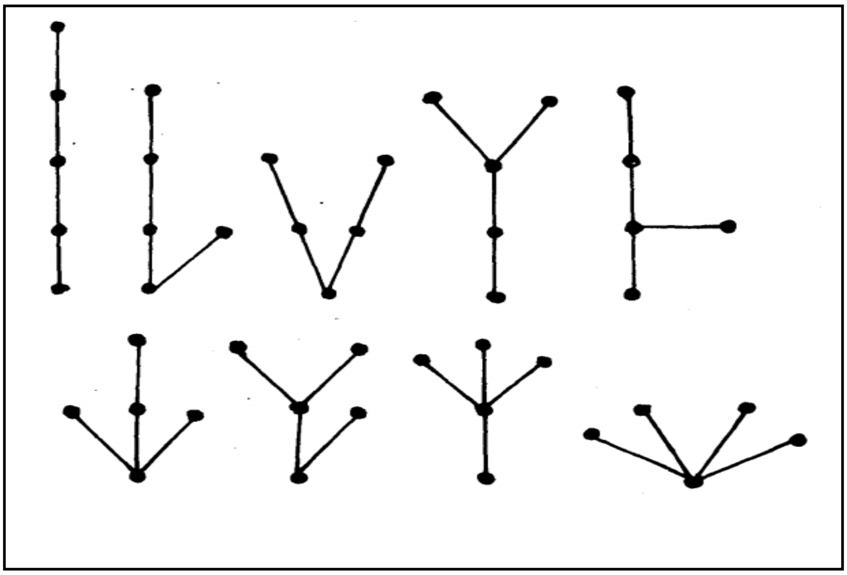
الشكل (19-5)

وتقل المشكلة إلى إيجاد عدد الأشجار برتبة n، ذات الدرجة لكل رأس (4) او اقل ، هذه المشكلة تم حلها بواسطة (Cayleg) في (1875) عن طريق حساب عدد الطرق في الأشجار التي يمكن ان تبنى من مركزهم . التفاصيل لهذا الموضوع يمكن العثور عليها في (Biggs) و (LIoyd) و ((II) (wilso راجع المصدر [4]. وبما ان هذا البيان هو بيان متصل، فانه شجرة أي ان البيان الذي يمثل جزيء CnH2n+2 هو شجرة وبذلك لا توجد أواصر مضاعفة ، كل الأشجار التي لها n من الرؤوس ودرجة كل رأس لا تزيد على 4 تتضمن كل الأشكال الممكنة لاتصالات ذرات الكاربون في الجزيء CnH2n+2 فعندما n=4 تكون لدينا الشجرتان في (a) من الشكل (19-6) وعندما n=5 يكون لدينا ثلاث أشجار وهي مرسومه في (b) من الشكل نفسه ، وبالطبع يمكن إضافة ذرات هيدروجين بعدد كاف بحيث تصبح درجة كل رأس من الرؤوس التي تمثل ذرات الكاربون مساوية لـ 4 ، يطلق على كل من الأشكال (الأشجار) في الشكل (19-6) ايسومر (isomer).



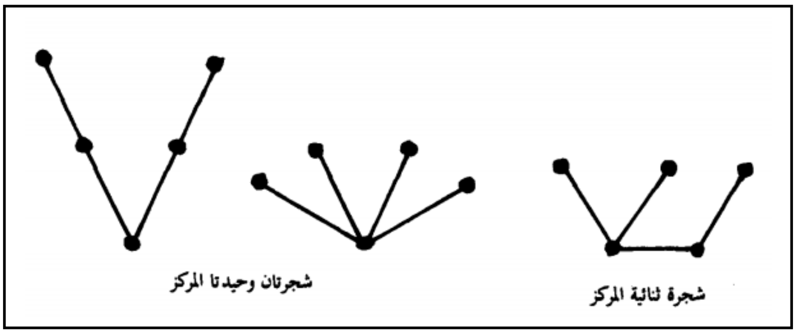
الشكل (19-6)

يطلق على الايسومر المتكون من درب واحد هيدروكاربون درب - مستقيم ويطلق على كل الأشكال الأخرى للايسومرات هيدروكاربونات درب -غصني. وعندما تزيد قيمة n فان خواص الايسومرات المختلفة تصبح مختلفة تماما، ولأجل التمييز بينها تصبح من الضروري معرفة عدد الايسومرات الموجودة لكل n ولقد كان كيلي سنة (1875) أول من استعمل نظرية البيانات الكيميائية لأجل حل هذه المسالة بدون أخطاء وبدون تكرار بعض الايسومرات، ولقد مثل جزيئات الهيدروكاربونات بأشجار جذرية، ثم اخذ كل الأشكال الممكنة، وأخيرا، اوجد تلك التي تكون متطابقة كيميائيا (أي نفس المركب الكيميائي) بطريقة أولية لا تصلح عندما تكون n كبيرة فمثلا عندما n=5 يوجد لدينا تسع أشجار جذرية وهي مبينة في الشكل (19-6)، كما يمكن ان نبرهن على ان ستا منها متطابقة كيميائيا مع الأخرى، وعليه توجد ثلاثة ايسومرات فقط عندما n=5، وهي تلك المبينة في (b) من الشكل (19-7).



الشكل (19-7)

يمكن حل مسالة التخلص من تكرار الأشجار الجذرية المتطابقة بتمثيل كل الأشكال الممكنة وتقسيمها إلى أشجار وحيدة المركز، وأشجار ثنائية المركز كما في الشكل (19−8) ، الأشجار الوحيدة المركز هي لها جذر واحد مع أغصان تبدأ من الجذر وبنفس الطول (أي دروب بسيطة متساوية الطول تبدأ من الجذر وتنفصل إلا عند الجذر)، أما الأشجار الثنائية المركز فهي التي لها جذران مع غصن رئيسي واحد او أكثر عند كل من الجذرين وبنفس الطول وعندئذ نستطيع بسهولة إزالة التكرار.



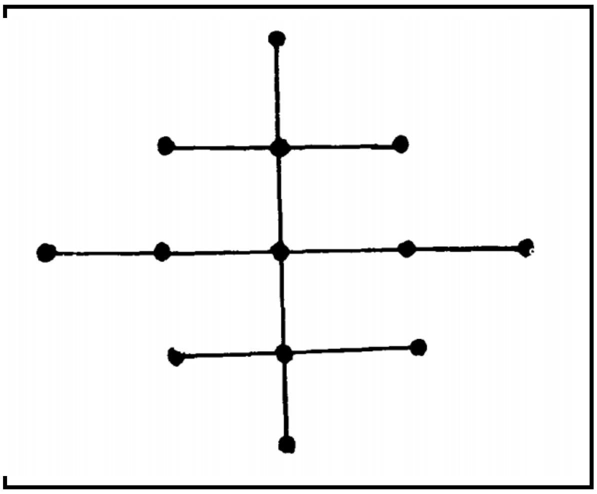
الشكل (19−8)

إن رسم كافة الايسومرات الممكنة حسب القاعدة الأنفة الذكر تمكن كيلي من تعيين الايسومرات المختلفة التراكيب لسلاسل البرافين لحد n=13، وقد أعطينا نتائجه هذه في الجدول الأتي :

k =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
عدد الايسومرات	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	802

تمارين :

1. عين جذر الشجرة المعطاة في الشكل (19-9) ثم اكتب المتتابعة المقابلة لها



الشكل (19-9)

2. اتبع طريقة كيلي لتعيين الأشجار الوحيدة المركز والثنائية المركز عندما $k = 4$.

3. لتكن S=(14,2,1,5,2,1,2,1,6,5,2,1,2,1) متتابعة لشجرة جذرية T . أرسمها مؤشرا عليها جذرها.

4. اكتب طريقة كيلي لتعيين الأشجار الوحيدة المركز بشكل مختصر.

5. جد متتابعة الشجرة الموضحة بالشكل أدناه .