

УДК 541.6

ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО АЛКИНОВ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энтальпии образования алкинов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: топологические индексы, энтальпия образования, численные расчёты.

В теоретико-графовом подходе молекулу изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. В таком представлении обычно рассматривают только скелетные атомы. Кратные рёбра соответствуют кратным связям.

Графы обычно задаются в матричном виде. Различают матрицу смежности и матрицу расстояний.

Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица $A = [a_{ij}]$ с элементами $a_{ij} = 1$, если вершины i и j соединены ребром, $a_{ij} = 0$ – в противном случае. Матрица расстояний – это квадратная матрица $D = [d_{ij}]$ с элементами d_{ij} , где d_{ij} – наикратчайшее расстояние между вершинами i и j .

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов задаются как [1]

$$d_{ij} = \begin{cases} 1 - (6/Z_i), & \text{если } i=j, \\ \sum_{k,l} K_{lm} = \sum_{k,l} (1/B_{lm} \cdot 36/Z_i Z_m), & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

где Z_i – заряд ядра i -го атома, B_{lm} – кратность связи l - m ($B_{lm} = 1, 2, 3, 3/2$ соответственно для простой, двойной, тройной и полуторной связи). Суммирование проводится по всем связям-ребрам образующим кратчайшую цепь между i -ой и j -ой вершинами (табл.1)

Таблица 1

Значения d_{ii} и K_{lm} для атомов и связей

Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
С	0	С-С	1
		С=C	0,5
		С≡С	0,353

Вид матриц A и D зависит от способа нумерации вершин. Для характеристики графа применяются инварианты графа – топологические индексы (ТИ).

В настоящее время предложено много ТИ [2–18]. Не все они имеют ясный физический смысл и равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

В работе рассмотрены следующие индексы:

- Число Винера: $W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij}$ (1)

- Число W' :

$$W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2 \quad (2)$$

- Индекс Харари: $H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2}$ (3)

и др.

В табл. 2 показаны некоторые ТИ, используемые нами в работе.

Таблица 2

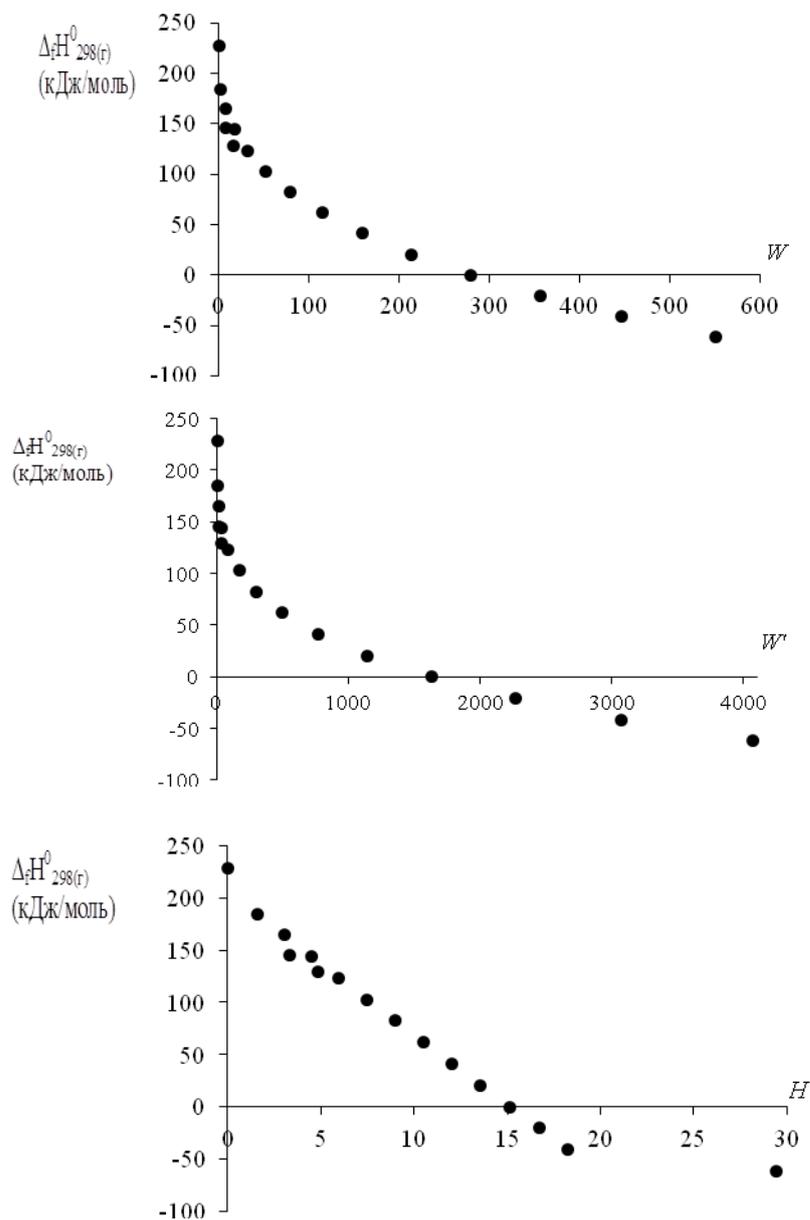
Топологические индексы ряда алкинов

№	молекула	p_2	p'_2	p_3	p'_3	W	W'	H
1	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	0	0	0	0	0,333	0,111	9,018
2.	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	0	1	0	0	2,666	2,888	10,581
3.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	1	1	0	1	7,999	13,331	12,015
4.	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	0	2	1	0	7,332	11,108	12,327
5.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	2	1	1	1	17,332	38,440	13,466
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	1	2	1	1	15,998	32,659	13,851
7.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3	1	2	1	31,665	87,214	14,943
8.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	4	1	3	1	51,998	170,655	16,441
9.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	5	1	4	1	79,331	301,762	17,958
10.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$	6	1	5	1	114,664	495,535	19,488
11.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	7	1	6	1	158,997	768,974	21,030
12.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}\equiv\text{CH}$	8	1	7	1	213,330	1141,079	22,581
13.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}\equiv\text{CH}$	9	1	8	1	278,663	1632,850	24,140
14.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\equiv\text{CH}$	10	1	9	1	355,996	2267,287	25,706
15.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{CH}$	11	1	10	1	446,329	3069,390	25,278
16.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{C}\equiv\text{CH}$	12	1	11	1	550,662	4066,159	28,907

Здесь p_l – число путей длины l .

При использовании ТИ важно знать, представляет ли он интерес для корреляций «структура-свойство». В этом вопросе помогают графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или от топологического индекса.

Для алкинов на рис.1 приведена зависимость «Свойство P – ТИ». Из рисунка видно, что величины $\Delta_f H^{\circ}_{298(T)}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' .



Р и с . 1 . Зависимости энтальпии образования алкинов (C_2 до C_{15}) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)

Таким образом, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Топологические индексы могут быть использованы в построении аддитивных схем расчёта и прогнозирования [2; 19–23] или в корреляционных зависимостях вида $P=f(\text{ТИ})$, например:

$$P = a(\text{ТИ}) + b, \quad (4)$$

$$P = a \ln(\text{ТИ}) + b, \quad (5)$$

$$P = [a(\text{ТИ}) + b]^{1/2}, \quad (6)$$

$$P = a(\text{ТИ})^2 + b(\text{ТИ}) + c, \quad (7)$$

$$P = a(\text{ТИ})_1 + b(\text{ТИ})_2 + \dots + n(\text{ТИ})_n + c, \quad (8)$$

$$P = b(\text{ТИ})^a, \quad (9)$$

и т.п. Здесь a, b, c – некоторые параметры подлежащие определению.

Результаты расчета чаще всего оцениваются такими показателями, как:

- средняя абсолютная ошибка расчета

$$|\bar{\varepsilon}| = (1/N) \sum_{k=1}^N |\varepsilon_k|, \text{ где } \varepsilon_k = P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}}; N - \text{ число уравнений.}$$

- максимальное отклонение,

$$\varepsilon_{\max} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\max}.$$

- дисперсия (D),

$$D = \{1/(N-1)\} \sum_{k=1}^N (|\varepsilon_k| - |\bar{\varepsilon}|)^2 = \sigma^2,$$

- среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = D^{1/2}$$

и др.

При исследовании зависимостей (4) – (9) были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) алкинов и ТИ :

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 \text{ К})} = 4,064p_1 + 1,021p_2 + 27,516p_3 - 34,852H + 538,434 \quad (10)$$

где $|\bar{\varepsilon}| = 2,0$ кДж/моль и $\varepsilon_{\max} = -6,1$ кДж/моль.

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать (в пределах ошибок опыта) недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Топологические индексы можно рассматривать как числа параметров в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования. Так, для алкинов имеем

$$P_{C_nH_{2n}} = p_1 p_{C-C} + p'_1 p_{C\equiv C} + p^*_{1'} p_{C-N} + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma^*_{CC} + \\ + R \Delta_{CCC} + p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau^*_{CC} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega^*_{CC} + p_5 \nu_{CC} + \\ + p'_5 \nu^*_{CC} + p_6 \mu_{CC} + p'_6 \mu^*_{CC}, \quad (11)$$

где Γ^*_{CC} , τ^*_{CC} , ω^*_{CC} , ν^*_{CC} – эффективные взаимодействия пар атомов С соответственно через один атом, два, три и четыре атома во фрагментах $C\equiv C-C$, $C\equiv C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C-C$; Δ_{CCC} – эффективный вклад взаимодействия тройки атомов С около одного и того же скелетного атома; $p_{C\equiv C}$ – вклад связи $C\equiv C$; p_{C-C} и p_{C-N} – соответственно вклады связи С-С и С-Н и т.д.

По уравнению (11) был выполнен расчет энтальпии образования ряда алкинов.

В табл. 3 представлены найденные МНК значения энтальпий образования.

В табл. 4 приведены результаты расчета энтальпий образования ряда алкинов от C_2 до C_7 по указанным выше схемам.

Из-за нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, поэтому параметры p_{C-C} и p_{C-N} , Γ_{CC} , Δ_{CCC} , τ^*_{CC} , ω^*_{CC} , ν^*_{CC} и μ^*_{CC} исчезают.

Таблица 3

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования алкинов (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе				
	$\Delta_f H^0$ (г, 298 К)				
	2	3	4	5	6
$p_{C\equiv C}$	94,371	217,532	218,762	218,786	219,583
Γ^*_{CC}	-11,993	-26,880	-24,425	-24,473	-26,067
τ_{CC}	-	-21,103	-26,863	-26,627	-25,033
ω_{CC}	-	-	5,925	5,386	6,183
ν_{CC}	-	-	-	0,317	-7,175
μ_{CC}	-	-	-	-	5,420
$\bar{\varepsilon}$	72,1	3,8	3,9	2,6	2,2
ε_{max}	144,2	-10,7	±9,4	±9,4	±8,6

Результаты расчета по уравнению (12) энтальпий образования алкинов
(кДж/моль).

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298}$ (г)	
		Опыт	Расчет
1	2	3	4
1.	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$228,5 \pm 0,7[24]$	219,6
2.	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$184,9 \pm 0,8[24]$	193,5
3.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$165,25 \pm 0,9[24]$	168,5
4.	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	$145,7 \pm 1,2[24]$	142,4
5.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	144,3 [25]	149,6
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	128,9 [25]	123,6
7.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$	---	141,4
8.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	123,6 [25]	123,6
9.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	---	115,4
10.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	---	95,5
11.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	---	116,3
12.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	167,4
13.	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$	---	115,3
14.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$	---	102,6
15.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	103,0 [25]	103,0
16.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	---	95,7
17.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	---	93,7
18.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	---	97,5
19.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	117,4
20.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	117,4
21.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	---	108,2
22.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	---	68,4
23.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	---	70,4
24.	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$	---	82,8
25.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	167,4
26.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	---	116,3
27.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	65,2
28.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$	---	97,5

Приведенная таблица даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия.

вия (по мере удаленности последних по цепи молекулы).

Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^\circ(\text{г}, 298 \text{ К})$, как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета $|\bar{\varepsilon}|$, так и максимальное отклонение ε_{max} , стремятся к некоторому пределу.

Рассчитанные величины в общем вполне согласуются с экспериментальными (хотя в разных приближениях по-разному) и позволяют предсказать (в пределах ошибок опыта) недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ. 1990. 86 с.
2. Platt J.R. // J. Chem. Phys. 1952. V. 56, № 3. P. 328 – 336.
3. Greenshields, J.B., Rossini F.D. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 271–280.
4. Руврэ Д.Г. Химию прогнозирует топология. // В мире науки (Scientific American). 1986. №11. С.14–22.
5. Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга. М.: Мир. 1987. 560 с.
6. Применение теории графов в химии / под ред. Н.С. Зефинова и С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука. 1988. 306 с.
7. Seybold P.G., May M., Bagal U.A. // J. Chem. Educ. 1987. V. 64, № 7. P. 575–581.
8. Hansen P.J., Lurs P.G. // J. Chem. Educ. 1988. V. 65, № 7. P. 574 – 580 .
9. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефинов Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 3. С. 337 – 366 .
10. Jain D.V.S., Singh S., Gombar V. // Proc. Indian Sci. (Chem. Sci.). 1984. V. 93, № 6. P. 927–945.
11. Needham D.H., I-Chien Wei, Seybold P.G. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 13. P.4186–4194.
12. Mihalić Z., Trinajstić N. // J. Chem. Educ. 1992. V. 69, № 9. P. 701–712.
13. Mihalić Z., Nicolici S., Trinajstić N. // J. Chem. Inf. Comput. Sci.. 1992. V. 32. № 1. P. 28 – 37.
14. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцова О.В. // Расчётные методы в физической химии. Калинин: КГУ. 1988. С. 23–38.
15. Wiener H. // J. Am.Chem. Soc. 1947. V. 69, № 1. P. 17 – 20 .
16. Hosoya H. // Bull. Chem.Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 2332 – 2339
17. Randić M. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6609–6615.
18. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта. Учебное пособие. Тверь: ТвГУ. 1999. 96 с.
19. Смоленский Е.А. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 5. С. 1288–1290.
20. Ботов А.Б., Малышева Ю.А., Виноградова М.Г. // Свойства веществ и строение молекул. Тверь: ТвГУ. 1998. С. 34–39.
21. Виноградова М.Г., Салтыкова М.Н., Ефремова А.О., Мальчевская О.А.

- // Успехи современного естествознания. 2010. № 1. С.136–137.
22. Виноградова М.Г., Салтыкова М.Н., Ефремова А.О. // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С.141–142.
 23. Виноградова М.Г., Крылов П.Н., Кныш Е.В. //Современные наукоёмкие технологии. 2013. № 1. С.111–112.
 24. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. //L.; N.-Y.: Cherman and Hall. 1986. P. 87–232.
 25. Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир. 1971. 944 с.

THEORY-GRAPH APPROACH IN THE STUDY OF CORRELATIONS “STRUCTURE – PROPERTY” ALKYNES

M.G. Vinogradov, Yu.G. Papulov

Tver State University
Department of physical chemistry

The represented numerical calculations of the enthalpy of formation of substituted alkylsilanes. Made the prediction. The results are agreement with experiment.

Keywords: *topological indices, enthalpy of formation, numerical calculations.*

Об авторах :

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

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru