

Relații între proprietăți moleculare și structură. Indicele topologic Szeged

Matrici ($D_{v,i}$ = distanța de la vârful v la vârful i în graful structurii chimice):

÷ Szeged nesimetrică - distanțe: $USzD_{i,j} = |\{v : D_{v,i} < D_{v,j}\}|$;

÷ Szeged nesimetrică - detururi: $USz\Delta_{i,j} = |\{v : \Delta_{v,i} < \Delta_{v,j}\}|$;

÷ Szeged simetrică - distanțe: $SzD_{i,j} = USzD_{i,j} \cdot USzD_{j,i}$;

÷ Szeged simetrică - detururi: $Sz\Delta_{i,j} = USz\Delta_{i,j} \cdot USz\Delta_{j,i}$;

Ponderare cu adiacența (matricea de adiacență $A_{i,j} = 1 \Leftrightarrow D_{i,j} = 1, A_{i,j} = 0, D_{i,j} \neq 1$):

÷ Fiind știut că manifestarea proprietăților chimice se atenuează pronunțat cu distanța, ca alternativă la matricele de mai sus (numite și pe căi) sunt matricele înmulțite element cu element cu matricea de adiacență (numite și pe muchii): $ESz_{i,j} = PSz_{i,j} \cdot A_{i,j}$, unde $PSz_{i,j}$ oricare din matricele de mai sus;

Indici:

÷ Pentru matricele simetrice indicele asociat unei matrice se calculează ca jumătatea sumei elementelor (pe motivul că fiecare element este luat de 2 ori): $IM_{i,j} = (\sum_{i,j} M_{i,j})/2$;

÷ Pentru matricele asimetrice indicele asociat unei matrice se calculează ca suma elementelor: $IM_{i,j} = (\sum_{i,j} M_{i,j})$;

Program de calcul pentru matricea Szeged asimetrică:

÷ http://1.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/a_counting_polynomial_in.php;

- CSz - Counting polynomial on (Unsymmetrical) Szeged Matrix;
- Cerință: desenarea moleculei în HyperChem, salvarea locală a fișierului *.hin;
- <http://1.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/tcpib.hin>: exemplu de calcul:

- se creează și salvează local "x.hin" cu conținutul de la adresa de mai sus;
- se folosește programul de calcul și se copiază linia polinomului de numărare $CSz(x.hin) = +6X^8 + 21X^7 + 45X^3 + 6X^2 + 12X + 10X^0$;
- se deschide MS Excel; se selectează celula B1; pe calea Edit/Paste Special se aduce din expresia polinomului "+6X^8+21X^7+45X^3+6X^2+12X+10X^0" (porțiunea de după semnul de egal);
- se taie din aceasta monomul lui X0 ("6X^8+21X^7+45X^3+6X^2+12X" este porțiunea rămasă);
- pe calea Edit/Replace se înlocuiește "X" cu "*A1^" (noua expresie este "6*A1^8+21*A1^7+45*A1^3+6*A1^2+12*A1^1");
- se editează expresia adăugând egal în fața acesteia (noua expresie este "=6*A1^8+21*A1^7+45*A1^3+6*A1^2+12*A1^1");
- se introduce "1" în celula A1, când se obține suma coeficienților;
- derivata polinomului în X=1 reprezintă valoarea sumei elementelor din matricea Szeged nesimetrică și se poate obține ca în figura (=354):

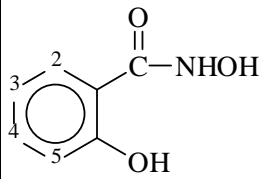
	A	B	C	D
1	1	90		
2	1.001	90.3548		
3	0.999	89.6467		
4		=ROUND((B2-B3)/(A2-A3),0)		

- alt program de calcul pentru matrice și indici topologici: <http://chem.ubbcluj.ro/~diudea/programe/topocluj.zip>

Indici derivați din indicele Szeged:

÷ Indici tip Harary: $IRM_{i,j} = (\sum_{i,j} 1/M_{i,j})$;

Aplicație. Constante de formare proton-ligand

	$H_2A \rightarrow H^+ + HA^-$	$pK_1^H = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$
	$HA^- \rightarrow H^+ + A^{2-}$	$pK_2^H = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$

Date experimentale:

Nr	Compus	$\log(pK_1^H)$	$\log(pK_2^H)$	Indici topologici
1	Salicylhydroxamic acid (SHA)	9.29	6.28	...
2	2-Amino SHA	7.68	4.96	
3	3-Amino SHA	7.68	4.96	
4	3,5-Diamino SHA	7.68	4.96	
5	3-Bromo SHA	7.29	4.58	
6	5-Bromo SHA	7.29	4.18	
7	3,5-Dibromo SHA	6.90	3.40	
8	3-Chloro SHA	7.31	4.22	
9	5-Chloro SHA	7.31	4.22	
10	3,5-Dichloro SHA	6.94	3.48	
11	3-Fluro SHA	7.34	4.28	
12	5-Fluro SHA	7.34	4.28	
13	3,5-Difluro SHA	7.00	3.60	
14	3-Iodo SHA	7.33	4.26	
15	5-Iodo SHA	7.33	4.26	
16	3,5-Diiodo SHA	6.98	3.56	
17	3-Methoxy SHA	7.57	4.74	
18	5-Methoxy SHA	7.57	4.74	
19	3,5-Dimethoxy SHA	7.46	4.52	
20	3-Methyl SHA	7.74	5.08	
21	5-Methyl SHA	7.74	5.08	
22	3,5-Dimethyl SHA	7.80	5.20	
23	3-Nitro SHA	6.94	3.48	
24	5-Nitro SHA	6.94	3.48	
25	3,5-Dinitro SHA	6.20	2.00	

Temă:

÷ De calculat indici topologici cu una dintre variantele:

- <http://chem.ubbcluj.ro/~diudea/programe/topocluj.zip>
- http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/a_counting_polynomial_in.php
- http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/a_Szeged_Matrices_in.php

÷ De făcut o foaie de calcul Excel în forma:

Compus	$\log(pK_1^H)$	$\log(pK_2^H)$	CSz(X=1)	...
01_SHA	9.29	6.28	110	

÷ De făcut analiza de corelație (Tools/Data Analysis/Correlation);

Aplicație. Proprietăți cicloalcani

Nr	Cicloalcani neramificați	Sz ($\Sigma S_{ze}/2$)	logP	MR	MV	PR	$\alpha \cdot 10^{23}$
1	Cyclopropane	3	1.61	13.83	53.20	120.10	5.48
2	Cyclobutane	16	2.14	18.44	70.90	160.10	2.31
3	Cyclopentane	20	2.68	23.05	88.50	200.20	9.14
4	Cyclohexane	54	3.22	27.65	106.40	240.20	10.96
5	Cycloheptane	63	3.75	32.28	124.10	280.20	12.79
6	Cyclooctane	128	4.29	36.69	141.90	320.30	14.62
7	Cyclononane	144	4.82	41.50	159.60	360.30	16.41
8	Cyclodecane	250	5.36	46.11	177.40	400.40	18.28
9	Cycloundecane	275	5.90	50.72	195.30	440.40	20.11
10	Cyclododecane	432	6.43	55.34	212.80	480.40	21.93
11	Cyclotridecane	468	6.97	59.95	230.60	520.50	23.76
12	Cyclotetradecane	686	7.50	64.54	248.30	560.50	25.59
13	Cyclopentadecane	735	8.04	69.17	266.00	600.60	27.42
14	Cyclohexadecane	1024	8.58	73.78	283.80	640.60	29.28
15	Cycloheptadecane	1058	9.11	78.39	305.50	680.60	31.02
16	Cyclooctadecane	1458	9.65	85.01	319.30	720.70	32.90
17	Cyclononadecane	1539	10.18	87.67	337.60	768.50	34.73
18	Cyclodecadecane	2000	10.72	93.23	354.70	800.82	36.56
19	Cycloundecadecane	2100	11.00	-	-	-	-
20	Cyclododecadecane	2662	11.50	-	-	-	-

hydrophobicity (logP), molar refraction (MR), molar volume (MV), parachor (PR) and polarizability ($\alpha \cdot 10^{23}$) of cycloalkanes

Temă:

÷ De calculat indici topologici cu una dintre variantele:

- <http://chem.ubbcluj.ro/~diudea/programe/topocluj.zip>
- http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/a_counting_polynomial_in.php
- http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/a_Szeged_Matrices_in.php

÷ De făcut o foaie de calcul Excel în forma:

Compus	$\log(pK_1^H)$	$\log(pK_2^H)$	CSz(X=1)	...
01_SHA	9.29	6.28	110	

÷ De făcut analiza de corelație (Tools/Data Analysis/Correlation);