

Novo índice topológico para descrição da entalpia de formação de hidrocarbonetos alifáticos

Mariane L. C. Trevisan(IC), Júlia C. Siqueira(IC), Lidia A. R. Silva(IC), Luciano S. Virtuoso(PQ) e Nelson H. T. Lemes(PQ)*

Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas (37130-000) Alfenas – Minas Gerais

*nelsonlemes@unifal-mg.edu.br

Palavras Chave: índice topológico, QSPR e termodinâmica.

Introdução

Os estudos de correlações quantitativas entre estrutura-propriedade/atividade (QSPR ou QSAR) são de grande interesse e facilmente explorado pelo uso de grafos. Os grafos são abstrações matemáticas de certas situações que podem ser representadas através de diagramas formados por um conjunto de pontos, juntamente com linhas que ligam alguns pares desses pontos.¹

O objetivo desse trabalho é verificar a aplicabilidade de um novo índice topológico para a predição de propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos alifáticos, como a entalpia de formação, ΔH_f° . O índice proposto é composto de três parâmetros estruturais: o maior valor singular da matriz distância, do número de átomos de carbono na cadeia e da dimensão fractal do composto.

Resultados e Discussão

A ideia envolve representar as características essenciais da estrutura de uma molécula através de um único número, denominado índice topológico, que pode ser deduzido do grafo representativo da topologia da molécula.

Um alcano de fórmula geral C_nH_{2n+2} é representado por um grafo G , ignorando os hidrogênios, com n vértices, representando os n carbonos, e $n-1$ arestas, representando as $n-1$ ligações de C-C. Uma matriz D , matriz distância, de dimensão $n \times n$, é criada fazendo o elemento D_{ij} igual ao número de arestas (ligações) entre os vértices (átomos) i e j .

Neste trabalho, propomos a utilização de um índice formado pela dimensão fractal da molécula, d_f , número de átomos de carbono, n , e pelo maior valor singular da matrizes distância, σ_{max} ,

$$\text{Índice proposto} = \sqrt{r_n - \sqrt{\sigma_{max}(D)}}.$$

onde r_n é a distância entre os extremos da cadeia principal da molécula, tem sido mostrado que este valor é proporcional a n^{1/d_f} .² O parâmetro n representa o número de carbonos na cadeia e d_f a dimensão fractal da molécula. A dimensão tem sido avaliada para pequenos valores de n igual a 1 e para grandes valores de n igual a $5/3$, $n_c=10$.²

A Decomposição em Valores Singulares, SVD, é a reconstrução da matriz D na forma $D=U\Sigma V'$, onde, U e V , são matrizes ortonormais e Σ uma matriz

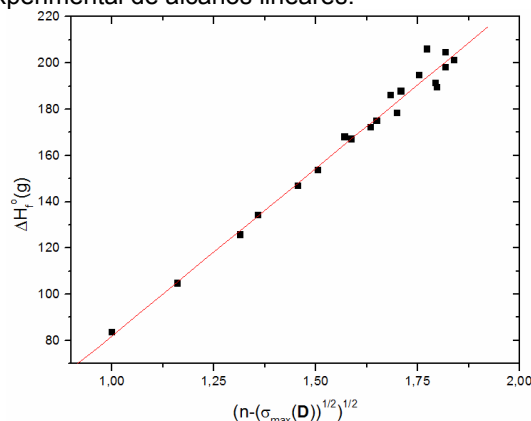
diagonal. Os elementos da diagonal da matriz diagonal são chamados de valores singulares, σ_i .

A equação abaixo correlaciona o índice proposto com a entalpia de formação de alcanos lineares e ramificados,

$$\Delta H_f^\circ(g) = 114,58\sqrt{r_n - \sqrt{\sigma_{max}(D)}} - 62,48.$$

O alto grau de relacionamento linear entre o índice proposto e o parâmetro físico-químico é comprovado pelo cálculo de $R=0,9916$. Este resultado é superior ou igual a outros índices da literatura.^{3,4} A figura (1) mostra a qualidade dos resultados obtidos.

Figura 1. Temperatura de ebulição predita pelo índice topológico em função da temperatura experimental de alcanos lineares.



Conclusões

O índice proposto representa uma alternativa na correlação quantitativa estrutura-propriedade destes compostos, possibilitando uma redução do custo computacional e laboratorial.

Agradecimentos

Um dos autores, N. H. T. Lemes, gostaria de agradecer a colaboração do professor Dr. J. Carlos S. Kiihl.

¹ Reinhard, M. E Drefahl, A.; *Handbook for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds*; John-Wiley & Sons, New York, 1999.

² Rouvray, D. H. e Pandey, R. B.; *J. Chem. Phys.*, **85**, 2286-2290, 1986.

³ Schultz, H. P. e Schultz, T. P.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 144-147, 1991.

⁴ Schultz, H. P. e Schultz, T. P.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 853-857, 1998.