

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

DOI 10.26456/vtchem2023.4.1

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М.Г. Виноградова, В.В. Барсукова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Построены и проанализированы графические зависимости «Свойство – топологический индекс (ТИ)», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера». Показано, что в одних случаях энтальпия образования и теплоёмкость хорошо коррелируют с ТИ, а в других случаях такой зависимости нет.

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

Карбоновые кислоты широко применяются в химической и фармацевтической промышленности, но экспериментальных сведений по их физико-химическим свойствам немного.

Поэтому получение новой информации с помощью теории графов в настоящее время актуально.

В качестве объекта исследования взяты карбоновые кислоты.

Цель работы – изучение корреляций структура – свойство карбоновых кислот.

В работе применяются методы теории графов, линейной алгебры, статистической обработки численных данных и др.

Методика изучения корреляций «структура – свойство» с помощью топологического подхода нами была разработана ранее [1-7].

В топологическом подходе, при исследовании связи свойства вещества (Р) со строением молекул, обычно используются зависимости вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера», с помощью которых можно наглядно определить корреляционную способность топологических индексов со свойством и выбрать из них подходящий для аналитического исследования.

В работе мы рассматривали такие индексы как [2-4]:

- 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

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

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов задаются как [2-4;7]:

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

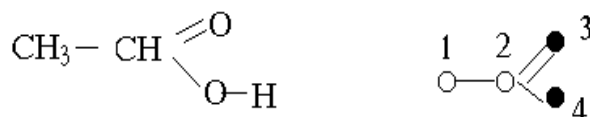
где Z_i – заряд ядра i -го атома, B_{lm} – кратность связи l - m ($B_{lm}=1,2,3,3/2$). Суммирование проводится по всем связям между i -ой и j -ой вершинами (табл.1)

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
		С=О	0,375

Так для уксусной кислоты получаем:



$$D = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1,375 & 1,75 \\ 1 & 0 & 0,375 & 0,75 \\ 1,375 & 0,375 & 0,25 & 1,125 \\ 1,75 & 0,75 & 1,125 & 0,25 \end{bmatrix}$$

Результаты исследования

В работе были построены матрицы расстояний для ряда карбоновых кислот с известными экспериментальными данными по энтальпии образования и теплоёмкости. Найденные по ним топологические индексы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Топологические индексы ряда карбоновых кислот

Молекула	W	W'	H
HCOOH	2,75	2,09	41,68
CH ₃ COOH	6,88	8,05	43,53
CH ₃ CH ₂ COOH	12,06	26,11	45,09
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	28,13	65,70	46,61
(CH ₃) ₂ CHCOOH	25,13	48,45	46,90
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	47,25	137,41	38,13
(CH ₃) ₃ CCOOH	37,25	74,66	48,96
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	73,38	254,36	49,66
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	107,50	431,56	51,20
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	150,63	686,02	52,75
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	203,75	1036,72	54,30
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	433,13	2886,33	59,01

На рис.1 – рис.2 приведены зависимости соответственно энтальпии образования и теплоёмкости от некоторых ТИ ряда карбоновых кислот в жидкой фазе.

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

На рис.3 представлены диаграммы вида "Энтальпия образования - номер изомера" и "ТИ - номер изомера" для изомеров C₄H₉COOH показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ и топологических индексов карбоновых кислот при переходе от одного изомера к другому.

Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса H для изомеров C₄H₉COOH (рис.3), что свидетельствует о хорошей корреляции между свойством и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ и W , W' на рис.3) такой корреляции нет.

Заключение

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].

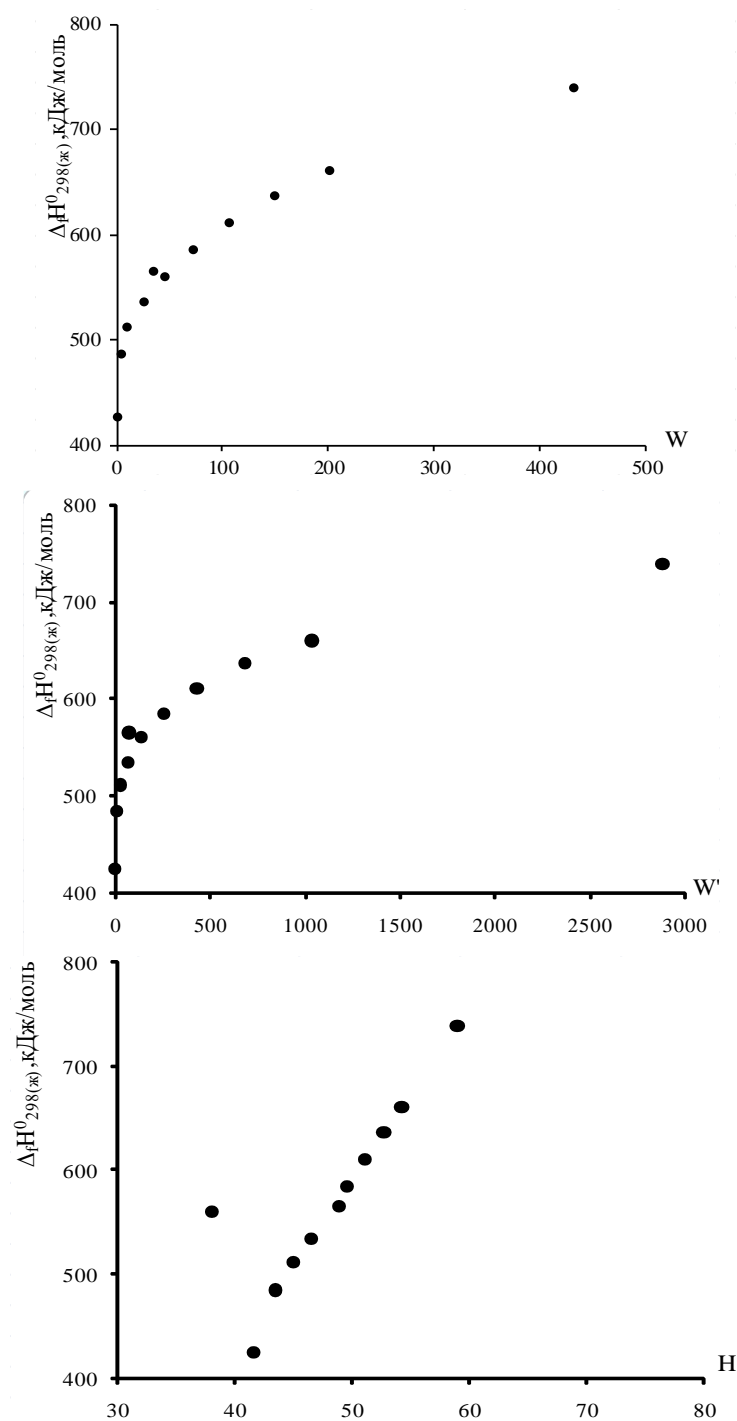


Рис. 1. Зависимости энтальпии образования карбоновых кислот от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' ; H – числа Харари)

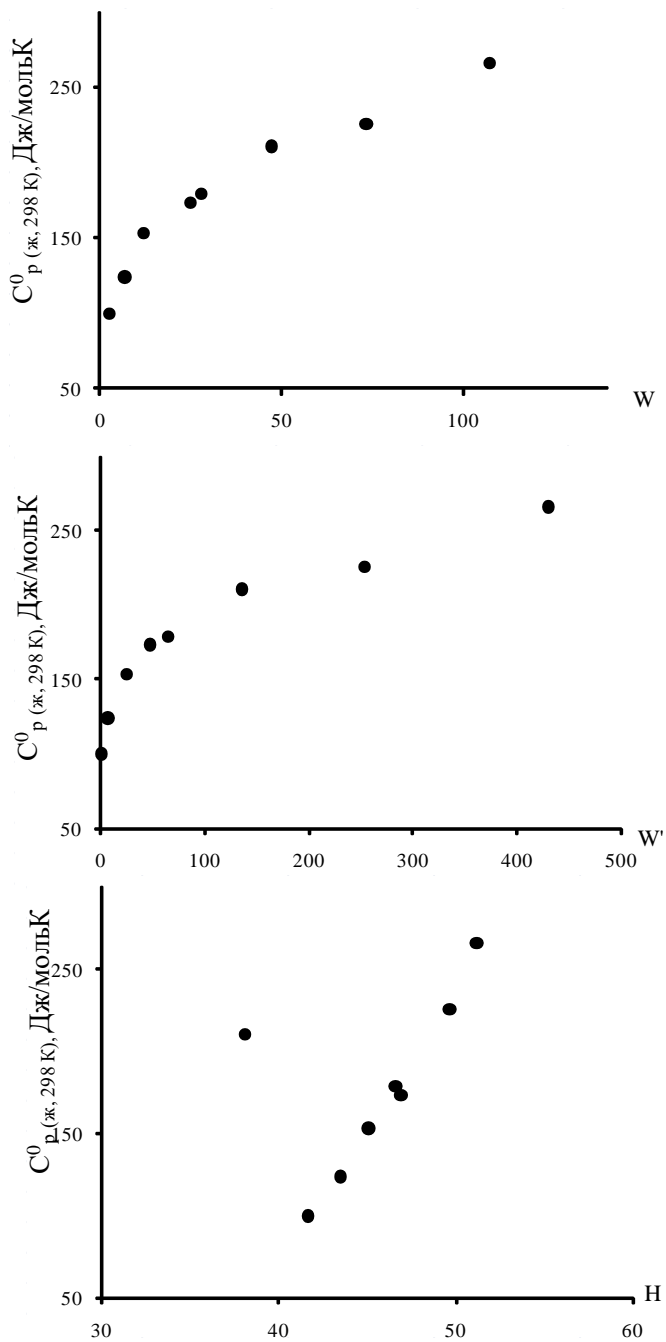


Рис. 2. Зависимости теплоёмкости карбоновых кислот от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' ; H – числа Харари)

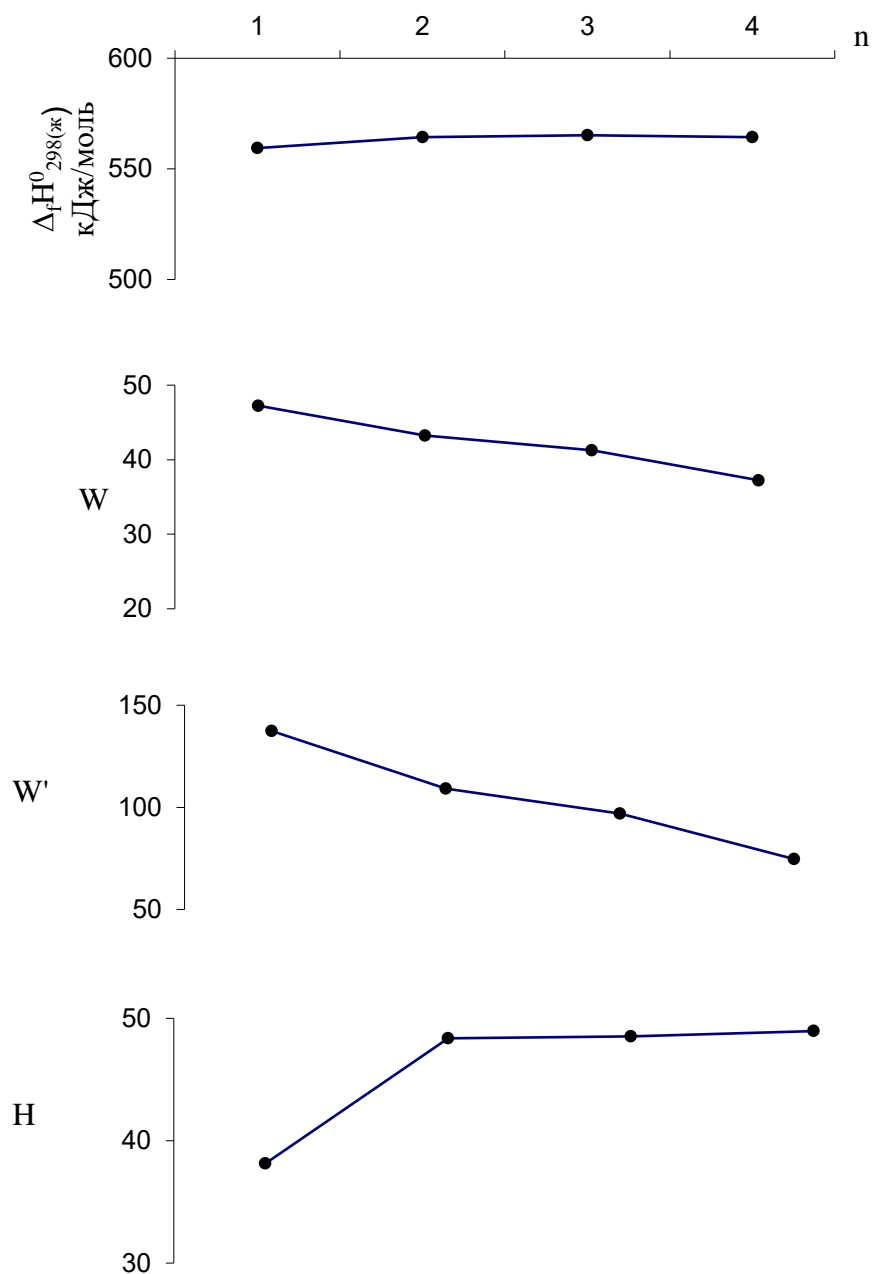


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_4H_9COOH в жидкой фазе при переходе от одного изомера к другому
 (1 - $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; 2 - $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$; 3 - $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$; 4 - $(CH_3)_3CCOOH$)

Список литературы

1. Папулов, Ю.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Ю.Г.Папулов, М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова, М.Г. Теоретико-графовые методы в химии/ М.Г. Виноградова, Ю.Г.Папулов– Тверь: ТвГУ, 2013. – 96 с.
3. M. G. Vinogradova, Yu. A. Fedina, and Yu. G. Papulov. Graph Theory in Structure–Property Correlations// Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 2, pp. 411–416.
4. Виноградова, М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук ./ М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2004. – 440 с.
5. Виноградова, М.Г. Энтальпия образования карбоновых кислот. Численные расчёты и некоторые закономерности//Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»- 2020.-№2(40).-С.102-106.
6. Барсукова В.В., Виноградова, М.Г. Теоретико-графовый подход в изучении корреляций структура – теплоёмкость карбоновых кислот. //ВестникТвГУ:Сер.Химия.2023.№3 (53).С. 30-34.
7. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ . 1990 .86 с.

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры физической химии, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

БАРСУКОВА Виктория Викторовна – магистр кафедры физической химии, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail:victoriabarsukova01@gmail.com

**GRAPHICAL DEPENDENCIES IN THE STUDY OF CORRELATION
STRUCTURE - PROPERTIES OF CARBOXYLIC ACIDS**

M.G. Vinogradova, V.V. Barsukova

Tver State University, Tver

Graphical dependencies "Property – topological index (TI)", "Property – isomer number" and "Topological index – isomer number" are constructed and analyzed. It is shown that in some cases the enthalpy of formation and the heat capacity correlate well with TI, and in other cases there is no such dependence.

Keywords: *enthalpy of formation, heat capacity, topological indices, graphical dependencies.*

Дата поступления в редакцию: 27.09.2023.

Дата принятия в печать: 04.11.2023.