

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.21

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ ЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ

© 2019 г. М. Ю. Доломатов^{a,b}, Т. М. Аубекеров^{a,*}, Э. В. Вагапова^a,
К. Р. Ахтямова^a, Е. А. Кузнецов^a

^aУфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

^bБашкирский государственный университет, Уфа, Россия

*e-mail: timur_1995@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 17.07.2018 г.

Разработана топологическая модель типа структура–свойство для адекватного расчета теплоемкости углеводородов ряда замещенных аренов. Предложена многофакторная нелинейная QSPR-модель, учитывающая зависимости молярной, изобарной теплоемкости в газообразном состоянии от структурных характеристик, выражаемые матрицей расстояния (индексы Винера, Рандича), и зависимости теплоемкости от суммы квадратов собственных значений топологической матрицы смежности. Точность модели подтверждена результатами статистической обработки данных. Приведено сравнение справочных и расчетных значений теплоемкости, показывающее высокую адекватность нелинейной регрессионной модели.

Ключевые слова: QSPR-модели, физико-химические свойства, индекс Винера, индекс Рандича, топологические параметры, собственные значения топологической матрицы

DOI: 10.1134/S0044453719020080

Расчет теплофизических свойств веществ, в частности теплоемкости, – актуальная задача химической термодинамики и теплофизики. Теплоемкость необходима для оценки температурной зависимости энтальпии и энтропии образования молекул и связанных с ними термодинамических потенциалов. Кроме того, теплоемкость является важной физической характеристикой материалов, которая необходима при проведении химико-технологических расчетов, проектировании объектов нефтяной, энергетической промышленности, а также в научных исследованиях. Предложенные на сегодняшний день расчетные методики определения теплоемкости характеризуются значительной погрешностью [1].

Поскольку при расчете теплоемкости методом статистической термодинамики требуется оценка статистических сумм для колебательного, вращательного и поступательного движений молекул, то применение статистических методов к сложным молекулам приводят к результатам, не всегда адекватным эксперименту. Для решения практических задач химической термодинамики широкое применение находит эмпирический метод расчета теплоемкости. Как правило для расчета используется эмпирическая форма температурной зависимости теплоемкости, выраженная степенным рядом [2]:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4, \quad (1)$$

где A, B, C, D, E – эмпирические постоянные коэффициенты, зависящие от природы вещества.

Согласно теории строения органических молекул А.М. Бутлерова, свойства органических соединений зависят от качественного и количественного состава атомов, их способности к взаимодействию и молекулярной структуры [3]. Поэтому при расчете теплоемкости будем использовать топологический подход, который применяется для термодинамических расчетов в последние годы [4, 5]. В работе используется широко распространенные модели QSPR (Quantative-Structure Properties Relationship), основанные на поиске зависимостей, которые адекватно отражают взаимосвязь топологических характеристик и термодинамических свойств молекул, таких как энтальпия реакций, теплота парообразования и другие свойства [4–8]. Следовательно, можно рассчитать физико-химические свойства (ФХС) молекул, зная только их химическую структуру. Это существенно облегчает определение теплоемкости по сравнению с экспериментальными методами. Имеются компьютерные программы, которые позволяют быстро проводить расчет топологических индексов. Авторами разработана программа ЭВМ, которая позволяет упростить расчет топологических индексов, используемых в модели.

Цель данной работы – построение адекватных моделей, обеспечивающих расчет молярной, изобарной теплоемкости ароматических углеводородов в газообразном состоянии с использованием молекулярных топологических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения этой задачи рассмотрим молярную, изобарную теплоемкость в газообразном состоянии как некоторую функцию, учитывающую температуру, спектр электронных состояний и химическую структуру молекулы. Предполагая, что теплоемкость определяется топологическим параметром, зависящим от энергетического состояния молекул (L), а также от структуры молекул (TI), можем записать:

$$C_p = C_p(L, TI). \quad (2)$$

В качестве характеристики энергетического спектра молекул, рассмотрим хюккелевские спектры топологических матриц, учитывающие взаимодействие только соседних атомов через матрицу смежности.

Построим квадратную топологическую матрицу (матрицу смежности) A для молекулярного графа (МГ). Тогда характеристический полином запишем в виде:

$$P(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n, \quad (3)$$

где E – единичная матрица; λ и a_i , $i = \overline{1, n}$ – корни и коэффициенты полинома соответственно. Корни характеристического полинома λ являются собственными значениями матрицы смежности, которые в свою очередь, представляют собой спектр МГ. Полином и спектр графа не зависят от выбора матрицы смежности.

Сумма квадратов собственных значений МГ косвенно отражает энергетический спектр электронных состояний молекул. Сумма собственных значений, как известно, равна нулю, поэтому в качестве характеристики спектра используем сумму квадратов топологической матрицы:

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (4)$$

где λ_i – собственные значения МГ. Ранее этот параметр был использован для расчета критических и термодинамических характеристик алканов [9, 10].

Для характеристики взаимного расположения атомов использован индекс Винера [6], который отражает степень связанности углеродных атомов в органических молекулах и определяется через полусумму топологических расстояний между всеми n атомами в молекулярном графе и рассчитывается по следующей формуле:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii}, \quad (5)$$

где d_{ij} – элементы матрицы расстояний атомов i и j .

Для характеристики разветвленности молекул используется индекс Рандича [6], зависящий от разветвленности углеродного скелета и различный для изомеров углеводородов (индекс молекулярной связанности), который вычисляется по формуле:

$$\rho = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \frac{1}{\sqrt{v_i v_j}}, \quad (6)$$

где v_i – число ребер графа отходящих от i -й вершины; v_j – число ребер графа отходящих от j -й вершины.

В соответствии с подходом, принятым в изучении связи структура–свойство QSPR, будем искать связь свойство–топологические параметры молекул, так называемый молекулярный дескриптор в виде эмпирической зависимости молярной теплоемкости от топологических параметров. Для этого представим теплоемкость в виде полуэмпирической функции, зависящей от температуры, химической природы и энергии взаимодействия атомов, порядка взаимного расположения атомов и разветвленности молекулярной структуры, т.е. теплоемкость принимается зависящей от четырех переменных – L , W , ρ и температуры:

$$C(L, W, \rho) = a_0(T) + a_1(T)W + a_2(T)\rho + a_3(T)L + \varepsilon, \quad (7)$$

где a_0 , a_1 , a_2 , a_3 – коэффициенты, зависящие от температуры; ε – остаточный член,

$$a_1 = \frac{\partial}{\partial W}, \quad a_2 = \frac{\partial}{\partial \rho}, \quad a_3 = \frac{\partial}{\partial L}.$$

Коэффициенты a_1 – a_3 в (7) служат характеристиками возмущения свойств в гомологическом ряду молекул под влиянием структурных топологических факторов и энергии взаимодействия при заданной температуре. Как показывают расчеты, топологические параметры (индекс Винера и индекс Рандича) связаны между собой [6], поэтому целесообразно ввести независимый относительный параметр $\gamma(W, \rho) = W/\rho$:

$$\gamma(W, \rho) = \frac{W}{\rho} = \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii} \right] \left[\sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \sqrt{v_i v_j} \right]. \quad (8)$$

Для учета совместного влияния протяженности и разветвленности молекул предложен индекс, равный произведению индексов Винера и Рандича:

$$\Theta(W, \rho) = W\rho = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii}}{\sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \sqrt{v_i v_j}}. \quad (9)$$

Как известно, теплоемкость органических соединений сложным образом зависит от температуры, так как выражается через вклады колебательной, вращательной и поступательной энергией молекул. В большинстве случаев используемые методы статистической термодинамики дают ошибки в расчете статистических сумм при переходе к сложным молекулам [11]. С увеличением количества атомов и их связанности теплоемкость молекул возрастает. Но вместе с тем с ростом температуры происходит увеличение теплоемкости сложных молекулярных систем вследствие перераспределения колебательной и вращательной энергий внутри молекулы. Поэтому наряду с ростом теплоемкости возможны процессы, которые способствуют ее уменьшению. Поэтому зависимость теплоемкости от структуры и температуры рассмотрим феноменологически. С этой целью представим теплоемкость как произведение двух независимых величин, зависящих от структуры молекул

$C(\gamma, L)$ и от температуры среды $C(T)$:

$$C(\gamma, \theta, L, T) = C(\gamma, \theta, L)C(T). \quad (10)$$

Каждую составляющую этого произведения выразим через эмпирические зависимости:

$$C(\gamma, L) = (b_0 + b_1 L + b_2 \gamma + b_3 W^{1/3} + b_4 \theta + b_5 \gamma^2), \quad (11)$$

где $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коэффициенты, не зависящие от температуры, кДж/(моль К). Температурную составляющую представим в виде степенной зависимости:

$$C(T) = \tau^\alpha \tau^{-\beta}. \quad (12)$$

Составляющая (11) определяется двумя компонентами, которые характеризуют соответственно температурный рост и снижение теплоемкости. При оценке теплоемкости очевидно, что $\alpha > \beta$. Для удобства расчетов введем относительную температуру, которая равна отношению абсолютной к стандартной термодинамической температуре:

$$\tau = T/298. \quad (13)$$

Предположим, что для газовой среды это снижение увеличивается с ростом температуры, т.е. $\beta = \zeta\tau$:

$$C(\gamma, L, \tau) = (b_0 + b_1 L + b_2 \gamma + b_3 W^{1/3} + b_4 \theta + b_5 \gamma^2) \tau^{(\alpha - \zeta\tau)}. \quad (14)$$

Таблица 1. Значения топологических индексов аренов – индексы Рандича (ρ), Винера (W) и сумма квадратов собственных значений молекулярного графа (L)

Соединение	– ρ	– W	L
Бензол	2.000	36	12
<i>m</i> -Диизопропилбензол	4.708	242	24
<i>трет</i> -Бутилбензол	3.661	142	20
Бутилбензол	3.971	161	20
<i>m</i> -Диэтилбензол	4.443	153	20
<i>o</i> -Диэтилбензол	3.949	149	20
<i>n</i> -Диэтилбензол	3.943	157	20
1,4-Диметил-2-изопропилбензол	4.181	187	22
Толуол	2.410	58	14
1,3-Диметил-2-пропилбензол	4.305	188	22
<i>m</i> -Дивинилбензол	3.215	171	20
1-Этил-2-пропилбензол	4.449	196	22
Этилбензол	2.971	84	16
Этинилбензол	2.449	98	16
1,2,3,5-Тетраметилбензол	3.654	143	20
1,2,3-Триметилбензол	3.244	108	18
Гептилбензол	5.471	239	26
<i>n</i> -Додецилбензол	7.971	319	36
Гексаэтилбензол	9.733	645	36
Гексилбензол	4.971	226	24
Изобутилбензол	3.827	154	20
1,2,4-Триэтилбензол	4.920	246	24
1-Метил-2-пропилбензол	3.888	152	20
1-Метил-2- <i>втор</i> -бутилбензол	4.309	188	22
1-Метил-2- <i>трет</i> -бутилбензол	4.077	180	22
Нонилбензол	6.471	268	30
Октилбензол	5.971	253	28
Пентаэтилбензол	6.881	488	32
Пентаметилбензол	4.077	180	22
Пентилбензол	4.471	214	22
Пропилбензол	3.471	118	18
2-Пропенилбензол	3.081	126	18
1,2,3,5-Тетраэтилбензол	5.897	355	28
<i>m</i> -Ксилол	2.821	82	16
<i>o</i> -Ксилол	2.827	80	16
<i>n</i> -Ксилол	2.821	83	16
1,2,4,5-Тетраэтилбензол	5.897	359	28
1,2,3,4-Тетраэтилбензол	5.903	347	28
1,3,5-Триэтилбензол	4.914	246	24
1,2,3-Триэтилбензол	4.926	234	24

Таблица 2. Сравнение справочных и расчетных значений молярной теплоемкости газов аренов (Дж/(моль К)), Δ и ϵ – абсолютная и относительная погрешности

Соединение	Справочное значение	Расчетное значение	Δ	ϵ , %
298 К				
Бутилбензол	181.67	179.07	2.60	1.43
<i>n</i> -Диэтилбензол	181.85	178.78	3.08	1.69
1,4-Диметил-2-изопропилбензол	201.59	199.79	1.80	0.89
1-Этил-2-пропилбензол	199.93	203.65	-3.72	1.86
1,3-Диметил-2-пропилбензол	201.80	201.61	0.19	0.09
Этинилбензол	114.89	116.37	-1.48	1.29
Гептилбензол	252.45	252.85	-0.40	0.16
<i>n</i> -Додецилбензол	368.36	367.42	0.94	0.25
<i>m</i> -Диизопропилбензол	218.96	226.30	-7.34	3.35
Гексилбензол	228.87	228.76	0.11	0.05
1,2,4-Триэтилбензол	227.88	228.84	-0.96	0.42
1-Метил-2-пропилбензол	177.05	178.12	-1.07	0.60
1-Метил-2- <i>трет</i> -бутилбензол	199.61	198.25	1.36	0.68
Октилбензол	276.09	276.48	-0.39	0.14
Пентаэтилбензол	339.92	340.18	-0.25	0.08
Пропилбензол	155.95	155.43	0.52	0.33
1,2,3,5-Тетраэтилбензол	284.29	282.30	1.99	0.70
<i>m</i> -Ксилол	128.40	129.43	-1.04	0.81
<i>n</i> -Ксилол	128.00	129.21	-1.21	0.94
1,2,3-Триэтилбензол	228.09	228.42	-0.32	0.14
500 К				
Бутилбензол	273.09	272.66	0.43	0.16
<i>n</i> -Диэтилбензол	272.40	272.22	0.19	0.07
1,4-Диметил-2-изопропилбензол	307.47	304.22	3.25	1.06
1-Этил-2-пропилбензол	308.85	310.10	-1.25	0.40
1,3-Диметил-2-пропилбензол	307.06	307.00	0.06	0.02
Этинилбензол	178.43	177.20	1.23	0.69
Гептилбензол	375.68	385.01	-9.32	2.48
<i>n</i> -Додецилбензол	543.86	559.47	-15.60	2.87
<i>m</i> -Диизопропилбензол	345.75	344.59	1.16	0.34
Гексилбензол	341.50	348.33	-6.83	2.00
1,2,4-Триэтилбензол	345.56	348.45	-2.89	0.84
1-Метил-2-пропилбензол	274.37	271.21	3.16	1.15
1-Метил-2- <i>трет</i> -бутилбензол	313.35	301.88	11.47	3.66
Октилбензол	409.96	420.99	-11.03	2.69
Пентаэтилбензол	503.48	517.98	-14.50	2.88
Пропилбензол	241.19	236.67	4.52	1.87
1,2,3,5-Тетраэтилбензол	423.16	429.85	-6.69	1.58
<i>m</i> -Ксилол	201.90	197.09	4.81	2.38
<i>n</i> -Ксилол	201.69	196.74	4.96	2.46
1,2,3-Триэтилбензол	344.83	347.80	-2.97	0.86

Таблица 2. Окончание

Соединение	Справочное значение	Расчетное значение	Δ	ε , %
800 К				
Бутилбензол	374.46	370.39	4.07	1.09
<i>n</i> -Диэтилбензол	373.03	369.78	3.25	0.87
1,4-Диметил-2-изопропилбензол	416.04	413.25	2.79	0.67
1-Этил-2-пропилбензол	418.42	421.24	-2.82	0.67
1,3-Диметил-2-пропилбензол	415.29	417.03	-1.73	0.42
Этинилбензол	233.43	240.71	-7.28	3.12
Гептилбензол	513.53	523.00	-9.47	1.84
<i>n</i> -Додecilбензол	746.80	759.98	-13.19	1.77
<i>m</i> -Диизопропилбензол	467.08	468.09	-1.01	0.22
Гексилбензол	467.23	473.18	-5.95	1.27
1,2,4-Триэтилбензол	465.73	473.34	-7.61	1.63
1-Метил-2-пропилбензол	372.05	368.42	3.64	0.98
1-Метил-2- <i>трет</i> -бутилбензол	421.50	410.07	11.42	2.71
Октилбензол	559.87	571.88	-12.01	2.14
Пентаэтилбензол	663.16	703.63	-40.47	6.10
Пропилбензол	329.89	321.50	8.39	2.54
1,2,3,5-Тetraэтилбензол	563.21	583.92	-20.70	3.68
<i>m</i> -Ксилол	278.64	267.73	10.92	3.92
<i>n</i> -Ксилол	278.65	267.25	11.39	4.09
1,2,3-Триэтилбензол	464.65	472.46	-7.81	1.68

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами использованы справочные данные по молярной, изобарной теплоемкости 40 замещенных аренов в газообразном состоянии [12]. В табл. 1 приведены соответствующие индексы Винера, Рандича и сумма квадратов собственных значений МГ, рассчитанные по разработанной авторами программе [13]. Коэффициенты зависимости (14) рассчитывали методом наименьших квадратов по алгоритму многофакторного регрессионного анализа. Соответствующие коэффициенты зависимости (14) приведены ниже: $b_0 = -70.67$, $b_1 = 9$, $b_2 = -4.03$, $b_3 = 34.36$, $b_4 = -0.0023$, $b_5 = 0.029$, $\alpha = 0.94$, $\zeta = -0.076$.

Адекватность зависимости (14) оценивали по статистическим характеристикам – конкордации, множественной корреляции и стандартной ошибке. В табл. 2 приведено сравнение справочных и расчетных значений молярной теплоемкости при постоянном давлении.

Как видно из табл. 2, сравнения расчетных величин со справочными, средняя относительная погрешность равна 2.2%. Точность полученных значений в QSPR-подходе оценивали с помощью статистических характеристик – коэффициента

корреляции, коэффициента множественной корреляции и стандартной ошибки.

Для характеристики качества регрессионного уравнения вычисляли коэффициент множественной корреляции $R \approx 0.998$, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекулы углеводорода с ее ФХС. Для оценки статистической достоверности факта обнаруженной связи использовали корреляционную поправку:

$$S_r = \frac{1-r^2}{\sqrt{n-1}}, \quad (15)$$

где S_r – корреляционная поправка; r – коэффициент множественной корреляции, n – число исследуемых соединений. Связь нельзя считать случайной, если

$$\left| \frac{r}{S_r} \right| \geq 3. \quad (16)$$

Так как в нашем случае $S_r = 0.0006$ и $\left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.998}{0.01} \right| = 1663 \geq 3$, то, следовательно, связь нель-

зя считать случайной, и регрессионное уравнение проходит через центр облака исходных точек. На основании изложенного выше делаем вывод об адекватности нашей модели, которая удовлетворительно описывает моделируемое физико-химическое свойство.

Таким образом, получена модель структура–свойство, которая адекватно передает зависимость молярной, изобарной теплоемкости в газообразном состоянии от топологических параметров молекул: индексов Винера и Рандича, относительного индекса и суммы квадратов собственных значений матрицы смежности. Полученная модель обеспечивает высокую адекватность, что подтверждается следующими критериями: коэффициент множественной корреляции 0.998, стандартной ошибки 4.4 и средняя относительная ошибка 2.2%. Модель обеспечивает высокую адекватность в расчетах теплоемкости, и, следовательно, может быть использована при оценке энтальпий, энтропий и свободных энергий образования органических соединений и в термодинамике химических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
2. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1. АБЛ-ДАР / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
4. Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 52.
5. Урядов В.Г., Аристова Н.В., Курдюков А.И., Офицеров Е.Н. // Бутлеровские сообщения 2009. Т. 16. № 3. С. 13.
6. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиоров Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 337.
7. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга М.: Мир, 1987. 560 с.
8. Офицеров Е.Н., Урядов В.Г., Аристова Н.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 21. № 3. С. 15.
9. Долломатов М.Ю., Шамова Н.А., Трапезникова Е.Ф. и др. // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 1. С. 45.
10. Долломатов М.Ю., Аубекеров Т.М. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 355.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Том 5. Статистическая физика: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2002. 616 с.
12. Долломатов М.Ю., Павлов Т.И., Аубекеров Т.М. База данных физико-химических свойств органических соединений: Б.д. 201862459 // 2017.
13. Шамова Н.А., М.Ю. Долломатов М.Ю., Трапезникова Е.Ф., Аубекеров Т.М., Стенькин А.В. Программа расчета физико-химических свойств органических соединений с использованием двумерных топологических характеристик: П. ЭВМ 2015613203 // 2017.