

УДК 541.1

ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ ЧИСЕЛ ПАСКАЛЯ

В.В. Гребешков, В.М. Смоляков

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

На основе подобия подграфов в молекулярных графах гомологического ряда предельных моноспиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ - $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ и разложения треугольных чисел треугольника Паскаля получена 16-константная аддитивная схема для расчета их физико-химических свойств. На примере построения схемы для расчета свойств предельных моноспиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ - $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ показано, что каждый коэффициент схемы (иначе говоря, число способов наложения цепи определенной длины i_1, i_2, \dots на молекулярный граф) есть результат разложения треугольных чисел треугольника Паскаля. Установлено, что в рамках принятой классификации структурных элементов имеется линейная зависимость. 16 параметров схем выражены как линейные комбинации 17 параметров. Проведены численные расчеты энтальпий образования $\Delta_f H^0_{\text{газ}, 298\text{K}}$ 77 предельных моноспиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ - $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$, среди которых 54, не изучены экспериментально. Показано, что при использовании изложенной процедуры построения аддитивной модели на основе разбиения треугольных чисел треугольника Паскаля произвол в выборе параметров отсутствует.

Ключевые слова: аддитивные схемы, предельные моноспирты, парные невалентные взаимодействия, молекулярный граф, подграфы, многоугольные числа, треугольные числа.

Стремительное увеличение числа химических соединений и быстрое вовлечение их в сферу практического использования привело к тому, что экспериментальное определение физико-химических характеристик не успевает удовлетворять все возрастающую потребность в новых данных. Экспериментальное определение значений того или иного свойства нередко сопряжено со значительными техническими трудностями, связанными с получением веществ, их нестойкостью, токсичностью, агрессивностью и т.п.

Экспериментальные данные для химических соединений крайне скудны и порой противоречивы, поэтому важное значение приобретает разработка феноменологических (аддитивных) моделей расчетов свойств по имеющимся экспериментальным данным.

Определение физико-химических характеристик соединений, характерных для всей неорганической, органической и физической химии, требует точных сведений о числе и форме теоретически

возможных изомеров различных типов. Для сложных молекул определение формы всех возможных структурных и стереоизомеров без специальных алгоритмов становится сложной задачей.

Для расчета и прогнозирования физико-химических свойств P веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом, полезны аддитивные схемы. Ранее такие схемы были получены для радикалов [1].

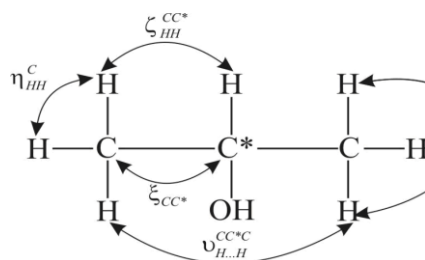
Цель работы: 1) на примере гомологического ряда структурных изомеров предельных моноспиртов (ПМС) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ - $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ построить аддитивную схему на основе разбиения треугольных чисел треугольника Паскаля, учитывающую парные невалентные взаимодействия не далее чем через восемь скелетных атомов по цепи молекулы;

2) по полученным формулам провести численные расчеты энтальпий образования $\Delta_f H_{\text{газ}, 298\text{K}}^0$ предельных моноспиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, необходимых для практического использования и не изученных экспериментально.

Принципы построения феноменологических (аддитивных) методов просты. Вводятся внутримолекулярные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые (P_α), двухцентровые ($P_{\alpha\beta}$), трёхцентровые ($P_{\alpha\beta\gamma}$) и т. д. Постулируется, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества (P) может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые, двухцентровые, тройные и т.д. [2–4].

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} P_{\alpha\beta\gamma} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} P_{\alpha\dots\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем атомам (P_α), парам атомов ($P_{\alpha\beta}$), тройкам атомов ($P_{\alpha\beta\gamma}$), тройкам несвязных атомов около связи ($P_{\alpha\dots\beta\gamma}$) и т. д. Уравнение (1) распространяется на скалярные (энтальпия образования, энтропия, молярный объём и т. п.), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость) свойства веществ в разных агрегатных состояниях [2 – 5]. При использовании уравнения (1) для молекул исследуемого ряда вводится определённая классификация их структурных элементов. Атомы, связи, пары несвязанных атомов, тройки атомов и т.п. в молекулах ряда считаются приближенно одинаковыми [2 – 4].



Парные взаимодействия атомов в молекуле предельного спирта

Введем, согласно (1), внутримолекулярные атом-атомные взаимодействия в молекуле предельного моноспирта (см. рисинок):

- а) валентные: $\xi_{CC^*}, \xi_{CH}, \xi_{C^*H}, \xi_{CC}$;
- б) парные невалентные через один атом: $\eta_{HH}^C, \eta_{HC^*}^C, \eta_{HH}^{C^*}, \eta_{CH}^{C^*}, \eta_{CC}^{C^*}$;
- в) парные невалентные через два атома: $\zeta_{HH}^{CC^*}, \zeta_{HC}^{CC^*}, \zeta_{CH}^{CC^*}, \zeta_{CC}^{CC^*} \dots$;
- г) парные невалентные взаимодействия через три атома по цепи молекулы: $\zeta_{H..H}^{CC^*C}, \zeta_{H..C}^{CC^*C}, \dots$ через четыре атома и т.д.

Введем вспомогательные соотношения: n – число атомов С или С-ОН; k_i – числа атомов C_i , первичных ($i = 1$), вторичных ($i = 2$), третичных ($i = 3$) или четвертичных ($i = 4$); n_{ij} – число фрагментов C_i-C_j ($i, j = 2, 3, 4; i < j$); n_{ijm} – число фрагментов $C_i-C_j-C_m$ ($j = 2; i, m = 2, 3, 4; i < m$); n_{ijml} – число фрагментов $C_i-C_j-C_m-C_l$ ($j, m = 2; i, l = 2, 3, 4; i < l$), ... n_{ijmlsq} – число фрагментов $C_i-C_j-C_m-C_l-C_s-C_q-C_r$ ($j, m, l, s, q = 2; i, r = 2, 3, 4; i < r$). Числа атомов и валентных взаимодействий атомов легко выразить через n : $x_C = n, x_{CO} = n - 1$. Числа парных невалентных взаимодействий через один атом $x_{CC1} = \sum_{i=2}^4 i(i-1)/2 \cdot k_i$. Числа $n_{ij}, n_{ijm},$

n_{ijml} невалентных взаимодействий пар атомов, удаленных соответственно через два, три, четыре, пять, шесть и семь атомов

$$x_{CC2} = \sum_{i,j=2;i < j}^4 (i-1)(j-1) \cdot n_{ij}; \quad x_{CC3} = \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=2;i < m}^4 (i-1)(m-1) n_{ijm};$$

$$x_{CC4} = \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=2;i < l}^4 (i-1)(l-1) n_{ijml}, \dots, x_{CC7} = \sum_{j,m,l,s,q=2}^4 \sum_{i,r=2;i < r}^4 (i-1)(r-1) n_{ijmlsq}.$$

Данные соотношения позволяют вычислить число валентных и парных невалентных «скелетных» атомов С-С, С-С-С, ..., С-С-С-С-С-С-С-С и т.д. в молекулах предельных многоатомных спиртов (см. табл. 1).

Числа парных невалентных взаимодействий вида ОН-С*-С, ОН-С*-С-С, ..., ОН-С*-С-С-С-С-С-С-С-С (коэффициенты схемы, табл. 1) определяются как число способов наложения подграфа данного вида на молекулярный граф молекулы предельного моноспирта [8; 9].

Построение аддитивной модели для расчета свойств гомологического ряда $C_nH_{2n}O$ - $C_9H_{20}O$ на основе разбиения треугольных чисел Паскаля. В

графовой интерпретации молекул ряда атомы водорода Н «стерты», а учитываются только типы невалентных взаимодействий «скелетных» атомов [6; 7]. Структурные формулы молекулы гомологического ряда представляются в виде графов (см. табл. 1). На этом пути методика построения аддитивных схем основана на разбиении многоугольных чисел арифметического треугольника Паскаля [1; 6]. Свойство P каждой молекулы ряда предельных моноспиртов может быть представлено в виде линейной функции чисел структурных элементов (вершин, путей длины один, два, три и т.д.), сумма которых равна треугольному числу K_3 [1; 8; 9] (см. табл. 1). В парном приближении для всех гетероатомных молекулярных графов предельных моноспиртов выписываются все однородные и неоднородные подграфы длины два, длины три, ... и т.д. Подграфами являются также и сами молекулярные графы, поскольку, например, графы молекул $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ являются подграфами $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и т.п.

На основе разбиения простых (n) чисел и треугольных чисел (K_3) треугольника Паскаля можно получить аддитивную схему (см. табл. 1) для расчёта свойств ($\Delta_f H^0$, S_f^0 , ...) предельных моноспиртов с учетом валентных С-С, С-ОН и парных невалентных взаимодействий С-С-С, ОН-С-С-С, ..., С-С-С-С-С-С-С-С-С и ОН-С-С-С-С-С-С-С-С-С скелетных атомов по цепи молекулы ПМС. Для описания структурных фрагментов каждой молекулы и построения матрицы аддитивной схемы для ряда предельных моноспиртов использованы [8; 9] элементы строк треугольника Паскаля (C_n^m , $m \leq n$). Каждый коэффициент схемы (см. табл. 1) есть число способов наложения подграфа данного вида на молекулярный граф молекулы предельного моноспирта [8; 9]. Элементы столбцов треугольника – структурные инварианты. Если свойство (P) предельного моноспирта – сумма вкладов, вносимых элементами структуры, то

$$P = C_n^0 p_0 + C_n^1 p_1 + C_n^2 p_2 + C_n^3 p_3 + \dots + C_n^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (2)$$

где p_0, p_1, p_2, \dots – параметры, а C_n^0, C_n^1, \dots – коэффициенты, где $C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots$ – многоугольные числа, C_n^2 – треугольное число K_3 и т.д. При разбиении только C_n^1 и C_n^2 в (2) получим [10] схему (в парном приближении) для расчета свойства P 77 предельных моноспиртов (см. табл. 1).

Если свойство P предельного моноспирта – сумма вкладов, вносимых элементами структуры, представленными в виде подграфов (путей) различной длины i_1, i_2, \dots в данном МГ, то для свойства (P) ПМС получим простую двухконстантную схему (см. табл. 1):

$$P(C_n H_{2n+2} O) = n' x_0 + K_3' x_1. \quad (3)$$

1. Здесь x_0 и x_1 – эмпирические параметры; $n' = n_{\text{С-ОН}} + n_{\text{С-С}} = 1, 2, 3$... – суммарное число связей С-ОН и С-С в молекуле предельного

моноспирта, а $K'_3 = n(n+1)/2$ – треугольное число, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ – число связей С–С в молекуле ПМС.

Таблица 1

Коэффициенты схемы (3) оценки свойств предельных моноспиртов на основе разбиения числа K_3 треугольника Паскаля

Молекулы предельных моноспиртов	Схема (3)		Молекулы предельных моноспиртов	Схема (3)	
	n'	K'_3		n'	K'_3
CH ₃ OH	1	0	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₃	5	10
CH ₃ CH ₂ OH	2	1	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	5	10
CH ₃ CH(OH)CH ₃	3	3	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) ₃ CH ₂ OH	5	10
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	3	3	CH ₃ CH(CH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ OH	5	10
CH ₃ C(CH ₃)(OH)CH ₃	4	6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (OH)	5	10
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	4	6	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH(CH ₃) ₂	6	15
CH ₃ C(CH ₃)CH ₂ OH	4	6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (OH)	6	15
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	4	6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (OH)	7	21
CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)(OH)CH ₃	5	10	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂ C ₂ H ₅)CH ₂ OH	8	28
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃	5	10	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ (OH)	8	28
CH ₃ CH(CH ₃)CH(OH)CH ₃	5	10	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ (OH)	9	36

Аддитивная схема для линейных гетероцепных предельных моноспиртов $C_nH_{2n+2}O$. Разлагая коэффициенты схемы (3), получим (в парном приближении) аддитивную схему, содержащую 17 параметров (см. табл. 2):

$$P(C_nH_{2n+2}O) = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 + n_4p_4 + n_5p_5 + n_6p_6 + n_7p_7 + n_8p_8 + n_9p_9 + n_{10}p_{10} + n_{11}p_{11} + n_{12}p_{12} + n_{13}p_{13} + n_{14}p_{14} + n_{15}p_{15} + n_{16}p_{16} + n_{17}p_{17} \quad (4)$$

где $n_1 = n_{OH-C}, n_2 = n_{C-C}, n_3 = n_{OH-C-C}, n_4 = n_{C-C-C}, \dots$ – числа таких подграфов в молекулярном графе G спирта, а $p_1 = P_{OH-C}, p_2 = P_{C-C}, p_3 = P_{OH-C-C}, p_4 = P_{C-C-C}, \dots$ – вклады рассматриваемых подграфов в физико-химическое свойство P предельного одноатомного спирта. Каждый коэффициент схемы (4) есть число способов наложения подграфа определенной длины i_1, i_2, \dots, i_9 на МГ ПМС. Формула (4) содержит 17 постоянных, хотя число независимых констант среди этих постоянных равно только 16 (см. табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты схемы (4) оценки свойств предельных моноспиртов на основе разбиения числа K_3 треугольника Паскаля.

Молекулы предельных моноспиртов	Схема (4)													K_3				
	n_1	n_2	n_3^*	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8	n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}	n_{13}		n_{14}	n_{15}	n_{16}	n_{17}
CH_3OH	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
CH_3CH_2OH	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
$CH_3CH(OH)CH_3$	1	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
$CH_3CH_2CH_2OH$	1	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
$CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$	1	3	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	1	3	2	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
$CH_3C(CH_3)CH_2OH$	1	3	1	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1	3	1	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
$CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH_3$	1	4	3	4	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	1	4	2	3	2	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$	1	4	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	1	4	2	3	1	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$	1	4	1	6	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	1	4	1	4	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$	1	4	1	4	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	1	4	1	3	1	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	15
$CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2$	1	5	2	5	1	3	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	1	5	1	4	1	3	1	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	21
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	1	6	1	5	1	4	1	3	1	2	1	1	1	0	0	0	0	28
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2OH$	1	7	1	7	2	6	2	4	1	3	1	1	0	0	0	0	0	36
$CH_3(CH_2)_6CH_2(OH)$	1	7	1	6	1	5	1	4	1	3	1	2	1	1	1	0	0	36
$CH_3(CH_2)_6CH_2(OH)$	1	8	1	7	1	6	1	5	1	4	1	3	1	2	1	1	1	45

*) Столбец 3 – линейно зависимый коэффициент схемы (4).

В рамках принятой схемы (4) имеется одна линейная зависимость. Легко видеть, что число способов наложения подграфа вида n_{OH-C-C} на граф молекулы предельного моноспирта является линейной комбинацией восьми разновидностей подграфов из 17:

$$\begin{aligned} n_3 = n_{OH-C-C} &= n_{C-C} - n_{OH-CCC} - n_{OH-CCCC} - n_{OH-CCCCC} - n_{OH-CCCCCC} - \\ &- n_{OH-CCCCC} - n_{OH-CCCCC} - n_{OH-CCCCC} = \\ &= n_2 - n_5 - n_7 - n_9 - n_{11} - n_{13} - n_{15} - n_{17}. \end{aligned} \quad (5)$$

С учетом (5) схема (4) для практических расчетов свойства P ($C_nH_{2n+2}O$) предельных моноспиртов $CH_4O - C_9H_{20}O$ переписывается в виде

$$P(C_nH_{2n+2}O) = n_1\bar{p}_1 + n_2\bar{p}_2 + n_4\bar{p}_4 + n_5\bar{p}_5 + n_6\bar{p}_6 + n_7\bar{p}_7 + n_8\bar{p}_8 + n_9\bar{p}_9 + \\ + n_{10}\bar{p}_{10} + n_{11}\bar{p}_{11} + n_{12}\bar{p}_{12} + n_{13}\bar{p}_{13} + n_{14}\bar{p}_{14} + n_{15}\bar{p}_{15} + n_{16}\bar{p}_{16} + n_{17}\bar{p}_{17} \quad (6)$$

2. где $\bar{p}_1 = p_1$; $\bar{p}_2 = p_2$; $\bar{p}_4 = p_4$; $\bar{p}_5 = p_5 - p_3$; $\bar{p}_6 = p_6$; $\bar{p}_7 = p_7 - p_3$; $\bar{p}_8 = p_8$; $\bar{p}_9 = p_9 - p_3$; $\bar{p}_{10} = p_{10}$; $\bar{p}_{11} = p_{11} - p_3$; $\bar{p}_{12} = p_{12}$; $\bar{p}_{13} = p_{13} - p_3$; $\bar{p}_{14} = p_{14}$; $\bar{p}_{15} = p_{15} - p_3$; $\bar{p}_{16} = p_{16}$; $\bar{p}_{17} = p_{17} - p_3$, т.е. 16 параметров схем могут быть выражены как линейные комбинации 17 параметров. Числовые значения параметров определяются методом наименьших квадратов по опытным данным для некоторого свойства $P(C_nH_{2n+2}O)$ предельных моноспиртов, а $n_1 = n_{OH-C}$, $n_2 = n_{C-C}$, $n_4 = n_{C-C-C}$, ... – их числа. Формула (6) уже имеет непосредственный практический смысл.

С использованием числовых значений параметров схемы (6) (см. табл. 3) приведем примеры расчета энтальпий образования $\Delta_f H^0_{298K}$ предельных моноспиртов ($C_nH_{2n+2}O$) (в кДж/моль) для 4-метил-2-пентанола $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(OH)-CH_3$:

$$\begin{aligned} P &= -202,334 \cdot n_1 - 30,648 \cdot n_2 - 6,944 \cdot n_4 + 13,586 \cdot n_5 + 4,274 \cdot n_6 + 14,748 \cdot n_7 - \\ &- 4,600 \cdot n_8 + 17,833 \cdot n_9 + 0,059 \cdot n_{10} + 16,980 \cdot n_{11} + 1,267 \cdot n_{12} + 22,198 \cdot n_{13} + \\ &+ 10,608 \cdot n_{14} + 1,632 \cdot n_{16} = -202,334 \cdot 1 - 30,648 \cdot 5 - 6,944 \cdot 5 + 13,586 \cdot 1 + \\ &+ 4,274 \cdot 3 + 14,748 \cdot 2 - 4,600 \cdot 2 + 17,833 \cdot 0 + 0,059 \cdot 0 + 16,980 \cdot 0 + \\ &+ 1,267 \cdot 0 + 22,198 \cdot 0 + 10,608 \cdot 0 + 1,632 \cdot 0 = -202,334 - 153,239 - \\ &- 34,718 + 13,586 + 12,823 + 29,495 - 9,201 = -343,59 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

Пример расчета энтальпий образования $\Delta_f H^0_{298K}$ ($C_nH_{2n+2}O$) (в кДж/моль) по (6) для 3-метил-2-гексанола $CH_3-CH_2-C(CH_3)-CH_2-C(OH)H-CH_3$:

$$\begin{aligned}
 P = & -202,334 \cdot n_1 - 30,648 \cdot n_2 - 6,944 \cdot n_4 + 13,586 \cdot n_5 + 4,274 \cdot n_6 + 14,748 \cdot n_7 - \\
 & - 4,600 \cdot n_8 + 17,833 \cdot n_9 + 0,059 \cdot n_{10} + 16,980 \cdot n_{11} + 1,267 \cdot n_{12} + 22,198 \cdot n_{13} + \\
 & + 10,608 \cdot n_{14} + 1,632 \cdot n_{16} = -202,334 \cdot 1 - 30,648 \cdot 6 - 6,944 \cdot 6 + 13,586 \cdot 1 + \\
 & + 4,274 \cdot 5 + 14,748 \cdot 2 - 4,600 \cdot 3 + 17,833 \cdot 1 + 0,059 \cdot 1 + 16,980 \cdot 0 + \\
 & + 1,267 \cdot 0 + 22,198 \cdot 0 + 10,608 \cdot 0 + 1,632 \cdot 0 = -202,334 - 183,887 - \\
 & - 41,662 + 13,586 + 21,372 + 29,495 - 13,801 + 17,833 + 0,059 = \\
 & = -359,34 \text{ (кДж/ моль)}.
 \end{aligned}$$

Пример расчета энтальпий образования $\Delta_f H^0_{газ, 298K}$ ($C_n H_{2n+2} O$) (в кДж/моль) по (6), для 3-метил-2-гептанола $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$:

$$\begin{aligned}
 P = & -202,334 \cdot n_1 - 30,648 \cdot n_2 - 6,944 \cdot n_4 + 13,586 \cdot n_5 + 4,274 \cdot n_6 + 14,748 \cdot n_7 - \\
 & - 4,600 \cdot n_8 + 17,833 \cdot n_9 + 0,059 \cdot n_{10} + 16,980 \cdot n_{11} + 1,267 \cdot n_{12} + 22,198 \cdot n_{13} + \\
 & + 10,608 \cdot n_{14} + 1,632 \cdot n_{16} = -202,334 \cdot 1 - 30,648 \cdot 7 - 6,944 \cdot 7 + 13,586 \cdot 1 + \\
 & + 4,274 \cdot 6 + 14,748 \cdot 1 - 4,600 \cdot 4 + 17,833 \cdot 2 + 0,059 \cdot 3 + 16,980 \cdot 1 + \\
 & + 1,267 \cdot 1 + 22,198 \cdot 0 + 10,608 \cdot 0 + 1,632 \cdot 0 = -202,334 - 214,535 - 48,606 + \\
 & + 13,586 + 25,646 + 14,748 - 18,401 + 35,666 + 0,177 + 16,980 + \\
 & + 1,267 = -375,81 \text{ (кДж/ моль)}.
 \end{aligned}$$

Пример расчета энтальпий образования $\Delta_f H^0_{газ, 298K}$ ($C_9 H_{20} O$) (в кДж/моль) по (6), для 3-н-пропил-1-гексанола $CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_2-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-OH$:

$$\begin{aligned}
 P = & -202,334 \cdot n_1 - 30,648 \cdot n_2 - 6,944 \cdot n_4 + 13,586 \cdot n_5 + 4,274 \cdot n_6 + 14,748 \cdot n_7 - \\
 & - 4,600 \cdot n_8 + 17,833 \cdot n_9 + 0,059 \cdot n_{10} + 16,980 \cdot n_{11} + 1,267 \cdot n_{12} + 22,198 \cdot n_{13} + \\
 & + 10,608 \cdot n_{14} + 1,632 \cdot n_{16} = -202,334 \cdot 1 - 30,648 \cdot 8 - 6,944 \cdot 8 + 13,586 \cdot 1 + \\
 & + 4,274 \cdot 8 + 14,748 \cdot 2 - 4,600 \cdot 7 + 17,833 \cdot 2 + 0,059 \cdot 4 + 16,980 \cdot 2 + \\
 & + 1,267 \cdot 1 + 22,198 \cdot 0 + 10,608 \cdot 0 + 1,632 \cdot 0 = -202,334 - 245,183 - \\
 & - 55,549 + 13,586 + 34,195 + 29,495 - 32,202 + 35,666 + 0,236 + 33,961 + \\
 & + 1,267 = -386,86 \text{ (кДж/ моль)}.
 \end{aligned}$$

По имеющимся экспериментальным данным [11 – 15] для энтальпий образования $\Delta_f H^0_{газ, 298K}$ (в кДж/моль) 77 предельных моноспиртов ($C_n H_{2n+2} O$) нами определены мнк числовые значения 14 параметров схемы (6) (см. табл. 3 и табл. 4). Параметрами схемы корректно учитывается влияние невалентных взаимодействий через семь атомов по цепи молекулы $C_9 H_{20} O$ на $\Delta_f H^0_{газ, 298K}$. В табл. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные по (6) значения энтальпий образования $\Delta_f H^0_{газ, 298K}$ ($C_n H_{2n+2} O$) (в кДж/моль) и отклонения $\Delta = \Delta_f H^0_{газ, 298K} (C_n H_{2n+2} O)_{опыт} - \Delta_f H^0_{газ, 298K} (C_n H_{2n+2} O)_{расч}$.

Таблица 3

Числовые значения параметров уравнений (6)
для расчета энтальпий образования $\Delta_f H_{газ, 298K}^0$ (кДж/моль)
предельных моноспиртов

Обозначение фрагмента	Числа подграфов	Подграф	Значение инкремента $\Delta_f H_{газ, 298K}^0$
H-OC	n_1	●—○	$\bar{p}_1 = -202,334$
C-C	n_2	○—○	$\bar{p}_2 = -30,648$
ОН-СС	n_3	●—○—○	\bar{p}_3^*
ССС	n_4	○—○—○	$\bar{p}_4 = -6,944$
ОН-ССС	n_5	●—○—○—○	$\bar{p}_5 = 13,586$
СССС	n_6	○—○—○—○	$\bar{p}_6 = 4,274$
ОН-СССС	n_7	●—○—○—○—○	$\bar{p}_7 = 14,748$
ССССС	n_8	○—○—○—○—○	$\bar{p}_8 = -4,600$
ОН-ССССС	n_9	●—○—○—○—○—○	$\bar{p}_9 = 17,833$
СССССС	n_{10}	○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{10} = 0,059$
ОН-СССССС	n_{11}	●—○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{11} = 16,980$
ССССССС	n_{12}	○—○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{12} = 1,267$
ОН-ССССССС	n_{13}	●—○—○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{13} = 22,198$
СССССССС	n_{14}	○—○—○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{14} = 10,608$
ОН-СССССССС	n_{15}	●—○—○—○—○—○—○—○—○	\bar{p}_{15}^{**}
ССССССССС	n_{16}	○—○—○—○—○—○—○—○—○	$\bar{p}_{16} = 1,63176$
ОН-ССССССССС	n_{17}	●—○—○—○—○—○—○—○—○—○	\bar{p}_{17}^{**}

*) Обозначен линейно зависимый параметр схемы $p_{ОН-С-С}$ (5).

**) Параметры схемы (6), не определенные из-за отсутствия экспериментальных данных.

Статистические характеристики результатов расчета $\Delta_f H_{газ, 298K}^0$ ($C_n H_{2n+2} O$) ПМС по уравнению (6) (в кДж/моль) следующие: N – число опытных данных – 23; r – коэффициент корреляции – 0,99925; $|\epsilon|$ – среднее абсолютное отклонение – 1,01; ϵ_{max} – максимальное отклонение – 4,10 для изобутанола $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$.

Как видно из статистических характеристик расчета, энтальпий образования $\Delta_f H_{газ, 298K}^0$ ($C_n H_{2n+2} O$) предельных моноспиртов по (6) находятся в хорошем согласии с опытом, что вполне приемлемо.

Таблица 4

Опытные [11 – 15] и рассчитанные по (6) значения энтальпий образования

 $\Delta_f H_{газ, 298K}^0$ (C_nH_{2n+2}O) предельных моноспиртов, кДж/моль.

Молекула предельного моноспирта	Опыт [11]	Схема (6)	
	$\Delta_f H_{газ, 298K}^0$	Расчет	Откл. Δ
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
CH ₃ -OH	-201,12	-202,33	1,21
CH ₃ -CH ₂ -OH	-235,31	-232,98	-2,33
CH ₃ -CH(OH)-CH ₃	-272,46	-270,57	-1,89
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-255,94	-256,99	1,05
CH ₃ -C(CH ₃)(OH)-CH ₃	-312,63	-315,11	2,48
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	-292,80	-290,30	-2,49
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -OH	-283,84	-287,94	4,09
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-275,27	-275,56	0,29
CH ₃ -CH ₂ -C(CH ₃)(OH)-CH ₃	-330,83	-330,57	-0,26
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	-314,68	-314,64	-0,04
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(OH)-CH ₃	-315,26	-316,98	1,72
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	-314,55	-313,47	-1,08
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OH	-329,07 [12]	-325,83	-3,24
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₃ -CH ₂ -OH	-302,04	-302,23	0,19
CH ₃ -CH(CH ₃) ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-301,33	-301,07	-0,26
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -(OH)	-295,64	-295,64	0,00
CH ₃ -CH ₂ -C(CH ₃)(OH)-CH ₂ -CH ₃	-	-350,62	-
CH ₃ -(CH ₃)C(OH)-CH(CH ₃)-CH ₃	-	-352,97	-
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)(OH)-CH ₃	-	-358,34	-
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH(CH ₃)-CH ₃	-	-345,91	-
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-	-337,75	-
CH ₃ -CH(OH)-C(CH ₃) ₃	-	-350,60	-
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(OH)-CH ₃	-	-335,88	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	-343,03[13]	-343,59	0,56
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	-333,50[15]	-333,50	0,00
CH ₃ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ (OH)	-	-335,85	-
CH ₃ -CH ₂ -CH[CH ₂ (OH)]-CH ₂ -CH ₃	-	-321,13	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂ (OH)	-	-323,47	-
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ (OH)	-	-326,92	-
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ (OH)	-	-333,53	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ (OH)	-	-316,88	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ (OH)	-	-322,67	-
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ (OH)	-316,52	-316,52	0,00
(OH)-C-(CH ₂ -CH ₃) ₃	-	-375,28	-
CH ₃ -CH ₂ -C[CH ₃](OH)-CH(CH ₃)-CH ₃	-	-377,62	-
CH ₃ -CH ₂ -C(OH)((CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)	-	-378,33	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(OH)-((CH ₃)-CH(CH ₃) ₂)	-	-381,79	-
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C(OH)H-CH(CH ₃)-CH ₃	-	-368,96	-

Продолжение табл. 4.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-359,59	-
$\text{C-C(OH)(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_3$	-	-382,31	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-OH}$	-	-376,46	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$	-	-393,05	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_3$	-	-378,30	-
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C(OH)H-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-384,13	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(OH)H-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-364,75	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-367,80	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-356,51	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$	-	-365,22	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(C}_2\text{H}_5\text{)-C(OH)H-CH}_3$	-	-359,37	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)H-CH(OH)-CH}_3$	-	-361,71	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(OH)H-CH}_3$	-	-360,50	-
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)H-CH}_3$	-	-380,65	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(OH)H-CH}_3$	-	-359,34	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)H-CH}_3$	-	-360,47	-
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-353,11	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-OH)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-350,47	-
$\text{(HO)CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$	-	-352,82	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C(OH)H}_2$	-	-365,14	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-(OH)}$	-	-346,97	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-(OH)}$	-	-345,75	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$	-	-343,88	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-(OH)}$	-	-347,74	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(OH)}$	-	-342,36	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	-339,27	-
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(OH)}$	-	-344,34	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{(OH)}$	-330,91	-330,91	0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$	-	-380,05	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$	-	-383,55	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$	-	-375,81	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-OH}$	-365,31	-365,31	0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{(OH)}$	-356,90	-356,90	0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$	-	-382,37	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$	-	-384,35	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	-386,86	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	-375,78	-
$\text{CH}_3\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	-389,82	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{(OH)}$	-381,25	-381,25	0

На примере гомологического ряда предельных моноспиртов (см. табл. 2 и 4) показана плодотворность разложения треугольных чисел

Паскаля при построении феноменологических моделей для расчета их физико-химических свойств. Такой подход позволяет последовательно и однозначно учесть разновидности структурных элементов молекул при построении аддитивной схемы оценки свойств исследуемого гомологического ряда.

Формула типа (6) может быть использована для оценки свойств алкильных монадиалков [1], алкиламинов, диалкилсульфидов, не изученных экспериментально. С использованием изложенной методики построения аддитивных схем на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля (треугольных, тетраэдрических и т.д.) появляется возможность последовательного учета не только парных невалентных взаимодействий, но и учета влияния кратных невалентных взаимодействий через один, два скелетных атома и т.д. в молекулах на свойство P исследуемого гомологического ряда [1].

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Гос. контракт П304 от 06.05.2010

Список литературы

1. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Николенко А.Ю. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ, 2007. Вып. 9, 2 [30]. С. 87 – 94.
2. Доди Ж.-П., Рожа О. // Локализация и делокализация в квантовой химии. Под ред. Г.М. Жидомирова. / М.: Мир, 1978. С. 179 – 240.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с
4. Феноменологические и квантовохимические методы предсказания термодинамических свойств органических соединений: Сб. докл. межведом. семинара. 24–26 февраля 1987 г., Москва. М.: ИВТАН, 1989, С. 204.
5. Степанов Н.Ф., Ерлыкина Н.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: МГУ, 1976. 300 с.
6. Смоляков В.М. // Расчетные методы в физической химии: межвуз. темат. сб. науч. тр. / Калинин. КГУ, 1988. С 39 – 68.
7. 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.
8. Гребешков В.В., Петришин В.В. // Тез. докл. X науч. конф. аспирантов и студентов химико-технологического факультета, г. Тверь. ТвГУ, 19 мая 2011, С. 10–11.
9. Гребешков В.В., Баринаева М.Н., Петришин В.В. // XII Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с междунар. участием «Химия и химическая технология в XXI веке». 11–13 мая 2011, г. Томск. Т. 1. С. 260 – 261.

10. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов: Научная книга, 2007. С. 360 – 361.
11. Cox J.D., Pilcher G. ThermoChemistry of organic and organometallic compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970. Ch. 7. P. 550.
12. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 645 с.
13. Howard Philip H. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, 4, Boca Raton, FL: CRC Press, 1993. P. 430–434.
14. Lide David R. Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, 1998. P. 3–398.
15. Lide, David R. Handbook of Chemistry and Physics (89 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. P. 3-398.

GRAPH MODEL CALCULATION OF EDUCATION ENTHALPIES LIMIT MONOALCOHOLS ON THE BASE OF TRIANGULAR NUMBERS PASCAL

V.V. Grebeshkov, V.M. Smolyakov

Tver State University
Department of Physical Chemistry

16-constant calculation scheme of the physico-chemical properties of homologous series of mono-alcohols limit $\text{CH}_4\text{O} - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ is obtained on the based of the similarity of subgraphs in molecular graphs and on the splitting of triangular numbers Pascal's Triangle. On the example of limit monoalcohols $\text{CH}_4\text{O} - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ shown that each coefficient of the scheme (in other words, the number of ways of applying the chain of a certain length i_1, i_2, \dots in the molecular graphs) is the result of splitting the triangular numbers of Pascal's triangle. It is established that within the accepted classification of the structural elements of a linear dependence. 16 parameters of circuits are expressed as linear combinations of 17 parameters. Numerical calculations of $\Delta_f H_{0\text{gas}, 298\text{K}}^{77}$ of limit monoalcohols $\text{CH}_4\text{O} - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ not explored experimentally are performed. It is shown that by using the described procedure for constructing of additive scheme based on the splitting of triangular numbers of Pascal's triangle outrage in the choice of options available.

Keywords: additive scheme, limit monoalcohols, pair and multiple nonvalent interactions, molecular graph, subgraphs, polygonal numbers: triangular.

Сведения об авторах:

ГРЕБЕШКОВ Вадим Вячеславович – аспирант кафедры физической химии ТвГУ

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