

UOT 547.21

ALKANLARDA ƏRİMƏ VƏ QAYNAMA TEMPERATURUNUN TOPOLOJİ İNDEKSLƏRLƏ KORRELYASIYASI

M.S.Salahov, B.T.Bağmanov, Z.S.Abbasov

AMEA-nın Polimer Materiallar İnstitutu
e-mail: ipoma@science.az

Məqalədə topoloji indekslərdən istifadə etməklə bərk aqreqat halında olan alkanlarda ərimə və qaynama temperaturalarını tapmağa imkan verən korrelyasiya əyriləri tərtib olunmuşdur. Təcrübəyə müraciət etmədən naməlum alkanların müvafiq fiziki göstəricilərinin tapılması yolları göstərilmişdir.

Açar sözlər: topoloji indekslər, alkanlar

Məlumdur ki, üzvi maddələrdə quruluş-xassə əlaqələrini ifadə etmək üçün müxtəlif riyazi modelləşmə üsulları tətbiq olunur [1-2]. Bunun üçün, adətən molekulyar qraflar tərtib edilərək topoloji indekslər vasitəsilə onların miqdarı xarakterizəsi həyata keçirilir. Nəticədə molekulyar qrafın rəqəmsal ifadəsi əldə olunur ki, bu kəmiyyətlərin maddələrin ayrı-ayrı xassələrini ifadə edən göstəricilərlə uzlaşdırılması müqayisəli təhlil aparmağa imkan verir [3].

Bir qayda olaraq tapılan riyazi asılılıq qrafik şəkildə göstərilir. Fiziki göstəriciləri məlum maddələr üçün tərtib olunmuş belə asılılıq əyrilərindən istifadə etməklə, ümumi tərkib və ya quruluş elementlərinə malik digər maddələr üçün naməlum kəmiyyətlərin tapılması mümkündür. Beləliklə əslində hələ sintez olunmamış maddələrin hansı fiziki, kimyəvi və bioloji keyfiyyətlər daşıyacağını qabaqcadan söyləmək üçün ciddi əsaslar yaranır.

Qaz karbohidrogenlərə (C_1-C_4) və mayələrə (C_5-C_{15}) nisbətən bərk aqreqat halında olan (C_{15} -dən böyük) alkanlar sayca daha çoxdur. Lakin müasir dərsləklərdə, hətta məlumat kitablarında və elmi ədəbiyyatlarda normal şəraitdə bərk halda olan alkanların çox az nümunələrinin ərimə və qaynama temperaturları göstərilir. Bunlara heksadekan ($C_{16}H_{34}$) ($t_{ər.} = 18,1^{\circ}C$; $t_{qay.} = 287,5^{\circ}C$), eykozan ($C_{20}H_{42}$) ($t_{ər.} = 36,5^{\circ}C$; $t_{qay.} = 343^{\circ}C$), tetrakontanı ($C_{40}H_{82}$) ($t_{ər.} = 81,4^{\circ}C$; $t_{qay.} = 520^{\circ}C$) misal göstərmək olar [4]. Bu sıradan digər alkanların tərkibi, quruluşu və fiziki göstəriciləri arasında əlaqənin tapılması isə aktual problem olaraq qalır.

Aparığımız tədqiqatlar göstərdi ki, digər alkanların ərimə və qaynama temperaturalarını öyrənmək üçün topoloji indeksləşmə metodundan istifadə olunması çox uğurlu nəticələr verə bilər. Bununla əlaqədar tərəfimizdən ilk dəfə olaraq tətbiq olunan ətrafin simmetriyası topoloji indekslərinin köməyi ilə bir sıra alkanların ərimə və qaynama temperaturlarının riyazi yolla hesablanması həyata keçirilmişdir.

Bunun üçün üç tərtibdə ($K=0;1;2$) topoloji indekslər hesablanmış, ərimə və qaynama temperaturları ilə alınan nəticələrin asılılığını ifadə edən qrafik (korrelyasiya əyriləri) qurulmuşdur [5]. Burada K hər bir element üçün müxtəlif mümkün vəziyyətləri (kombinasiyaları) ifadə edən natural ədəddir. Alınan qrafiklərdən istifadə etməklə normal şəraitdə bərk aqreqat halında olan istənilən alkanın ərimə və qaynama temperaturlarını korrelyasiya yolu ilə hesablamaq mümkündür.

Qeyd etmək lazımdır ki, xətti və şaxəli quruluşlu birləşmələrin korrelyasiya əyriləri bir-birindən fərqlənir. Bu məqalədə xətti quruluşlu alkanların ərimə və qaynama temperaturlarının riyazi yolla hesablanmasından bəhs olunur.

Müxtəlif tərtibdən topoloji indekslərin hesablanması ardıcılığı aşağıdakı qaydada həyata keçirilir.

I. Sıfır tərtibi ($K=0$) dedikdə molekulu təşkil edən müəyyən element atom saylarının (n_i) ümumi atom saylarına (n) nisbəti nəzərdə tutulur, lakin ətrafla hər hansı əlaqələr nəzərə alınmır. Bu halda ($K=0$ tərtibində) nisbi qraf məlumat əsaslı topoloji indeks (IC_k) aşağıdakı düstur vasitəsilə hesablanır.

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

Burada: i – h element atomları sayını göstərən tam ədədlər çoxluğu, $P_i = \frac{n_i}{n}$ qrafikin təsadüfi seçilmiş təpə nöqtəsinin ətrafa nəzərən hesablanmış i – ninci çoxluğa düşmə ehtimalıdır.

$$TIC_k = n IC_k \quad (2) \quad SIC_k = IC_k / \log_2 n \quad (3)$$

$$BIC_k = IC_k / \log_2 N \quad (4) \quad CIC_k = \log_2 n - IC_k \quad (5) \quad [3]$$

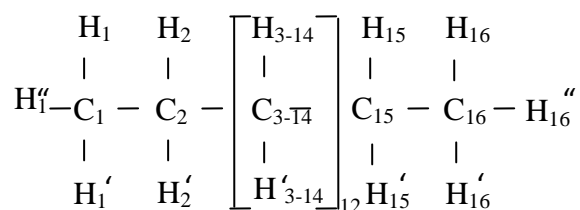
Burada n -kimyəvi birləşmələrdə olan atomların ümumi sayı, başqa sözlə qrafın təpə nöqtələri sayıdır. N -molekuldakı kimyəvi rabitələrin ümumi sayıdır.

II. Birinci tərtibdən hesablamalarda ($K=1$) hər bir element atomunun neçə digər element atomu ilə birləşməsindən alınan oxşar variantlar cəminin molekuldakı atomların ümumi sayına olan nisbətindən istifadə olunur. Digər hesablamalar sıfır tərtibdə tətbiq olunan qaydalar əsasında aparılır.

Növbəti mərhələdə tam məlumat əsaslı (TIC_k), quruluş məlumat əsaslı (SIC_k), əlaqələnmə məlumat əsaslı (BIC_k) və komplementar məlumat əsaslı (CIC_k) topoloji indekslər müvafiq olaraq (2)-(5) formulları ilə hesablanır.

III. İkinci tərtibdən hesablamalarda hər bir atoma birləşmiş atom (və ya atomların) kimyəvi rabitə vasitəsilə birləşdiyi digər atom (və ya atomlarla) yaratdığı müxtəlif rabitə variantlarının atomların ümumi sayına olan nisbəti hesablanır. Digər hesablamalar sıfır və birinci tərtibdən hesablamalarda olduğu kimidir.

Yuxarıda ümumi şəkildə verilmiş hesablamaların $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{40}H_{82}$ tərkibli xətti quruluşlu alkanlarda topoloji indekslərin hesablanmasına tətbiqini nəzərdən keçirək.



Ümumi formul: $C_{16}H_{34}$

Atomların ümumi sayı: $n = 50$

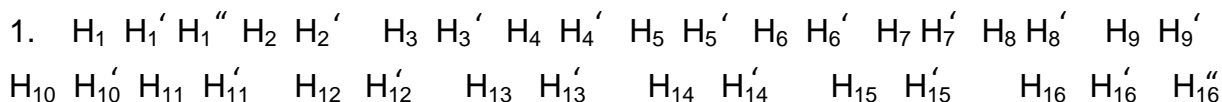
Molekuldakı kimyəvi rabitələrin ümumi sayı (N) məlum düsturdan [6] istifadə etməklə hesablanır.

$$N = \frac{a_1 e_1 + a_2 e_2 + \dots + a_n e_n}{2} = \frac{16 \cdot 4 + 34 \cdot 1}{2} = \frac{64 + 34}{2} = 49$$

Burada: a_1, a_2 - molekuldakı müxtəlif element atomlarının sayı, e_1, e_2 - isə həmin elementlərin müvafiq olaraq kimyəvi rabitə

yararınasına sərf etdiyi valent elektronlarının sayıdır.

Molekuldakı elementləri statistik olaraq iki qrupa ayırmaq olar.



hidrogen atomları üçün $n_i=34$ $n = 50$ $P = \frac{34}{50}$

2. $C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 C_7 C_8 C_9 C_{10} C_{11} C_{12} C_{13} C_{14} C_{15} C_{16}$ karbon atomları üçün
 $n=16, n=50 \quad P=\frac{16}{50}$

Müvafiq indekslərin hesablanmasından alınan nəticələr aşağıda göstərilmişdir:

$$IC_0 = -\left(\frac{34}{50} \log_2(34/50) + \frac{16}{50} \log_2(16/50)\right) = 0,378347 + 0,526034 = 0,904381$$

$$TIC_0 = IC_0 \cdot 50 = 0,904381 \cdot 50 = 45,21905$$

$$SIC_0 = IC_0 / \log_2 50 = 0,904381 / 5,643856 = 0,160242$$

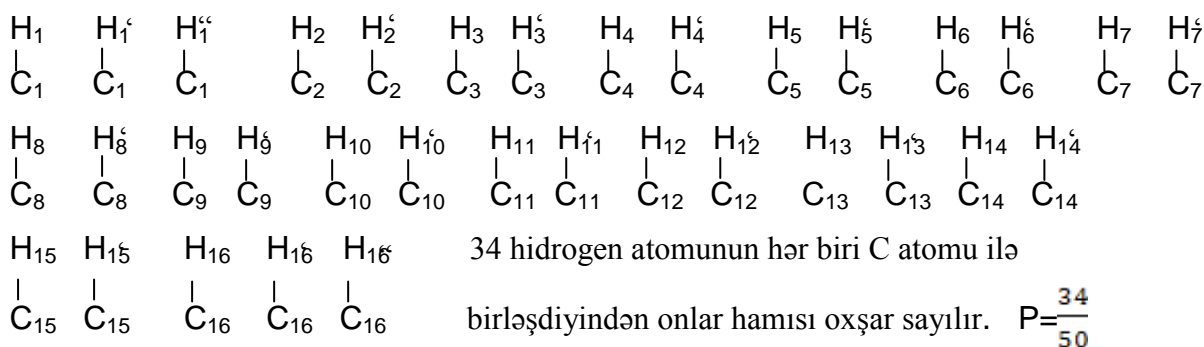
$$BIC_0 = IC_0 / \log_2 49 = 0,904381 / 5,614709 = 0,161074$$

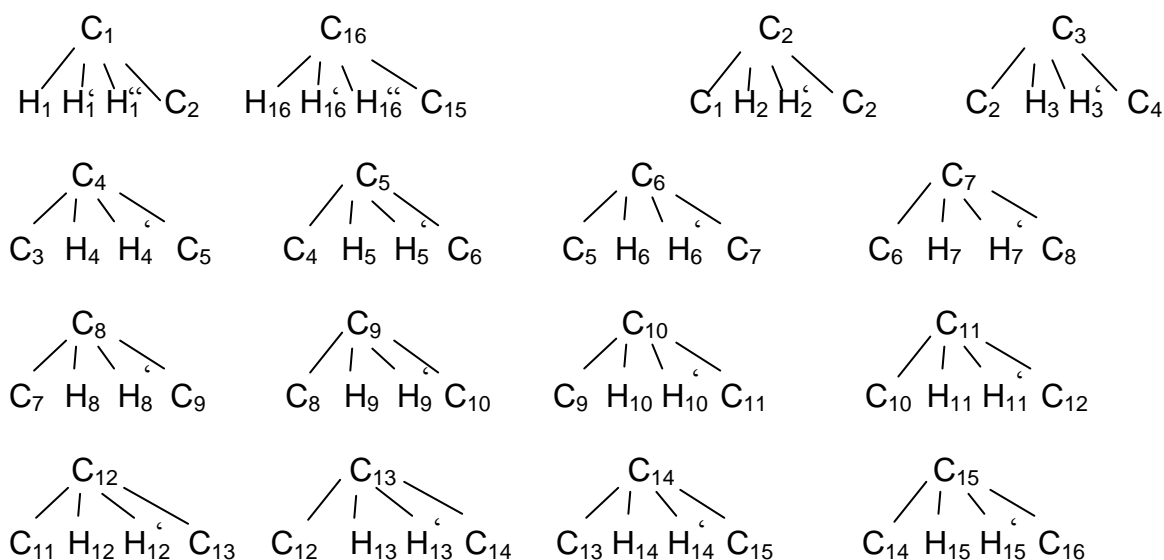
$$CIC_0 = \log_2 50 - IC_0 = 5,643856 - 0,904381 = 4,739475$$

Cədvəl 1. Heksadekan ($C_{16}H_{34}$), eykozan ($C_{20}H_{42}$) və tetrakontanın ($C_{40}H_{82}$) topoloji indekslər cədvəli

Alkanlar Topoloji indekslər	$C_{16}H_{34}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{40}H_{82}$
IC_0	0.904381	0.907166	0.912734
TIC_0	45.21905	56.244292	111.353548
SIC_0	0.160242	0.152357	0.13164
BIC_0	0.161074	0.15296	0.13192
CIC_0	4.739475	5.047031	6.018003
IC_1	1.078321	1.058455	1.006635
TIC_1	53.91605	65.62412	122.80947
SIC_1	0.191061	0.177766	0.145242
BIC_1	0.192053	0.178469	0.15491
CIC_1	4.565535	4.895742	5.924102
IC_2	1.70115	1.605373	1.353118
TIC_2	85.0575	99.533126	165.080396
SIC_2	0.301416	0.26962	0.195234
BIC_2	0.302981	0.270687	0.195569
CIC_2	3.942706	4.348824	5.577619

Birinci tərtibdə ($K=1$) hesablamalar aşağıdakı qaydada aparılır və uyğun nəticələr əldə olunur.





Karbon atomları isə iki cürdür: C_1, C_{16} karbonları (2 ədəd C) hər biri bir C və üç H atomuna birləşmiş $n_i = 2$, $n = 50$ $P = \frac{2}{50}$; $C_2 - C_{15}$ karbonları isə (14 ədəd C) hər biri iki C və iki H ilə birləşmişdir $n_i = 14$, $n = 50$ $P = \frac{14}{50}$

Bu məlumatlar əsasında müvafiq topoloji indekslər tapılır:

$$IC_1 = - \left[\frac{34}{50} \log_2(34/50) + \frac{2}{50} \log_2(2/50) + \frac{14}{50} \log_2(14/50) \right] = 0,378347 + 0,185754 + 0,51422 = 1,078321$$

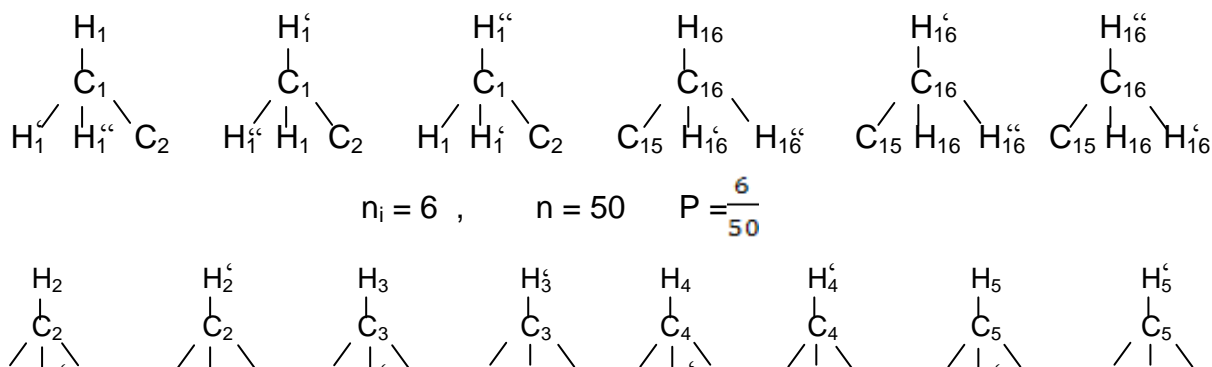
$$TIC_1 = IC_1 \cdot 50 = 1,078321 \cdot 50 = 53,91605$$

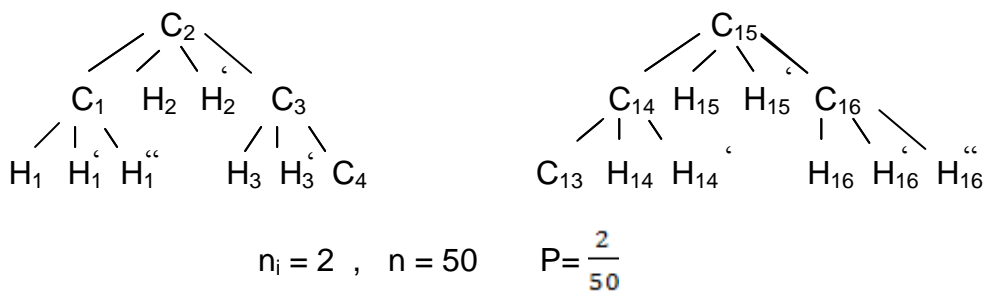
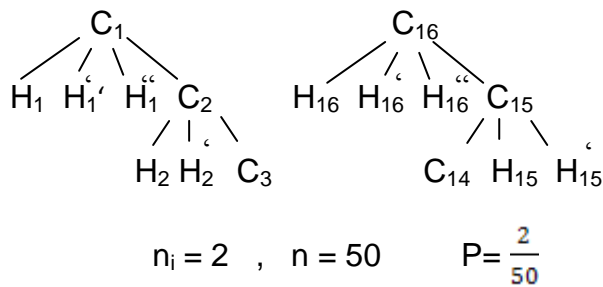
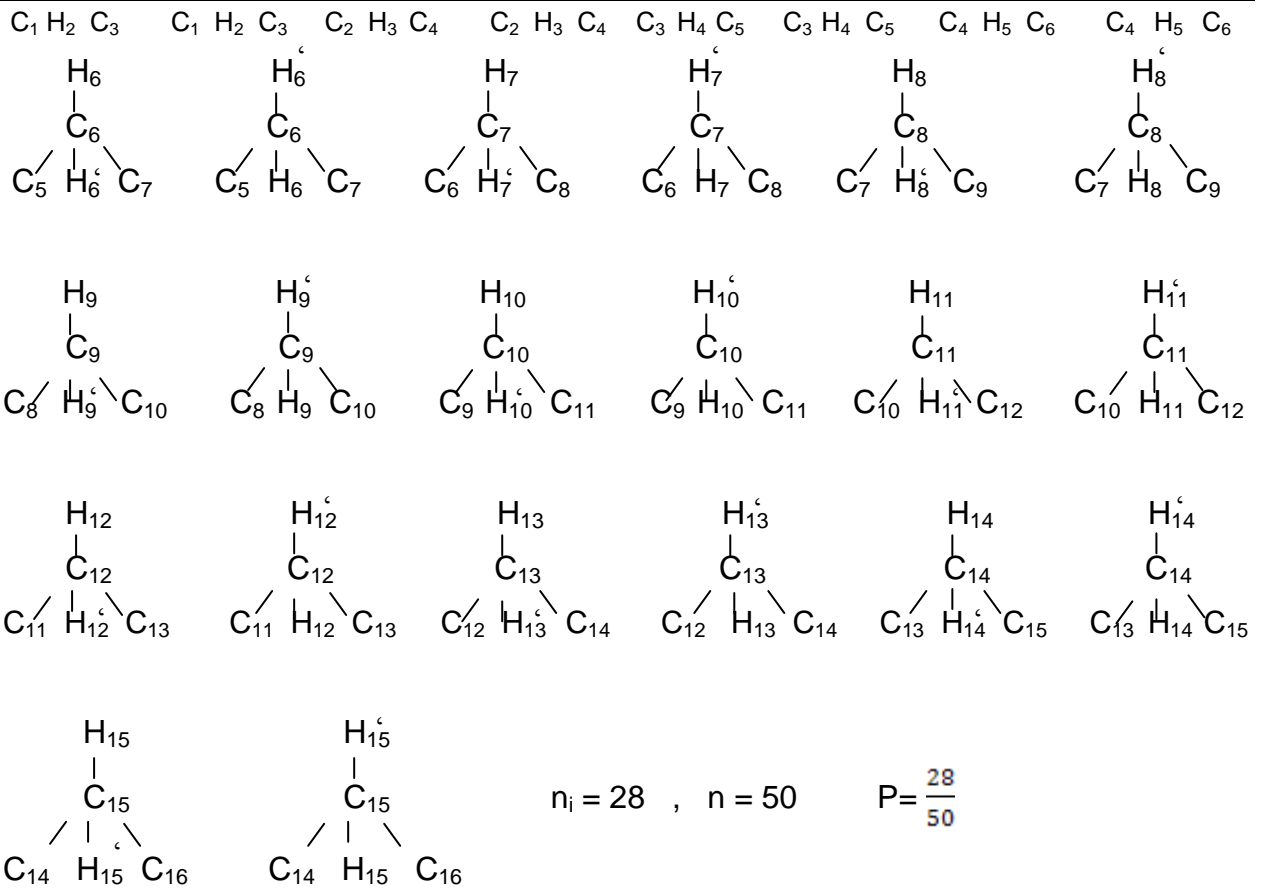
$$SIC_1 = IC_1 / \log_2 50 = 1,078321 / 5,643856 = 0,191061$$

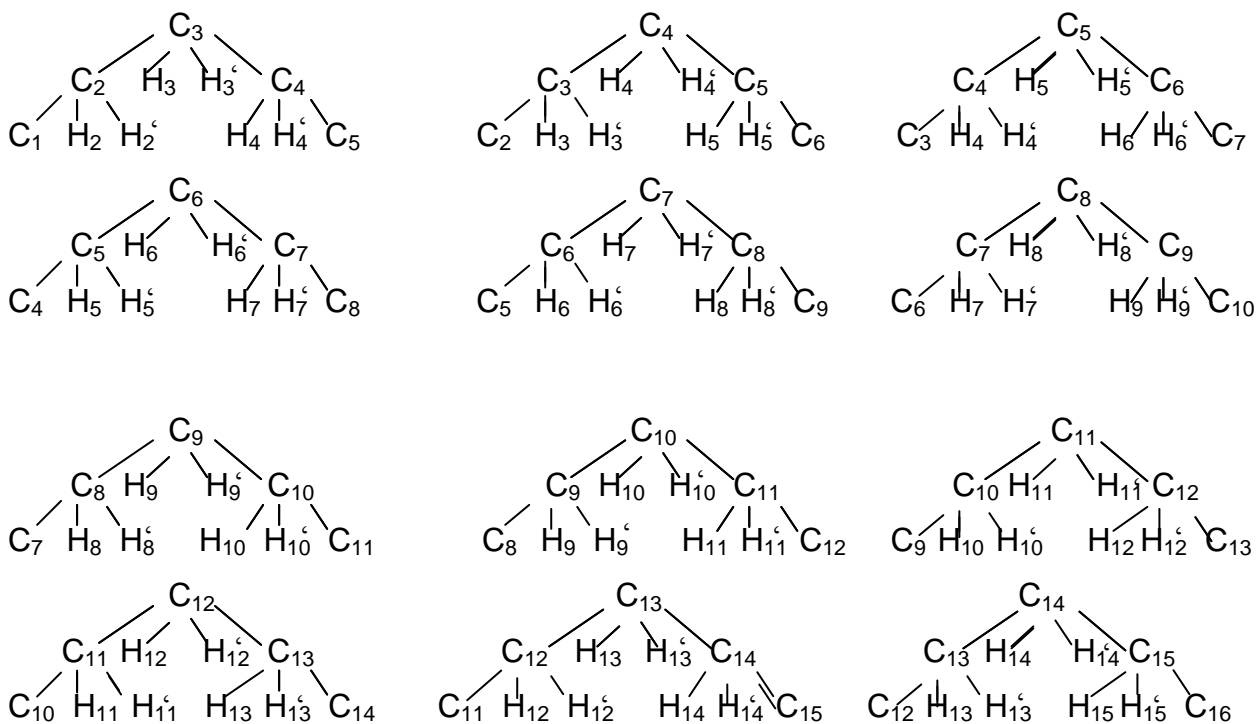
$$BIC_1 = IC_1 / \log_2 49 = 1,078321 / 5,614709 = 0,192053$$

$$CIC_1 = \log_2 50 - IC_1 = 5,643856 - 1,078321 = 4,565535$$

İkinci tərtibdə ($K=2$) uyğun quruluşlar və hesablamaların nəticələri aşağıda göstərilmişdir.







$$n_i = 12, \quad n = 50 \quad P = \frac{12}{50}$$

$$IC_2 = - \left[\frac{6}{50} \log_2(6/50) + \frac{28}{50} \log_2(28/50) + \frac{2}{50} \log_2(2/50) + \frac{2}{50} \log_2(2/50) + \frac{12}{50} \log_2(12/50) \right] = 0,367067 +$$

$$0,468441 + 0,185754 + 0,185754 + 0,494134 = 1,70115$$

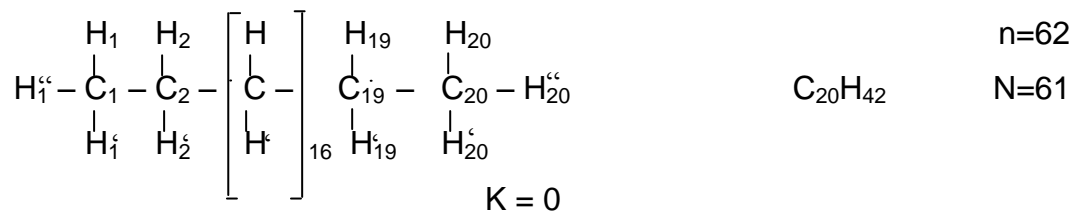
$$TIC_2 = IC_2 \cdot 50 = 1,70115 \cdot 50 = 85,0575$$

$$SIC_2 = IC_2 / \log_2 50 = 1,70115 / 5,643856 = 0,301416$$

$$BIC_2 = IC_2 / \log_2 49 = 1,70115 / 5,614709 = 0,302981$$

$$CIC_2 = \log_2 50 - IC_2 = 5,643856 - 1,70115 = 3,942706$$

$C_{20}H_{42}$ və $C_{40}H_{82}$ tərkibli alkanlarda da topoloji indekslər eyni qaydada hesablanır.



$$K = 0$$

$$IC_0 = - \left[\frac{42}{62} \log_2(42/62) + \frac{20}{62} \log_2(20/62) \right] = 0,380628 + 0,526538 = 0,907166$$

$$TIC_0 = IC_0 \cdot 62 = 0,907166 \cdot 62 = 56,244292$$

$$SIC_0 = IC_0 / \log_2 62 = 0,907166 / 5,954197 = 0,152357$$

$$BIC_0 = IC_0 / \log_2 61 = 0,907166 / 5,930738 = 0,15296$$

$$CIC_0 = \log_2 62 - IC_0 = 5,954197 - 0,907166 = 5,047031$$

$$K = 1$$

$$IC_1 = - \left[\frac{42}{62} \log_2(42/62) + \frac{2}{62} \log_2(2/62) + \frac{18}{62} \log_2(18/62) \right] = 0,380628 + 0,159813 + 0,518014 =$$

$$= 1,058455$$

$$TIC_1 = IC_1 \cdot 62 = 1,058455 \cdot 62 = 65,62421$$

$$SIC_1 = IC_1 / \log_2 62 = 1,058455 / 5,954197 = 0,177766$$

$$BIC_1 = IC_1 / \log_2 61 = 1,058455 / 5,930738 = 0,178469$$

$$CIC_1 = \log_2 62 - IC_1 = 5,954197 - 1,058455 = 4,895742$$

$$K = 2$$

$$IC_2 = - \left[\frac{6}{62} \log_2(6/62) + \frac{36}{62} \log_2(36/62) + \frac{2}{62} \log_2(2/62) + \frac{2}{62} \log_2(2/62) + \frac{16}{62} \log_2(16/62) \right] = 0,326055 +$$

$$0,455383 + 0,159813 + 0,159813 + 0,504309 = 1,605373$$

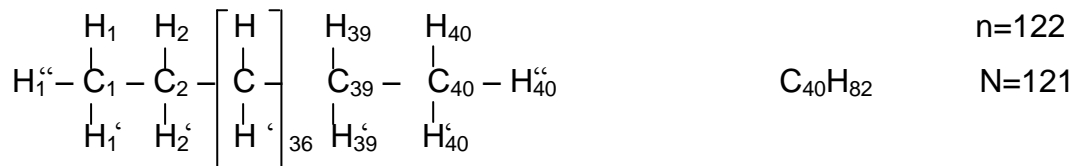
$$TIC_2 = IC_2 \cdot 62 = 1,605373 \cdot 62 = 99,533126$$

$$SIC_2 = IC_2 / \log_2 62 = 1,605373 / 5,954197 = 0,26962$$

$$BIC_2 = IC_2 / \log_2 61 = 1,605373 / 5,930738 = 0,270687$$

$$CIC_2 = \log_2 62 - IC_2 = 5,954197 - 1,605373 = 4,348824$$

Tetrakontan ($C_{40}H_{82}$) üçün topoloji indekslərinin hesablanması analoji yolla aparılır:



$$K = 0$$

$$IC_0 = - \left[\frac{82}{122} \log_2(82/122) + \frac{40}{122} \log_2(40/122) \right] = 0,385256 + 0,527478 = 0,912734$$

$$TIC_0 = IC_0 \cdot 122 = 0,912734 \cdot 122 = 111,353548$$

$$SIC_0 = IC_0 / \log_2 122 = 0,912734 / 6,930737 = 0,131694$$

$$BIC_0 = IC_0 / \log_2 121 = 0,912734 / 6,918863 = 0,13192$$

$$CIC_0 = \log_2 122 - IC_0 = 6,930737 - 0,912734 = 6,018003$$

$$K = 1$$

$$IC_1 = - \left[\frac{82}{122} \log_2(82/122) + \frac{2}{122} \log_2(2/122) + \frac{38}{122} \log_2(38/122) \right] = 0,385256 + 0,097225 + 0,524154 =$$

$$= 1,006635$$

$$TIC_1 = IC_1 \cdot 122 = 1,006635 \cdot 122 = 122,80947$$

$$SIC_1 = IC_1 / \log_2 122 = 1,006635 / 6,930737 = 0,145242$$

$$BIC_1 = IC_1 / \log_2 121 = 1,006635 / 6,918863 = 0,145491$$

$$CIC_1 = \log_2 122 - IC_1 = 6,930737 - 1,006635 = 5,924102$$

$$K = 2$$

$$IC_2 = -\frac{6}{122} \log_2(6/122) + \frac{76}{122} \log_2(76/122) + \frac{2}{122} \log_2(2/122) + \frac{2}{122} \log_2(2/122) + \frac{36}{122} \log_2(36/122) =$$

$$0,213727 + 0,425357 + 0,097225 + 0,097225 + 0,519584 = 1,353118$$

$$TIC_2 = IC_2 \cdot 122 = 1,353118 \cdot 122 = 165,080396$$

$$SIC_2 = IC_2 / \log_2 122 = 1,353118 / 6,930737 = 0,195234$$

$$BIC_2 = IC_2 / \log_2 121 = 1,353118 / 6,918863 = 0,195569$$

$$CIC_2 = \log_2 122 - IC_2 = 6,930737 - 1,353118 = 5,577619$$

Bütün hesablamaların nəticələri aşağıdakı cədvəl 1-də verilmişdir. Müvafiq alkanların ərimə və qaynama temperaturları cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2. Heksadekan ($C_{16}H_{34}$), eykozan ($C_{20}H_{42}$) və tetrakontanın ($C_{40}H_{82}$) ərimə və qaynama temperaturları

Alkanlar	$C_{16}H_{34}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{40}H_{82}$
Ərimə temperaturu, $^{\circ}C$	18.1	36.5	81.4
Qaynama temperaturu, $^{\circ}C$	287.5	343	520

Hesablamadan alınmış nəticələr əsasında ərimə və qaynama temperaturları ilə topoloji indekslər arasında əlaqəni göstərən qrafiklər tərtib olunub.

Qrafiklərdən görünür ki, ərimə temperaturu IC_2 , BIC_2 , qaynama temperaturu isə CIC_1 və CIC_2 ilə korrelyasiya əmələ gətirir. Qrafikdən istifadə etməklə triakontanın ($C_{30}H_{62}$) qaynama, heptakontanın ($C_{70}H_{142}$) ərimə temperaturlarını korrelyasiya yolu ilə hesablayaq.

Triakontan üçün tələb olunan topoloji indeks nəticələri aşağıdakı kimidir:

$$CIC_1 = 5,49745 \quad CIC_2 = 5,075361$$

Heptakontanın tələb olunan topoloji indeksləri:

$$IC_2 = 1,207474 \quad BIC_2 = 0,156386$$

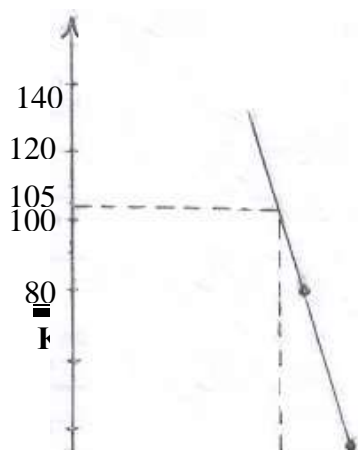
Təsadüfi deyil ki, triakontanın qayna-

ma, heptakontanın isə ərimə temperaturlarını hesablamaq üçün müvafiq olaraq CIC_1 , CIC_2 , IC_2 və BIC_2 nəticələri seçilmişdir. Heksadekan, eykozan və tetrakontanın müvafiq parametrlərinin müqayisəsi göstərir ki, axtarılan göstəricilər məhz bu topoloji indekslərlə korrelyasiya yaradır.

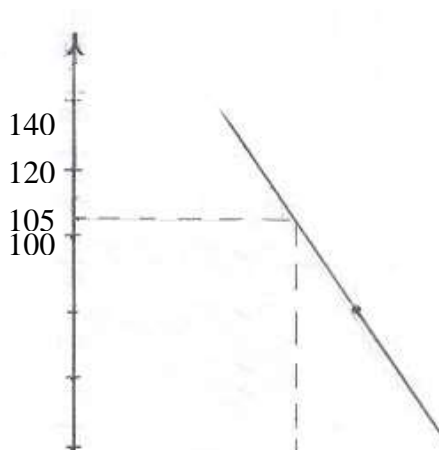
Qrafik vasitəsilə triakontanın qaynama temperaturunun $445^{\circ}C$, heptakontanın ərimə temperaturunun $105^{\circ}C$ tapılması laboratoriya təcrübələri nəticələri ilə də üst – üst düşür. [7]

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, xətti quruluşlu alkanlar üçün ətrafın simmetriyası topoloji indeksləri tapıldıqdan sonra qurulan qrafiklərdən istifadə etməklə hər hansı bir alkanın ərimə və qaynama temperaturlarını dəqiq hesablamaq mümkündür.

$t_{\text{ərimə}}$



$t_{\text{ərimə}}$



	80		
60		60	
40		40	
20		20	
0.4 0.8 1.2 1.6 2 IC ₂		0.05 0.1 0.15 0.2 0.25 0.3 0.35 BIC ₂	
C ₁₆ H ₃₄ , C ₂₀ H ₄₂ , C ₄₀ H ₈₂ alkanlarının IC ₂ topoloji indeksi ilə t _{ərimə} arasındakı asılılıq qrafiki		C ₁₆ H ₃₄ , C ₂₀ H ₄₂ , C ₄₀ H ₈₂ alkanlarının BIC ₂ topoloji indeksi ilə t _{ərimə} arasındakı asılılıq qrafiki	
t _{qaynama} ,		t _{qaynama} , °C	
550		550	
500		500	
450		450	
400		400	
350		350	
300		300	
250		250	
3.8 4.2 4.6 5 5.4 5.8 6.2 CIC ₁		3.8 4.2 4.6 5 5.4 5.8 6.2 CIC ₂	
C ₁₆ H ₃₄ , C ₂₀ H ₄₂ , C ₄₀ H ₈₂ alkanlarının CIC ₁ topoloji indeksi ilə t _{qaynama} arasındakı asılılıq qrafiki		C ₁₆ H ₃₄ , C ₂₀ H ₄₂ , C ₄₀ H ₈₂ alkanlarının CIC ₂ topoloji indeksi ilə t _{qaynama} arasındakı asılılıq qrafiki	

ƏDƏBİYYAT

1. Станкевич М.И., Станкевич И.И., Зефилов Н.С. // Успехи химии. 1988. N.3. С.337.
2. Раевский О.А. // Там же. 1999. N.6. С.555.
3. Магнусон В., Харрис Д., Бейсак С. Топологические индексы, основанные на симметрии окрестностей: химические и биохимические применения // Химические приложения топологии и теории графов / Под. Ред. Р. Кинга. М.: Мир.1987. С. 206.
4. Краткая химическая энциклопедия. Т. IV..Москва : изд. «Энциклопедия». С. 285
5. Малышева Ю.А., Папулов Ю.Г., Виногоорова М.Г и др. // Журн. Структур. Химии. 1998. N.3. С.493

6. M.S.Salahov, V.M.Abbasov, B.T.Bağmanov, Z.S.Abbasov. // Kimya məktəbdə jurnalı. 2(22)2008. S. 70-75.

7. M.M.Mövsümzadə, P.A.Qurbanov. / Üzvi kimya. I hissə, III nəşr. "Maarif" nəşriyyatı. Bakı. 1983. S. 65.

***KORRELYACIYA PRI POMOCI TOPOLOGICHESKIX INDEKSOV TEMPERATUR
PLAVLENIA I KIPENIYA ALKANOV***

M.S.Салахов, Б.Т.Багманов, З.С.Аббасов

Построены корреляционные кривые, позволяющие нахождению температур плавления и кипения твердых алканов с использованием топологических индексов. Показаны пути нахождения неизвестных параметров для алканов без проведения экспериментов.

***CORRELATION OF MELTING AND BOILING
TEMPERATURES OF ALKANES BY TOPOLOGICAL INDICES***

M.S.Salakhov, B.T.Bagmanov, Z.S.Abbasov

The paper deals with the construction of the correlation curves allowing the finding of melting and boiling points of hard alkanes with the use of topological indices. The ways of finding unknown parameters for alkanes without carrying out of experiments have been shown.