

Топологические индексы в изучении амидов

М.Г. Виноградова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь

Вычислены топологические индексы (ТИ). Выведены рабочие формулы для расчёта физико-химических свойств амидов. Проведены численные расчеты, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные. Построены и проанализированы графические зависимости «Свойство – топологический индекс (ТИ)», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера». Показано, что в одних случаях энтальпия образования хорошо коррелирует с ТИ, а в других случаях такой зависимости нет.

Ключевые слова: энтальпия образования, топологические индексы, графические зависимости.

Экспериментальных сведений по физико-химическим свойствам амидов немного.

Поэтому получение новой информации с помощью расчётных методов, таких как теория графов, в настоящее время актуально.

В качестве объекта исследования взяты амиды.

Цель работы – изучение корреляций структура – свойство амидов.

В работе применяются феноменологические методы, методы теории графов и линейной алгебры, статистической обработки численных данных и др.

Методика изучения корреляций «структура – свойство» с помощью топологического подхода нами была разработана ранее [1-5].

В основе метода лежит понятие молекулярного графа, где вершины соответствуют атомам, а рёбра – связям.

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов в данном методе задаются как [2-5]:

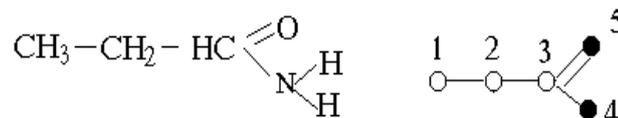
$$d_{ij} = \begin{cases} 1 - \frac{6}{Z_i}, & \text{если } i = j \\ \sum_{k,l} K_{lm} = \sum_{k,l} \frac{1}{B_{lm}} \cdot \frac{36}{Z_l Z_m}, & \text{если } i \neq j \end{cases}$$

где Z_i – заряд ядра i -го атома, B_{lm} – кратность связи l - m ($B_{lm}=1,2,3,3/2$). Суммирование проводится по всем связям между i -й и j -й вершинами (табл. 1).

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

АТОМ	d_{ii}	СВЯЗЬ	K_{lm}
С	0	С–С	1
О	0,25	С–N	0,857
N	0,143	С=O	0,375

Так для пропанамида имеем:



$$D = \begin{bmatrix} 0,25 & 0,375 & 1,232 & 2,089 \\ 0,375 & 0 & 0,857 & 1,714 \\ 1,232 & 0,857 & 0,143 & 0,857 \\ 2,089 & 1,714 & 0,857 & 0 \end{bmatrix}$$

Для характеристики графа обычно применяются топологические индексы. В работе рассматривали такие ТИ как [2-5]:

- W число Винера

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

- число W'

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

- H индекс Харари

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

- J индекс Балабана

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

и др.

Результаты исследования

В работе были построены матрицы расстояний для ряда амидов с известными экспериментальными данными по энтальпии образования. Найденные по ним топологические индексы представлены в табл. 2.

Данные индексы применялись для построения аналитических и графических зависимостей.

Таблица 2

Топологические индексы ряда амидов

Молекула	W	W'	H
HC(O)NH ₂	2,86	2,48	74,03
CH ₃ C(O)NH ₂	7,09	8,81	75,85
HC(O)NH(CH ₃)	7,51	10,51	75,96
CH ₃ CH ₂ C(O)NH ₂	15,32	2,61	77,44
HC(O)N(CH ₃) ₂	13,89	21,48	78,23
CH ₃ CH ₂ CH ₂ C(O)NH ₂	28,55	67,88	78,92
(CH ₃) ₂ CHC(O)NH ₂	25,55	50,42	79,20
CH ₃ CH ₂ C(O)NHCH ₃	26,40	56,81	79,54
CH ₃ C(O)N(CH ₃) ₂	23,55	53,56	80,33
CH ₃ (CH ₂) ₄ C(O)NH ₂	74,02	258,81	81,96
CH ₃ C(O)NH(CH ₂) ₃ CH ₃	72,74	152,60	112,86

1. В работе также были выведены аддитивные схемы расчета для амидов в разных приближениях. Так в третьем приближении получаем:

2. $P_{C_nH_{2n+1}ON} = p_1b + p_1'b' + p_1''b'' + p_2\Gamma_{CC} + p_2'\Gamma_{CO} + p_2''\Gamma_{CN} +$
3. $+p_2'''\Gamma_{NO} + R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CON} + p_3\tau_{CC} + p_3'\tau_{CO} + p_3''\tau_{CN} +$
4. $+p_4\nu_{CC} + p_4'\nu_{CO} + p_4''\nu_{CN}$

По данной схеме был выполнен расчет энтальпии образования ряда исследуемых соединений.

В результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, поэтому параметры b'' , Γ_{NO} , ν_{CN} пропадают, а параметры b , b' были заменены на параметр $a = p_{CC} + p_{CO}$, параметры Γ_{CC} , Γ_{CO} , Γ_{CN} , на $c = \Gamma_{CC} + \Gamma_{CO} + \Gamma_{CN}$, параметры Δ_{CCC} и Δ_{CON} – на параметр $d = R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CON}$ и параметры τ_{CO} , τ_{CN} были заменены на параметр $f = \tau_{CO} + \tau_{CN}$.

По полученной схеме проведены численные расчёты $\Delta_f H^0_{298(T)}$ амидов в третьем приближении. Получены новые данные, согласующиеся с экспериментом [6-8], что позволило предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл.3 показаны, найденные МНК значения энтальпийных параметров ряда амидов в третьем приближении.

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) соответственно, составляют 2,2 кДж/моль и 5,5 кДж/моль.

Параметры схем расчета энтальпий образования амидов
в жидкой фазе (в кДж/моль) в третьем приближении

Параметр/ Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (ж, 298 К)	a	c	d	τ_{cc}	f	v_{cc}	v_{co}
	-256,187	218,789	-128,200	1,167	-46,170	19,080	23,157

В топологическом подходе обычно рассматриваются графические зависимости вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера».

На рис.1 приведены зависимости энтальпии образования от некоторых ТИ ряда амидов в жидкой фазе.

На рис.2 представлены диаграммы вида "Энтальпия образования – номер изомера" и "ТИ – номер изомера" для изомеров $C_4H_9C(O)N$ показывающие характер изменения $\Delta_f H^\circ_{298(ж)}$ и топологических индексов амидов при переходе от одного изомера к другому.

Из рис.1 видно, что величины $\Delta_f H^\circ_{298(ж)}$ хорошо коррелируют с индексом H .

Из рис.2 видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса p_2 для изомеров $C_4H_9C(O)N$, что свидетельствует о хорошей корреляции между свойством и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^\circ_{298(ж)}$ и W , W') такой корреляции нет.

Заключение

В работе выведены рабочие формулы для расчёта энтальпии образования амидов.

Проведены численные расчеты, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные.

Построены и проанализированы графические зависимости “Энтальпия образования – ТИ”, “Энтальпия образования – номер изомера” и “ТИ – номер изомера”.

Найдено, что величины $\Delta_f H^\circ_{298(г)}$ хорошо коррелируют с индексами p_2 и H .

С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей “Энтальпия образования – ТИ”.

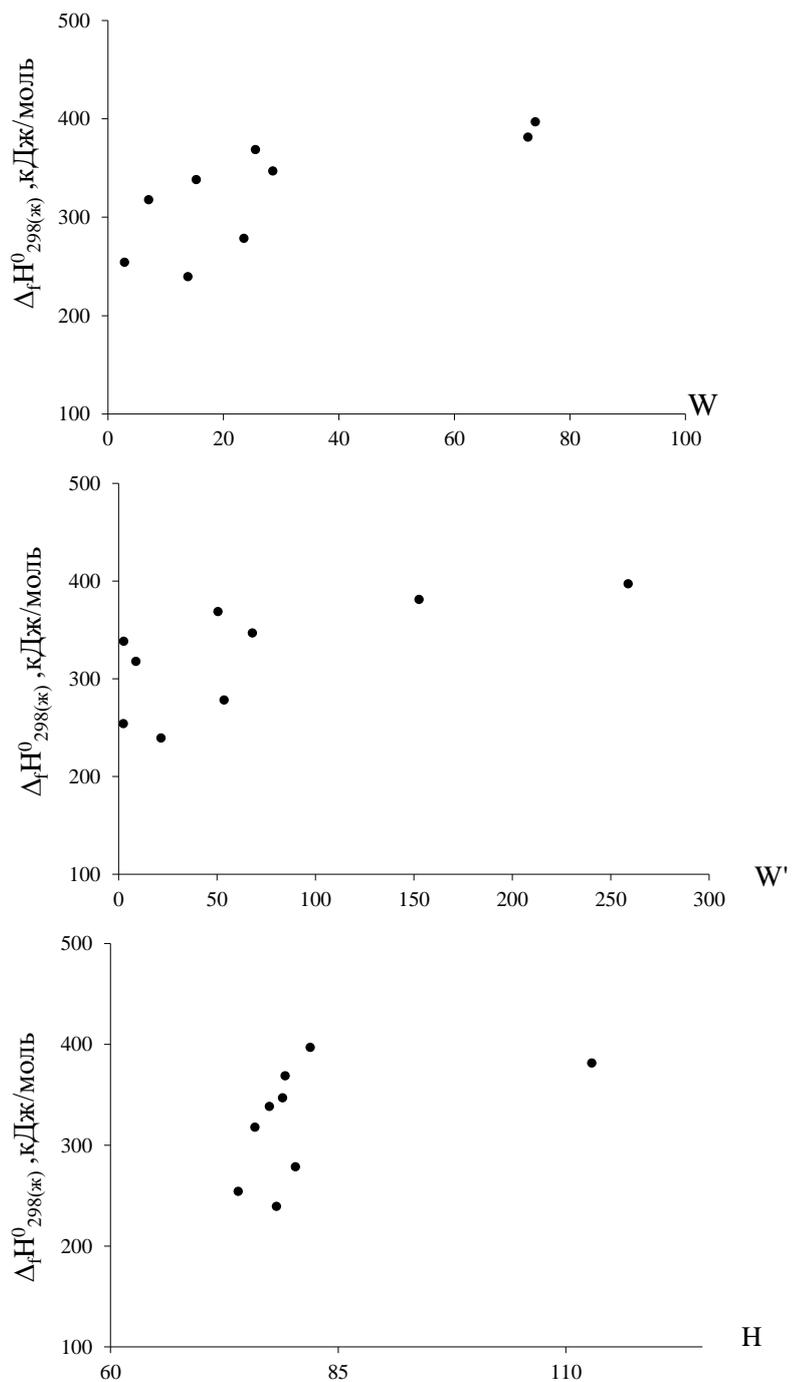


Рис. 1. Зависимости энтальпии образования амидов от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' ; H – числа Харари)

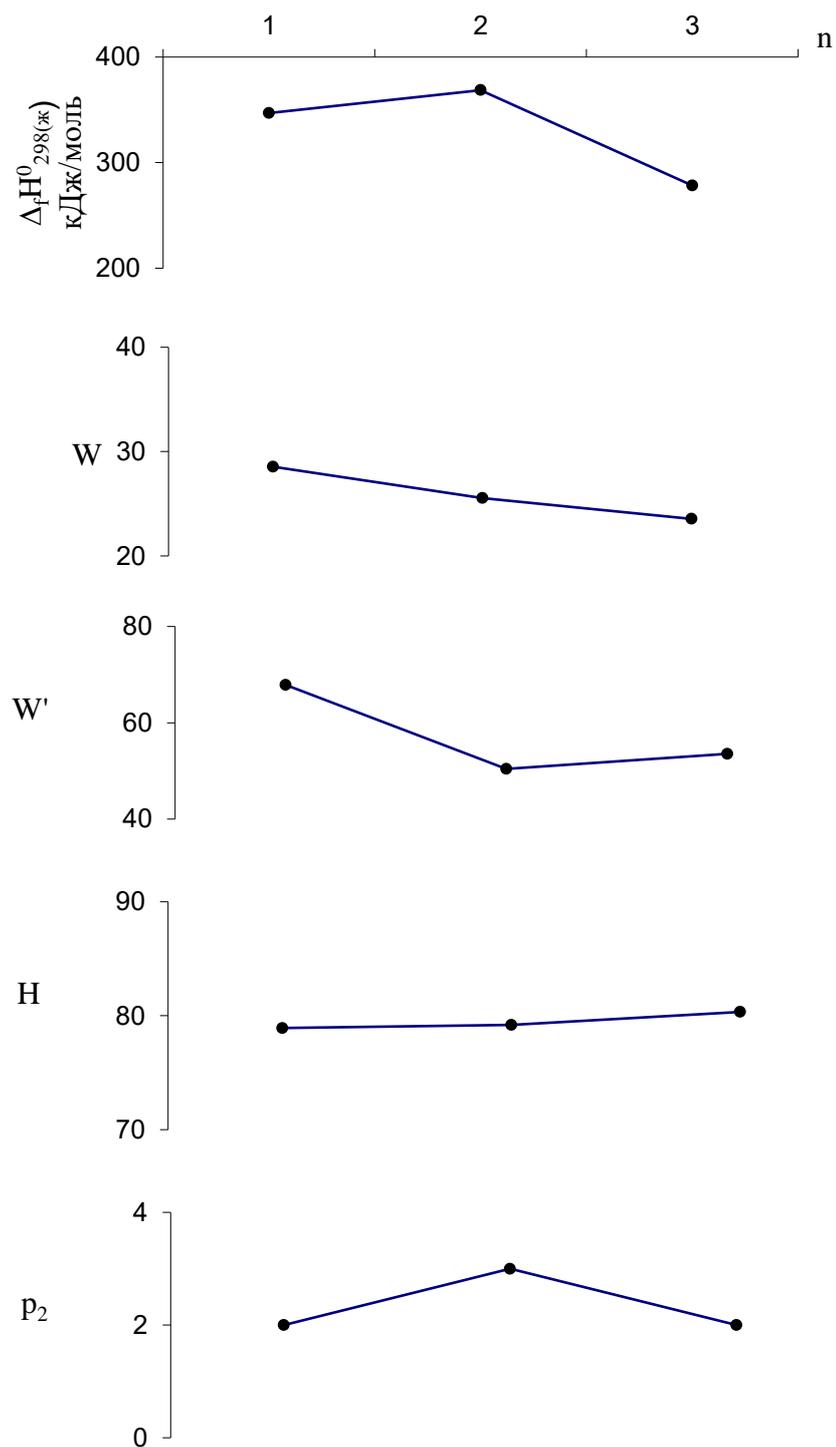


Рис. 2. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров $C_4H_9C(O)N$ в жидкой фазе при переходе от одного изомера к другому (1 – $CH_3CH_2CH_2C(O)NH_2$; 2 – $(CH_3)_2CHC(O)NH_2$; 3 – $CH_3C(O)N(CH_3)_2$)

Список литературы

1. Папулов, Ю.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Ю.Г.Папулов, М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова, М.Г. Теоретико-графовые методы в химии/ М.Г. Виноградова, Ю.Г.Папулов– Тверь: ТвГУ, 2013. – 96 с.
3. M. G. Vinogradova, Yu. A. Fedina, and Yu. G. Papulov. Graph Theory in Structure–Property Correlations// Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 2, pp. 411–416.
4. Виноградова, М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук./ М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2004. – 440 с.
5. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ. 1990 .86 с.
6. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://ftl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 21.01.23).
7. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. □ М.: Мир, 1971. □ 944 с.
8. Barnes D.S., Pilcher G. Enthalpies of combustion of ethanamide, propenamide, and butanamide.//J.Chem. Thermodyn. 1975.V7. P. 377-382.

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер-кб 35). e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Topological indices in the study of amides

M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Topological indices (TI) have been calculated. Working formulas for the calculation of physicochemical properties of amides are derived. Numerical calculations agreeing with experiment have been carried out. New data were obtained. The graphical dependences “Property – topological index (TI)”, “Property – isomer number” and “Topological index – isomer number” have been constructed and analyzed. It is shown that in some cases the enthalpy of formation correlates well with TI, and in other cases there is no such dependence.

Keywords: *enthalpy of formation, topological indices, graphical dependencies.*

Дата поступления в редакцию: 05.09.2024.

Дата принятия в печать: 09.09.2024.