

УДК 541.1

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ «ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИНДЕКС ДИАЛКЕНОВ $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков

Тверской государственный университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер. 35
smolyakov@inbox.ru

Аннотация: Для исследования количественных корреляций «структура 1012 диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ - свойство» сформированы топологические индексы $\chi_{Gi=Gj}$ и ψ . С использованием двухпараметровых функций исследованы количественные корреляции «структура диалкенов - свойство». По полученным формулам проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$, не изученных экспериментально. Рассмотрены графические зависимости «структура диалкенов - свойство».

Ключевые слова: топологический индекс, диалкены, теплота испарения, корреляционные зависимости «ТИ-свойство диалкена».

Цель работы – исследовать корреляционные зависимости «топологический индекс диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ – теплота испарения».

В данной работе были поставлены следующие задачи:

- построить топологические индексы для ряда диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$;
- с использованием двухпараметровых функций исследовать количественные корреляции «ТИ диалкена – свойство»;
- провести отбор опытных данных по L_{HTK} для ряда диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$;
- с использованием полученных в работе ТИ провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования;
- проанализировать графические зависимости «структура диалкенов – свойство».

Топологический индекс (ТИ) – инвариант молекулярного графа в задачах компьютерной химии, некоторое (обычно числовое) значение (или набор значений), характеризующее структуру молекулы. Обычно топологические индексы не отражают кратность химических связей и типы атомов (C, N, O и т.д.), атомы водорода не учитываются. К наиболее известным топологическим индексам относятся индекс Хосои, индекс Винера, индекс Рандича, индекс Балабана и другие [1-5].

В количественных корреляциях «структура-свойство» широко используются аддитивные схемы [6, 7] и топологические индексы, отражающие структуру молекул гомологического ряда. Используются функции - линейная, экспоненциальная, логарифметическая и др. При таком подходе для аппроксимации свойства исследуемого ряда

необходимо подбирать свой индекс и свою функцию с приемлемыми статистическими характеристиками.

При исследовании корреляционных зависимостей «структура – свойство вещества» вида $P = f(\text{ТИ})$ используются ТИ, построенные в терминах степеней вершин или расстояний молекулярных графов G [8].

Построение топологических индексов для ряда диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$.

А) Для учета взаимного влияния невалентных взаимодействий атомов через два скелетных атома по цепи молекулы диалкена (второе приближение) в работе сконструирован топологический индекс типа Рандича – $\chi_{G_i=G_j}$, учитывающий влияние первого окружения атомов по связи $>G_i = G_j - G =$ в молекуле диалкена.

$$\chi_{G_i=G_j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{G_i=G_j} \quad (1)$$

Здесь $n_{G_i=G_j}$ – число невалентных взаимодействий пар атомов по связи $>G_i = G_j - G =$ через два атома углерода в молекуле диалкена.

Запишем некоторое физико-химическое свойство $P_{C_nH_{2n-2}}$ в виде:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC} \cdot a + p_{\chi_{G_i=G_j}} \cdot b, \quad (2)$$

где $a = nC$, $b = \chi_{G_i=G_j}$ – коэффициенты схемы (2), а $p_{nC}, p_{\chi_{G_i=G_j}}$ – параметры схемы (2), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [9] для теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов численные значения параметров схемы (2) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими: $p_{nC} = 2,764$ кДж/моль; $p_{\chi} = 10,775$ кДж/моль.

Б) Построим топологический индекс ψ , учитывающий влияние первого окружения по атомам по связям: $=G_i - G_j =$, $=G_i - C_j^* -$, $-C_i^* - C_j -$, $-C_i - C_j -$ в молекуле диалкена:

$$\begin{aligned} \Psi = & \sum_{i,j=2; i \geq j}^3 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{=G_i-G_j=} + \sum_{i=2}^3 \sum_{j=1}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{=G_i-C_j^*-} + \\ & + \sum_{i,j=1; i \geq j}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{-C_i^*-C_j-} + \sum_{i,j=1; i \geq j}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{-C_i-C_j-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $n_{=G_i-G_j=}, n_{=G_i-C_j^*-}, n_{-C_i^*-C_j-}, n_{-C_i-C_j-}$ – числа валентных взаимодействий атомов C в молекуле диалкена. Эти числа могут быть выражены через

числа соответствующих фрагментов $= G_i - G_j =$, $= G_i - C_j^*$, $-C_i^* - C_j -$, $-C_i - C_j -$ в молекуле диалкена.

Таблица 1. Опытные [9] и рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$, kJ/mol

Молекула диалкена	nC	$\chi_{G_i=G_j}$	ψ	L_{HTK} , kJ/mol		
				Опыт [9]	Расчет (2)	Расчет (4)
$CH_2=CH-CH=CH(CH_3)$ cis	5	1,2071	1,2071	26,695	26,826	26,041
$CH_2=CH-CH=CH(CH_3)$ trans	5	1,2071	1,2071	26,569	26,826	26,041
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	6	1,1547	1,4880	28,911	29,025	30,823
$CH_2=CH-C(H-C_2H_5)=CH_2$	6	1,2845	1,5236	29,277	30,424	30,440
$(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH_2$ cis	6	1,0774	1,6927	29,297	28,192	28,616
$(CH_3)CH=C(CH_3)-CH=CH$ trans	6	1,1154	1,6927	29,385	28,602	28,616
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$	6	1,2071	1,7071	29,253	29,590	28,461
$(CH_3)-CH=CH-C(CH_3)=CH_2$	6	1,0774	1,6927	29,297	28,192	28,616
$(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH=CH_2$	6	1,1154	1,6927	29,385	28,602	28,616
$(CH_3)_2-C=CH-CH=CH-CH_2$	6	1,1154	1,6547	29,323	28,602	29,026
$CH_2=CH-CH=CH-(H-C_2H_5)$ cis	6	1,2071	1,7071	29,253	29,590	28,461
$CH_2=CH-C(CH_3)=C(CH_3)_2$	7	0,9856	2,1403	31,207	29,967	31,601
$C(CH_3)_2=CH-CH=C(CH_3)_2$	8	0,8165	2,8094	35,087	30,909	32,197
$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)C_2H_5$ cis	8	0,9856	2,6783	33,0027	32,731	33,610
$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)(H-C_2H_5)$ trans	8	0,9856	2,6783	33,0027	32,731	33,610
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH-(H-C_3H_7)$ cis	9	1,0774	3,0485	35,701	36,484	37,430
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH-(H-C_3H_7)$ trans	9	1,0774	3,0485	35,701	36,484	37,430
$CH=CH-CH=CH-(H-C_6H_{13})$ cis	10	1,2071	3,7071	38,355	40,645	38,139
$CH=CH-CH=CH-(H-C_6H_{13})$ trans	10	1,2071	3,7071	38,355	40,645	38,139

Физико-химическое свойство $P_{C_nH_{2n-2}}$ запишем в виде:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC+\chi_{G_i=G_j}} \cdot a + p_{\psi} \cdot b, \quad (4)$$

где $a = nC + \chi_{G_i=G_j}$, $b = \psi$ - коэффициенты схемы (2), а $p_{nC+\chi_{G_i=G_j}}$, p_{ψ} - параметры схемы (4), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [9] для теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов численные значения параметров схемы (4) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими: $p_{nC} = 7,812$ kJ/mol ; $p_{\Delta} = -10,784$ kJ/mol . С использованием полученных в работе ТИ $\chi_{G_i=G_j}$ и ψ для диалкенов проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов, не изученных экспериментально и необходимых для

практического использования. Представленные опытные и рассчитанные значения свойства L_{HTK} диалкенов представлены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 2. Рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$, не изученных экспериментально, кДж/моль

Молекула диалкена	nC	$\chi_{G_i=G_j}$ (1)	ψ (3)	L_{HTK} , кДж/моль	
				Расчет (2)	Расчет (4)
$CH_2=C(CH_3)-C(C_2H_5)=CH_2$	7	1,1547	2,0260	31,789	32,833
$CH_2=CH-C(изоC_3H_7)=CH_2$	7	1,2845	1,8963	33,188	34,232
$CH_2=CH-C(нC_3H_7)=CH_2$	7	1,2845	2,0236	33,188	32,859
$CH_2=C(нC_2H_5)-CH=CH(CH_3)$	7	1,0774	2,2307	30,956	30,626
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH(CH_3)$ trans	7	0,9082	2,3998	29,133	28,802
$CH_2=CH-C(нC_2H_5)=CH(CH_3)$ trans	7	0,9856	2,1951	29,967	31,010
$(CH_3)CH=CH-CH=CH(нC_2H_5)$	7	1,1154	2,2307	31,366	30,626
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH(нC_2H_5)$ cis	7	1,0000	2,4142	30,122	28,647
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH(нC_2H_5)$ trans	7	1,0774	2,1927	30,956	31,036
$CH_2=CH-CH=CH(изоC_3H_7)$	7	1,1154	2,1927	31,366	31,036
$CH_2=CH-CH=CH(нC_3H_7)$	7	1,2071	2,0629	32,354	32,435
$(нC_2H_5)CH=CH-CH=CH(CH_3)$	7	1,2071	2,2071	32,354	30,880
$(CH_3)CH=C(CH_3)-CH=CH(CH_3)$ cis trans	7	1,0000	2,4142	30,122	28,647
$CH_2=C(нC_2H_5)-CH=CH(CH_3)$	7	0,9082	2,3998	29,133	28,802
$(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis cis	7	1,0774	2,2307	30,956	30,626
$(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis trans	7	0,9082	2,3998	29,133	28,802
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis	7	0,9082	2,3998	29,133	28,802
$CH_2=CH-C(н-C_2H_5)=CH(CH_3)$ cis	7	0,9856	2,1951	29,967	31,010
$(CH_3)CH=CH-CH=C(CH_3)_2$	7	1,1154	2,2307	31,366	30,626
$(CH_3)CH=CH-CH=C(CH_3)_2$	7	0,9082	2,3618	29,133	29,212
$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)_2$	7	0,9082	2,3618	29,133	29,212
$CH_2=CH-CH=C(CH_3)(C_2H_5)$	7	1,0404	2,1403	30,557	31,601
$(CH_3)CH=CH-CH=CH(нC_2H_5)$ cis	7	1,1154	2,1927	31,366	31,036
$(CH_3)CH=CH-CH=CH(н-C_2H_5)$ trans	7	1,0000	2,4142	30,122	28,647
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH(н-C_2H_5)$ trans	7	1,0000	2,4142	30,122	28,647
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH(н-C_2H_5)$ cis	7	1,0774	2,1927	30,956	31,036
$CH_2=CH-CH=C(CH_3)(н-C_2H_5)$	7	1,1154	2,1927	31,366	31,036
$CH_2=CH-CH=C(изо-C_3H_7)$	7	1,1154	2,1927	31,366	31,036
$CH_2=CH-CH=C(н-C_3H_7)$	7	1,2071	2,0629	32,354	32,435
$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	7	1,2071	2,2071	32,354	30,880

Статистические характеристики для L_{HTK} диалкенов схем (2) и (4), соответственно, найдены следующими: N число реперных данных – 19,

r – коэффициент корреляции: 0,947 и 0,957, $|\varepsilon|$ – средне-абсолютное отклонение: 1,00 и 0,92 (кДж/моль), ε_{\max} – максимальное отклонение: 4,18 в точке 2,5-диметил-2,4-гексадиен и 2,89 в точке 2,5-диметил-2,4-гексадиен (кДж/моль).

Корреляционные зависимости «структура - теплота испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ »

Рассмотрим графические зависимости «структура – теплота испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ » и способы их аналитического представления (см. рис. 1, 2). Точки на рисунках (экспериментальные и рассчитанные значения свойства, соответствующие значению индексов, отражающих структуру молекул) указывают на общий характер зависимостей.

Для сравнения на рис. 1 и 2 представлены две зависимости: 1) опытные значения теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов (кДж/моль) от топологического индекса $\chi_{G_i=G_j}$ и индекса ψ ; 2) рассчитанные значения L_{HTK} (кДж/моль) диалкенов от ТИ $\chi_{G_i=G_j}$ и индекса ψ .

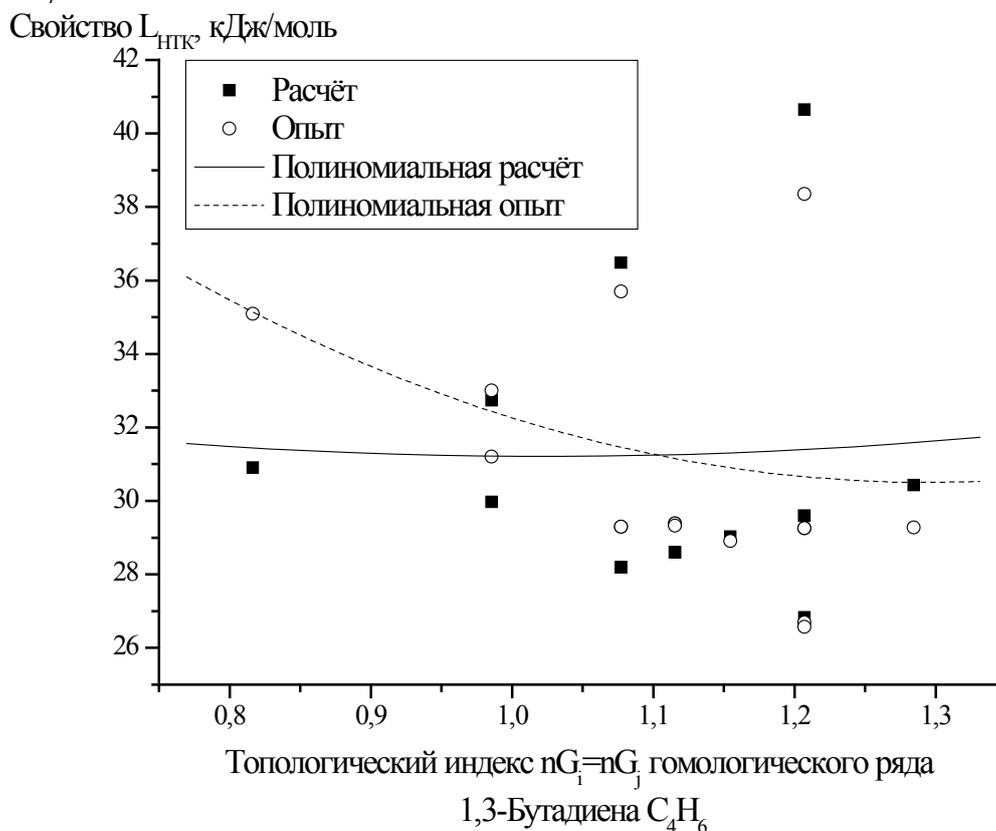


Рис. 1. Зависимость опытных и рассчитанных величин L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ от ТИ $\chi_{G_i=G_j}$ (1).

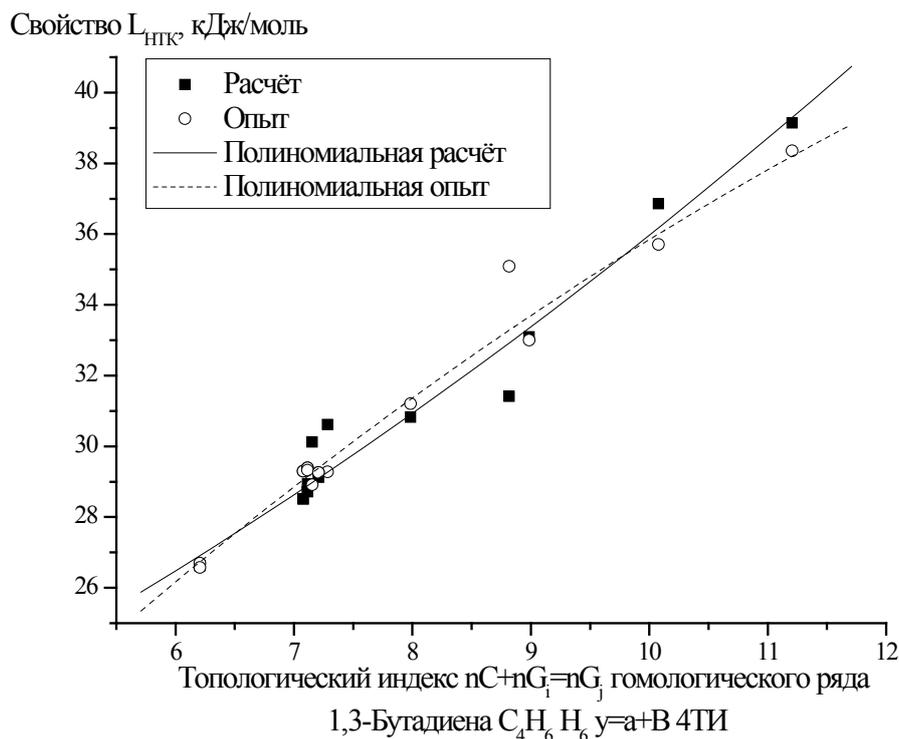


Рис. 2. Зависимость опытных и рассчитанных величин L_{HTK} диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ от ТИ ψ (3).

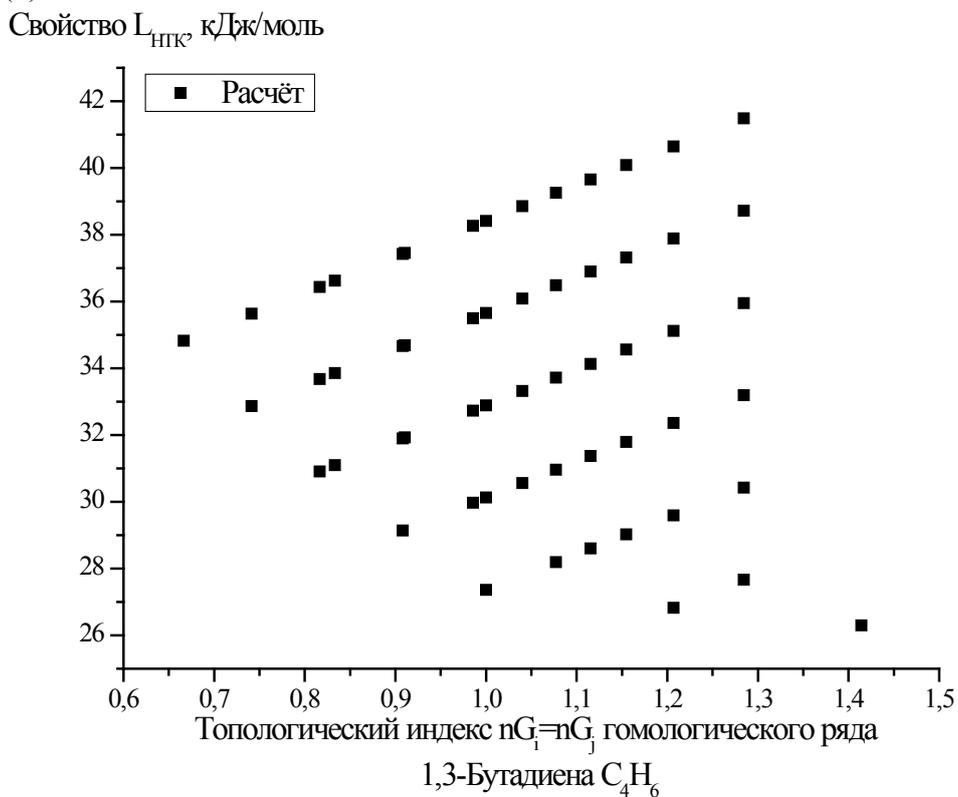


Рис. 3. Зависимость рассчитанных величин L_{HTK} 1012 диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ от ТИ $\chi_{G_i=G_j}$ (1).

Как видно из рис. 1 и 2, ТИ $\chi_{G_i=G_j}$ и индекса ψ хорошо воспроизводят зависимости теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} диалкенов и по-видимому такой подход можно использовать для предварительного прогнозирования свойств веществ не изученных экспериментально.

На рис. 3 и 4 представлены графические зависимости «структура - теплота испарения при нормальной температуре кипения L_{HTK} 1012 диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ ».

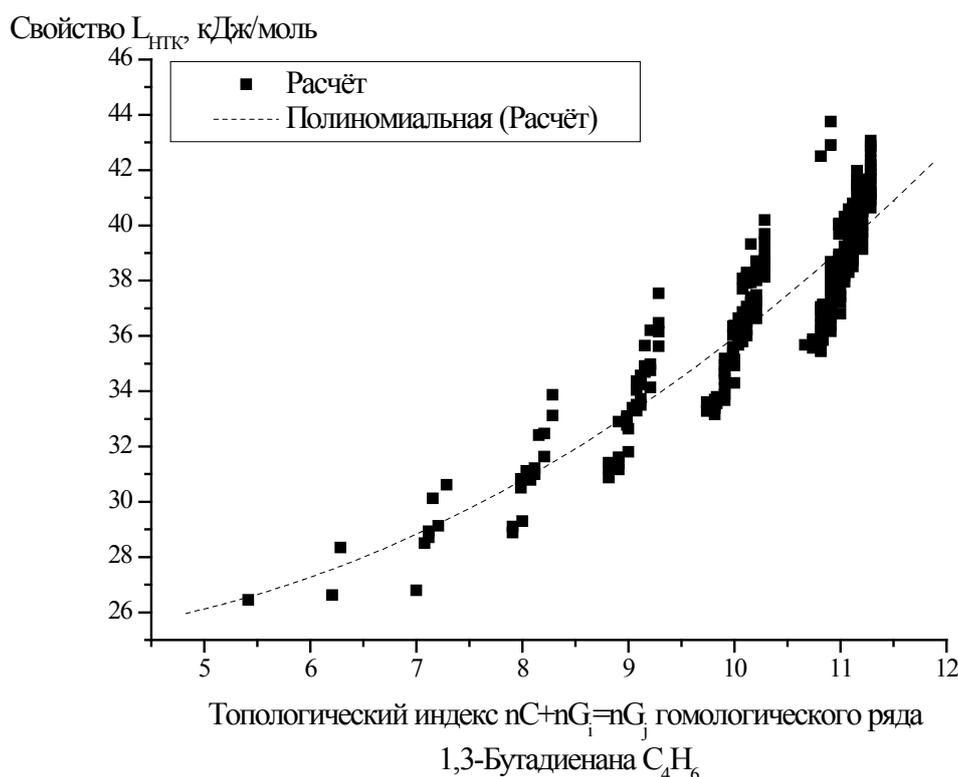


Рис. 4. Зависимость опытных и рассчитанных величин L_{HTK} 1012 диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ от ТИ ψ (3).

Заключение

Дано критическое сопоставление разных (независимых) ТИ для диалкенов в плане их пригодности для описания структуры химических соединений и построения количественных соотношений со свойствами. Предложены новые ТИ, обладающие хорошей дискриминирующей способностью.

Раскрыта роль топологических индексов в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования в ряде диалкенов. Показано, что представленные ТИ участвуют в прогнозировании, что позволяет

достаточно хорошо различать структурные изомеры и добиться приемлемого согласия расчета с экспериментом.

Библиографический список:

1. **Станкевич, И.В.** Графы в структурной химии / И.В. Станкевич. В кн.: Применение графов в химии / под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 7-69.
2. **Смоленский, Е.А.** Применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов / Е.А. Смоленский // Журнал физической химии. – 1964. – Т. 38. – № 5. – С. 1288-1290.
3. **Зефиров, Н.С.** Применение теории графов в химии / под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 307 с.
4. **Кинг, Р.** Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 560 с.
5. **Баскин, И.И.** Многослойные персептроны в исследовании зависимостей «структура-свойство» для органических соединений / И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиров // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 86-92.
6. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
7. **Доди, Ж.-П.** Эмпирическое и теоретическое разбиение молекулярной энергии на локальные вклады. Аддитивность и конформационные проблемы / Ж.-П. Доди, О. Рожа. В кн.: Локализация и делокализация в квантовой химии: атомы и молекулы в основном состоянии / пер. с англ. под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Мир, 1978. – С. 179-240.
8. **Смоляков, В.М.** Термохимические расчеты: учебное пособие / В.М. Смоляков, Ю.Г. Папулов, В.П. Левин. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 1991. – 78 с.
9. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – William Andrew Inc., 2008. – 800 p.