

УДК 541.1

## СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ МОНО-ХЛОРАЛКАНОВ И МОНО-БРОМАЛКАНОВ НА ОСНОВЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОЛИНОМОВ МАТРИЦ СМЕЖНОСТИ ИХ ГРАФОВ

В.М. Смоляков, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков

Тверской государственной университет  
кафедра физической химии

На основе коэффициентов характеристических полиномов (КХП) матриц смежности  $A$  неоднородных молекулярных графов (НМГ) 372 молекул ряда, содержащих в начале цепи одновалентный гетероатом с общей формулой  $C_nH_{19}E$  (где  $E = -Br$  и  $-Cl$ ), получена 10-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. Установлен структурный смысл КХП матриц смежности  $A'$ . Показано, что в рамках принятой классификации структурных элементов в молекулах НМГ имеется линейная зависимость. По полученной формуле рассчитаны плотности  $d^{20}$  моно-бромалканов и моно-хлоралканов, не изученных экспериментально.

**Ключевые слова:** молекулярный граф, матрица смежности неоднородного молекулярного графа, собственные значения, коэффициенты характеристического полинома, аддитивная схема, бромалканы, хлоралканы, плотность.

Экспресс-метод построения аддитивных схем на основе коэффициентов характеристических полиномов (КХП) матриц смежности  $A$  и  $A^2$  для расчета и прогнозирования физико-химических свойств  $P$  веществ впервые был предложен и оказался эффективным для ключевых органических соединений деревьев-алканов [1] и полимеров [2]. Для неоднородных дуализированных молекулярных графов для радикалов подобные схемы были получены в [3]. Методика построения аддитивной модели на основе КХП матриц смежности  $A'$  для регулярных (гомологических) рядов молекул, содержащих в цепи трехвалентный гетероатом  $C^*$  и  $N$ , изложена в [4 – 8], а в [9] – двухвалентные гетероатомы  $-OH$  и  $-SH$ .

В данной работе реализован способ построения аддитивной модели на основе КХП матриц смежности  $A'$  для регулярных (гомологических) рядов молекул, содержащих в начале цепи одновалентный гетероатом  $-Br$  и  $-Cl$ .

Хлоралканы используются при газо- и нефтедобыче, как алкилирующие агенты, а также как полупродукты в промышленности органического синтеза. В связи с широким и многообразным использованием в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, фармацевтической промышленности и других

областях существенно повышается и актуальность исследований физико-химических свойств бромалканов.

### *1. Графы молекул и топологические модели*

Граф – совокупность точек (вершин) и совокупность пар этих (не обязательно всех) точек, соединенных линиями (ребрами). При топологическом описании молекул учитываются такие показатели, как число атомов и характер их связывания (цепи, циклы, разветвления), но не метрические свойства (валентные и двухгранные углы, межъядерные расстояния). Такое описание удобно для анализа структурных изомеров, различающихся связанностью. При анализе пространственных отношений вводятся графы с координатами. Графы можно задавать в матричном виде, что удобно при работе с ЭВМ. На основе принципа подобия (трансферабельности) структурных элементов в молекулах можно ввести понятие структурного подобия подграфов в молекулярных графах гомологического ряда, а из матриц смежности молекулярных графов получить число каждого из различных подграфов, содержащихся в данных графах, т.е. построить аддитивную модель [3]. Для построения расчетных схем оценки свойств в [3] предложено использовать процесс превращения химического графа в двойственный ему простой связанный граф  $L(G)$ . При так называемой дуализации вершины располагаются в центре ребер  $G$  и определяется характеристический полином топологической матрицы  $A$  смежности вершин графа  $L(G)$ .

### *2. Аддитивная схема расчета свойств молекул, содержащих в начале цепи одновалентный гетероатом, на основе КХП матриц смежности их неоднородных молекулярных графов (НМГ)*

В данной работе для описания структурных особенностей молекул, содержащих группу с одновалентным гетероатомом (-Br и -Cl), расширено определение матрицы смежности  $A$  путем введения в  $A$  весового коэффициента, влияющего на элементы матрицы смежности  $A'$  гетеросистемы [3 – 9].

Характеристический полином квадратной матрицы  $A$  смежности молекулярного графа дерева - алкана  $G$  есть выражение [1]:

$$P_G(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + a_2 \lambda^{n-2} + \dots + a_n, \quad (1)$$

где  $E$  – единичная матрица,  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  – корни полинома,  $a_1, a_2, \dots, a_n$  – коэффициенты полинома.

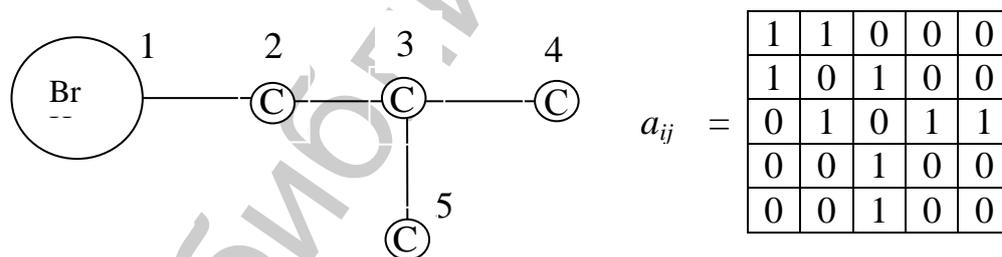
Для неоднородного молекулярного графа (НМГ) с одной корневой вершиной запишем матрицу смежности  $A'$  как матрицу с элементами [3 – 9]:

$$a'_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i \neq j \text{ и вершины } i \text{ и } j \text{ смежны} \\ 0 & \text{- в противном случае } (i \neq j) \\ g_i, & \text{если } i = j \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $g_i$  – вес  $i$ -ой вершины НМГ. Вершинам графа, которые соответствуют атомам углерода в молекуле, присвоим вес  $g_i = 0$ . Вершине (гетероатому) в МГ молекулы присвоим вес  $g_i$ , равный степени  $\sigma_i$  соответствующей вершины.

Корни характеристического полинома  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  – собственные значения матрицы [1 – 9]. Для симметрической матрицы корни – действительные числа, записываемые обычно в виде убывающей последовательности  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$ . Собственные значения матрицы смежности – спектр графа  $G$  молекулы. Полином и спектр графа не зависят от выбора его матрицы смежности, т. е. представляют собой инвариант графа (с точностью до изоморфизма). Число вершин НМГ равно степени полинома  $P_G(\lambda)$ . Для 372 неоднородных молекулярных графов (НМГ) молекул, содержащих в начале цепи одновалентный гетероатом –Br и –Cl, изоспектральных графов (т. е. графов с одинаковыми собственными значениями) не обнаружено.

Так, например, для молекулы 1-бром-2-метилпропан  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$  матрица смежности НМГ  $G$  имеет следующий вид (рисунок).



а) Молекулярный граф

б) Матрица смежности

Молекулярный граф (со «стертыми» атомами водорода) и матрица смежности 1-бром-2-метилпропан  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$

Корни полинома (или спектр собственных значений матрицы  $A'$ ) для НМГ молекулы 1-бром-2-метилпропан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}$ )  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$  (см. рисунок) найдены следующими:  $\lambda_1 = 2,0$ ;  $\lambda_2 = -0,44604$ ;  $\lambda_3 = -1,801937$ ;  $\lambda_4 = 1,246979$ ;  $\lambda_5 = 2,36206$ . Характеристический полином для НМГ молекулы  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$  имеет вид

$$P_G(\lambda) = (\lambda_1 - 2) (\lambda_2 + 0,44604) (\lambda_3 + 1,801937) (\lambda_4 - 1,246979) (\lambda_5 - 2,36206) = \lambda_1^5 - 4\lambda_2^4 + 3\lambda_3^3 + 2\lambda_4^2 + 0\lambda_5^1.$$

а) Структурный смысл КХП матрицы  $A'$  данного разветвленного НМГ (см. пример) бромалкана найден следующим:  $a_0 = 1 = n_{\text{C-Br}}$ ; по

определению полинома,  $a_1 = -r_i = -4$  – степень вершины, связанной с гетероатомом со знаком минус (число атомов С со знаком минус);  $a_2 = m_{c-c} = 3$  – число ребер (связей) С-С;  $a_3 = l_{Br-CC-C} = 2$  – суммарное число пар несмежных ребер вида Br-CC-C;  $a_4 = 0$  и т. п.

Спектр графа и характеристический полином для молекулы 2-бромпентана  $CH_3CH(Br)CH_2CH_2CH_3$  имеют вид

$$P_G(\lambda) = (\lambda_1 - 2,08508) (\lambda_2 + 1,83408) (\lambda_3 - 0,53163) (\lambda_4 + 1,10855) (\lambda_5 - 1,32892) (\lambda_6 - 1,34024),$$

$$P_G(\lambda) = \lambda_1^6 - 5\lambda_2^5 + 4\lambda_3^4 + 5\lambda_4^3 - 3\lambda_5^2 + 0\lambda_6^1.$$

б) Структурный смысл КХП матриц  $A'$  НМГ *нормальных* бром- или хлоралканов  $C_1H_3Br - C_{10}H_{21}Br$  (см. табл. 1 по столбцам и [2 – 9]) найден следующим:  $a_0 = 1$ ;  $a_1 = -r_i$ ;  $a_2 = m_{c-c}$ ;  $a_3 = K_3 = 1/2 \cdot [n_{C-C-C} \cdot (n_{C-C-C} + 1)]$  – суммарное число пар несмежных ребер С...С через один скелетный атом С, через два, ..., через восемь, т. е. треугольное число;  $a_4 = K^*_3 = -1/2 \cdot [n_{C-C-C} \cdot (n_{C-C-C} - 1)]$  – суммарное число пар несмежных ребер С...С через два скелетных атома С, через три, ..., через восемь, т. е. треугольное число;  $a_5 = K^*_{тетр.} = -1/6 [n_{C-C-C-C} \cdot (n_{C-C-C-C} - 1) \cdot (n_{C-C-C-C} - 2)]$  – суммарное число пар несмежных ребер С...С через три скелетных атома С, через четыре, ..., через восемь, т. е. тетраэдрическое число;  $a_6 = K_{тетр.} = 1/6 [n_{C-C-C-C} \cdot (n_{C-C-C-C} - 1) \cdot (n_{C-C-C-C} - 2)]$  – суммарное число пар несмежных ребер С...С через четыре скелетных атома С, ..., через восемь, т. е. тетраэдрическое число и т.п.

Таблица 1

Коэффициенты аддитивной схемы (3) для бромалканов нормального строения\*\*\* на основе КХП матриц смежности НМГ

Тиолы (нормальные цепи)	$a_0$	$a_1$	$a_2^*$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	$a_{10}$
				$K_3$	$K^*_3$	$K_{тетр.}$	$K^*_{тетр.}$	$K_5$	$K^*_5$	$K_6$	$K^*_6$
HS-CH <sub>3</sub>	1	-1									
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	-2	1								
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SH	1	-3	2	1							
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	1	-4	3	3	-1						
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SH	1	-5	4	6	-3	-1					
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SH	1	-6	5	10	-6	-4	1				
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SH	1	-7	6	15	-10	-10	4	1			
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	1	-8	7	21	-15	-20	10	5	-1		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SH	1	-9	8	28	-21	-35	20	15	-5	-1	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SH	1	-10	9	36	-28	-56	35	35	-15	-6	1

\*<sup>1</sup>) Линейно зависимый коэффициент. \*\*<sup>2</sup>) Как видно из таблицы 1, разность чисел  $K_3$  и  $K^*_3$  есть квадратное число  $n^2$ : 1, 4, 9, 16, 25. \*\*\*<sup>3</sup>) Как для алканов [1].

Поскольку коэффициенты полиномов имеют структурный смысл, следует ожидать корреляции между физико-химическими свойствами

бром- или хлоралканов  $P$  (энтальпия образования, энтропия, плотность и т.п.) и этими коэффициентами. Очевидно, что в общем случае для монобромалканов и монохлоралканов можно записать:

$$P_{HMG} = \bar{a}_0\bar{x}_0 + \bar{a}_1\bar{x}_1 + \bar{a}_2\bar{x}_2 + \bar{a}_3\bar{x}_3 + \bar{a}_4\bar{x}_4 + \bar{a}_5\bar{x}_5 + \bar{a}_6\bar{x}_6 + \bar{a}_7\bar{x}_7 + \bar{a}_8\bar{x}_8 + \bar{a}_9\bar{x}_9 + \bar{a}_{10}\bar{x}_{10}; \quad (3)$$

здесь  $\bar{x}_0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots$  – вклады рассматриваемых фрагментов в физико-химическое свойство  $P$  бром- или хлоралканов,  $\bar{a}_0, \bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots$  – числа этих фрагментов (см. табл. 1). Для регулярного ряда  $C_1H_3Br - C_{10}H_{21}Br$  формула (3) содержит 11 постоянных, хотя независимых только 10. Можно показать, что в рамках принятой схемы имеется линейная зависимость:  $\bar{a}_2 = -\bar{a}_0 - \bar{a}_1$ . С учетом линейной зависимости формула (3) переписывается в виде

$$P_{HMG} = a_0x_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_6 + a_7x_7 + a_8x_8 + a_9x_9 + a_{10}x_{10}. \quad (4)$$

Формула (4) уже имеет практический смысл, числовые значения её параметров можно определить из опытных данных [10] для исследуемого свойства  $P$  бром- и хлоралканов или соединений других гомологических рядов, графы молекул которых содержат корневую вершину ( $-Br, -Cl$  и т.п.). Для всех 372 графов  $C_1H_3Br - C_9H_{19}Br$  бромалканов записываются матрицы и КХП, аналогичные примерам а) и б).

Для подсчета числа изомеров [11] в гомологических рядах аминов, монобромалканов и монохлоралканов (табл. 2 и 3), получающихся при размещении заместителей определенных типов на данном скелете, используются комбинаторно-алгебраические методы на основе теоремы Д. Пойа [12], который удачно скомбинировал представления о группах симметрии моделей исходной молекулы с классическим методом производящей функции.

Для гомологических рядов аминов, монобромалканов  $CH_3Br - C_9H_{19}Br$  и монохлоралканов  $CH_3Cl - C_9H_{19}Cl$  в работе [11] установлено следующее количество структурных изомеров. (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Число структурных изомеров  $C_nH_{2n+1}N$  [11]

$K_n$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	
$C_n$	$NH_2$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	Всего
$N_{\text{изомеров}}$	1	1	2	4	8	17	39	89	211	372

Таблица 3

Число структурных изомеров  $C_nH_{2n+1}Br$  ( $C_nH_{2n+1}Cl$ ) [11]

$C_n$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	Всего
$N_{\text{изомеров}}$	1	1	2	4	8	17	39	89	211	372

Неизвестные параметры уравнения (4) для расчета плотности  $d^{20}$  монобромалканов и плотности  $d^{20}$  монохлоралканов, неизученных

экспериментально, найдены методом наименьших квадратов по опытным величинам [10]. В табл. 4 приведены числовые значения параметров уравнения (4) для расчета плотности  $d^{20}$  моно-бромалканов и моно-хлоралканов. Там же приведены статистические характеристики расчетов  $d^{20}$  по (4).

Таблица 4

Числовые значения параметров формулы (4) для прогнозирования плотности  $d^{20}$  (г/см<sup>-3</sup>) моно-бромалканов и моно-хлоралканов

Параметр	Значения		Параметр	Значения	
	для X = Br	для X = Cl		для X = Br	для X = Cl
$a_0$	1,6892	0,9332	$a_6$	-0,0139	-0,0014
$a_1$	0,0959	0,0204	$a_7$	-0,0139	0,0018
$a_2$	Лин. завис.	Лин. завис.	$a_8$	-0,0028	-0,0044
$a_3$	-0,0110	0,0132	$a_9$	-0,0441	0,0060
$a_4$	-0,0193	0,0081	$a_{10}$	-	-
$a_5$	-0,0168	0,0027			
Статистические характеристики*, в г/см <sup>-3</sup>					
	моно-бромалканы			моно-хлоралканы	
$N$	25 [10]		$N$	26 [10]	
$r$	0,9570		$r$	0,9162	
$ \varepsilon $	0,0233		$ \varepsilon $	0,004	
$\varepsilon_{max}$	0,1220 для $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Br})\text{CH}_3$		$\varepsilon_{max}$	0,01077 для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3$	

\*Здесь  $N$  – число реперных точек [10],  $r$  – коэффициент корреляции,  $|\varepsilon|$  – среднее абсолютное отклонение,  $\varepsilon_{max}$  – максимальное отклонение в выборке.

Пример расчета плотности  $d^{20}$  для 1-бром-2-метилпропана  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}$  по формуле (4):

$$d^{20}(\text{1-бром-2-метилпропан}) = 1 \cdot 1,6892 - 4 \cdot 0,0959 + 2 \cdot (-0,011) + 0 \cdot (-0,0193) = 1,2836 \text{ г/см}^{-3}. \text{ Опыт: } 1,272 \text{ г/см}^{-3} [10].$$

Пример расчета плотности  $d^{20}$  для 2-бромпентана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  по формуле (4):

$$d^{20}(\text{2-бромпентан}) = 1 \cdot 1,6892 - 5 \cdot 0,0959 + 5 \cdot (-0,011) - 3 \cdot (-0,0193) + 0 \cdot (-0,0168) = 1,2126 \text{ г/см}^{-3}. \text{ Опыт: } 1,2075 \text{ г/см}^{-3} [10].$$

По формуле (4), содержащей 9 параметров, проведены численные расчеты плотности  $d^{20}$  (г/см<sup>-3</sup>) некоторых моно-бромалканов  $\text{CH}_3\text{Br}$  -  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$  (см. табл. 5) и некоторых моно-хлоралканов  $\text{CH}_3\text{Cl}$  -  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}$  (табл. 6), не изученных экспериментально.

Таблица 5

Экспериментальные и рассчитанные по формуле (4) значения плотности  $d^{20}$  некоторых моно-бромалканов, в г/см<sup>3</sup>

Молекулы предельных моно-бромалканов	nC	Опыт [10]	Расчёт $d^{20}$
CH <sub>3</sub> (Br)	1	1,6755	1,5934
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	2	1,4604	1,4975
CH <sub>3</sub> CH(Br)CH <sub>3</sub>	3	1,314	1,4017
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	3	1,3537	1,3907
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(Br)CH <sub>3</sub>	4	1,4278	1,3058
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Br)CH <sub>3</sub>	4	1,2585	1,3032
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> (Br)	4	1,272	1,2836
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	4	1,2758	1,2922
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(Br)CH <sub>3</sub>	5	1,197	1,2157
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	1,214	1,2298
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(Br)CH <sub>3</sub>	5	-	1,2047
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Br)CH <sub>3</sub>	5	1,2075	1,2130
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	5	1,1997	1,1770
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> (Br)	5	1,2205	1,2105
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	5	1,2071	1,1937
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	5	1,2182	1,2188
Br(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	-	1,1535
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	1,1799	1,1676
CH <sub>3</sub> CH(Br)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	-	1,1062
CH <sub>3</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	1,1658	1,1508
BrCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	-	1,1287
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	6	-	1,1454
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Br)	6	1,1744	1,1734
BrC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	-	1,0745
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	-	1,1170
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	7	-	1,1280
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	1,1351	1,1363
CH <sub>3</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	1,1277	1,1195
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	1,140	1,1450
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	8	-	1,1165
CH <sub>3</sub> CH(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8	1,0919	1,0970
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8	1,1113*	1,1114
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9	-	1,0557
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9	-	1,0881
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9	1,0834*	1,0886
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	9	-	1,0778
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9	1,0886*	1,0834

\*)отмеченные значения получены аппроксимацией свойств  $d^{20}$  бромалканов путем определения инкремента при увеличении соответственно длины четных и нечетных цепей на -CH<sub>2</sub>- группу.

Таблица 6

Экспериментальные и рассчитанные по формуле (4) значения плотности  $d^{20}$  некоторых моно-хлоралканов, в г/см<sup>3</sup>

Молекулы предельных моно-хлоралканов	nC	Опыт [10]	Расчёт $d^{20}$
CH <sub>3</sub> (Cl)	1	0,912	0,9127
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	2	0,896	0,8923
CH <sub>3</sub> CH(Cl)CH <sub>3</sub>	3	0,8617	0,8719
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	3	0,8899	0,8851
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(Cl)-CH <sub>3</sub>	4	0,842	0,8515
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>3</sub>	4	0,8732	0,8698
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> (Cl)	4	0,8773	0,8779
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	4	0,8857	0,8830
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(Cl)CH <sub>3</sub>	5	0,8653	0,8545
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	0,8731	0,8702
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(Cl)CH <sub>3</sub>	5	0,878	0,8677
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>3</sub>	5	0,8698	0,8729
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	5	0,866	0,8706
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	5	0,8857	0,8783
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	5	0,875	0,8809
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	5	0,882	0,8834
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	-	0,8560
CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )C(Cl)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	6	-	0,8576
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6	0,8684	0,8717
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>3</sub>	6	0,8694	0,8744
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	6	-	0,8798
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	6	-	0,8838
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	6	0,8791	0,8823
(Cl)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7	-	0,8538
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	0,871	0,8677
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	0,869	0,8695
CH <sub>3</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7	0,8672	0,8704
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	7	-	0,8774
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C(Cl)(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	8	-	0,8576
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Cl)(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	8	-	0,8547
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	8	-	0,8724
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	8	0,8734	0,8726
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C(Cl)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	9	-	0,8455
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(Cl)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9	0,8649	0,8640
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(Cl)CH <sub>3</sub>	9	-	0,8656
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> (Cl)	9	-	0,8727
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)	9	0,8713*	0,8722

\*)отмеченные значения получены аппроксимацией свойств  $d^{20}$  хлоралканов путем определения инкремента при увеличении соответственно длины четных и нечетных цепей на -CH<sub>2</sub>- группу.

Как видно из статистических характеристик расчета плотности  $d^{20}$  монобромалканов и монохлоралканов, не изученных экспериментально, по (4) находятся в хорошем согласии с опытом, что вполне приемлемо.

Установлена взаимосвязь между плотностью  $d^{20}$  монобромалканов, монохлоралканов и коэффициентами характеристических полиномов (КХП) матрицы смежности их химических графов. Показано, что КХП имеют структурный смысл. Установлены корреляции между физико-химическими свойствами и этими коэффициентами. Метод прост и пригоден для интерполяции, нет проблем с классификацией структурных элементов графов молекул исследуемого ряда и их линейными зависимостями, а точность предсказания (согласно статистике) сопоставима с прогнозом исследуемого свойства  $P$  по классическим аддитивным схемам [13; 14], имеющим более строгую теоретическую основу, но с большим количеством параметров.

### Список литературы

1. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцева О.В.. Расчетные методы в физической химии: сб. науч. тр. Калинин: КГУ, 1988. С. 23–38.
2. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М. // Физико-химия полимеров. Синтез свойства и применение: сб. науч. тр. ТвГУ: Тверь: ТвГУ, 2005, вып. 11, С. 134 – 138.
3. Смоляков В.М. // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение: сб. науч. тр: Тверь: ТвГУ, 1991. С. 134–140.
4. Нилов Д.Ю., Конова Т.Н., Баринаева Н.Н. // Тез. докл. IV науч. конф. асп. и студ. хим. ф-та Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ, 2005. С. 46.
5. Яковлева Т.Ю., Нилов Д.Ю., Сахарова А.А. // Тез. докл. IV науч. конф. асп. и студ. хим. ф-та. Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ, 2005. С. 13.
6. Нилов Д.Ю., Смоляков В.М. // Тез. докл. XVII междунар. конф. по химической термодинамике в России. Казань, 2009. Т. 2. С. 468 – 469.
7. Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Смоляков В.М. // Тез. докл. Всерос. науч. молод. конф. «Химия под знаком “СИГМА”. Исследования, инновации, технологии». Омск. 19–23 мая 2008. С. 169 – 171.
8. Смоляков В.М., Нилов Д.Ю. // Вестн. ТвГУ. Тверь: ТвГУ, 2009. вып. 9. С. 79 – 82.
9. Смоляков В.М., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 8, С. 1–10.
10. Lide David R. Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, 1998. pp. 3-398, 5-47, 8-106, 15-22, 16-24.
11. Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю. // Вестн. ТвГУ. Тверь: ТвГУ, 2009. вып. 9. С. 65 – 78.
12. Пойа Дж. // Перечислительные задачи комбинаторного анализа / под ред. Г.П. Гаврилова. М.: Мир, 1979. С. 36–138.

13. Смоляков В.М. Расчетные методы в физической химии: сб. науч. тр. Калинин: КГУ, 1988. С. 39–68.
14. Смоляков В.М., Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н., Чернова Т.И., Талызин И.В., Салтыкова М.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 1, С. 164 – 167.

### **CALCULATION SCHEME OF PROPERTIES OF MONO-CHLOROALKANES AND MONO-BROMALKANES BASED POLYNOMIAL COEFFICIENT OF THE ADJACENCY MATRIX THEIR GRAPHS**

**V. M. Smolyakov, D. Yu. Nilov, V. V. Grebeshkov**

Tver' State University  
*Department of Physical chemistry*

Based on the coefficients of the characteristic polynomials (CCP) adjacency matrix  $A$  heterogeneous molecular graphs (HMG) 372 molecules of series, at the beginning of the chain containing monovalent heteroatom  $C_nH_{10}E$  the general formula (where  $E = -Br$  and  $-Cl$ ), received a 10-constant additive scheme of calculation of their physical and chemical properties. The structural meaning is obtained of CCP adjacency matrices  $A'$ . It is shown that within the accepted classification of structural elements in the molecules of HMG have a linear relationship. Calculate the resulting formula for the density  $d^{20}$  mono-bromoalkanes and mono-chloroalkanes not studied experimentally.

**Keywords:** *molecular graph, the adjacency matrix  $A$  heterogeneous molecular graph, the eigenvalues, the coefficients of the characteristic polynomial, the additive scheme, bromoalkanes, chloroalkanes, density.*

Сведения об авторах:

СМОЛЯКОВ Владимир Михайлович – профессор, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: smolyakov@inbox.ru.

НИЛОВ Дмитрий Юрьевич – аспирант кафедры физической химии ТвГУ, место работы: г. Москва, ЗАО «Каргилл Москва», должность – руководитель отдела.

ГРЕБЕШКОВ Вадим Вячеславович – аспирант кафедры физической химии ТвГУ, место работы: г. Тверь, ООО «Тверская вендинговая компания», должность – директор.