

UOT 547.047+547.582.4.07

## ANİLİN TÖRƏMƏLƏRİNDƏ ƏRİMƏ TEMPERATURLARININ TOPOLOJİ İNDEKSLƏRLƏ KORRELYASIYASI

M.S.Salahov, B.T.Bağmanov, Z.S.Abbasov, F.Ə.Mustafayeva

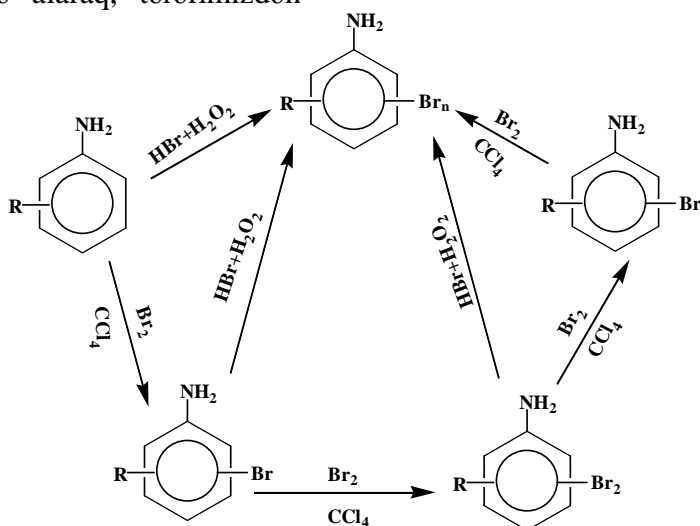
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutu  
AZ 5004 Sumqayıt şəh., S.Vurğun küç., 124; e-mail:ipoma@science.az

Məqalədə bəzi bromlu anilin törəmələrinin ətrafın simmetriyası topoloji indekslərinin hesablanması qaydası verilmiş, alınan kəmiyyətlərlə bu maddələrin ərimə temperaturları arasında korrelyasiya qrafiklərindən istifadə etməklə "quruluş-xassə" əlaqəsi göstərilmişdir.

**Açar sözlər** : topoloji indekslər, ətrafın simmetriyası, bromlu anilin törəmələri, "quruluş-xassə" əlaqəsi.

Anilin və onun o-, m-, p-əvəzli törəmələrinin bromlaşması və oksibromlaşması reaksiyalardan alınan bromlu məhsulların antipiren, bioloji aktiv maddə, əczaçılıq preparatları və herbisidlər kimi əhəmiyyət kəsb etməsini nəzərə alaraq, tərəfimizdən

anilin və onun elektroakseptor və elektrodonor qruplar saxlayan törəmələrinin mono-, di-, tri- və tetrabromlu məhsullarının alınması və xassələrinin öyrənilməsi sahəsində geniş tədqiqat işləri aparılmışdır (Sxem 1) [1-7]:



burada:  $n=1, 2, 3, 4$ ;

R= CH<sub>3</sub>-, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>-, Cl-, NO<sub>2</sub>-, COOH- olur.

Bu sıradan növbəti məqaləmiz bərk aqrekat halında olan bəzi anilin törəmələrinin ərimə temperaturlarının topoloji indekslərlə korrelyasiyasına (uzlaşmasına) həsr olunur; əldə olunmuş faktlar əsasında ərimə temperaturlarının molekul daxili və molekullar arası qarşılıqlı təsir qüvvələrindən asılılığı barədə mülahizələr irəli sürülür.

Maddələrin quruluş və xassələrinin topoloji indekslərlə uzlaşmasının öyrənilməsində kimyəvi rabitələrin sayı, növü, fəzada yerləşmə istiqaməti və ardıcılığının məlum olmasına vacib şərt kimi baxılır. Nəticə

etibarıyla bu parametrlər molekulun enerjisini, quruluş xüsusiyyətlərini və dayanıqlılığını müəyyən edir və xassələrin formalaşmasında əhəmiyyətli rol oynayır.

Riyazi hesablamalar aparılmaqla quruluş-xassə əlaqəsini ifadə etmək üçün topoloji indekslər əsasında uzlaşma qrafikləri qurulması hal-hazırda geniş araşdırılan tədqiqat sahələrindən biri olmaqla [8-9], yüksək dəqiqliyə malikdir və laboratoriya təcrübələrindən asılı deyil. Məqalədə verilmiş sinif üzvi birləşmələrdə məlum parametrlərlə topoloji indekslər arasında uzlaşma qrafikləri

qurmaq və bu əsasda, istənilən keyfiyyətlərə malik maddələrin əldə oluna bilməsi və verilmiş maddələrin hələ məlum olmayan xassələrinin proqnozlaşdırılması üçün imkanlar yaradılması araşdırılır.

Hal-hazırda kimyəvi rabitə saylarının tapılması qrafik formullar çəkilməklə həyata keçirilir. Sadə tərkibə malik maddələrdən fərqli olaraq mürəkkəb üzvi birləşmələrin

$$N = \frac{a_1 e_1 + a_2 e_2 + \dots + a_n e_n}{2} \quad (1)$$

burada  $N$  - molekuldakı kimyəvi rabitələrin ümumi sayı;  $a_1, a_2$  - molekuldakı hər bir element atomların sayı,  $e_1, e_2$  - isə müvafiq elementlərin kimyəvi rabitə yaranmasına sərf etdiyi valent elektronların sayıdır.

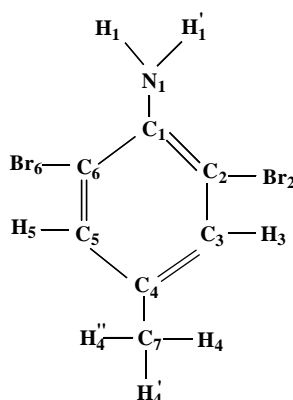
Apaşdığımız geniş araşdırmaların nəticəsi kimi qeyd oluna bilər ki, çoxsaylı topoloji indekslər arasında ətrafın simmetriyası

molekullarının qrafik formullarının tərtib olunması xüsusi tədqiqat və çox vaxt tələb edir. Bu problemin həlli olaraq tərəfimizdən təklif olunan düstur - qrafik formullardan istifadə etmədən, kimyəvi rabitə saylarını riyazi yolla, çox qısa bir vaxtda və dəqiq hesablamaq imkanı yaradır [10, 11]. Kimyəvi rabitə saylarının hesablanması aşağıdakı düstur vasitəsilə həyata keçirilir:

topoloji indeksləri bu məqsəddə çatmaq üçün ən əlverişli vasitədir [12-14].

4-metil-2,6-dibromanilin ( $C_7H_7Br_2N$ ) misalında ətrafın simmetriyası topoloji indekslərinin necə hesablandığını nəzərdən keçirək. Əvvəlcə molekulun qrafik formulu tərtib edilərək təklif olunan düsturdan istifadə etməklə kimyəvi rabitə sayları tapılır.

$$A_{[C_7H_7Br_2N]} = \frac{a_1 e_1 + a_2 e_2 + \dots + a_n e_n}{2} = \frac{7 \cdot 4 + 7 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 3}{2} = \frac{28 + 7 + 2 + 3}{2} = \frac{40}{2} = 20$$



Hesablamanın nəticəsi kimi atomların ümumi sayı  $n=17$ , kimyəvi rabitələrin ümumi sayı isə  $A=20$  tapılır.

Qrafın hər təpə nöqtəsinə uyğun  $k$ -tərtibdən məlumat əsaslı indekslər ( $IC_k$ ) isə aşağıdakı düstur vasitəsilə ilə hesablanır:

$$IC_k = \sum_{i=1}^h P_i \log_2 P_i \quad (2)$$

burada -  $i$ -h çoxluğuna daxil olan element atomları sayını göstərən tam ədəd,

$$TIC_k = nIC_k \quad (3)$$

$P_i = \frac{n_i}{n}$  - olub, qrafın təsadüfi seçilmiş təpə

nöqtəsinin (atomun) ətrafa nəzərən  $k$ -tərtibdən hesablanmış "  $i$  "-ci çoxluğa düşmə ehtimalıdır. Tam məlumat əsaslı ( $TIC_k$ ), quruluş məlumat əsaslı ( $SIC_k$ ), əlaqələnmə məlumat əsaslı ( $BIC_k$ ), komplementar məlumat əsaslı  $CIC_k$  topoloji indekslər isə müvafiq olaraq (3)-(6) formulları ilə hesablanır:

$$BIC_k = \frac{IC_k}{\log_2 N} \quad (5)$$

$$SIC_k = \frac{IC_k}{\log_2 n} \quad (4)$$

$$CIC_k = \log_2 n - IC_k \quad (6)$$

Düsturlarda istifadə olunan N kəmiyyəti molekuldakı atomların ümumi sayını göstərir.

4-Metil,2,6-dibromanilin nümunəsi

üzərində hesablamalar aşağıdakına uyğun şəkildə aparılmışdır.

Sıfır tərtibdə hesablanmalar (k=0) və onların nəticələri belədir:

$$IC_0 = -\left\{2 \cdot \left[\frac{7}{17} \log_2 \left(\frac{7}{17}\right)\right] + \frac{2}{17} \log_2 \left(\frac{2}{17}\right) + \frac{1}{17} \log_2 \left(\frac{1}{17}\right)\right\} = 2 \cdot 0,527103 +$$

$$+ 0,363231 + 0,240439 = 1,657876$$

$$TIC_0 = IC_0 \cdot 17 = 1,657876 \cdot 17 = 28,183892$$

$$SIC_0 = \frac{IC_0}{\log_2 17} = \frac{1,657876}{4,087463} = 0,4056$$

$$BIC_0 = \frac{IC_0}{\log_2 20} = \frac{1,657876}{4,321928} = 0,383596$$

$$CIC_0 = \log_2 17 - IC_0 = 4,087463 - 1,657876 = 2,429587$$

4-Metil, 2,6-dibromanilin üçün birinci tərtibdə hesablanmalar (k=1) və onların nəticələri aşağıdakı kimidir:

$$IC_1 = -\left\{4 \cdot \left[\frac{2}{17} \log_2 \left(\frac{2}{17}\right)\right] + \frac{5}{17} \log_2 \left(\frac{5}{17}\right) + 4 \cdot \left[\frac{1}{17} \log_2 \left(\frac{1}{17}\right)\right]\right\} = 4 \cdot 0,363231 +$$

$$+ 0,519275 + 4 \cdot 0,240439 = 2,933955$$

$$TIC_1 = IC_1 \cdot 17 = 2,933955 \cdot 17 = 49,877235$$

$$SIC_1 = \frac{IC_1}{\log_2 17} = \frac{2,933955}{4,087463} = 0,717794$$

$$BIC_1 = \frac{IC_1}{\log_2 20} = \frac{2,933955}{4,321928} = 0,678853$$

$$CIC_1 = \log_2 17 - IC_1 = 4,087463 - 2,933955 = 1,153508$$

4-Metil, 2,6-dibromanilin üçün ikinci tərtibdə hesablanmalar (k=2) və onların nəticələri aşağıda verir:

$$IC_2 = -\left\{3 \cdot \left[\frac{2}{17} \log_2 \left(\frac{2}{17}\right)\right] + \frac{3}{17} \log_2 \left(\frac{3}{17}\right) + 8 \cdot \left[\frac{1}{17} \log_2 \left(\frac{1}{17}\right)\right]\right\} = 3 \cdot 0,363231 +$$

$$+ 0,441618 + 8 \cdot 0,240439 = 3,454823$$

$$TIC_2 = IC_2 \cdot 17 = 3,454823 \cdot 17 = 58,731991$$

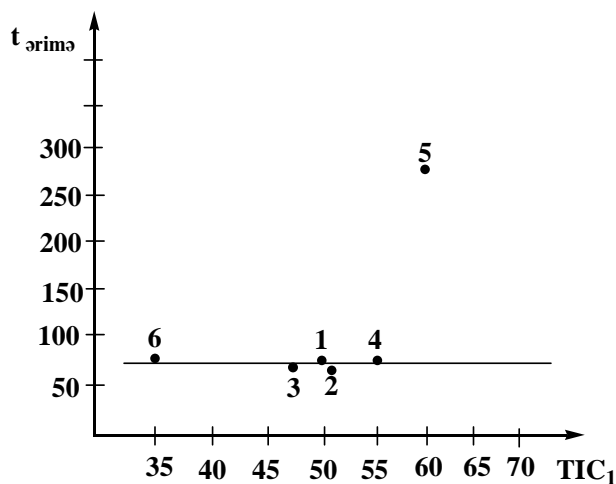
$$SIC_2 = \frac{IC_2}{\log_2 17} = \frac{3,454823}{4,087463} = 0,845224$$

$$BIC_2 = \frac{IC_2}{\log_2 20} = \frac{3,454823}{4,321928} = 0,799371$$

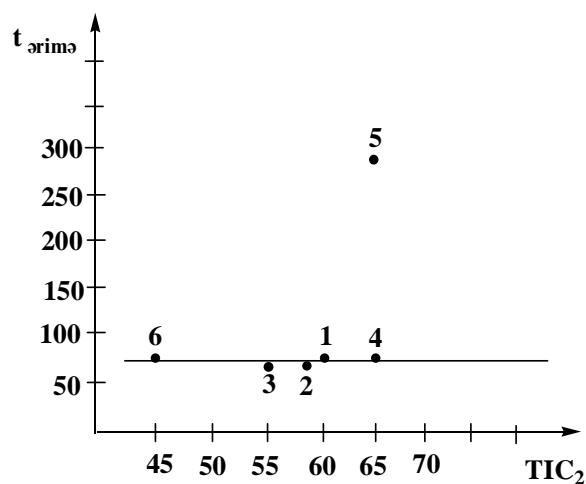
$$CIC_2 = \log_2 17 - IC_2 = 4,087463 - 3,454823 = 0,63264$$

Anilin törəmələrindən 4-metil-2,6-dibromanilin ( $C_7H_7Br_2N$ ) (1), 4-metil-2,3,6-tribromanilin ( $C_7H_6Br_3N$ ) (2), 4-metil-2,3,5,6-tetrabromanilin ( $C_7H_5Br_4N$ ) (3), 4-metoksi-2,3,6-tribromanilin ( $C_7H_6Br_3NO$ ) (4), 3,5-dibrom-4-aminbenzoy turşusu ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ) (5) və 2,3,5,6-tetrabrom-4-xloranilin

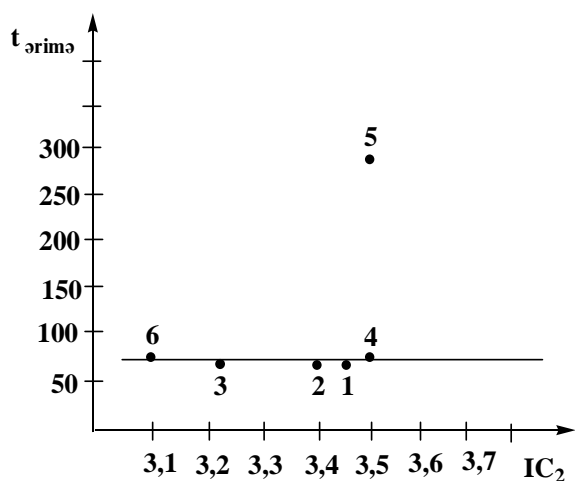
( $C_6H_2Br_4ClN$ ) (6) üçün hesablanmış topoloji indekslər cədvəldə verilmişdir. Bu faktlar əsasında tərtib olunmuş qrafiklərdən uyğun indekslərin ərimə temperaturı ilə korrelyasiyasının xətti asılılıq verdiyi görünür (şəkil 1-4):



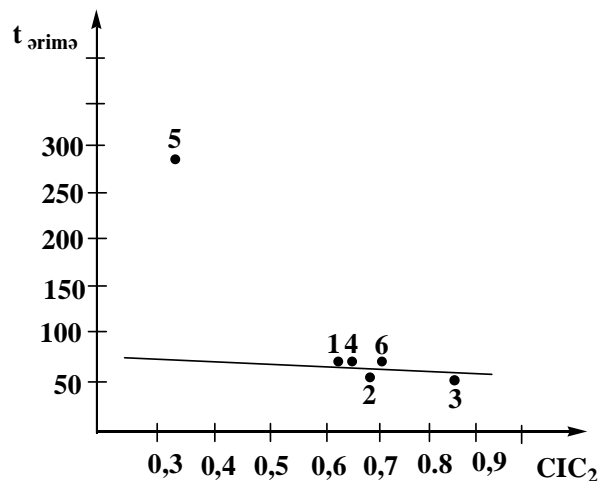
Şəkil 1. Quruluş məlumat əsaslı ( $TIC_1$ ) indekslə  $T_{ər}$  arasında asılılıq.



Şəkil 2. Quruluş məlumat əsaslı ( $TIC_2$ ) indekslə  $T_{ər}$  arasında asılılıq.



Şəkil 3. Tam məlumat əsaslı indekslə  $T_{ər}$  arasında asılılıq.



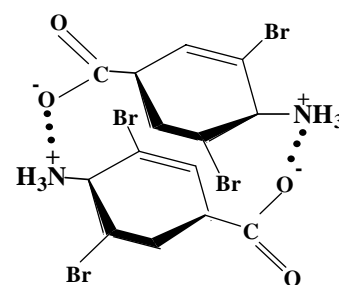
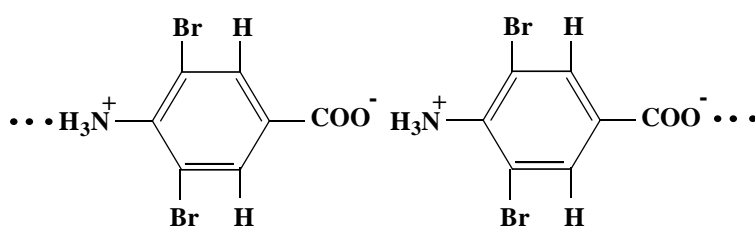
Şəkil 4. Komplementar məlumat əsaslı indekslə  $T_{ər}$  arasında asılılıq.

Götürülən halogenli aromatik aminlər misalında topoloji indekslərlə ərimə temperaturları arasında asılılığı müəyyən edən qrafiklərdən istifadə etməklə, bu tip

birleşmələrdə molekul daxili və molekul-arası qarşılıqlı təsir qüvvələri və onların varlığı hesabına əmələ gələn molekul-arası quruluşlar haqqında maraqlı nəticələr çıxarmaq olar.



Uzlaşma qrafiklərindən görüldüyü kimi, aromatik aminin tərkibində metil- və ya metoksiqrupun 4-vəziyyətində olması, eləcə də brom atomlarının sayı (2, 3, 4) və yeri topoloji indekslər və ərimə temperaturlarında kəskin fərq yaratmır. 3,5-Dibrom-4-aminbenzoy turşusunun qaynama temperaturunun digər anilin törəmələrindən kəskin fərqlənməsi topoloji indekslər əsasında tərtib olunan qrafiklərdən də aydın görünür. Molekulyar baxımdan buna səbəb molekulda bir-biri ilə reaksiyaya girə bilən amin (-NH<sub>2</sub>) və karboksil (-COOH) qruplarının bir yerdə olması



Təsvir olunan sxemlərdən də görüldüyü kimi bu növ molekullar arasında müxtəlif yüklər hesabına həm xətti, həm də qapalı quruluşların yaranması ehtimalı mümkündür. Amin azotu və oksigen atomunun tetraedrik quruluşlu olması, daha əlverişlisi konformasiyalardan dayanıqlı molekullarası quruluşlar yaradır, benzol həlqəsinin müstəvi quruluşlu olması və molekul boyunca qoşulmuş rabitələr sisteminin mövcudluğu isə fərdi fiziki-kimyəvi xassələrin formalaşmasını təmin edir. Məsələn, müxtəlif vəziyyətlərdən ion rabitələrinin yaranması imkanlarının olması 3,5-dibrom-4-aminbenzoy turşusunun (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) ərimə temperaturunun belə rabitələrə malik olmayan digər anilin törəmələrindən xeyli yüksək olmasının başlıca (290°C) səbəbidir. Bununla belə, 3,5-dibrom-4-aminbenzoy turşusu molekulunda mənfi yüklənmiş brom atomlarının amin qrupa

göstərilə bilər: amin qrupu (-NH<sub>2</sub>) əsasi, karboksil qrupu isə (-COOH) turşu xassəsinə malik olduğu üçün onların arasında molekul daxili və molekullarası reaksiyalar hesabına bipolyar ionlar əmələ gəlir ki, necə əmələ gəlməsindən asılı olmayaraq bu quruluşlar hesabına davamlı ion kristal qəfəsi yaranır. Qeyd etmək lazımdır ki, məhz hər bir molekulun qonşu molekullarla iki ion rabitəsi ilə əlaqələnməsi bromlu aminbenzoy turşusunun ərimə temperaturunun kəskin şəkildə yüksəlməsinin əsas səbəbidir (290° C).

nəzərən orto-vəziyyətlərdə yerləşməsi və amin qrupundakı müsbət yüklü hidrogen atomları ilə molekul daxili hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Qeyd olunmalıdır ki, bu kimi molekul daxili H-rabitəsi göstərilən digər brom-əvəzli anilinlərdə də yarana bilər və bunun nəticəsində göstərilən aromatik aminlərin əsasi xassəsi zəifləməklə bərabər amin qrupu ekranlanmış olur və onlardan kimyəvi reaksiyaların gedişi “çətinləşir”, molekulun dayanıqlı konformasiya izomeri əmələ gəlir. Beləliklə, ətrafların simmetriyası topoloji indekslərindən istifadə etməklə kimyəvi birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri barədə çox əhəmiyyətli fikirlər söyləmək imkanı yaranmaqla yanaşı, məlum fiziki-kimyəvi göstəricilərin əlaqələndirilməsi və “quruluş-xassə” uzlaşmaları aparmaq üçün yeni əlverişli üsul əldə edilmiş olunur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Багманов Б.Т. Влияние структурных факторов и природы растворителя в реакциях бромирования анилинов. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. №9. С. 1570-1576.
2. Багманов Б.Т., Салахов М.С., Умаева В.С., Багманова М.И. Синтез N-2,4,6-трибромфенилимида эндо-, экзо-1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло [6.2.1.0<sup>5,10</sup>]-ундец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты. // ЖОрХ. 2007. Т.43. Вып.5. С.684.
3. Асеева Р.М., Заиков Р.Е. // Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание. 1981. 64с.
4. Bagmanov B.T., Salakhov M.S., Bagmanova M.I., Dostuyeva V.M. Biosid boyalar sintezində sənaye tullantılarından istifadə. // "Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi" VI Beynəlxalq Elmi konfrans. 6-7 Dekabr. Sumqayıt. 2007. S.-75.
5. Шишкин В.Н. Полибромароматические соединения. III. Синтез бромзамещенных анизолов. // ЖОрХ. 1984. Т.XX. Вып. 12. С.2588-2605.
6. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Умаева В.С. Инновационные значения реакции окислительного бромирования ароматических соединений. // Журнал «Наука и инновация». 2010. №3. С.83-85.
7. Багманов Б.Т., Салахов М.С., Нагиев В.А., Мамедова О.М. Утилизация водных растворов HCl и NaCl в процессе окислительного галогенирования. // Тезисы докл. IV Всесоюзной науч. Конф. «Современное состояние и перспективы развития хлорорганических продуктов». Баку. 1991. С.32.
8. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиоров Н.С. Топологические индексы в органической химии. // Успехи химии. 1988. Т.57. №3. С. 377.
9. Магнусон В., Харрис Д., Бейсак С. // Химические приложения топологии и теории графов, под. ред. Р.Кинга. М.:Мир. 1987. 206 с.
10. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Аббасов З.С. Математическое выражение количества связей химических соединений. // Ж. «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук». 2010. №8. С. 90-91.
11. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Аббасов З.С., Мустафаева Ф.А. Корреляционный анализ топологических индексов с температурой плавления в ряду замещенных анилинов. // Материалы за VIII Международна научна практична конференция «Найновите научни постижения 2012». 17-25 март. 2012. София. Болгария. С. 75-81.
12. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Гречкина О.Т. Корреляционный анализ в ряду N-алкоксиимидов хлорэндиковой кислоты. // Химические проблемы. Баку. 2009. №1. С. 114-117.
13. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Гречкина О.Т. Топологический подход в установлении зависимости структурасвойства в ряду 4-цикло-гексен-1,2-дикарбоновых кислот. // Журнал структурной химии. 2009. т. 50. №1. С. 183-187.
14. Салахов М.С., Гречкина О.Т., Багманов Б.Т. Корреляционный прогноз кислотности и температуры плавления диеновых аддуктов гексахлорциклопентадиена с N-алкил-карбоксоимидами малеиновой, циклогексен- и эндиковой 1,2-дикарбоновых кислот. // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51. №5. С. 883-888.

---

**КОРРЕЛЯЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ С ТЕМПЕРАТУРОЙ  
ПЛАВЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА**

*М.С.Салахов, Б.Т.Багманов, З.С.Аббасов, Ф.А.Мустафаева*

*В статье предложен метод вычисления топологических индексов симметрии окрестности некоторых бромированных производных анилина. Используя корреляционные графики, полученные на основе расчетных данных и температур плавления этих веществ, показана взаимосвязь «структура - свойства».*

**Ключевые слова:** топологические индексы, симметрия окрестности, бромированные производные анилина, связь «структура-свойства».

**CORRELATION OF TOPOLOGICAL INDICES WITH MELTING TEMPERATURE IN  
ANILINE DERIVATIVES**

*M.S.Salakhov, B.T.Bagmanov, Z.S.Abbasov, F.A.Mustafaeva*

*In paper the method of calculation of topological indices of symmetry of environment of the brominated aniline derivatives has been suggested. "Structure-property" interconnection has been shown using correlation graphics on the basis of calculated data and melting temperatures of these substances has been shown.*

**Keywords:** topological indices, symmetry of environment, brominated aniline, the connection "structure-property".

*Redaksiyaya daxil olub 16.09.2012.*