

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ В РЯДУ 1-АЛКАНОЛОВ

Н.И. Белоцерковец, А.М. Шутилов

Тверской государственной университет, г. Тверь

Проведено теоретическое исследование взаимосвязи между структурой и свойствами 1-алканолов нормального строения, содержащих от одного до тридцати атомов углерода в молекуле. Получен ряд корреляционных уравнений зависимости температуры кипения, показателя преломления и плотности от индекса Винера исследованных соединений.

Ключевые слова: 1-алканола, методология QSPR, индекс Винера, температура кипения, показатель преломления, плотность.

Спирты широко используются в качестве доступных растворителей, полупродуктов органического синтеза и в производстве различных товаров массового потребления, таких как косметика, лекарства, моющие средства. Понимание взаимосвязи между строением и свойствами спиртов чрезвычайно важно для оценки эффективности их использования в конкретных случаях.

В данной работе с помощью методологии QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) исследованы количественные корреляции между структурой и физико-химическими свойствами гомологического ряда 1-алканолов нормального строения, содержащих от 1 до 30 атомов углерода в молекуле. Данный подход включает несколько основных этапов: выбор дескриптора структуры исследуемого класса соединений, поиск корреляционного уравнения (уравнения регрессии) и проверка качества найденного уравнения [1].

Экспериментальные значения температуры кипения ($T_{\text{кип.}}$), плотности (d) и показателя преломления (n_D) первичных спиртов нормального взяты из справочника [2], затем с учетом поправок [3; 4] приведены к 20°C и представлены в таблицах 1,2.

В качестве структурного параметра исследуемых соединений выбран топологический индекс Винера (W) [5]:

$$W = 1/2 \sum d_{ij},$$

где d_{ij} - элементы матрицы расстояний, которые показывают кратчайшее расстояние между вершинами i и j молекулярного графа. С учетом вклада гетероатома (кислорода) элементы матрицы d_{ij} определяются по формулам [6]: $d_{ij} = 1 - 6/z_i$, (в случае $i=j$) или $d_{ij} = \sum 1/b \cdot 36/z_i z_j$ (в случае $i \neq j$),

где z_i и z_j — заряд ядра атомов i и j , соединенных данной связью; b - порядок (кратность) связи.

Таблица 1.

Индекс Винера W и экспериментальные данные [2] по свойствам 1-алканолов тренировочного набора

№ п/п	Название	Индекс Винера, W	Т. кип., °С	d^{20} , г/см ³	n_D^{20}
1	Этанол	3,625	78,3	0,7893	1,3611
2	Пропанол-1	9,375	97,2	0,7997	1,3850
3	Гексанол-1	54,625	157,6	0,8136	1,4178
4	Гептанол-1	82,375	176	0,8219	1,4249
5	Деканол-1	217,625	231	0,8297	1,4372
6	Ундеканол-1	283,375	246	0,8298	1,4392
7	Тетрадеканол-1	556,625	264	0,8367	1,4508
8	Гексадеканол-1	812,125	344	0,8401	1,4578
9	Эйкозанол-1	1535,125	356	0,8405	1,4615
10	Докозанол-1	2018,625	440	0,8455	1,4635

Таблица 2.

Индекс Винера W и экспериментальные данные [2] по свойствам 1-алканолов тестового набора

№ п/п	Название	Индекс Винера, W	Т. кип., °С	d^{20} , г/см ³	n_D^{20}
1	Метанол	0,825	64,50	0,7914	1,3288
2	Бутанол-1	19,125	117,3	0,8095	1,3993
3	Пентанол-1	33,825	137,98	0,8144	1,4101
4	Октанол-1	118,125	195	0,8262	1,4295
5	Нонанол-1	162,875	213	0,8280	1,4333
6	Додеканол-1	361,125	260	0,8338	1,4433
7	Октадеканол-1	1135,625	351	0,8402	1,4588
8	Гексакозанол-1	3269,625	412	0,8661	-
9	Триаконтанол-1	4952,625	443	0,8314	-
10	Гентриаконтанол-1	5448,375	450	-	-

Для 1-алканолов тренировочного набора с помощью графического редактора Origin найдены корреляционные уравнения между индексом Винера и температурой кипения, плотностью и показателем преломления. На рисунке представлена такая зависимость для показателя преломления 1-алканолов (тренировочный набор).

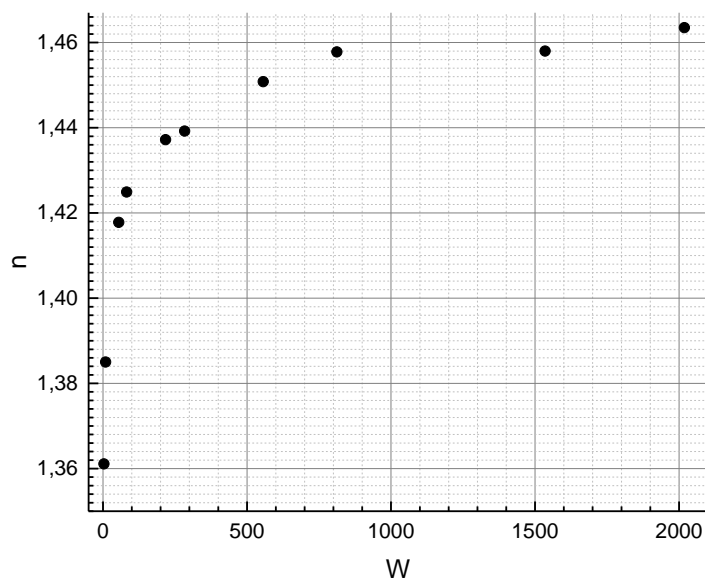


Рис. Графическая зависимость показателя преломления 1-алканолов от индекса Винера (тренировочный набор)

Вид корреляционного уравнения выбирали с учетом значений среднеквадратичных отклонений значений параметров уравнения и коэффициента детерминации R^2 . Качество каждого из полученных уравнений проверяли на тестовом наборе соединений (табл. 2), оценивая абсолютные и относительные отклонения рассчитанных значений исследуемого свойства от экспериментальных данных. Кроме того, была рассчитана средняя абсолютная процентная ошибка прогнозирования (MAPE) по формуле [7]:

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\Phi_i - \Pi_i}{\Phi_i} \right|$$

где Φ_i - экспериментальные значения свойства, Π_i - рассчитанные значения свойства.

Оказалось, что взаимосвязь между исследованными свойствами 1-алканолов и индексом Винера, достаточно хорошо аппроксимируется логарифмическим уравнением общего вида:

$$y = a - b \ln(x+c), \quad R^2 = 0.984 - 0.999$$

с параметрами a , b , c , где y – свойство, x - индекс Винера (W) (табл. 3).

Таблица 3.

Корреляционные уравнения «структура-свойство» 1-алканолов

Свойство	Вид корреляционного уравнения $y = a - b \ln(x + c)$	Средняя абсолютная процентная погрешность расчета, MAPE, %
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}} = -143 + 68 \ln(W + 23)$ $R^2 = 0,999$	6
Плотность, d^{20} , г/мл	$d^{20} = 0,78 + 0,008 \ln(W - 1,8)$ $R^2 = 0,984$	1
Показатель преломления, n^{20}	$n^{20} = 1,36 + 0,014 \ln(W - 2,8)$ $R^2 = 0,995$	1

Средняя абсолютная процентная ошибка прогнозирования (MAPE) не превышает 1-6 % (табл. 3), что указывает на высокую точность прогнозирования (около 94%) исследованных свойств 1-алканолов с использованием найденных корреляционных уравнений.

Список литературы

1. QSAR – [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1706220>
2. Lide D.R., Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2014, 2666 p.
3. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др.; под ред. Н.С. Зефирова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 568 с.
4. Григорьева Н.А. Определение плотности нефтепродуктов [Электронный ресурс]: методические указания по выполнению лабораторной работы / Н.А. Григорьева, Ф.Г. Жагфаров, А.Б. Карпов. – Электронные текстовые данные. – Москва, 2016. – Режим доступа: http://gaschemistry.ru/study/ucheb_mat/lab_plot.pdf
5. Химические приложения топологии и теории графов. – Пер. с англ.; по ред. Кинга. – М.: Мир, 1987 г. – 560 с.
6. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 2. С.93-100.
7. Ошибка прогнозирования - [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://shtem.ru/>

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – кандидат химических наук., доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, *e-mail*: n-belotserkovets@mail.ru

ШУТИЛОВ Алексей Михайлович – химик, кафедра физической химии Тверского государственного университета, *e-mail*: aleksei.schutilov@mail.ru

QUANTITATIVE RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES IN THE SERIES OF 1-ALKANOLS

N.I. Belotserkovets, A.M. Shutilov

Tver State University, Tver

A theoretical study of the relationship between the structure and properties of 1-alkanols of normal structure, containing from one to thirty carbon atoms in a molecule, has been carried out. A number of correlation equations were obtained for the dependence of the boiling point, refractive index, and density on the Wiener index of the studied compounds.

Keywords: 1-alkanols, QSPR methodology, Wiener index, boiling point, refractive index, density.