

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).

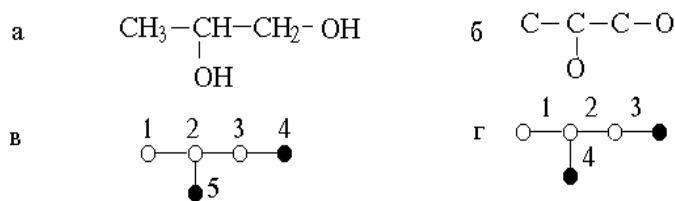


Рис. 1. 1, 2-Пропандиол: а - структурная формула, б - скелет молекулы, в - граф молекулы (нумерация по вершинам), г - граф молекулы (нумерация по рёбрам)

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, γ - 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' .

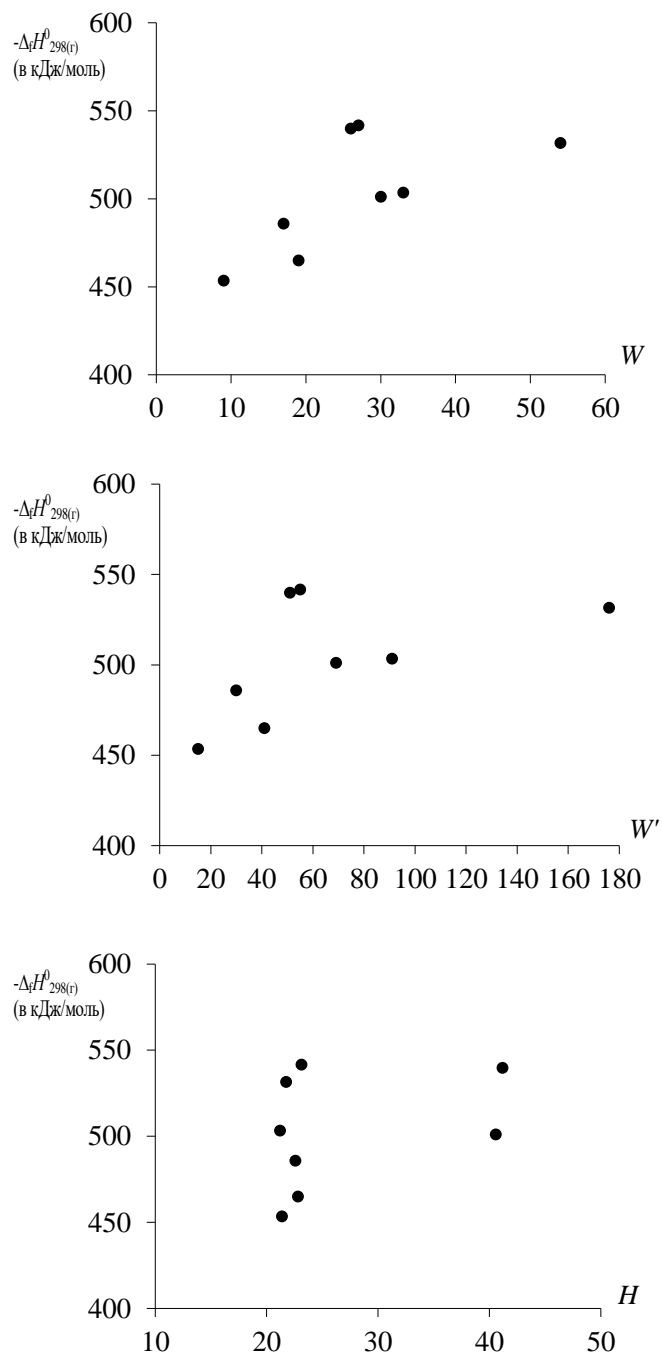


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' ; H – числа Харари)

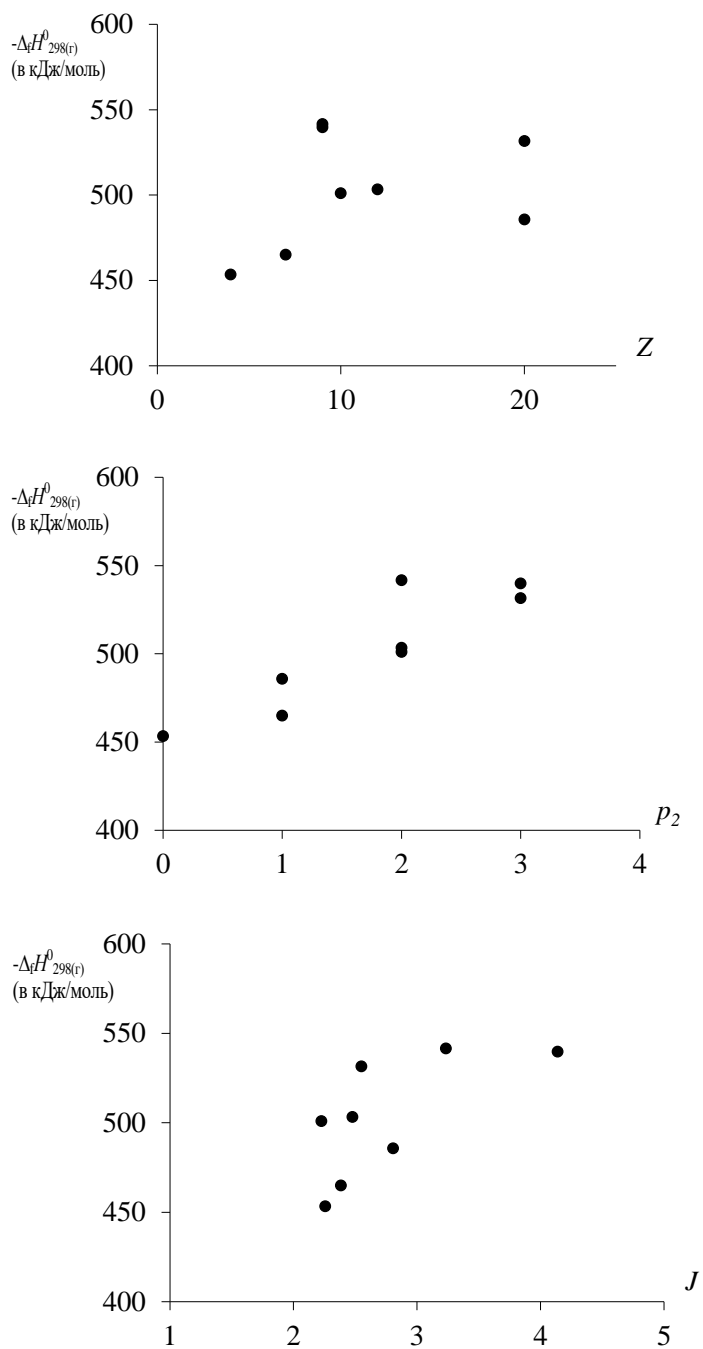


Рис.3. . Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от ряда ТИ
(Z – индекса Хосойи; индекса p_2 и J – индекса Балабана)

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.

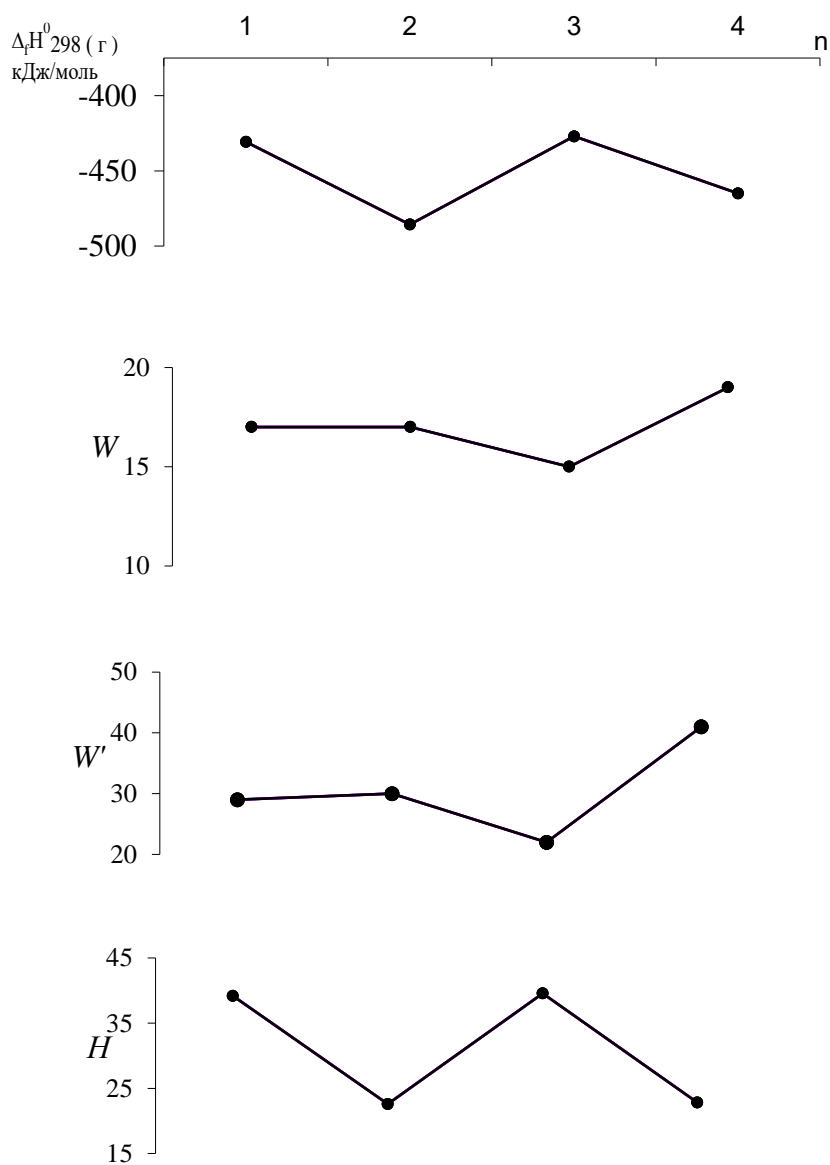


Рис. 4. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров $C_3H_8O_2$ при переходе от одного изомера к другому (1 - $CH_3CH_2CH(OH)_2$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2OH$; 3 - $CH_3C(OH)_2CH_3$; 4 - $HOCH_2CH_2CH_2OH$)

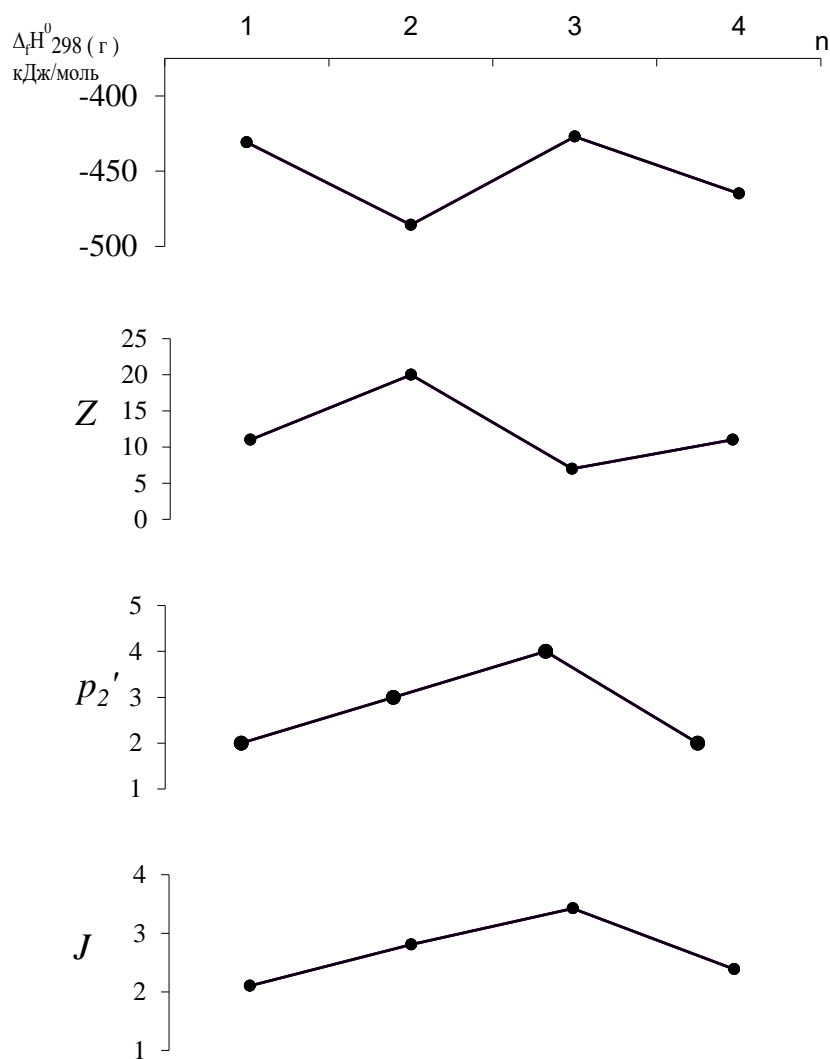


Рис. 5. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров $C_3H_8O_2$ при переходе от одного изомера к другому (1 - $CH_3CH_2CH(OH)_2$; 2 - $CH_3CH(OH)CH_2OH$; 3 - $CH_3C(OH)_2CH_3$; 4 - $HOCH_2CH_2CH_2OH$)

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 $\square_f H^0_{298(ж)}$ и W , W' на рис.4; $\square_f H^0_{298(ж)}$ 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

КОЗЛОВА Рада Романовна – студентка магистратуры кафедры физической химии Тверского государственного университета, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33 e-mail: 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.