

УДК 541.6

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО АЛКЕНОВ

М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования алкенов и их производных от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров корреляции между свойством P и ТИ усложняются.

Ключевые слова: графические зависимости, изомеры, топологические индексы

В теоретико-графовом подходе молекулу обычно изображают в виде молекулярного графа, где вершины – атомы, а рёбра – химические связи [1–3]. Кратные рёбра соответствуют кратным связям. Графы гетероядерных систем, таким образом, имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра. При этом часто рассматривают только скелетные атомы (рис. 1).

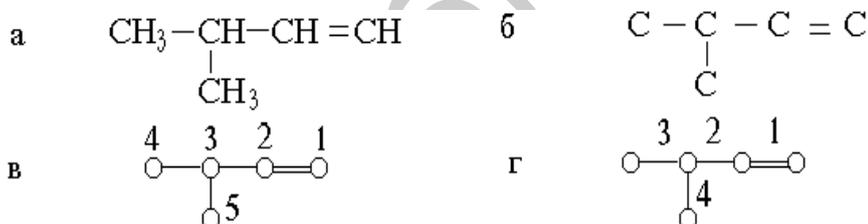


Рис. 1. 3-Метил-1-бутен: а - структурная формула; б - углеродный скелет молекулы; в - граф молекулы (нумерация по вершинам); г - граф молекулы (нумерация по рёбрам)

Графы можно задавать в виде матриц смежности и расстояний.

Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица $A = [a_{ij}]$ с элементами $a_{ij} = 1$, если вершины i и j соединены ребром, $a_{ij} = 0$ – в противном случае.

Матрица расстояний – это квадратная матрица $D = [d_{ij}]$ с элементами d_{ij} , определяемыми как минимальное число рёбер (наикратчайшее расстояние) между вершинами i и j .

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов можно найти как [3]

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

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 полуторной связи). Суммирование проводится по всем связям-ребрам, образующим кратчайшую цепь между i -ой и j -ой вершинами (табл. 1).

Таблица 1.

Значения d_{ii} и K_{lm} для некоторых атомов и связей

Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
C	0	C-C	1
F	0,333	C=C	0,5
Cl	0,647	C-F	0,667
Br	0,829	C-Cl	0,353
I	0,887	C-Br	0,171
		C-I	0,113

Например, для 3-Метил-1-бутена (рис. 1) имеем:

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

Обычно для описания молекулы в теоретико-графовом подходе используются топологические индексы (ТИ) [1–7].

Предложено много ТИ (см. [2–6]), но не все они равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

Рассмотрим следующие ТИ для алкенов [7]:

- **число Винера**

$$W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij};$$

(d_{ii} , d_{ij} – элементы матрицы расстояний).

- **число W'**

$$W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2 ;$$

- **индекс Харари**

$$H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2} .$$

Топологические индексы используются в корреляционных зависимостях вида $P=f(\text{ТИ})$ и в построении аддитивных схем расчёта и прогнозирования.

В исследовании корреляций структура – свойство важную роль играют и графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (P) от топологического индекса.

На рис. 2 приведена зависимость «Энтальпия образования алкенов – ТИ», по экспериментальным данным [8; 9]. Из рисунка видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' .

На рис. 3 и рис. 4 приведены диаграммы вида «Энтальпия образования - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» соответственно для C_5H_{10} и C_6H_{12} , показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и топологических индексов алкенов при переходе от одного изомера к другому.

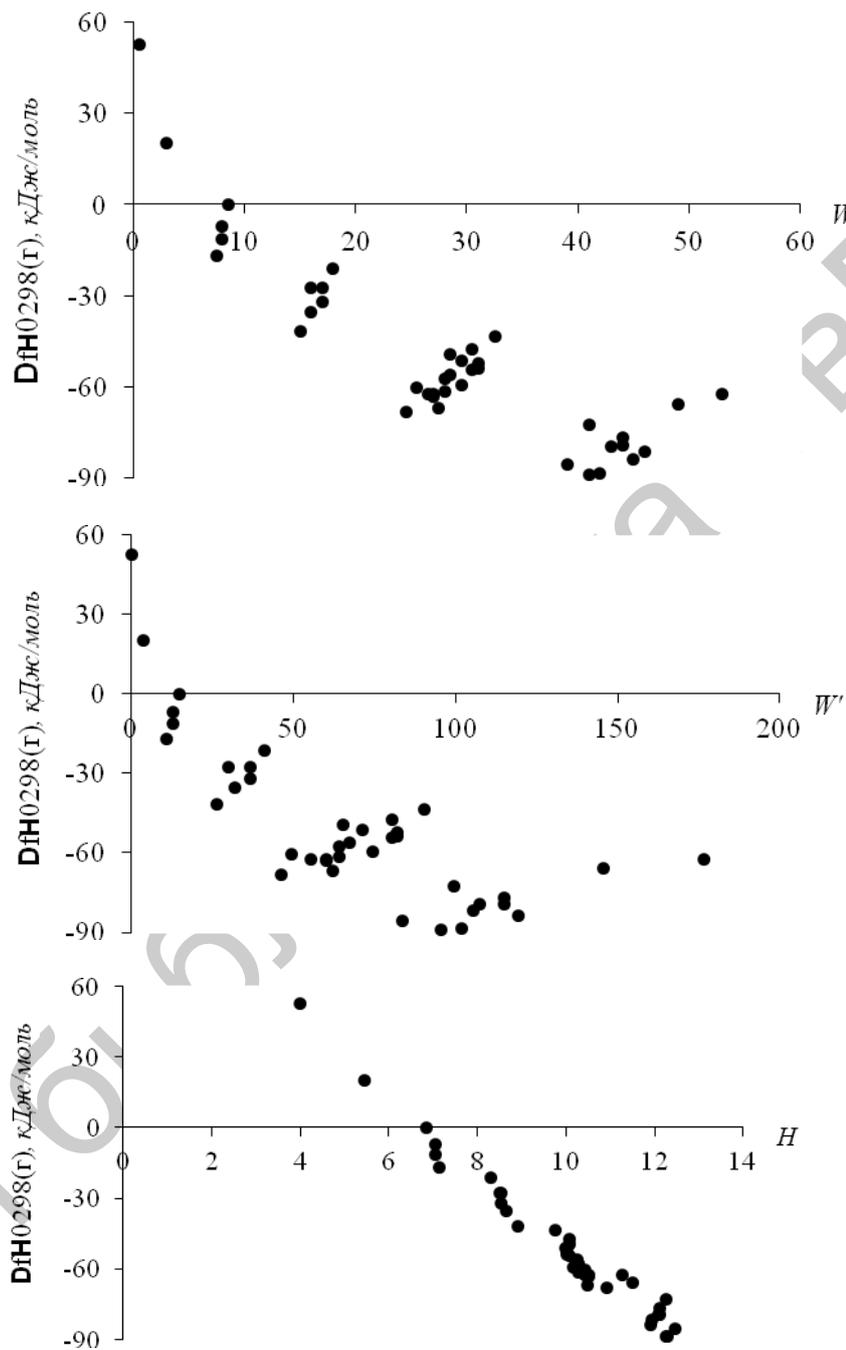
Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса H для изомеров C_5H_{10} (рис. 3) и для C_6H_{12} (рис. 4), что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и W и W' на рис. 3 и рис. 4) такой корреляции нет.

Аналогичные зависимости можно построить и для других свойств, а также для хлорпроизводных алкенов.

С увеличением числа изомеров в группе корреляции между свойством P и ТИ усложняются. Эти соображения нужно принимать во внимание при аналитическом представлении зависимостей «Свойство вещества P - ТИ графа молекулы».

Очевидно, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Данный графический метод позволяет просто и наглядно оценить корреляционную способность ТИ со свойствами.



Р и с . 2. Зависимости энтальпии образования алкенов ($C_2 - C_7$) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)

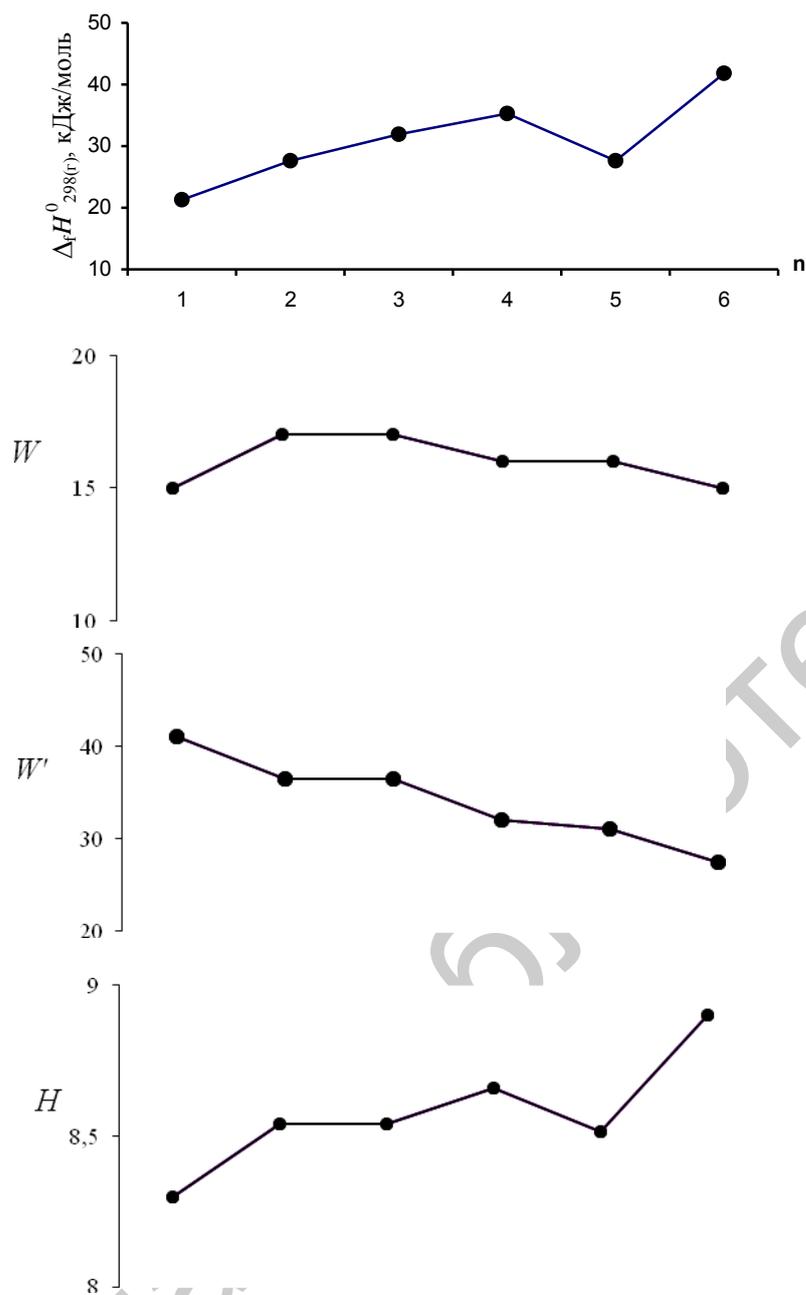


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_5H_{10} при переходе от одного изомера к другому (1 – $CH_2=CH(CH_2)_2CH_3$; 2 – $c-CH_3CH=CHCH_2CH_3$; 3 – $t-CH_3CH=CHCH_2CH_3$; 4 – $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$; 5 – $CH_2=CHCH(CH_3)_2$; 6 – $(CH_3)_2C=CHCH_3$)

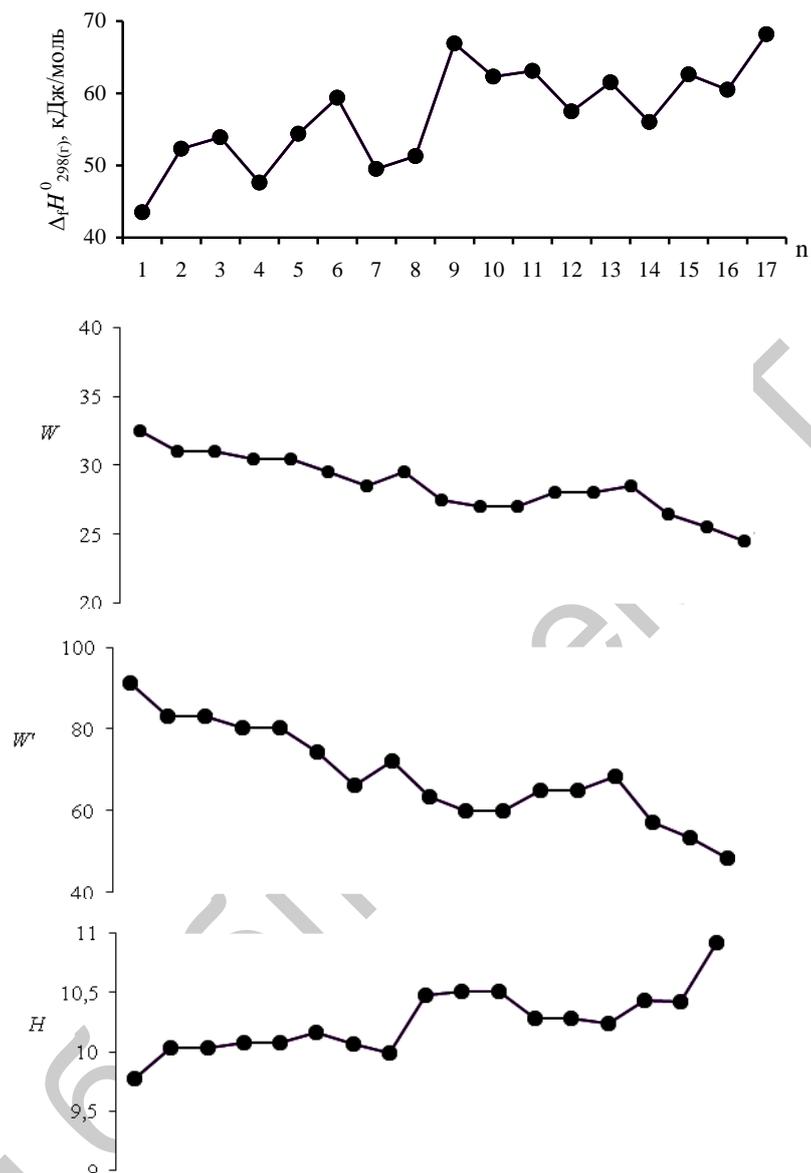


Рис. 4. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_6H_{12} при переходе от одного изомера к другому (1- $CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$; 2-*c*- $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$; 3-*t*- $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$; 4- *c*- $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$; 5- *t*- $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$; 6- $CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2CH_3$; 7- $CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CH_3$; 8- $CH_2=CHCH_2CH(CH_3)_2$; 9- $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_3$; 10- *c*- $CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$; 11- *t*- $CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$; 12- *c*- $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$; 13- *t*- $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$; 14- $CH_2=C(CH_2CH_3)_2$; 15- $CH_2=C(CH_3)CH(CH_3)_2$; 16- $CH_2=CH(CH_3)_3$; 17- $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$)

Список литературы

1. Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта: учеб. пособие. Тверь:Твер. гос. ун-т, 1999. 96 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: Твер. гос. ун-т. 1990 .86 с.
4. Применение теории графов в химии /под ред. Н.С. Зефирова и С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
5. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С. // Успехи химии.1988. Т. 57, № 3. С.337 – 366 .
6. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцова О.В. // Расчётные методы в физической химии. Калинин: КГУ, 1988. С. 23–38.
7. Виноградова М.Г., Воронежцева О.С. // Успехи современного естествознания. 2011. № 12. С. 90–91.
8. База по термодинамическим характеристикам свободных веществ – Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Data base for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables [Электронный ресурс]. URL: <http://garfield.chem.elte.hu/burcat/hf.doc> (дата обращения: 30.10.11).
9. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London; New-York: Chepman and Hall, 1986. P. 87–232.

GRAPHIC DEPENDENCES IN STUDYING OF CORRELATIONS STRUCTURE – PROPERTY OF ALKENES

M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

Graphic dependences of an enthalpy of formation of alkenes and their derivative of separate factors of a chemical structure are constructed and analysed. It is found that in one cases simbatny change of property P and the topological index (TI) is observed, it testifies to good correlation between P and TI. In other cases of such correlation isn't present. The correlation between property P and TI become complicated with increase in number of isomers.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes*

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru