

УДК 541.6

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО ТИОСПИРТОВ

М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет, г. Тверь

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования тиоспиртов от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между ними. В других случаях такой корреляции нет.

Ключевые слова: графические зависимости, энтальпия образования, топологические индексы

В теоретико–графовом подходе часто используются графические зависимости. Это в основном зависимости свойства вещества (Р) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (Р) от топологического индекса. Такие зависимости служат ценным дополнением к расчетно-аналитическому исследованию. Они не только наглядно показывают корреляционную способность данного индекса со свойством, но и позволяют выбрать подходящий топологический индекс для аналитического исследования.

Молекула в теоретико-графовом подходе рассматривается в виде молекулярного графа (МГ), в котором вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. При этом рассматриваются только скелетные атомы [1-4]. Графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра (рис.1).



Рис 1. 2-Пропантиол: а – структурная формула, б – граф молекулы

Графы можно задавать в виде матрицы смежности или матрицы расстояний [2; 4; 5]. При этом элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов часто задаются как [3]

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

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 атомов и связей

Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
C	0	C-C	1
S	0,625	C-S	0,375

Например, для 2- Пропантиола (рис. 1)

	0	1	2	137
1	0	1	0	137
2	1	0	1	137
137	0	1	0	137

В работе рассмотрены, например, такие индексы, как :

- **число Винера**

$$W = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}$$

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

- **число W'**

$$W' = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}^2$$

- **индекс Балабана**

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

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**

$$H = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}^3$$

В табл. 2 показаны некоторые ТИ, используемые в работе для построения графических зависимостей.

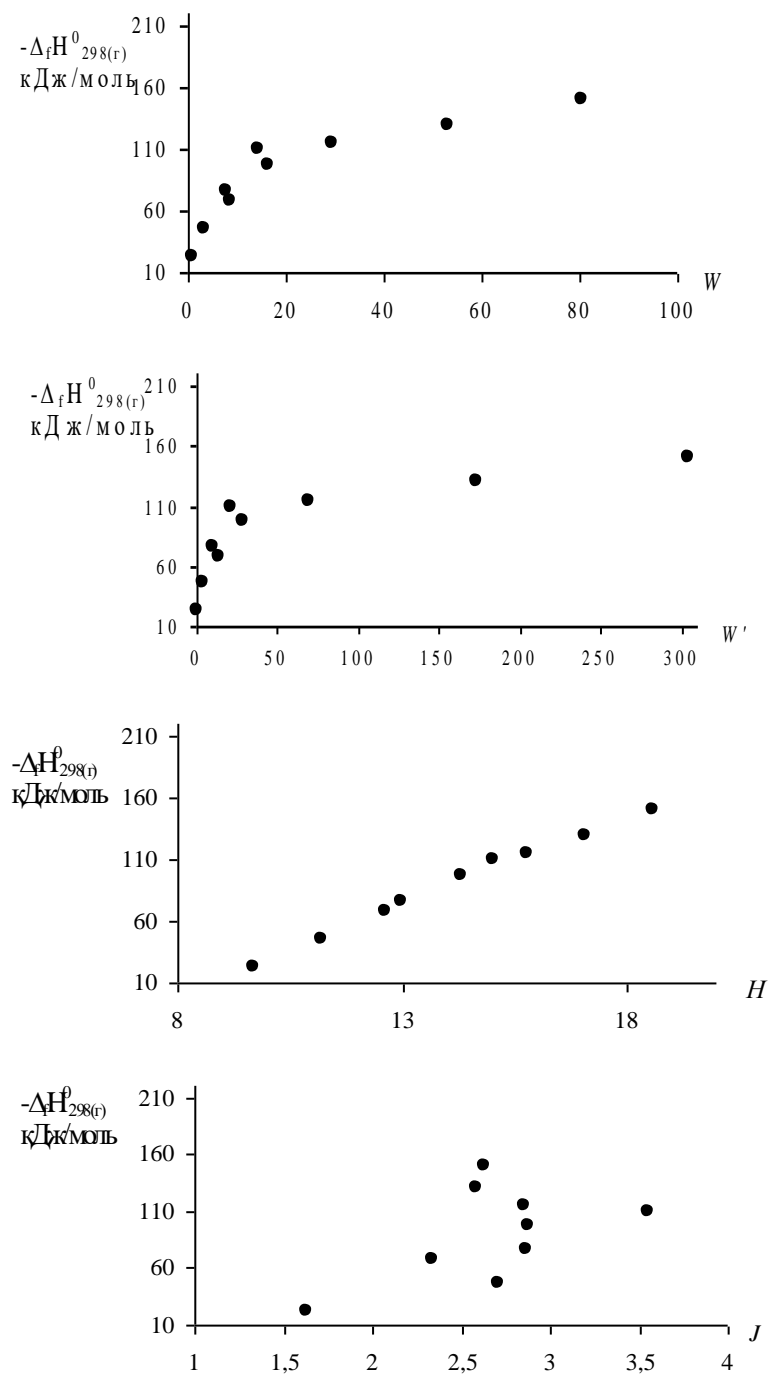


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования тиоспиртов (C_1 до C_7) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' , H – числа Харари, J – индекса Балабана)

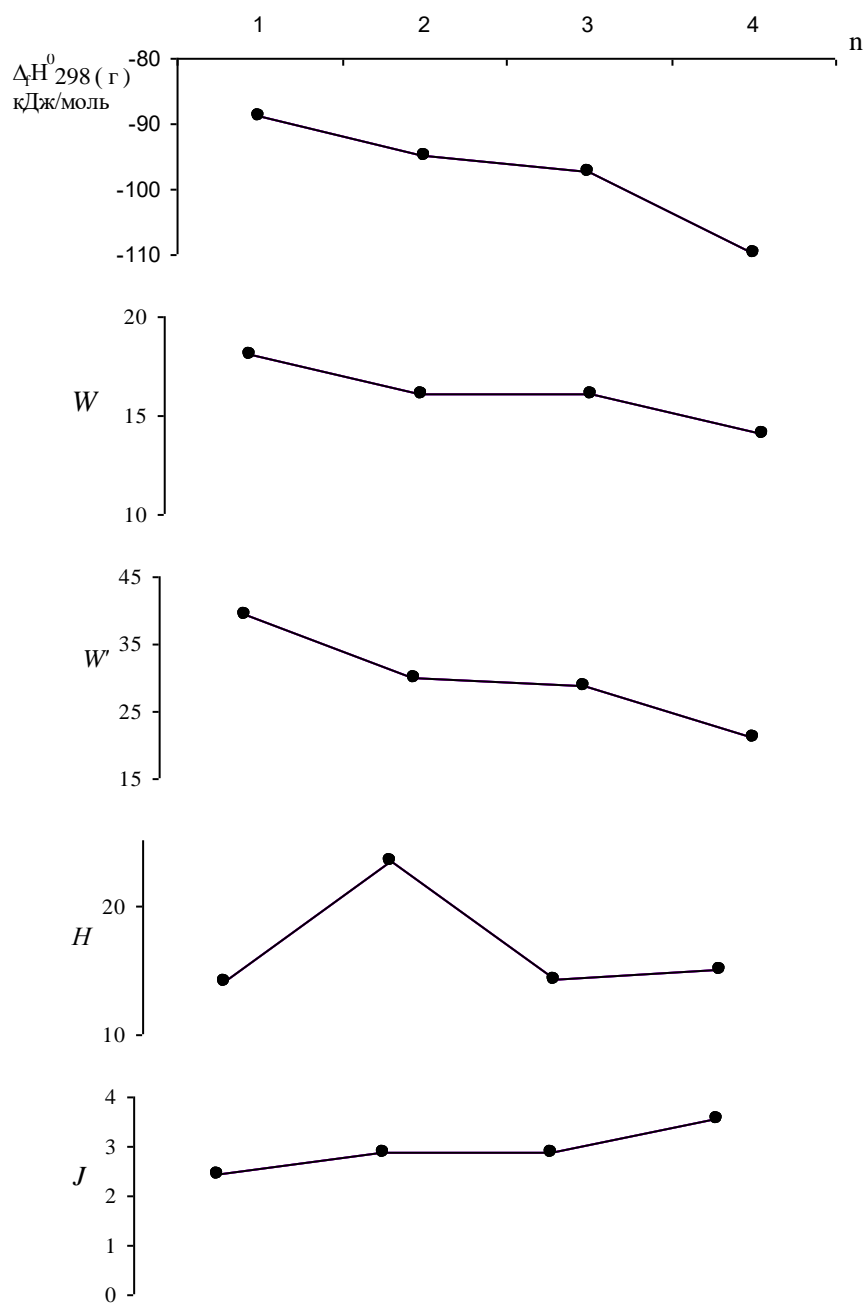


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_4H_9SH при переходе от одного изомера к другому: 1 – $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$; 2 – $CH_3CH_2CH(SH)CH_3$; 3 – $CH_3CH(CH_3)CH_2SH$; 4 – $C(CH_3)_3SH$

Таблица 2

Топологические индексы ряда тиоспиртов

Молекула	W	W'	H	J
CH_3SH	1.000	0.531	9.6711	1.6330
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	3.375	3.422	11.2000	2.7066
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	8.750	14.063	12.6273	2.3418
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	7.750	10.313	12.9789	2.8662
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$	16.125	28.703	14.3046	2.8788
$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	14.125	21.203	15.0078	3.5475
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	29.500	68.844	15.7751	2.8510
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SH}$	52.875	172.484	17.0503	2.5794
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{SH}$	80.250	304.125	18.5662	2.6292
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	210.375	1145.547	23.1893	2.744

На рис. 2 приведены зависимости энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$) от значения топологических индексов для ряда тиоспиртов. Видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' . На рис. 3 представлена диаграмма вида Энтальпия образования – номер изомера и ТИ – номер изомера для $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и топологических индексов тиоспиртов при переходе от одного изомера к другому. Экспериментальные данные взяты из [6]. Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индексов W и W' для изомеров $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ (рис.3), что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях, как $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и H или $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и J такой корреляции нет.

С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей Энтальпия образования - ТИ. Очевидно, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

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. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии: учеб. пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. 96 с.
5. Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 2. С. 1–6.

6. Lange's Handbook of Chemistry / ed.: J.A. Dean. (15th Ed.), McGraw-Hill. 1999. URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf>

THE GRAPHIC DEPENDENCES IN THE STUDY OF CORRELATIONS STRUCTURE – PROPERTY OF THIOALCOHOLS

M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Graphic dependences of the enthalpy of formation of thioalcohols 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 of thioalcohols and a topological index (TI) is observed, this indicates a good correlation between them. In other cases, there is no such correlation.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes.*

Об авторе:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.