

УДК 541.6

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКЕНОВ: ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Папулова Д.Р.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь, e-mail: mgvinog@mail.ru

Проведен отбор топологических индексов с учётом их дискриминирующей способности. Обсуждены возможности теоретико-графового подхода в построении и интерпретации аддитивных схем расчёта и прогнозирования алкенов (отмечено, что многие известные топологические индексы участвуют как числа параметров в конструировании таких схем). Выведены рабочие формулы для расчёта термодинамических свойств алкенов. По полученным схемам (с использованием методов теории графов и линейной алгебры) проведены численные расчёты энтальпии образования алкенов, согласующиеся с экспериментом. Изучены корреляционные зависимости «Свойство – топологический индекс». Выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования алкенов и топологическими индексами. Сделаны предсказания (в пределах ошибок опыта) недостающих значений энтальпии образования членов исследуемого ряда.

Ключевые слова: топологические индексы, энтальпия образования, численные расчёты

THE ENTHALPY OF FORMATION OF ALKENES: TOPOLOGICAL APPROACH

Vinogradova M.G., Papulov Y.G., Papulova D.R.

Tver State University, Tver; e-mail: mgvinog@mail.ru

A selection of topological indices taking into account to their discriminating ability. Discussed capabilities of graph-theoretic approach to the construction and interpretation of additive schemes for calculating and forecasting of alkenes (noted, that many well-known topological indices involved of both the number of parameters in the design of such schemes). We derive the working formulas for calculating the thermodynamic properties of alkenes. On the received the schemes (with using graph theory and linear algebra) held numerical calculations of the enthalpy of formation of alkenes in agreement with experiment. We study correlations «property – the topological index». Are revealed the equation, to the responsible most the closely correlation between the enthalpy of formation of alkenes and topological indices. The predictions (within experimental error) the missing values of enthalpy of formation of the members the study the range are made.

Keywords: topological indices, enthalpy of formation, numerical calculations

Систематические сведения о термодинамических характеристиках по отдельным классам органических (и иных) соединений весьма скудны и в ряде случаев противоречивы. Поэтому нужны новые эффективные расчетные схемы, среди которых важное место в настоящее время занимают теоретико-графовые методы [1–4].

Цель исследования: теоретико-графовое изучение корреляций «структура – энтальпия образования» алкенов.

Материалы и методы исследования

При топологическом описании молекулы её изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. Графы можно задавать в матричном виде. Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица $A = [a_{ij}]$ с элементами $a_{ij} = 1$, если вершины i и j соединены ребром, $a_{ij} = 0$ – в противном случае. Матрица расстояний – это квадратная матрица $D = [d_{ij}]$ с элементами d_{ij} , определяемыми как минимальное число рёбер (наикратчайшее расстояние) между вершинами i и j . Для характеристики графа применяются инварианты графа. Эти инварианты известны в теоретической химии как топологические индексы (ТИ). В работе рассматривались индексы:

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

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

- число путей длины один $p_1 = n - 2$; где (n) число вершин и т.д.

Обычно топологические индексы используются в корреляционных зависимостях вида $P = f(\text{ТИ})$, например,

$$P = a(\text{ТИ}) + b, \quad (1)$$

$$P = a(\text{ТИ})^2 + b(\text{ТИ}) + c, \quad (2)$$

$$P = [a(\text{ТИ}) + b]^{1/2}, \quad (3)$$

$$P = a(\text{ТИ})_1 + b(\text{ТИ})_2 + \dots + n(\text{ТИ})_n + c \quad (4)$$

и т.п.

Здесь a, b, c – некоторые параметры, подлежащие определению.

Топологические индексы участвуют как числа параметров в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании зависимостей (1)–(4) были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования, кДж/моль, алкенов и ТИ:

$$\Delta_f H_{(г, 298\text{ К})}^0 = 0,217H^2 - 19,007H + 116,490.$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\epsilon}|$) и максимальное отклонение ($\epsilon_{\max}$) соответственно равны 4,3 кДж/моль и – 11,5 кДж/моль.

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 K)} = -17,520H + 0,038W'' + 3,837p_3^* - 0,553p'_3 + 3,716_3p''_3 + 2,017p_3 + 112,964,$$

где $|\bar{\epsilon}| = 3,3$ кДж/моль и $\epsilon_{\max} = -12,6$ кДж/моль,
 p'_3, p''_3 – число путей длины 3 с учётом
транс- и *цис*- изомерии.

В работе дана теоретико-графовая интерпретация аддитивных схем расчета алкенов

$$P_{C_nH_{2n}} = nb + p_1^*\xi_{cc}^* + p_1\xi_{cc} + p_2^*\Gamma_{cc}^* + p_2\Gamma_{cc} + R^*\Delta_{ccc}^* + R\Delta_{ccc} + p_3^{**}\tau_{cc} + p_3'\tau'_{cc} + p_3''\tau''_{cc} + (5) \\ + p_3\tau_{cc} + p_4^*\omega_{cc}^* + p_4\omega_{cc} + p_5^*\vartheta_{cc}^* + p_5\vartheta_{cc} + p_6^*\mu_{cc}^* + p_6\mu_{cc},$$

где p_l – число путей длины $l = 1, 2, 3, \dots$;
 p_1^* – число связей $C = C$; ξ_{cc}^* – вклад $C = C$
 связи; а $\Gamma_{cc}^*, \tau_{cc}^*, \dots$ – эффективные взаимодействия пар атомов C через один атом, два,
 во фрагментах $C = C-C$, $C = C-C-C, \dots$; R ,
 R^* – число троек смежных рёбер, имеющих

общую вершину. По полученным уравнениям проведены численные расчеты энтальпии образования алкенов (табл. 1). Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейно зависимыми столбцами, то параметр ξ_{cc} пропадает.

Таблица 1

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования алкенов, кДж/моль, в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0$ (г, 298 К)						
	2	4	6	10	12	14	16
b	-23,668	-16,006	-5,925	-5,672	-12,073	-10,543	-12,616
ξ_{cc}^*	86,946	77,554	58,674	59,371	77,955	73,859	77,939
Γ_{cc}^*		-11,333	-23,290	-23,393	-20,200	-21,100	-19,689
Γ_{cc}		-4,594	-14,524	-16,719	-11,804	-13,246	-10,837
Δ_{ccc}^*			11,554	11,312	7,658	7,901	6,973
Δ_{ccc}			7,374	9,154	6,256	7,530	5,524
τ_{cc}^*				1,606	0,488	0,739	0,860
τ'_{cc}				-1,055	0,556	-0,072	1,573
τ''_{cc}				3,352	4,972	4,133	5,830
τ_{cc}				1,890	2,848	2,896	2,611
ω_{cc}^*					-1,857	-2,089	-1,759
ω_{cc}					1,589	1,767	1,083
ϑ_{cc}^*						1,299	2,847
ϑ_{cc}						-1,031	-0,567
μ_{cc}^*							-3,601
μ_{cc}							4,429
$ \bar{\epsilon} $	6,9	3,1	2,9	2,4	2,1	1,8	1,6
$\epsilon_{\max}$	-26,3	-12,1	-12,4	-11,8	-9,0	-7,2	-8,4

Приведенная таблица даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних по цепи молекулы). Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^0$ (г, 298 К), как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета $|\bar{\epsilon}|$, так и

максимальное отклонение $\epsilon_{\max}$ стремятся к некоторому пределу.

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать (в пределах ошибок опыта) недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

По уравнению (5) был выполнен расчет $\Delta_f H^0$ 298 (г) ряда алкенов. Результаты расчета для членов исследуемого ряда с числом атомов углерода 7 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета по уравнению (5) энтальпий образования ряда алкенов, кДж/моль

Молекула	$\Delta H_{f, 298}^0$ (г)	
	Опыт [5]	Расчет
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$-62,3 \pm 1,0$	-62,2
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	---	-70,9
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	---	-66,6
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-72,7
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-68,4
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	---	-74,7
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-65,9
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-67,0
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-65,7 \pm 1,0$	-70,2
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-87,0
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-84,9
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-80,6
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-79,2
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-75,0
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	---	-83,5
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	---	-79,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	---	-80,3
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	$-76,8 \pm 1,1$	-83,8
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	$-79,4 \pm 1,1$	-79,0
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	---	-76,2
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-80,0
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-83,8 \pm 1,4$	-84,1
$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-75,2
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	---	-75,4
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-81,6 \pm 2,0$	-80,4
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	---	-69,0
$\text{C}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-90,8
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	---	-80,6
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	---	-76,3
$\text{C}(\text{CH}_3)_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	$-88,7 \pm 1,1$	-89,0
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHC}(\text{CH}_3)_3$	$-88,8 \pm 1,1$	-85,3
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHC}(\text{CH}_3)_3$	$-72,6 \pm 1,4$	-81,0
<i>t</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	---	-87,0
<i>c</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	---	-82,7
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-79,5 \pm 1,4$	-78,9
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-85,5 \pm 1,4$	-86,1
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-81,0

Заключение

1. Оценено состояние численных данных по энтальпиям образования алкенов.

2. Обсуждены возможности теоретико-графового подхода в построении и интерпретации аддитивных схем расчёта и прогнозирования алкенов (отмечено, что многие известные ТИ участвуют как числа параметров в конструировании таких схем).

3. Проведены численные расчёты энтальпии образования алкенов, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные (ранее не известные значения свойств).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-97518-р_центр_а).

Список литературы

1. Виноградова М.Г. Корреляции «структура-свойство» алкилсиланов: теоретико-графовый подход // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 3. – С. 141–142.
2. Виноградова М.Г., Воронезтсева О.С. Расчетные схемы алкенов: топологический подход // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 12. – С. 90–91.
3. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефилов Н.С. Топологические индексы в органической химии // Успехи химии. – 1988. – Т.57, № 3. – С. 337–366.

4. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.

5. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. – 2nd ed. – London; New York: Chapman and Hall, 1986. – P. 87–232.

References

1. Vinogradova M.G. *Advances in current natural sciences*, 2010, no. 3, pp. 141–142.
2. Vinogradova M.G., Voronezhseva O.S. *Advances in current natural sciences*, 2011, no. 12, pp. 90–91.
3. Stankevich M.I., Stankevich I.V., Zefirov N.S. *Russian Chemical Reviews*, 1988, Vol. 57, no. 3, pp. 337–366.
4. Papulov YU.G., Vinogradova M.G. *Calculation methods in atom-atomic approach*. Tver: TvSU. 2002. 232 p.
5. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. *Thermochemical data of organic compounds*, Chapman and Hall, 1986, pp. 87–232.

Рецензенты:

Луцик В.И., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Тверского государственного технического университета, г. Тверь;

Афанасьев А.Е., д.т.н., профессор, профессор кафедры геотехнологии и торфяного производства Тверского государственного технического университета, г. Тверь.

Работа поступила в редакцию 20.04.2012