

## 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,  $\gamma$  - 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	$p_2$	$p'_2$	$p_3$	$p_4$	$W$	$W'$	$H$	$J$
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	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 ( $\varepsilon_{\max}$ ) 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].

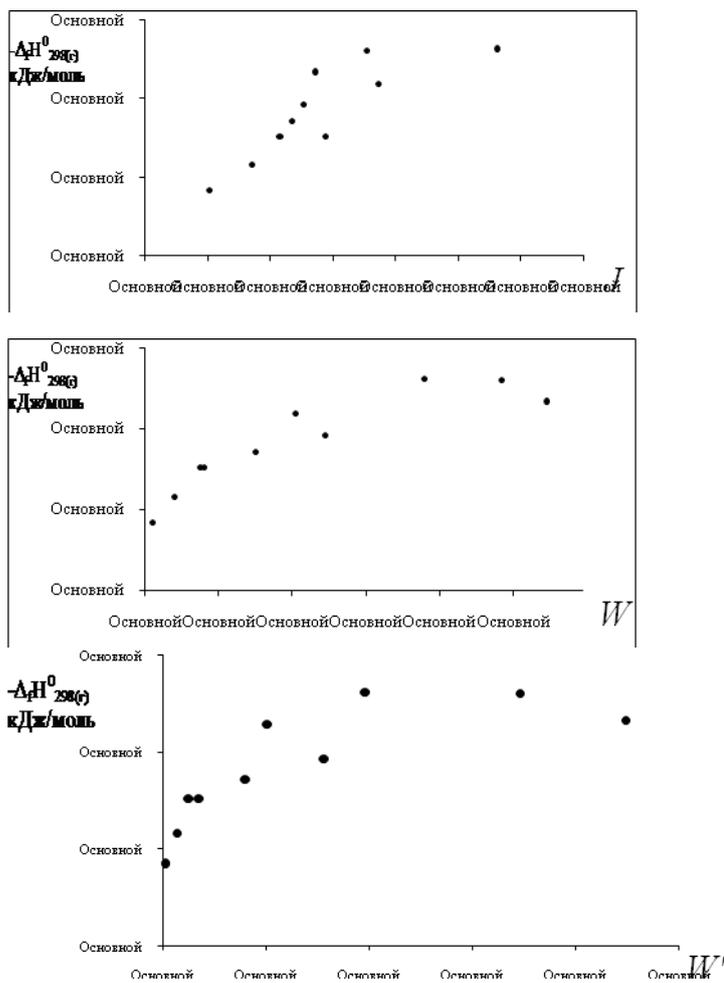


Рис.1. Зависимости энтальпии образования простых эфиров (C<sub>2</sub> до C<sub>8</sub>) в газовой фазе от ряда ТИ (J– индекса Балабана; W – числа Винера и индекса W')

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

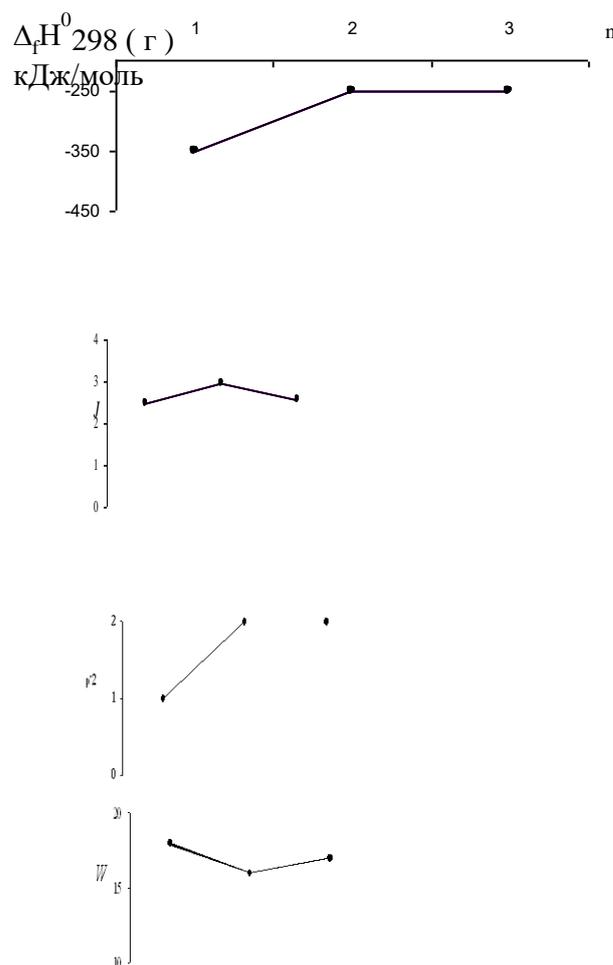


Рис. 2. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров  $C_4H_{10}O$  в газовой фазе при переходе от одного изомера к другому: (1 -  $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ ; 2 -  $(CH_3)_2CHONCH_3$ ; 3 -  $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ )

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  $C_4H_{10}O$ , показывающие характер изменения  $\Delta_f H^0_{298(\Gamma)}$  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