

ПРИМЕНЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ ВИНЕРА И ПЛАТТА В РЯДУ ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ

¹М.С.Салахов, ¹Б.Т.Багманов, ²Э.З.Гусейнов, ¹О.Т.Гречкина

¹Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

²Бакинский государственный университет

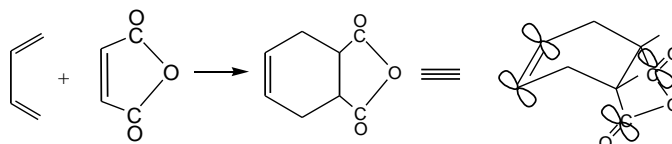
Впервые рассчитаны топологические индексы Винера и Платта для ряда тетрагидрофталевых ангидридов с целью установления возможности использования этих индексов для нахождения корреляционных зависимостей структура – свойство исследуемого ряда соединений.

В настоящее время для установления корреляционных соотношений структура-свойство для различных классов органических соединений в качестве дескрипторов, описывающих структуру молекулы, все чаще применяются топологические индексы (ТИ). Известно более ста ТИ, которые в той или иной форме описывают структуру соединения, представленного молекулярным графом. На данный момент не представляется возможным предсказать, какой из ТИ даст наилучший результат в корреляционных зависимостях структура-свойство для определенной выборки органических соединений, выбор того или иного ТИ определяется методом проб и ошибок [1].

Ранее нами были установлены корреляционные зависимости между ТИ Винера, Рандича и теоретико-информационными индексами и физико-химическими свойствами для некоторых выборок циклических аддуктов реакции Дильса-Альдера и исследована прогностическая возможность этих индексов [2-4].

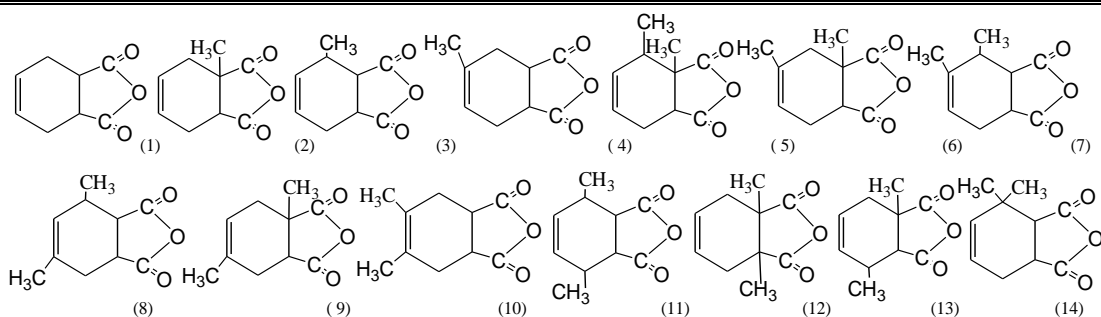
В данной работе впервые рассчитаны ТИ Винера и Платта для ряда синтезиро-

ванных (1-4,10,12) [5,6] и гипотетических ангидридов тетрагидрофталевых кислот (5-9,11,13,14) в различных вариациях учета атомов, входящих в молекулу с целью установления возможности использования этих индексов для нахождения корреляционных зависимостей структура-свойство исследуемого ряда для прогнозирования свойств еще не синтезированных ангидридов и сопоставления полученных результатов с нашими более ранними данными по исследуемым соединениям, полученным в результате использования теоретико-информационных индексов [7]. Исследуемый ряд ангидридов характеризуется близким пространственным строением и одинаковым агрегатным состоянием. Известно, что у синтезированных по реакции Дильса-Альдера тетрагидрофталевых ангидридов циклогексеновый фрагмент находится в полуванна конформации, так как бипланарность циклогексенового кольца обеспечивается наличием кратных двойных связей и присоединением ангидридной группы в положении 1,4 [8].



С другой стороны, фронтальная гибридизация π - орбиталей двойных С=С и С=О связей обеспечивает устойчивую син - форму циклогексеновой конформации.

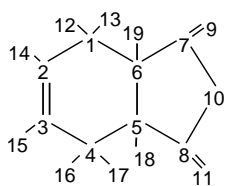
Следовательно, для аддуктов такого типа характерна одинаковая форма пространственного строения молекулы и общий механизм молекулярного взаимодействия.



Индекс Винера рассчитывали по уравнению (1) [9]: $W(G) = \frac{1}{2} \sum D_{ij}$, где D_{ij} – элемент матрицы расстояний $D(G)$, представляющий собой число ребер, соединяющих наикратчайшим путем вершину i с вершиной j молекулярного графа G .

Впервые этот индекс был предложен Винером в 1947 году и использовался в основном для алканов и был использован для установления корреляций с температурой кипения, теплотами образования и парообразования, молекулярным объемом и рефракцией [9]. Индекс Платта $F(G)$ был введен также в 1947 году и был определен как сумма числа связей, смежных с каждой из связей в молекуле. Он равен сумме степеней каждого ребра в молекулярном графе G и выражен уравнением (2) [10]:

$$F(G) = \sum_{f=1}^{f_{\text{полн}}} \text{deg } e_f, \text{ где } \text{deg } e_f - \text{число ребер, смежных с ребром } f \text{ и } f_{\text{полн}} - \text{полное число ребер в графе } G.$$



Вершины молекулярного графа, (рис. 1) пронумерованы произвольным образом и найдено количество ребер, соответствующих ординарным связям между атомами, смежных с каждым из ребер графа. Так,

Определяя тип ТИ необходимо выбрать такой индекс, который бы различал соединения выбранного ряда, что дало бы возможность для установления зависимости ТИ – свойство.

При расчете индекса Винера по уравнению (1) при построении молекулярного графа обычно учитывают только атомы углерода. При таком подходе некоторые исследуемые соединения (9,11) характеризуются одинаковым значением индекса $W(G)$ (таблица 2), вследствие чего нами также были рассчитаны индексы Винера с учетом не только углеродных атомов, но и атомов :1) кислорода, 2) кислорода и водорода.

Ниже приведен пример расчета индекса Платта для тетрагидрофталевого ангидрида (1) с учетом всех атомов, входящих в молекулу:

Рис.1 Молекулярный граф, соответствующий тетрагидрофталево му ангидриду (1).

ребру графа, соединяющему вершины 1 и 2 (1-2), смежны 6 ребер : 1-12, 1-13, 1-6, 2-14, 2-3, 2-3. В таблице 1 указано число ребер, смежных с каждым из 20 ребер графа.

Таб.1 Количество ребер, смежных каждому из ребер молекулярного графа ангидрида(1)

Ребро	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	1-6	6-7	7-9	7-10	5-8	8-10	8-11	1-12	1-13	2-14	3-15	4-16	4-17	5-18	6-19
Число смежных ребер	6	4	6	6	6	6	6	2	4	6	4	2	3	3	3	3	3	3	3	3

Таб.2. Значения температур плавления синтезированных ангидридов тетрагидрофталевой кислоты (1-4,10,12)

№	Т _{пл} (°C)	№	Т _{пл} (°C)
1	103	4	64
2	105	10	79
3	62	12	99

Значения ТИ Винера и Плата для (1-14) представлены в таблице 3.
Используя данные таблиц 2 и 3 нами

построены корреляционные зависимости W (G) – Т_{пл} и F(G) - Т_{пл} для ангидридов (1-4,10,12) (рис.2,3).

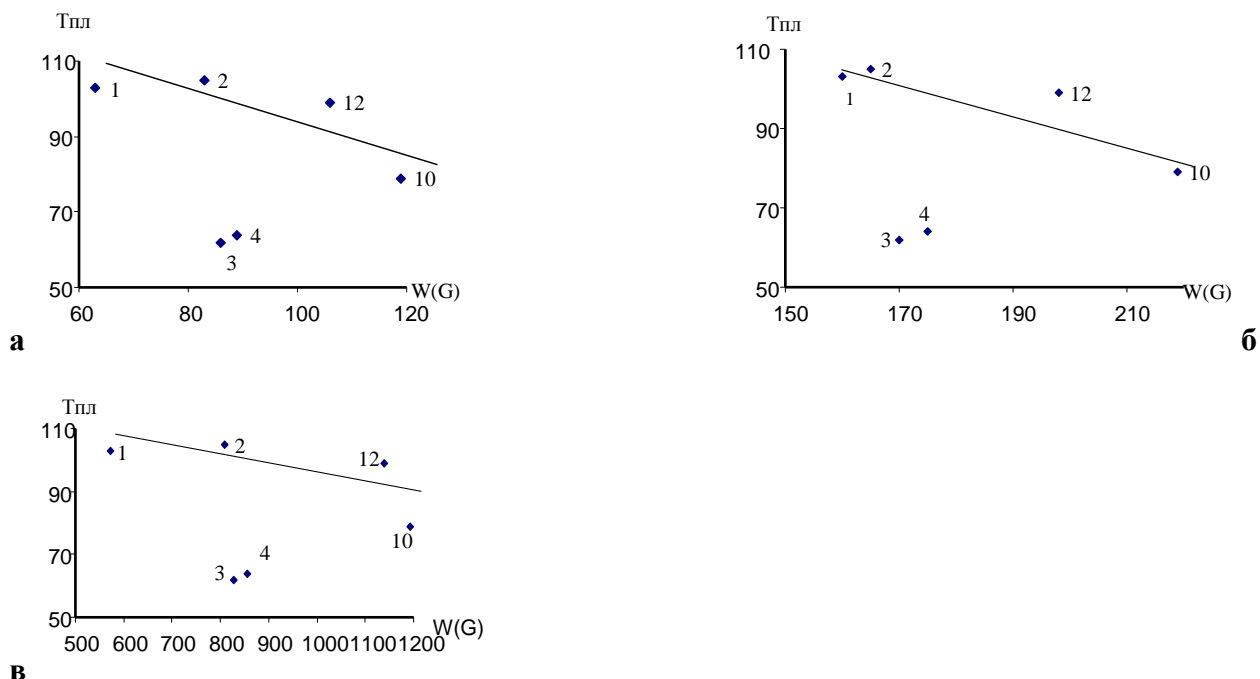


Рис.2. Зависимость индекса Винера W (G) от Т_{пл} для (1-4,10,12):

- а) индекс W (G) рассчитан с учетом только атомов углерода
- б) индекс W (G) рассчитан с учетом атомов углерода и кислорода
- в) индекс W (G) рассчитан с учетом атомов углерода, кислорода и водорода

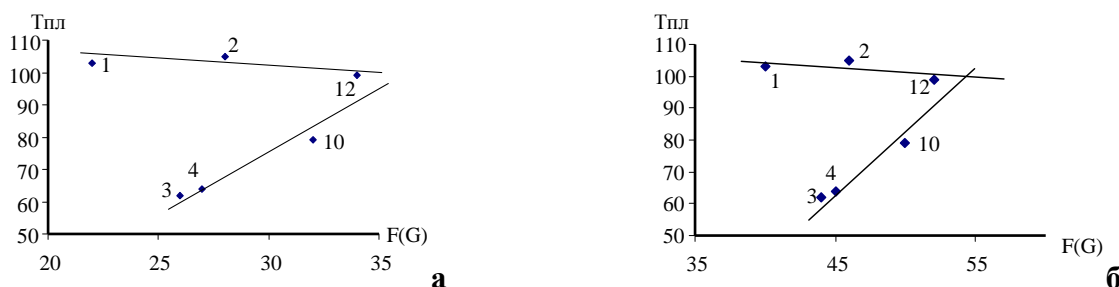


Рис.3. Зависимость индекса Платта F(G) от Т_{пл} для (1-4,10,12):

- а) индекс F(G) рассчитан с учетом только атомов углерода
- б) индекс F(G) рассчитан с учетом атомов углерода и кислорода

Таб. 3. Значения ТИ Винера и Плата для ангидридов (1-14)

№	индекс Винера			индекс Платта			№	индекс Винера			индекс Платта		
	с учетом С, О, Н атомов	с учетом С, О атомов	с учетом С атомов	с учетом С, О, Н атомов	с учетом С и О атомов	с учетом С атомов		с учетом С, О, Н атомов	с учетом С, О атомов	с учетом С атомов	с учетом С, О, Н атомов	с учетом С и О атомов	с учетом С атомов
1	573	160	63	82	40	22	8	1185	215	117	106	49	31
2	810	165	83	94	46	28	9	1161	210	114	106	51	33
3	828	170	86	94	44	26	10	1194	219	119	106	50	32
4	855	175	89	94	45	27	11	1158	220	114	106	48	30
5	1113	202	109	106	50	32	12	1138	198	106	106	52	34
6	1146	208	113	106	51	33	13	1128	204	110	106	50	32
7	1176	212	115	106	48	30	14	1122	206	111	106	50	32

Как видно из рис.2а-в зависимости индекса Винера рассчитанного только с учетом атомов углерода, так и для индексов $W(G)$ рассчитанных соответственно с учетом атомов углерода и кислорода, с учетом атомов углерода, кислорода и водорода от $T_{пл}$ для (1-4,10,12) носят подобный характер. Не смотря на то, что для всех шести ангидридов (1-4,10,12) не существует линейной корреляционной зависимости $W(G) - T_{пл}$, тем не менее для четырех из них (1,2,10,12) прослеживается антибатная зависимость, хотя она и не носит строгий характер.

Индекс Платта $F(G)$, рассчитанный с учетом атомов углерода, кислорода и водорода не может быть применен для установления соотношений $T_{И} - T_{пл}$ для (1-4,10,12), так как он имеет одинаковые значения соответственно для соединений (2,3) и (10,12). Между индексами $F(G)$, рассчитанным с учетом атомов углерода, так и рассчитанным с учетом атомов углерода и кислорода и $T_{пл}$ существуют хотя и не строгие, тем не менее явно выраженные зависимости для (1,2,12) и (3,4,10,12) (рис.3.а,б), причем зависимости $F(G) - T_{пл}$ для обоих вариаций индексов Плата подобны.

Следовательно, можно сделать вывод, что не смотря на то, что при расчете индексов Винера и Платта с учетом не

только атомов углерода, но соответственно кислорода, кислорода и водорода учитывается более полное влияние атомов в молекуле, тем не менее для обоих индексов $W(G)$ и $F(G)$ корреляционные зависимости $T_{И} - T_{пл}$ для индексов рассчитанных только для углеродного скелета молекулы, дают одинаковый результат по сравнению с индексами, в которых учтены прочие атомы, а индекс Плата, в котором учтены все атомы в молекуле вообще не пригоден для корреляции типа $T_{И} - T_{пл}$ исследуемых ангидридов. Ранге, для этих же соединений была исследована применимость таких теоретико-информационных индексов как индексы информационного содержания графа относительно окрестности k -го порядка (IC_k), полного информационного содержания (TIC_k), структурного информационного содержания (SIC_k) и комплементарного информационного содержания (CIC_k) при $k=0-2$ для установления зависимости $T_{И} - T_{пл}$ и получено, что эти индексы так же не дают строгой корреляционной зависимости [7]. Причина, по-видимому, состоит в том, что величина температуры плавления зависит от большого количества трудно учитываемых параметров – формы и симметрии молекул, межмолекулярного взаимодействия, структуры кристаллической решетки и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станкевич И.М., Станкевич И.В., Зефилов Н.С. // Успехи химии. 1988. т.57. С.337-366.
2. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Гречкина О.Т. // Химич.проблемы. 2008. №1. С.129.
3. Salakhov M.S., Bagmanov B.T., Grechkina O.T. // Science without borders. Transactions of the International Academy of Science H&E . 2007/2008.v.3.P.504-512.
4. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Гречкина О.Т. // Структ. химия. 2009. т.50. №1. С.183-187.
5. Назаров И.Н., Кучеров В.Ф. // Изв.АН СССР.ОХН.1952.№2.С.289-299.
6. D.Craig//J.Amer.Chem.Soc.1950.v.72.№4.P.1678-1681.
7. Salahov M.S., Bağmanov B.T., Qreçkina O.T.// «Riyaziyyatin tətbiqi məsələləri və yeni informasiya texnologiyaları» Respublika Elmi Konfransının materialları. Sumqayıt. 26-27noyabr. 2007. S.169-171.
8. Онищенко А.С. Диеновый синтез. М. :Госхимиздат.1968.
9. Рувре Д. Химические приложения топологии и теории графов / Под.ред. Р.Кинг. – М.:Мир. 1987. С.183.
10. Platt I. // J.Phys.Chem.1952.v.56.P.328.

WINNER VƏ PLATT TOPOLOJİ İNDEKSLƏRİNİN TETRAHİDROFTAL ANHİDRİDLƏRİ SIRASINDA TƏTBİQİ

¹M.S.Salahov, ¹B.T.Bağmanov, ²E.Z.Hüseynov, ¹O.T.Qreçkina

İlk dəfə olaraq bir sıra tetrahidroftal anhidridləri üçün Viner və Platt topoloji indeksləri hesablanmış, bu indekslərin tədqiq olunan birləşmələr sırasında quruluş - xassə korrelyasiya asılılığının tapılması üçün istifadə imkanları göstərilmişdir

USE OF TOPOLOGICAL WIENER AND PLATT INDICES IN A SERIES OF TETRAHYDROPHTHALIC ANHYDRIDES

M.S.Salakhov, B.T.Bagmanov, E.Z.Guseinov, O.T.Grechkina

The topological Wiener and Platt indices for a series of tetrahydrophthalic anhydrides with the aim of establishing the possibility of use of these indices to identify correlation dependences of structure – property of investigated series of compounds have been first ever calculated.