

# ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ “СТРУКТУРА - СВОЙСТВО”

*Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Федина Ю.А.*

Тверской государственный университет

*E-mail: papulov\_yu@mail.ru*

За последние десятилетия в химии широкое распространение получили представления топологии и теории графов [1-6]. Они играют важную роль в исследовании корреляций «структура – свойство», причем четко просматривается поиск количественных соотношений: 1) quantitative structure – property relationships (QSPR), 2) quantitative structure – activity relationships (QSAR), 3) quantitative structure – reactivity relationships (QSRR).

Для характеристики графа применяются инварианты графа, именуемые в химии как топологические индексы (ТИ). К числу ТИ относятся  $p_l$  – числа путей длины  $l = 1, 2, 3, \dots$  и  $R$  – число троек смежных рёбер, имеющих общую вершину, а также: индексы Винера, Хосойи, Рандича, Балабана, Шульца, Харари и др.

Методология изучения связи “структура-свойство” в теоретико-графовом подходе включает в себя следующие этапы [5,6]: 1) выбор объектов исследования; 2) генерирование и систематизация структур (на основе теории перечисления графов), 3) анализ состояния численных данных по свойству  $P$  для данного круга соединений, 4) отбор ТИ с учетом их корреляционной (дискриминирующей) способности со свойствами, 5) изучение графических зависимостей “ $P$  – ТИ графа”, 6) установление аналитической зависимости  $P = f(\text{ТИ})$ , в общем случае,  $P = f(\text{ТИ}_1, \text{ТИ}_2, \dots)$ , 7) численные расчеты и предсказание свойств еще не изученных и даже не полученных соединений и др.

Аддитивные схемы расчета имеют теоретико-графовое истолкование. Для алканов находим [4]:

$$P_{C_n H_{2n+2}} = a + bn + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CCC_1} \Delta_{CC} + x_{CC_2} t_{CC} + x_{CC_3} w_{CC} + x_{CC_4} n_{CC} + \dots$$

Здесь  $a$  и  $b$  включают валентные взаимодействия,  $\Gamma_{CC}$  и  $\Delta_{CC}$  – невалентные взаимодействия пары или тройки атомов С около одного и того же углеродного атома;  $t_{CC}$ ,  $w_{CC}$ ,  $n_{CC}, \dots$  – невалентные взаимодействия пар атомов С, удаленных соответственно через два, три, четыре атомов углерода и т.д.;  $x_{CC_1}$ ,  $x_{CCC_1}$ ,  $x_{CC_2}$ ,  $x_{CC_3}, \dots$  – числа соответствующих взаимодействий, которые можно выразить через ТИ  $p_l$  и  $R$  как:  $x_{CC_0} = p_1$ ,  $x_{CC_1} = p_2$ ,  $x_{CCC_1} = R$ ,  $x_{CC_2} = p_3$ ,  $p_4 = x_{CC_3}, \dots$

Проведены численные расчеты энтальпий образования  $D_f H^0$ , энтропий  $S^0_{298}$ , энергий Гиббса  $D_f G^0$ , изобарных теплоемкостей  $C^0_{298}$  ряда хлорзамещенных алканов. Методом наименьших квадратов (МНК) определены наилучшие, (наиболее вероятные) значения параметров (см.

таблицу). Показаны средняя абсолютная ошибка расчета ( $|\bar{\varepsilon}|$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\max}$ ). Установлены определенные закономерности.

**Таблица.** Параметры схем и результаты расчета ряда термодинамических свойств хлоралканов

Параметр	Значения параметров			
	$\Delta_f H^0$ (г, 298 К), кДж/моль К	$S^0$ (г, 298), Дж/моль	$\Delta_f G^0$ (г, 298), кДж/моль	$C_p^0$ (г, 298), Дж/моль К
$a_0$	-16,18	44,55	-14,31	6,90
$b$	10,41	-28,37	46,41	9,95
$c$	-33,90	99,08	-16,97	20,04
$\Gamma_{CC}$	1,49	-21,49	-3,21	0,72
$\Gamma_{CX}$	-6,47	-18,67	-16,84	-0,93
$\Gamma_{XX}$	4,68	-15,62	-7,00	-2,04
$\Delta_{CCC}$	-5,74	-5,08	-2,26	0,04
$\Delta_{CCX}$	-4,73	9,89	1,12	1,16
$\Delta_{CXX}$	-0,22	7,28	9,145	2,43
$\Delta_{XXX}$	2,73	1,72	13,72	3,88
$\tau_{CC}$	1,80	-1,29	0,62	-1,52
$\tau_{CX}$	-1,49	13,93	-7,42	-2,73
$\tau_{XX}$	6,52	-0,93	6,94	0,08
$\omega_{CC}$	-2,15	5,69	-8,83	-0,05
$\omega_{CX}$	-2,78	-12,57	-7,17	-0,67
$\omega_{XX}$	-1,39	-15,31	-0,84	4,79
$ \bar{\varepsilon} $	1,3	2,1	1,9	0,7
$\varepsilon_{\max}$	-6,0	8,9	-5,0	$\pm 2,8$

1. Папулов Ю.Г., Чернова Т.И., Смоляков В.М. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 2. С. 203-209.
2. Смоляков В.М., Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 1. С. 162-165.
3. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 5. С. 787-792.
4. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Математика и химия: Математическая монография. Тверь: ТвГУ, 2007. – 200 с.
5. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии: Учебное пособие. Тверь: ТвГУ, 2013. - 96 с.
6. Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 2. С. 1-6.
7. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.14).