

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

А.Р. Тагиева, М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования эфиров от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между ними. В других случаях такой корреляции нет. Исследованы зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$. Выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования эфиров и топологическими индексами.

Ключевые слова: графические зависимости, энтальпия образования, топологические индексы

Методы теории графов и топологии используются для корреляции и прогнозирования различных свойств веществ. Цель настоящей работы - установление количественных корреляций «структура-энтальпия образования» в простых эфирах.

В теоретико-графовом подходе исследуются математические модели молекулярной структуры – молекулярные графы (МГ). Это модель в которой вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. Для характеристики графа применяются топологические индексы [1-5].

В работе рассмотрены например, такие индексы как [3-5]:

- **число Винера**

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

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

- **число W'**

$$W' = \sum_{i=1}^n \|d_{ii}\|^2 \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \|d_{ij}\|^2 \right];$$

- **индекс Балабана**

$$J = \{m/(\gamma+1)\} \sum_{\text{все рёбра}} (D_r D_t)^{-1/2},$$

где m - число рёбер, γ - цикломатическое число графа G (для деревьев равно нулю), D_r - сумма расстояний по строкам (или столбцам) матрицы расстояний D ;

- индекс Харари

$$H = \sum_{i=1}^n |d_{ii}|^{-2} \left[\frac{1}{2} \right] \sum_{i,j=1}^n |d_{ij}|^{-2} .$$

и т.д.

В табл. 1 показаны некоторые ТИ используемые в работе.

Таблица 8.

Топологические индексы ряда тиоспиртов

Молекула	p_2	p'_2	p_3	p_4	W	W'	H	J
CH_3OCH_3	1	0	0	0	3	3	19,867	2,0158
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1	1	1	0	9	14	21,487	2,3517
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1	2	2	1	17	36	23,055	2,5839
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3$	2	2	2	0	16	26	23,223	2,9364
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	2	2	2	2	31	81	24,568	2,6750
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	2	2	3	50	157	26,113	2,7635
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	3	4	4	4	42	102	29,022	3,3634
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5	2	4	3	110	448	29,209	2,8531
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	7	2	3	5	98	346	28,740	3,2716
$(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	7	6	6	9	77	197	30,827	4,3051

При исследовании зависимостей вида $P=f(\text{ТИ})$ были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) простых эфиров и ТИ :

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 \text{ К})} = -15,347 H - 5,38 p_2 + 5,469 p_3 + 0,532 p_4 + 10,693 \quad (1)$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) соответственно равны 7,0 кДж/моль и -15,5 кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 \text{ К})} = -8,396 H + 5,663 J + 0,433 W' - 2,429 W - 36,892 \quad (2)$$

где $|\bar{\varepsilon}| = 7,3$ кДж/моль и $\varepsilon_{\max} = -14,2$ кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(ж, 298 \text{ К})} = -5,17 H - 10,196 J + 0,246 W' - 1,882 W - 107,848 \quad (3)$$

$|\bar{\varepsilon}| = 5,9$ кДж/моль и $\varepsilon_{\max} = 12,4$ кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 \text{ К})} = -14,744 H - 7,724 p_2 - 1,599 p'_2 + 9,119 p_3 + 64,117 \quad (4)$$

где $|\bar{\varepsilon}| = 4,5$ кДж/моль и $\varepsilon_{\max} = -12,0$ кДж/моль.

Рассчитанные величины по уравнениям (1) – (4) хорошо согласуются с экспериментальными.

В теоретико – графовом подходе часто используются и графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера».

Такие зависимости наглядно показывают корреляционную способность данного индекса со свойством и позволяют выбрать подходящий топологический индекс для аналитического исследования.

На рис.1 приведена зависимость «Энтальпия образования – ТИ» ряда простых эфиров в газовой фазе. Здесь и ранее экспериментальные данные по энтальпии образования (в кДж/моль) взяты из работы [6].

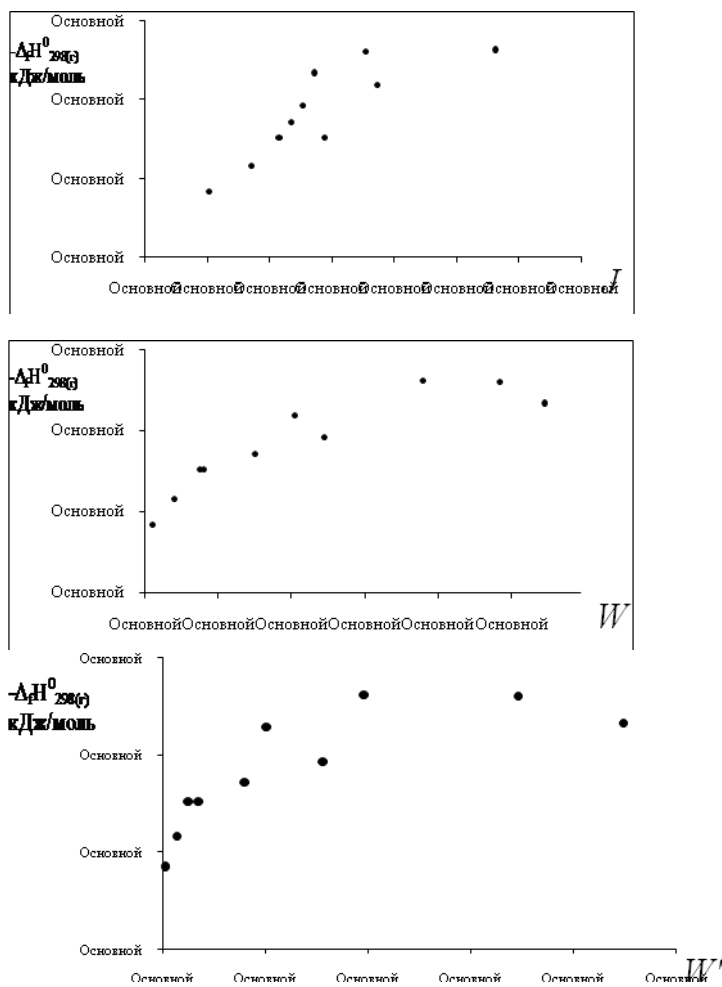


Рис.1. Зависимости энтальпии образования простых эфиров (C_2 до C_8) в газовой фазе от ряда ТИ (J – индекса Балабана; W – числа Винера и индекса W')

Из рисунков видно, что энтальпия образования хорошо коррелирует с индексами W и W' .

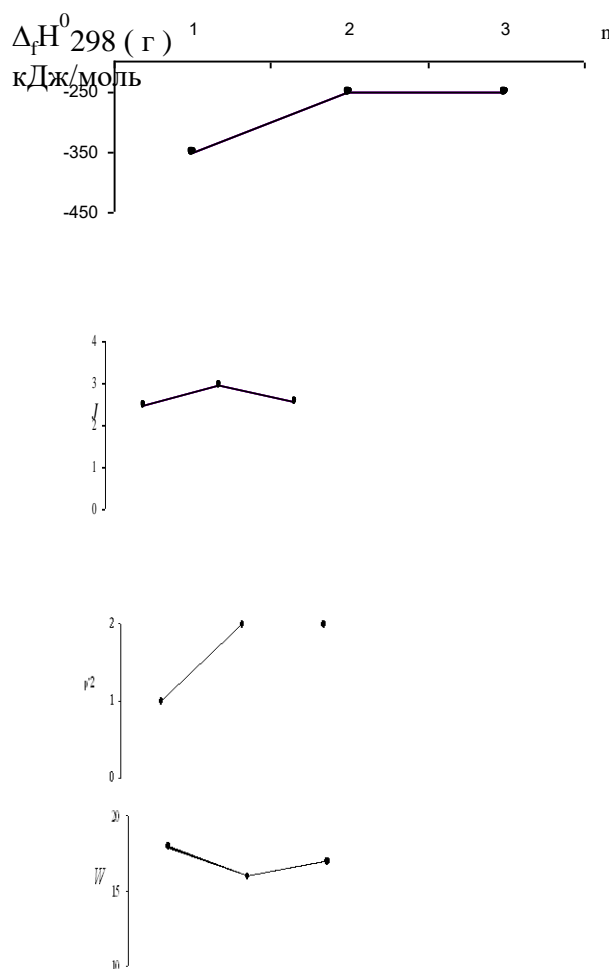


Рис. 2. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ в газовой фазе при переходе от одного изомера к другому: (1 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; 2 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHONCH}_3$; 3 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса J , p_2 , что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет.

С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, это необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей "Энтальпия образования - ТИ".

На рис.2 представлены зависимости вида "Энтальпия образования - номер изомера" и "ТИ - номер изомера" для $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, показывающие характер изменения $\Delta_f H^{\circ}_{298(\text{Г})}$ и топологических индексов простых эфиров при переходе от одного изомера к другому.

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. Учебное пособие. Тверь:ТвГУ, 1999. 96 с.
3. *Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г.* Теоретико-графовые методы в химии. Учебное пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. 96 с.
4. *Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г.* Теория графов в корреляциях «структура-свойство» // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 2. С. 1-6.
5. *Виноградова М.Г.* Графические зависимости в изучении корреляций структура – свойство тиоспиртов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»- 2017.- № 4. -С. 73-78.
6. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.17).

TOPOLOGICAL INDICES OF SIMPLE ETHERS

A.R. Tagieva , M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

Graphic dependences of the enthalpy of formation of ethers on individual factors of the chemical structure are constructed and analyzed. It was found that in some cases a sympathetic change in the enthalpy of formation and the topological index (TI) is observed, this indicates a good correlation between them. In other cases, there is no such correlation. The dependences of the form $P = f(TI)$ are investigated. The equations corresponding to the closest correlation between the enthalpy of ether formation and topological indices are found.

Keywords: *graphic dependences, formation enthalpy, topological indexes*

Об авторах:

ТАГИЕВА АФСАНЕ РАГИМ-КЫЗЫ — студентка кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: tagieva1996@yandex.ru

ВИНОГРАДОВА МАРИНА ГЕННАДЬЕВНА – д.х.н., профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2018 года