

УДК 541.6
DOI 10.26456/vtchem2021.1.13

КОРРЕЛЯЦИИ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ – ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ В ДВУХАТОМНЫХ СПИРТАХ

М.Г. Виноградова, Р.Р. Козлова, П.Н. Крылов

Тверской государственный университет, Тверь

Обсуждается зависимость энтальпии образования двухатомных спиртов от топологических индексов (ТИ). Приведены ТИ и численные расчеты энтальпии образования гликолей, согласующиеся с экспериментом.

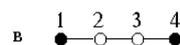
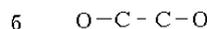
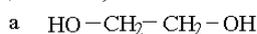
Ключевые слова: энтальпия образования, топологические индексы, численные расчёты.

В качестве объекта исследования взяты двухатомные спирты. Они используются в органическом синтезе, химической промышленности в качестве растворителей и пластификаторов, для получения эфиров, полиуретанов и др. Экспериментальных же сведений по энтальпии образования гликолей немного. Поэтому установление связи между строением этих соединений и энтальпией образования является актуальной задачей современной теоретической химии.

В работе применялись методы теории графов, линейной алгебры, метод наименьших квадратов (МНК) [1;2] и др.

В теоретико-графовом подходе молекула рассматривается в виде молекулярного графа. Где атомы это вершины, а связи – ребра и учитываются только скелетные атомы [2-5].

Например, для этандиола-1,2 имеем



где а - структурная формула, б - скелет молекулы, в - граф молекулы.

Для построения ряда топологических индексов мы использовали матрицу расстояний $D = [d_{ij}]$ с элементами d_{ij} , - наикратчайшее расстояние между вершинами i и j , вычисляемыми по данной формуле [2;4;6]:

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

где Z_i – заряд ядра i -го атома, B_{lm} – кратность связи l - m ($B_{lm} = 1, 2, 3, 3/2$ соответственно для простой, двойной, тройной и полутройной связи).

Таким образом, d_{ii} для атомов С и О соответственно равно 0 и 0,25, а d_{ij} для связи С-С, С-О соответственно равно 1 и 0,75.

Для этандиола-1,2 матрица D имеет вид:

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

В работе были рассмотрены следующие ТИ:

- p_l число путей длины l ($l= 1,2,3,4,\dots$);
- R число смежных рёбер;
- 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, γ - цикломатическое число графа G (для деревьев равно нулю), D_r, D_t - суммы расстояний по строкам матрицы расстояний D, r и t - вершины, образующие ребро.

- Z индекс Хосойи - число способов, которыми можно в графе G выбрать k ребер, не имеющих попарно общих концов,

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

По определению, $P(G,0) = 1$, $P(G,1) = m$ (число рёбер).

Так для этандиола-1,2 получаем:

- $p_1=1$ (число связей С-С) и $p'_1=2$ (число связей С-О); $p_2=p_3=p_4=0$ (число связей С-С соответственно через один, два, три атома С); $p'_2=2$ (число связей С-О через один атом С); $p''_2=0$ (число связей О-О через атом С); $p'_3 = p'_4 = 0$ (число связей С-О соответственно через два и три атома С); $p''_3 = 1$ (число связей О-О через два атома С); $p''_4 = 0$ (число связей О-О через три атома С);
- $R=R'=R''=0$ (число троек смежных ребер, образованных соответственно тремя атомами С, двумя атомами С и одним атомом О, одним атомом С и двумя атомами О);
- $W = 9$ и $W' = 15$; $H = 21,38$;

- $Z = 0+3+1 = 4$ и $J = 2,257$.

При изучении корреляционных зависимостей вида $P=f(\text{ТИ})$, обычно используются следующие:

$$P = a(\text{ТИ}) + b, \quad (1)$$

$$P = a(\text{ТИ})^2 + b(\text{ТИ}) + c, \quad (2)$$

$$P = b(\text{ТИ})^a, \quad (3)$$

$$P = a \ln(\text{ТИ}) + b, \quad (4)$$

$$P = [a(\text{ТИ}) + b]^{1/2}, \quad (5)$$

$$P = a(\text{ТИ})_1 + b(\text{ТИ})_2 + \dots + n(\text{ТИ})_n + c \quad (6)$$

и т.п.

Здесь a, b, c – некоторые параметры подлежащие определению [2].

В табл. 1 показаны энтальпии образования ряда двухатомных спиртов в жидкой фазе.

В табл. 2 представлены некоторые ТИ используемые нами для построения уравнений (1) - (6).

Таблица 1

Энтальпии образования двухатомных спиртов в жидкой фазе
(в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H_{298}^0$ (ж)
		Опыт [7]
1.	<chem>HOCH2CH2OH</chem>	-453,3
2.	<chem>CH3CH(OH)CH2OH</chem>	-485,7
3.	<chem>HOCH2CH2CH2OH</chem>	-464,9
4.	<chem>CH3CH(OH)CH2CH2OH</chem>	-501,0
5.	<chem>HOCH2CH2CH2CH2OH</chem>	-503,3
6.	<chem>CH3CH(OH)CH(OH)CH3</chem>	-541,5
7.	<chem>(CH3)2C(OH)CH2OH</chem>	-539,7
8.	<chem>HOCH2CH2CH2CH2CH2OH</chem>	-531,5

Таблица 2

Топологические индексы ряда двухатомных спиртов

Молекула	W	W'	J	p_3	p'_3	p''_3	p_4	p'_4	p''_4
<chem>HOCH2CH2OH</chem>	9	15	2,257	0	0	1	0	0	0
<chem>CH3CH(OH)CH2OH</chem>	17	30	2,808	0	1	1	0	0	0
<chem>HOCH2CH2CH2OH</chem>	19	41	2,384	0	2	0	0	0	1
<chem>CH3CH(OH)CH2CH2OH</chem>	30	69	2,228	1	2	0	0	1	1
<chem>HOCH2CH2CH2CH2OH</chem>	33	91	2,479	1	2	0	0	2	0
<chem>CH3CH(OH)CH(OH)CH3</chem>	27	55	3,235	1	2	1	0	0	0
<chem>(CH3)2C(OH)CH2OH</chem>	26	51	4,139	0	2	1	0	0	0
<chem>HOCH2CH2CH2CH2CH2OH</chem>	54	176	2,552	2	2	0	1	2	0

При исследовании зависимостей (1) – (6) были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) двухатомных спиртов и ТИ :

$$\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)} = -5,203 W + 84,126 p_4 + 33,421 p'_4 + 29,333 p''_4 - 401,532 \quad (7)$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) получены МНК соответственно 3,5 кДж/моль и $\pm 6,1$ кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)} = -5,533 W + 1,064 W' - 23,76 J - 358,559 \quad (8)$$

где $|\bar{\varepsilon}|$ и ε_{\max} соответственно равны 5,9 кДж/моль и 15,2 кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)} = 2,088 W - 66,585 p_3 - 29,597 p'_3 - 28,648 p''_3 - 449,944 \quad (9)$$

где $|\bar{\varepsilon}| = 8,3$ кДж/моль и $\varepsilon_{\max} = -18,3$ кДж/моль.

Рассчитанные величины по уравнениям (7) – (9) хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет сделать предсказания энтальпии образования для остальных членов гомологического ряда.

Топологические индексы также можно использовать как числа параметров в аддитивных схемах расчета и при построении графических зависимостей вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера».

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. 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.
3. Vinogradova M.G., Fedina Yu. A., Papulov Yu.G. Graph Theory in Structure–Property Correlations// *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016.V. 90. No. 2. P. 411–416.
4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии. Учебное пособие. Тверь:ТвГУ. 2013. 88 с.
5. 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.
6. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменева Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ . 1990. 86 с.
7. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), 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, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

КОЗЛОВА Рада Романовна – студентка кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: kozlovarada@yandex.ru.

Крылов Павел Николаевич – аспирант, ассистент кафедры физической химии Тверского государственного университета

CORRELATIONS OF ENTHALPY EDUCATION - TOPOLOGICAL INDICES IN OF DIATOMIC ALCOHOLS

M.G. Vinogradova, R.R. Kozlova, P.N. Krylov

Tver State University, Tver

The dependence of the enthalpy of formation of diatomic alcohols on the topological indices (TI) is discussed. TI and numerical calculations of the enthalpy of glycol formation are given, which are consistent with the experiment.

Keywords: enthalpy of formation, topological indices, numerical calculations.