

УДК 541.6

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Построены и проанализированы графические зависимости термодинамических свойств одноатомных спиртов от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет.

Ключевые слова: графические зависимости, изомеры, топологические индексы.

При топологическом описании молекулы её изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям [1–4]. При этом графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра. Обычно в таком представлении рассматривают только скелетные атомы (рис.1).



Рис1. Пропанол-2:

а - структурная формула, б - граф молекулы

Графы можно задавать в матричном виде. Различают матрицу смежности и матрицу расстояний [2;4;5].

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} – наикратчайшее расстояние между вершинами i и j .

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов часто задаются как [3]

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

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 (см. таблицу).

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

Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
С	0	С-С	1
О	0.25	С-О	0.75

Например, для пропанол-2 (рис. 1)

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 1.75 \\ 1 & 0 & 1 & 0.75 \\ 2 & 1 & 0 & 1.75 \\ 1.75 & 0.75 & 1.75 & 0.25 \end{bmatrix}$$

Для характеристики графа применяются инварианты графа – топологические индексы (ТИ), например число вершин (n) или число рёбер (m).

В работе рассмотрены следующие индексы:

- **число Винера**

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

(d_{ii} , d_{ij} – элементы матрицы расстояний).

- **число W'**

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

- **индекс Харари**

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

Важную роль в исследовании закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, играют графические зависимости. Это в основном зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (P) от топологического индекса.

На рис. 2 – 5 приведена зависимость «Свойство P – ТИ». Из рисунков видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(r)}$ хорошо коррелируют с индексами W и H , величины $S^0_{298(r)}$ – с индексом W , а $\Delta_f G^0_{298(r)}$ – с индексом W' , $C^0_p(r, 298)$ – с индексами W и W' .

На рис. 6 представлена диаграмма вида «Энтальпия образования - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» для C_4H_9OH , показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(r)}$ и топологических индексов спиртов при переходе от одного изомера к другому.

На рис. 7 показана диаграмма вида «Энтропия - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» для C_4H_9OH .

На рис.8 представлена диаграмма вида «Теплоёмкость - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» для C_4H_9OH .

На рис. 9 показана диаграмма вида «Энергия Гиббса - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» для C_4H_9OH .

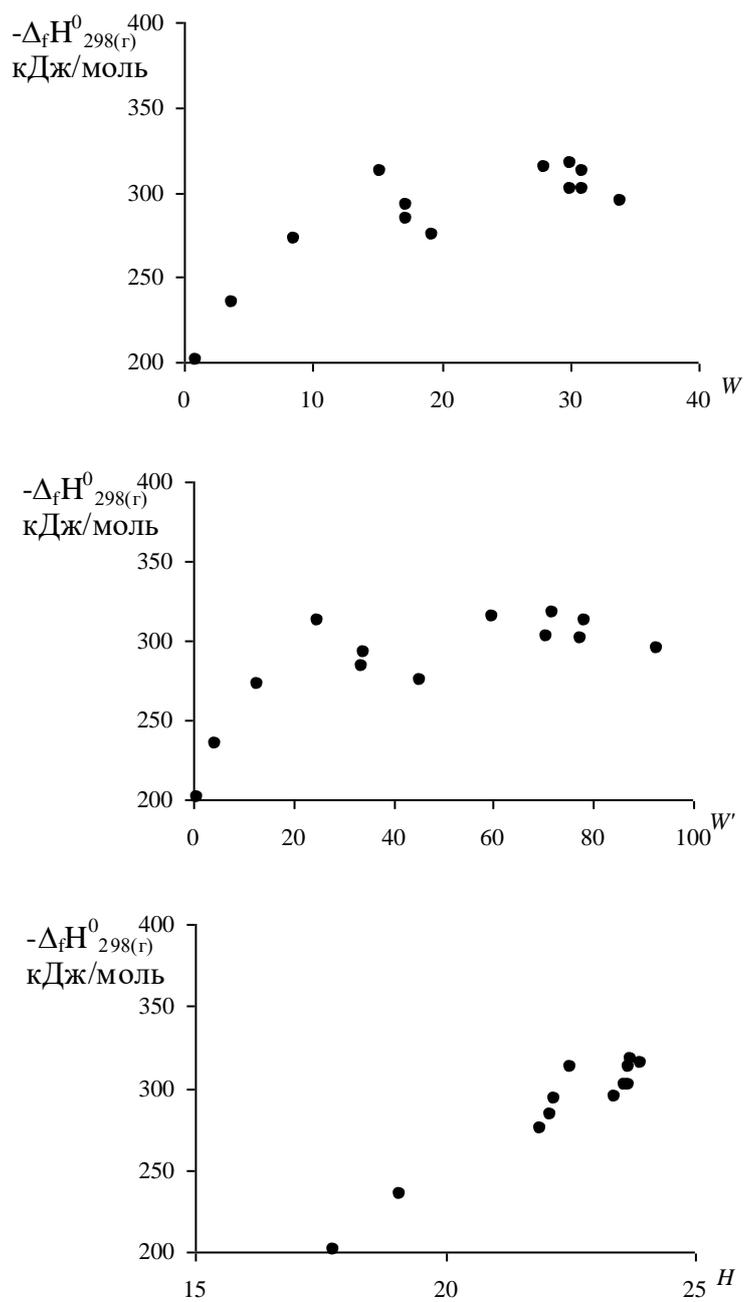
Экспериментальные данные взяты из [6–8].

Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса W (рис. 7), $\Delta_f G^0_{298(r)}$ и индекса W' для изомеров C_4H_9OH . (рис. 9), что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(r)}$ и H на рис. 6; $S^0_{298(r)}$ и H на рис. 7.; $C^0_p(r, 298)$ W и W' на рис. 8; $\Delta_f G^0_{298(r)}$ и индекс H на (рис. 9) такой корреляции нет.

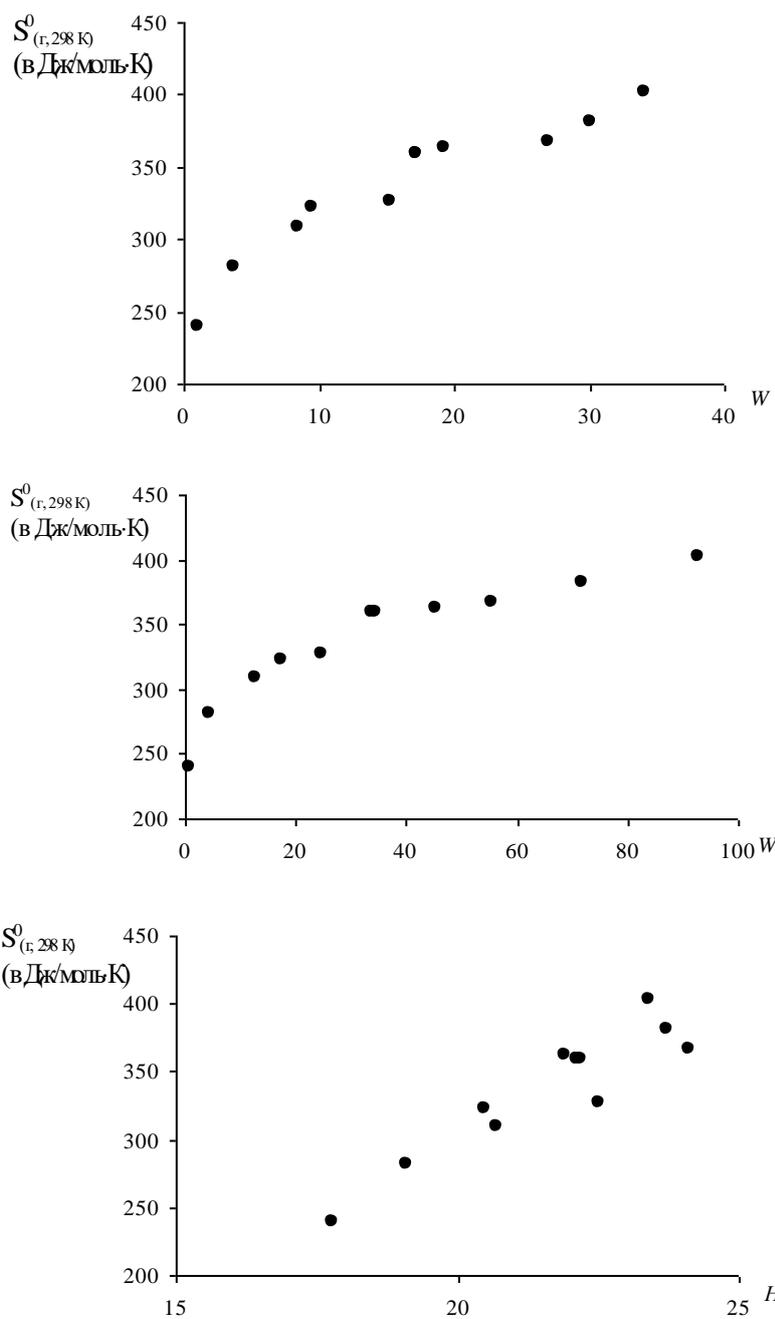
С увеличением числа изомеров корреляции между свойством P и ТИ усложняются. Это необходимо принимать во внимание при аналитическом представлении зависимостей «Свойство вещества P – ТИ графа молекулы».

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

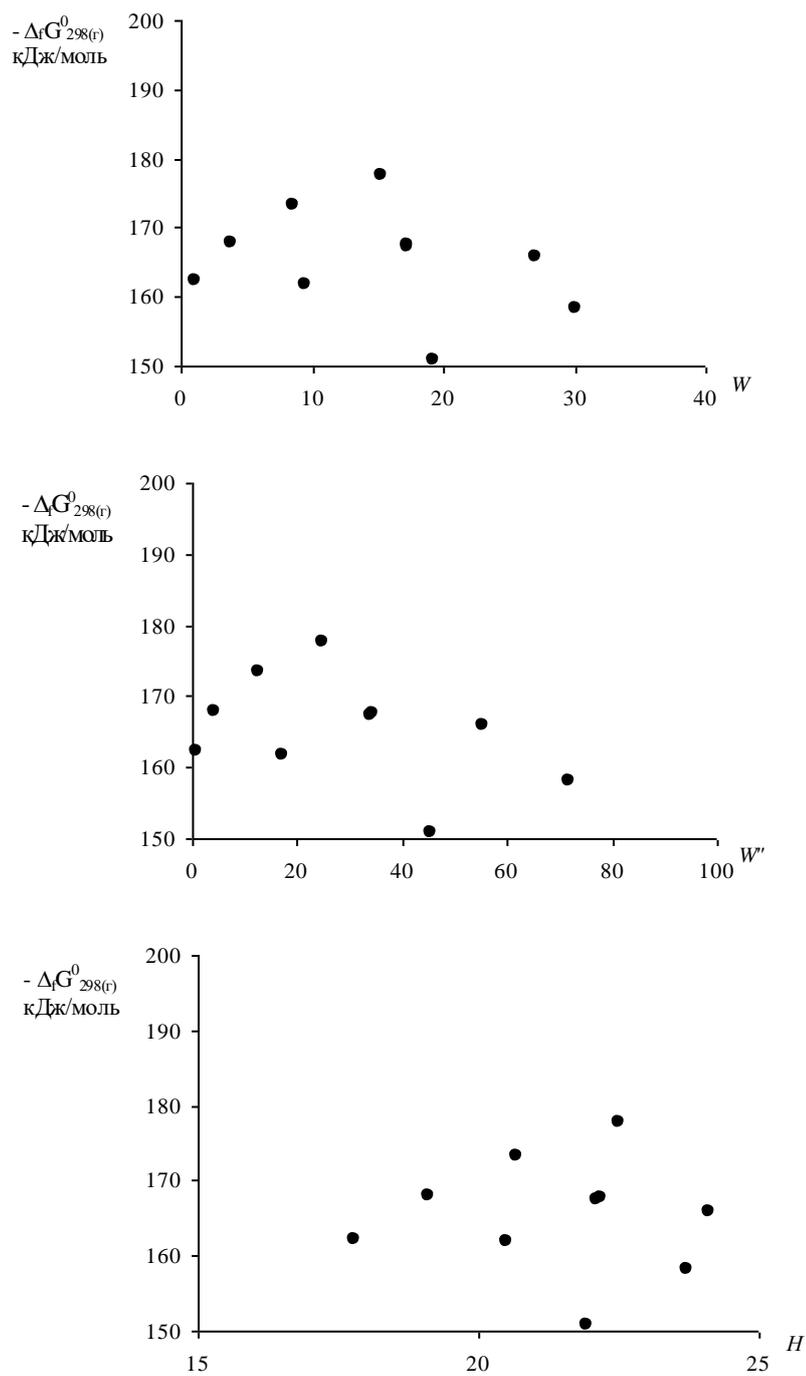
Данные зависимости наглядно показывают корреляционную способность рассматриваемого индекса со свойством. Они позволяют выбрать подходящий топологический индекс для аналитического исследования взаимосвязи «структура-свойство».



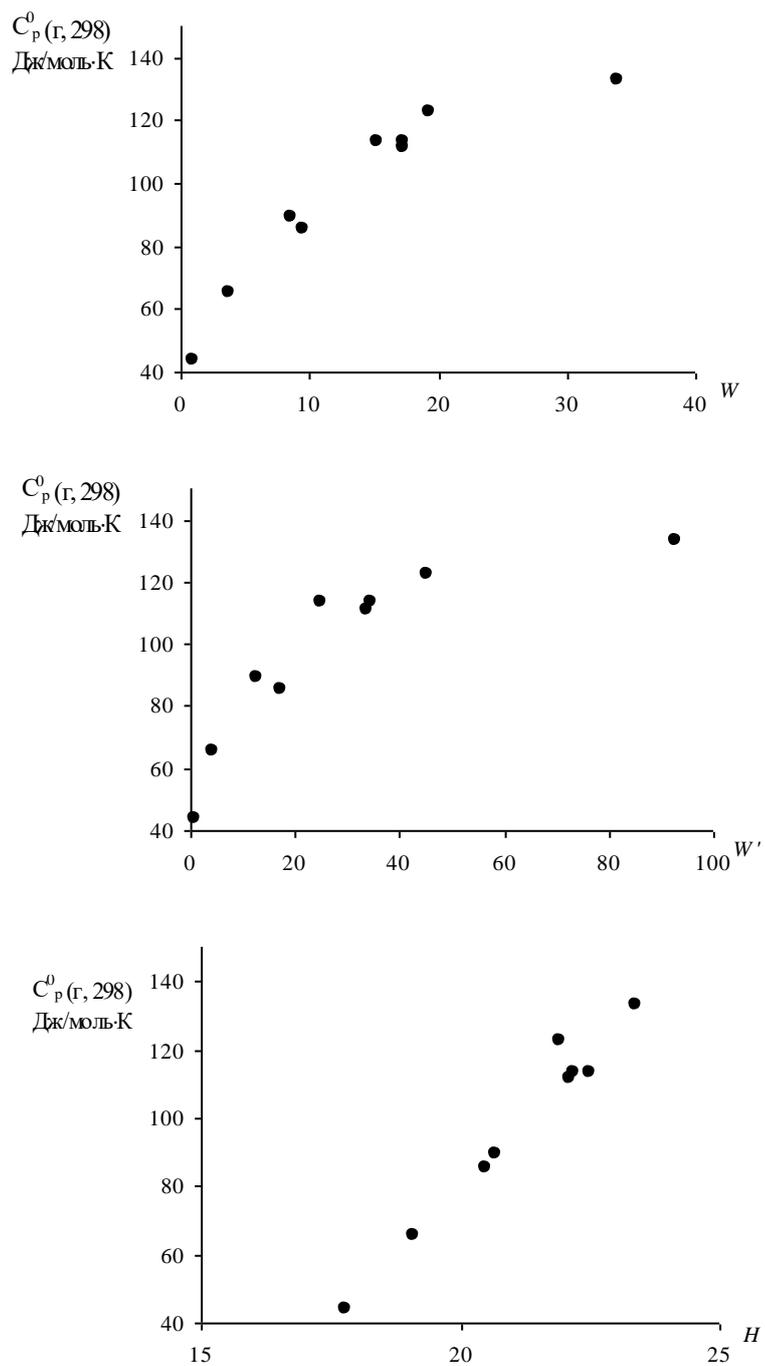
Р и с . 2. Зависимости энтальпии образования одноатомных спиртов (С₁ до С₅) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)



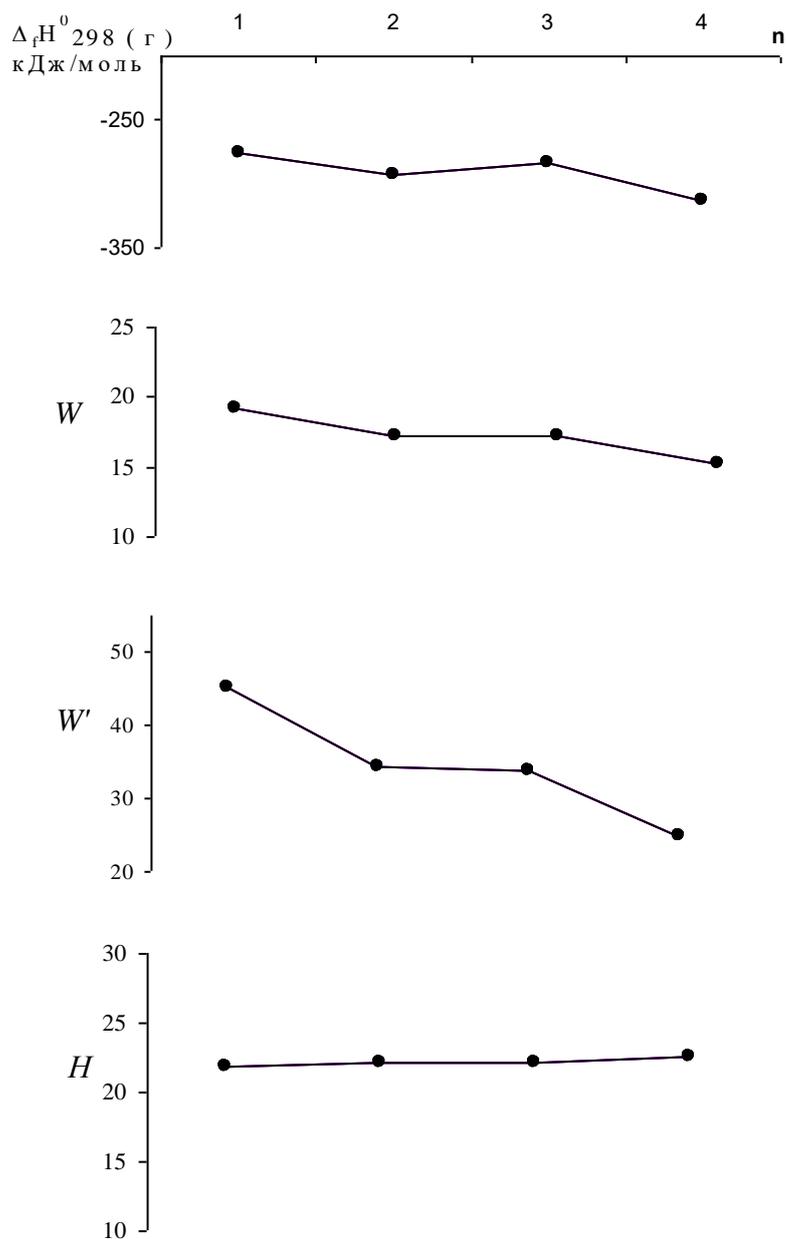
Р и с . 3. Зависимости энтропии одноатомных спиртов (C_1 до C_5) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)



Р и с . 4. Зависимости энергии Гиббса одноатомных спиртов (С₁ до С₅) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)



Р и с . 5. Зависимости теплоёмкости одноатомных спиртов (C_1 до C_5) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)



Р и с . 6. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_4H_9OH при переходе от одного изомера к другому (1 - $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$; 3 - $(CH_3)_2CHCH_2OH$; 4 - $(CH_3)_3COH$)

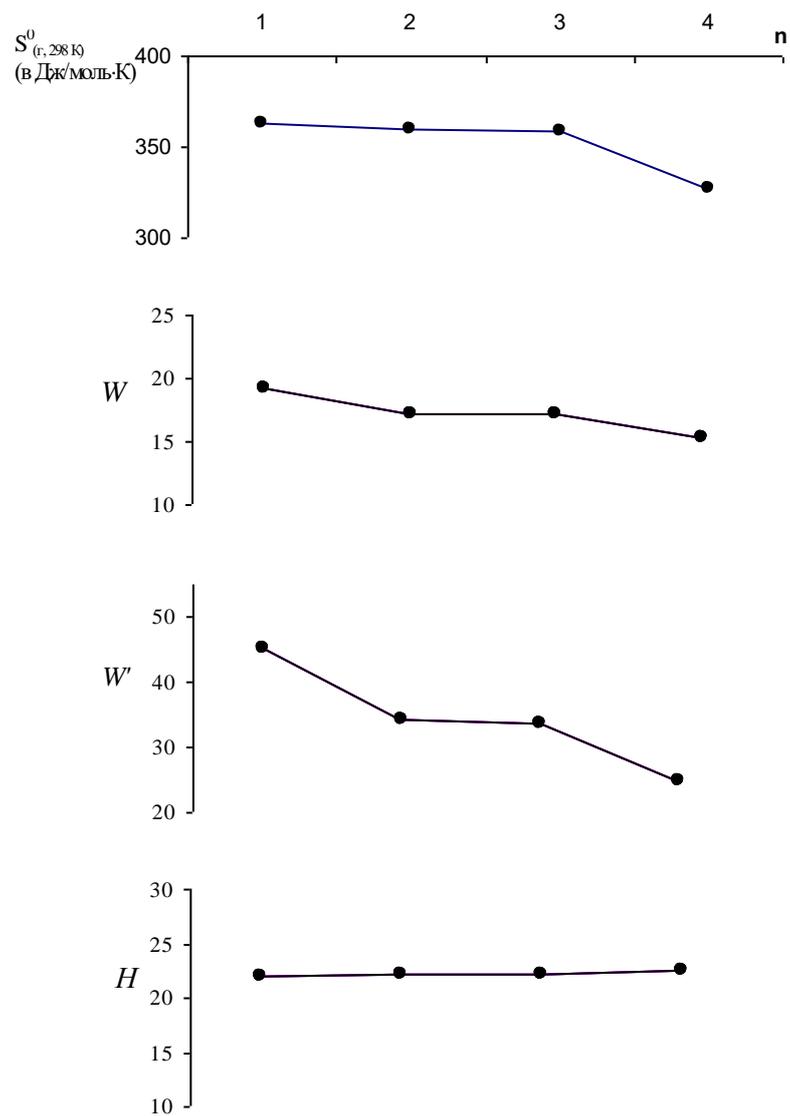
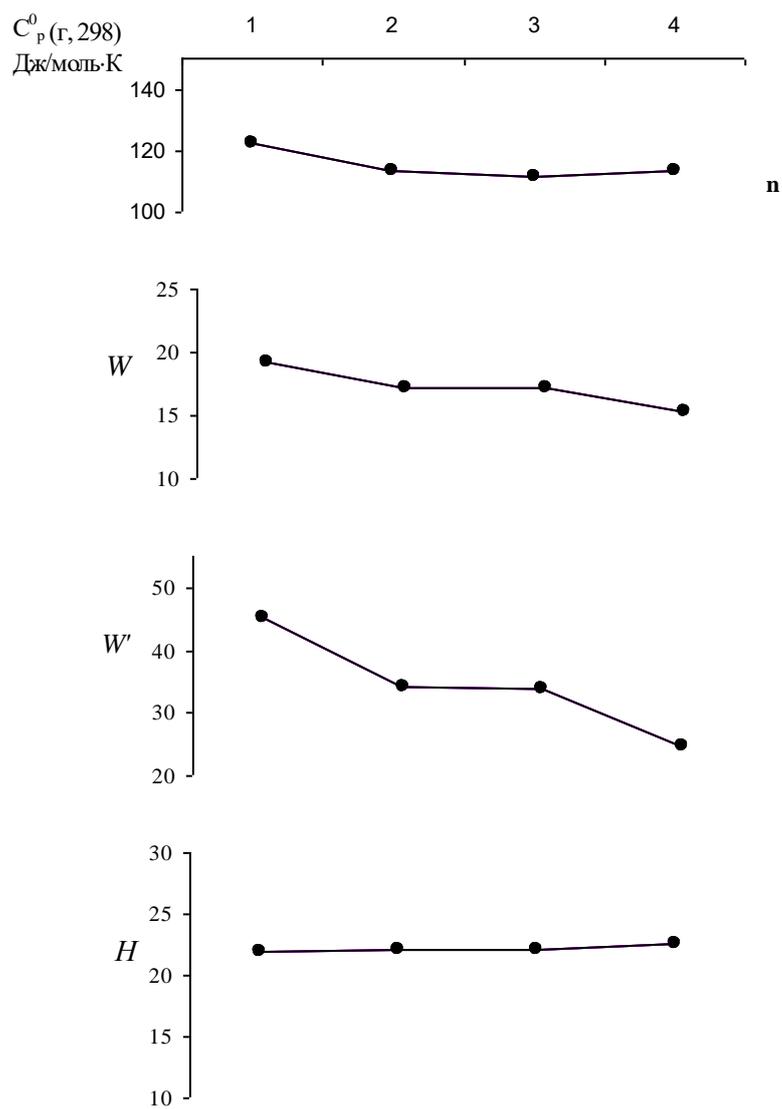
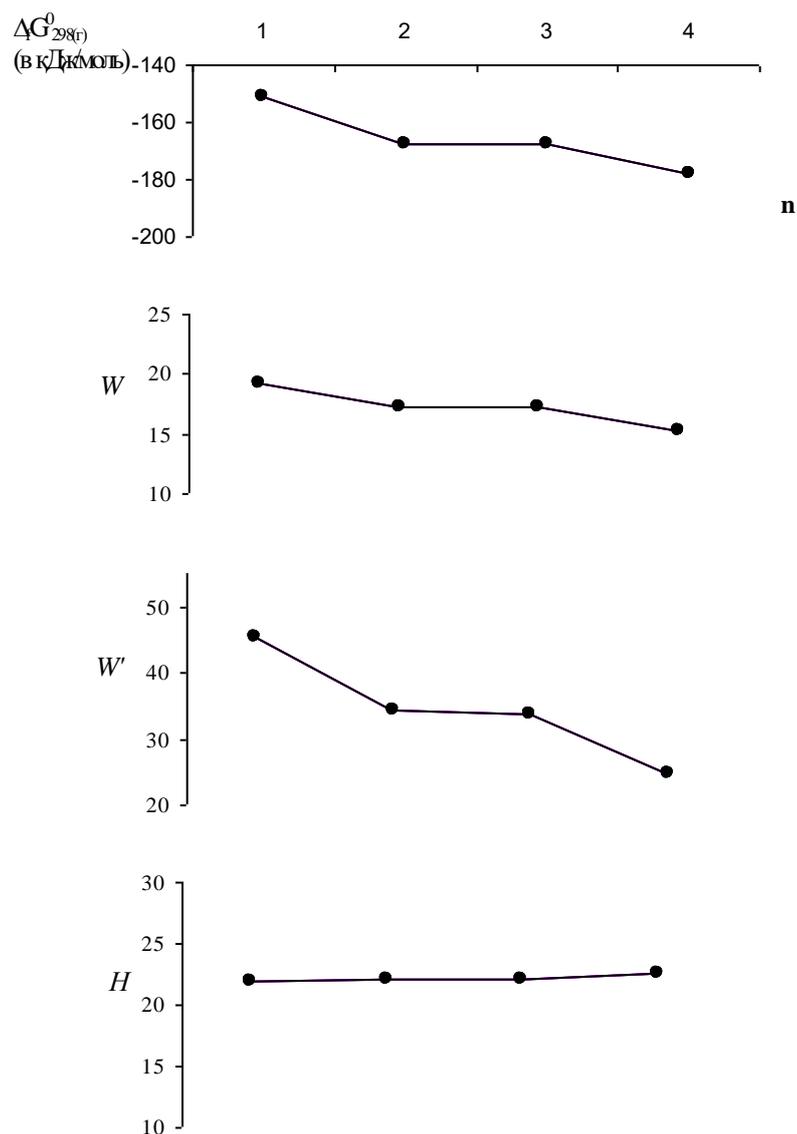


Рис. 7. Ход изменения энтропии и ряда ТИ
 изомеров C_4H_9OH . при переходе от одного изомера к другому
 (1 - $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$; 3 - $(CH_3)_2CHCH_2OH$;
 4 - $(CH_3)_3COH$)



Р и с . 8. Ход изменения теплоёмкости и ряда ТИ
 изомеров C_4H_9OH при переходе от одного изомера к другому
 (1 - $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$; 3 - $(CH_3)_2CHCH_2OH$;
 4 - $(CH_3)_3COH$)



Р и с . 9. Ход изменения энергии Гиббса и ряда ТИ
 изомеров C_4H_9OH при переходе от одного изомера к другому
 (1 - $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$; 3 - $(CH_3)_2CHCH_2OH$;
 4 - $(CH_3)_3COH$)

Список литературы

1. Химические приложения топологии и теории графов / под ред . Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта.

- Учебное пособие. Тверь:ТвГУ, 1999. 96 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: Твер. гос. ун-т. 1990. 86 с.
 4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии. Учебное пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. 96 с.
 5. Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 2. С. 234– 239.
 6. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds / L.; N.-Y.: Chепman and Hall, 1986. P. 87 – 232.
 7. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. URL: <http://ftl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.15).
 8. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.

GRAPHIC DEPENDENCES IN STUDYING OF CORRELATIONS STRUCTURE – PROPERTY OF MONOATOMIC ALCOHOLS

M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

Graphic dependences of thermodynamic properties of monoatomic alcohols on separate factors of a chemical structure are constructed and analysed. It is found that in one cases simbatny change of property P and the topological index (TI) is observed, it testifies to good correlation between P and TI. In other cases of such correlation isn't present.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes.*

Об авторах:

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