

УДК 541.6

DOI 10.26456/vtchem2021.3.13

## ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА - СВОЙСТВО ГЛИКОЛЕЙ

М.Г. Виноградова, Р.Р. Козлова

Тверской государственной университет, г. Тверь

Обсуждается взаимосвязь энтальпии образования двухатомных спиртов с различными факторами химического строения. Построены и проанализированы графические зависимости «Энтальпия образования – топологический индекс (ТИ)», «Энтальпия образования – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера». Показано, что в одних случаях энтальпия образования хорошо коррелирует с ТИ, а в других случаях такой зависимости нет.

**Ключевые слова:** энтальпия образования, топологические индексы, графические зависимости.

В теоретико-графовом подходе, при исследовании связи свойства вещества (Р) со строением молекул, чаще всего используются зависимости вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера».

С помощью таких зависимостей можно наглядно найти корреляционную способность топологических индексов со свойством и выбрать подходящий из них, для аналитического исследования.

В топологическом подходе, граф рассматривается, как множество вершин, соединённых рёбрами.

Таким образом, в молекулярном графе (МГ) вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям [1-7]. При этом учитываются только скелетные атомы, а графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра (рис.1).

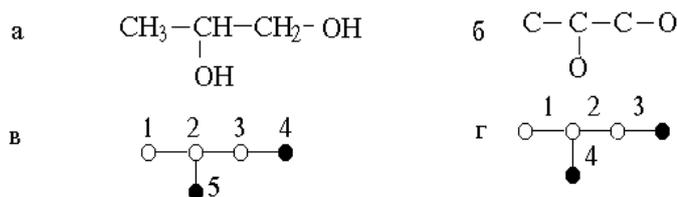


Рис. 1. 1, 2-Пропандиол: а - структурная формула, б - скелет молекулы, в - граф молекулы (нумерация по вершинам), г - граф молекулы (нумерация по рёбрам)

Молекулярный граф можно представить матрицей расстояния  $D = [d_{ij}]$  с элементами  $d_{ij}$ , - наикратчайшее расстояние между вершинами  $i$  и  $j$  [1-7].

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов задаются как [2-4]:

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

где  $Z_i$  – заряд ядра  $i$ -го атома,  $B_{lm}$  – кратность связи  $l$ - $m$  ( $B_{lm} = 1, 2, 3, 3/2$ ). Суммирование проводится по всем связям 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
О	0,25	С–О	0,75

Так для 1,2-Пропандиола получаем:

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 2,75 & 1,75 \\ 1 & 0 & 1 & 1,75 & 0,75 \\ 2 & 1 & 0 & 0,75 & 1,75 \\ 2,75 & 1,75 & 0,75 & 0,25 & 2,5 \\ 1,75 & 0,75 & 1,75 & 2,5 & 0,25 \end{bmatrix}$$

Нами были рассмотрены следующие ТИ [1;2;4]:

- С); -  $p_2$  число путей длины два (число связей С-С через один атома
- С); -  $p'_2$  число путей длины два (число связей С-О через один атом
- С); -  $W$  число Винера

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

- число  $W'$

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

-  $H$  индекс Харари

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

-  $J$  индекс Балабона

$$J = \frac{m}{(\gamma + 1)} \sum_{\text{все рёбра}} (D_r D_t)^{-1/2}$$

где  $m$  - число рёбер,  $\gamma$  - цикломатическое число графа  $G$  равно нулю для деревьев,  $D_r, D_t$  - суммы расстояний по строкам матрицы расстояний  $D, r$  и  $t$  – вершины, образующие ребро.

-  $Z$  индекс Хосойи

$$Z = \sum_k P(G, k)$$

рассматриваемый как число способов, которыми можно в графе  $G$  выбрать  $k$  ребер, не имеющих попарно общих концов и где  $P(G, 0) = 1$ ,  $P(G, 1) = m$  (число рёбер).

В табл. 2 представлены используемые нами ТИ и энтальпии образования ряда гликолей в жидкой фазе (в кДж/моль) [4;8].

Таблица 2

Энтальпии образования гликолей в жидкой фазе  
(в кДж/моль) и топологические индексы

Молекула	$\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$	$W$	$W'$	$J$	$Z$	$p_2$	$p'_2$
	Опыт [8]						
<chem>HOCH2CH2OH</chem>	-453,3	9	15	2,257	4	0	2
<chem>CH3CH(OH)CH2OH</chem>	-485,7	17	30	2,808	20	1	3
<chem>HOCH2CH2CH2OH</chem>	-464,9	19	41	2,384	7	1	2
<chem>CH3CH(OH)CH2CH2OH</chem>	-501,0	30	69	2,228	10	2	3
<chem>HOCH2CH2CH2CH2OH</chem>	-503,3	33	91	2,479	12	2	2
<chem>CH3CH(OH)CH(OH)CH3</chem>	-541,5	27	55	3,235	9	2	4
<chem>(CH3)2C(OH)CH2OH</chem>	-539,7	26	51	4,139	9	3	4
<chem>HOCH2CH2CH2CH2CH2OH</chem>	-531,5	54	176	2,552	20	3	2

На рис.2 – рис.3 приведены зависимости энтальпии образования от некоторых ТИ ряда двухатомных спиртов в жидкой фазе.

Из рисунков видно, что величины  $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$  хорошо коррелируют с индексами  $W$  и  $W'$ .

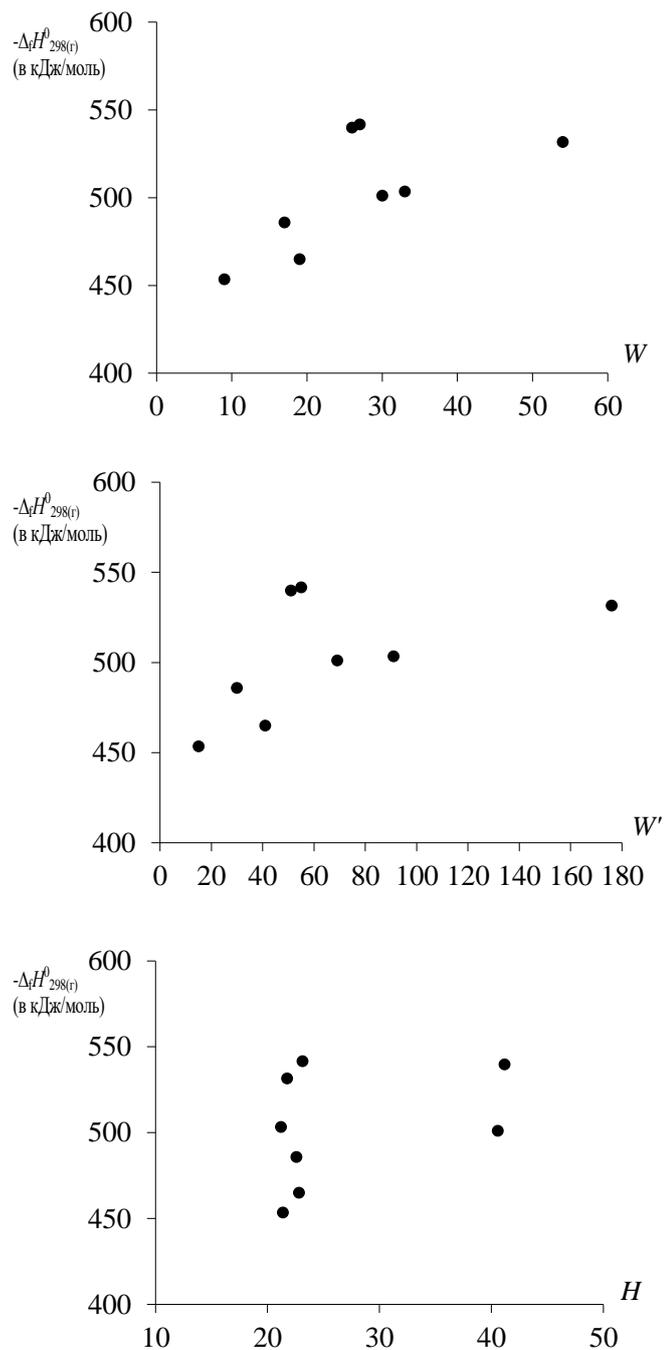


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от ряда ТИ ( $W$  – числа Винера; индекса  $W'$ ;  $H$  – числа Харари)

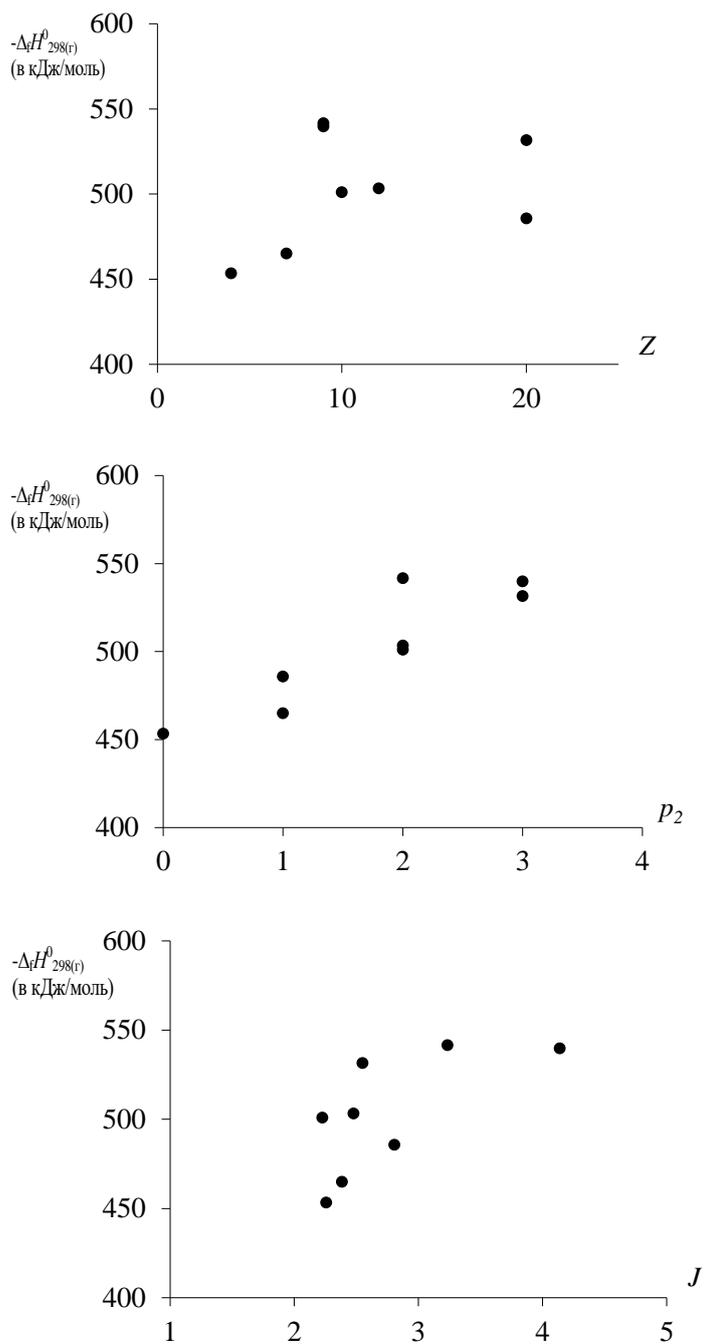


Рис.3. . Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от ряда ТИ  
( $Z$  – индекса Хосойи; индекса  $p_2$  и  $J$  – индекса Балабана)

На рис.4 и рис.5 представлены диаграммы вида "Энтальпия образования - номер изомера" и "ТИ - номер изомера" для изомеров  $C_3H_8O_2$  показывающие характер изменения  $\Delta_f H^0_{298(ж)}$  и топологических индексов гликолей при переходе от одного изомера к другому.

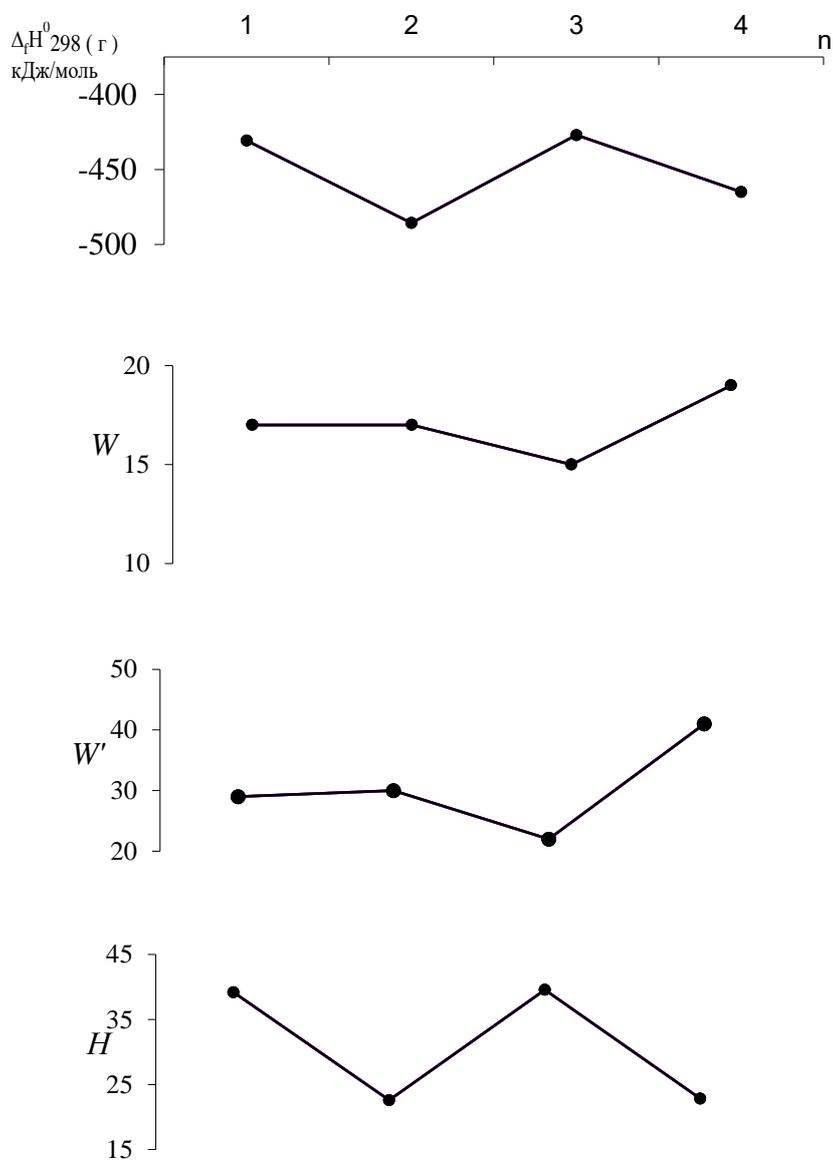


Рис. 4. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров  $C_3H_8O_2$  при переходе от одного изомера к другому (1 -  $CH_3CH_2CH(OH)_2$ ; 2 -  $CH_3CH(OH)CH_2OH$ ; 3 -  $CH_3C(OH)_2CH_3$ ; 4 -  $HOCH_2CH_2CH_2OH$ )

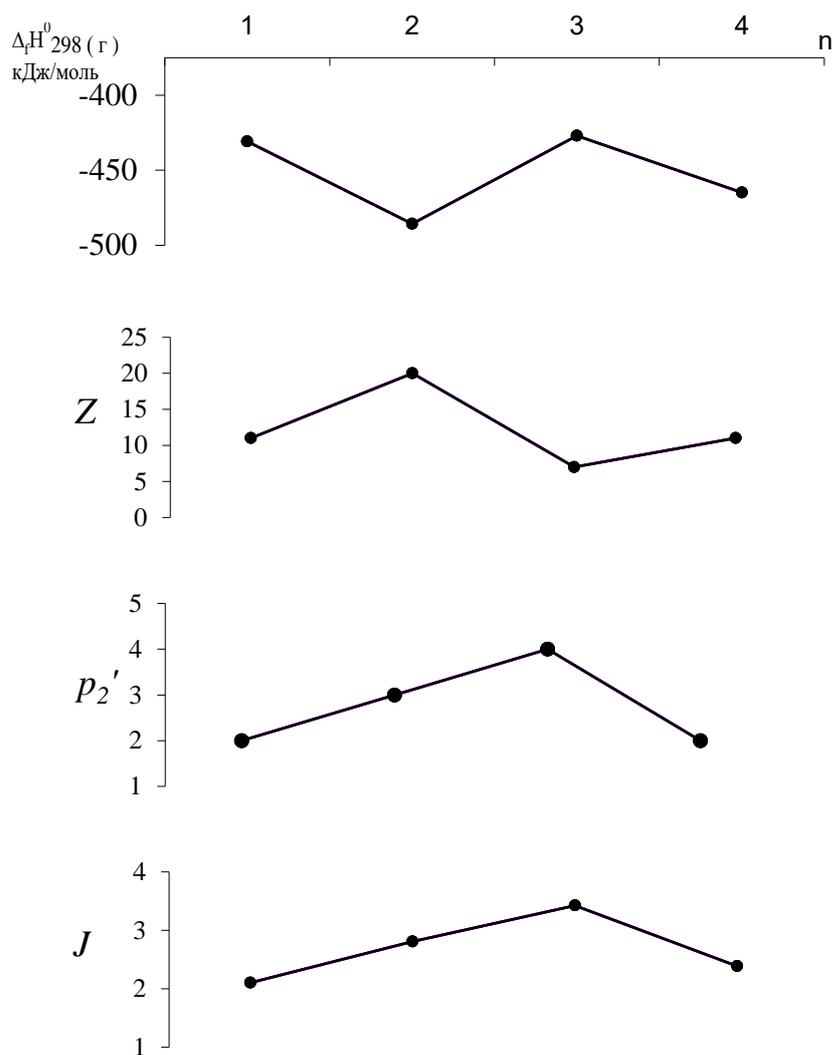


Рис. 5. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров  $C_3H_8O_2$  при переходе от одного изомера к другому (1 -  $CH_3CH_2CH(OH)_2$ ; 2 -  $CH_3CH(OH)CH_2OH$ ; 3 -  $CH_3C(OH)_2CH_3$ ; 4 -  $HOCH_2CH_2CH_2OH$ )

Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индексов  $H$ ,  $J$  и  $p'_2$  для изомеров  $C_3H_8O_2$  (рис.4 и рис.5), что свидетельствует о хорошей корреляции между свойством и ТИ. В других случаях (как  $\square_f H_{298(ж)}^0$  и  $W$ ,  $W'$  на рис.4;  $\square_f H_{298(ж)}^0$  и  $Z$  на рис.5) такой корреляции нет.

С увеличением числа изомеров корреляции между свойством  $P$  и топологическим индексом усложняются. Это необходимо учитывать при аналитическом представлении зависимостей "Свойство вещества  $P$  - ТИ графа молекулы" [1-7].

### Список литературы

1. Виноградова М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении.: дис. докт. хим. наук 02.00.04. утв. 11.07.2004. Тверь: ТвГУ, 2004. . 440 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии. Учебное пособие. Тверь:ТвГУ. 2013. 88 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ . 1990 .86 с.
4. Виноградова М.Г., Козлова Р.Р., Крылов П.Н. Корреляции энтальпия образования – топологические индексы в двухатомных спиртах // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»-2021.- № 1. -С.104-108.
5. Vinogradova M.G., Fedina Yu. A., Papulov Yu.G. Graph Theory in Structure–Property Correlations// *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016.Vol. 90. No. 2. pp. 411–416.
6. Малышева Ю.А., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Давыдова И.Г. Свойства и строение органических молекул. 2. Теоретико-графовое изучение алкенов и спиртов //Журн. структ. химии, 1998.Т. 39. № 3. С. 493 - 499.
7. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении . Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
8. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15thEdition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> , свободный (дата обращения: 10.12.2020).

#### Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: [Vinogradova.MG@tversu.ru](mailto:Vinogradova.MG@tversu.ru)

КОЗЛОВА Рада Романовна – студентка магистратуры кафедры физической химии Тверского государственного университета, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33 e-mail: [cozlovarada@yandex.ru](mailto:cozlovarada@yandex.ru).

## **GRAPHIC DEPENDENCES IN THE STUDY OF STRUCTURE - PROPERTIES OF GLYCOLS**

**M.G. Vinogradova, R.R. Kozlova**

Tver State University, Tver

The relationship between the enthalpy of formation of dihydric alcohols and various factors of chemical structure is discussed. Graphical dependencies "Enthalpy of formation - topological index (TI)", "Enthalpy of formation - isomer number" and "Topological index - isomer number" were constructed and analyzed. It was shown that in some cases the enthalpy of formation correlates well with TI, while in other cases there is no such dependence.

**Keywords:** enthalpy of formation, topological indices, graphic dependencies.