

УДК 541.6

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ «СТРУКТУРА – ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ» ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛСИЛАНОВ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Ю.А. Федина

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования хлорпроизводных алкилсиланов 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.

Изучение корреляций «структура – свойство» в теоретико-графовом подходе обычно ведется через топологические индексы (ТИ) [1–8]. Предложено много ТИ (см. [2–8]), но не все они равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

В настоящей работе обсуждаются диаграммы «Энтальпия образования – ТИ», «Энтальпия образования – номер изомера» и «ТИ – номер изомера» для хлорпроизводных алкилсиланов.

Были использованы следующие ТИ:

- **число Винера**

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

(d_{ii} , d_{ij} - элементы матрицы расстояний);

- **число W'**

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

- **индекс Харари**

$$H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2}. \quad (3)$$

В табл. 1 показаны значения индексов, рассчитанных по формулам (1–3) для хлорпроизводных алкилсиланов.

Таблица 1

Топологические индексы хлорпроизводных алкилсиланов

Граф* молекулы	Индекс		
	W	W'	H
	6,04	3,12	189,05
	6,51	3,75	130,64
	10,11	11,54	69,67
	13,95	15,24	133,22
	18,84	28,69	71,97
	14,70	16,98	66,25
	25,28	37,59	83,67
	38,72	66,37	86,38

* Здесь и далее ● – Si, о – C, х- Cl.

В табл. 2 представлены значения энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$ хлорпроизводных алкилсиланов с числом атомов C от 1 до 4.

Таблица 2

Энтальпии образования хлорпроизводных алкилсиланов (кДж/моль)¹

Граф молекулы	$\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К}),$ (кДж/моль)	Граф молекулы	$\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К}),$ (кДж/моль)
1	2	1	2
	-322*		-157*
	-490*		-637*
	-215±8 [9]		-356*
	-306*		-550*
	-468*		-297*
	-660*		-329*
	-335*		-498*

Продолжение табл. 2

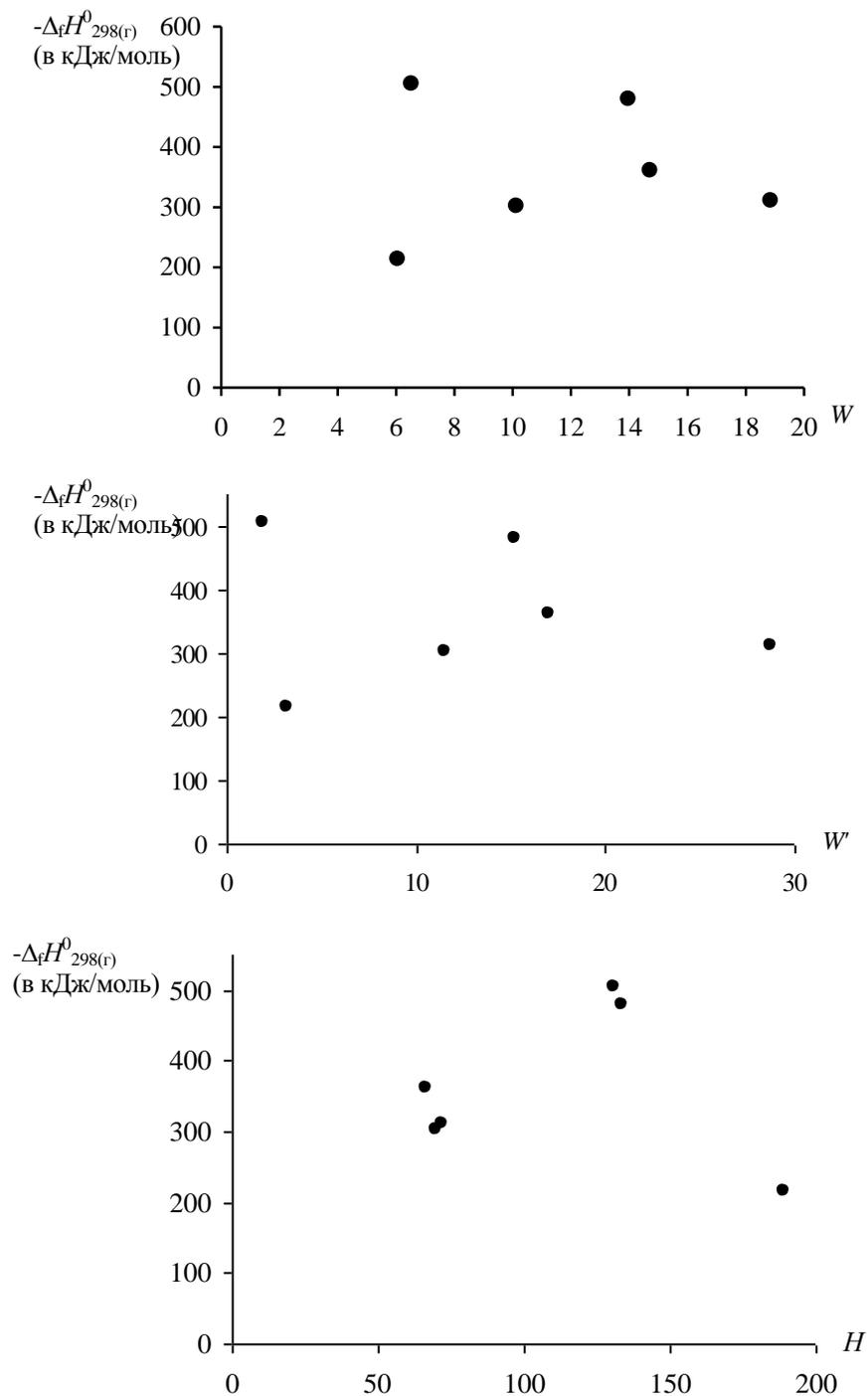
1	2	1	2
	-506±8 [9]		-312±13 [9]
	-305*		-435*
	-470*		-245*
	-194*		-457*
	-303±13 [9]		-175*
	-481±13 [9]		-300*
	-287*		-484*
	-431*		-197*
	-282*		-611*
	-578*		-147*
	-354*		-362±13 [9]

*Звездочкой отмечены значения, вычисленные нами [7; 8].

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. Чаще это зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или степени замещения или зависимости свойства вещества (P) от топологического индекса.

На рис. 1 приведена зависимость «Свойство P – ТИ». Видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(\Gamma)}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' .



Р и с . 1 . Зависимости энтальпии образования хлорпроизводных алкилсиланов (C_1 до C_4) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)

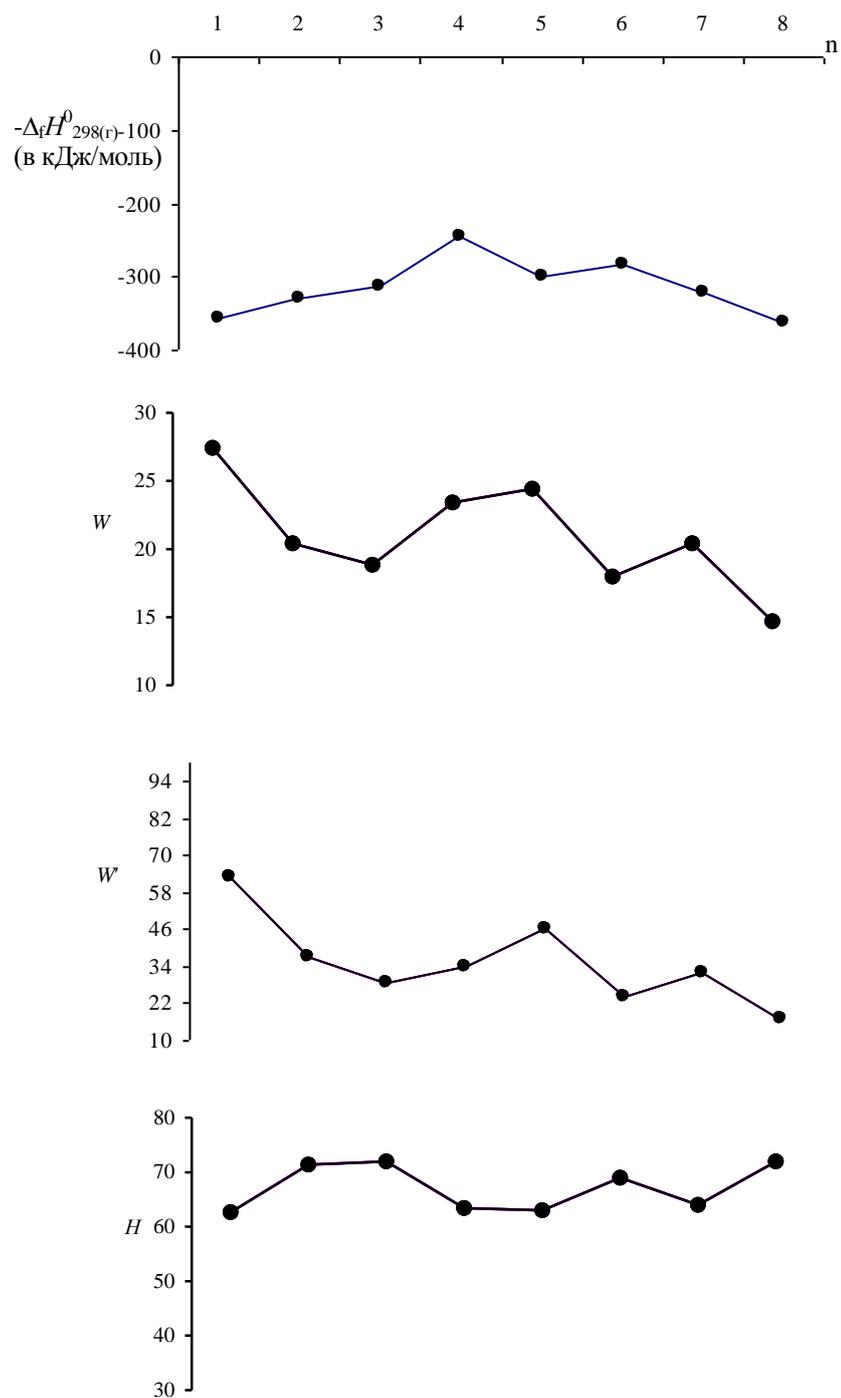


Рис. 2. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров монохлорпроизводных алкилсиланов с числом атомов С, равным 4, при переходе от одного изомера к другому, согласно табл. 2

На рис. 2 представлены диаграммы вида «Энтальпия образования – номер изомера» и «ТИ – номер изомера» для хлорпроизводных алкилсиланов с числом атомов углерода равным 4, показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(T)}$ и топологических индексов при переходе от одного изомера к другому. Видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса W' , что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет.

В целом 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» [10].

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

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

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: ТвГУ, 1999. 96 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменева Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТвГУ, 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., Салтыкова М.Н., Ефремова А.О., Мальчевская О.А. Взаимосвязь между строением и свойствами алкилсиланов // Успехи современного естествознания. 2010. № 1. С. 136–137.
8. Виноградова М.Г., Салтыкова М.Н., Ефремова А.О. Корреляции «структура – свойство» алкилсиланов: теоретико-графовый подход // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С. 141–142.
9. Термические свойства кремнийорганических соединений / Под ред. В.Н. Кострюкова и В.Г. Генчель. М.: Научно-исслед. ин-т технико-экон. исследований, 1973. 168 с.
10. Федина Ю.А., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2012, Вып. 14. № 28. С. 160–172.

**GRAPHIC DEPENDENCES IN THE STUDY OF CORRELATIONS
"STRUCTURE – ENTHALPY FORMATION"
CHLORODERIVATIVES ALKYL SILANE**

M.G. Vinogradova, Yu.G. Papulov, Yu.A. Fedina

Tver State University
Department of physical chemistry

A graphic dependences of the enthalpy of formation of alkylsilane chloroderivates at individual factors of chemical structure are constructed and analyzed. Found that in some cases there is a change symbatic properties P and topological index (TI), it indicates a good correlation between P and TI. In other cases, no such correlation. With an increasing number of isomers correlation between the property P and TI complicated.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes*

Об авторах:

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

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: papulov_yu@mail.ru

ФЕДИНА Юлия Алексеевна – соискатель кафедры физической химии, e-mail: fedina_yuliya@yahoo.com