

ДЕСКРИПТОР МОДЕЛИ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО ДЛЯ РАСЧЕТА
КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
ЖИДКОСТЬ–ПАР С ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
МОЛЕКУЛ АЛКЕНОВ

© 2019 г. М. Ю. Доломатов^{a,b}, Т. М. Аубекеров^{a,*}, О. С. Коледин^a, К. Р. Ахтямова^a,
Э. В. Вагапова^a, Э. А. Ковалева^a

^a Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

^b Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

* e-mail: timur_1995@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Предложена нелинейная многомерная модель для расчета критической температуры нормальных и замещенных алкенов через топологические характеристики молекулярных графов: индекса Рандича, а также индекса, учитывающего различия *цис*- и *транс*-изомеров и функции собственных значений топологической матрицы молекулы. Получен трехпараметрический дескриптор модели QSPR, который адекватно описывает критическую температуру алкенов для фазового перехода жидкость–пар; средняя абсолютная ошибка для критической температуры для ряда алкенов из 51 соединения составила 4.7. Сделан вывод, что предлагаемая модель может быть использована для расчета критической температуры в химической технологии и энергетике.

Ключевые слова: алкены, критическая температура, топологические индексы, собственные значения топологической матрицы

DOI: 10.1134/S0044453719120069

Одна из важнейших фундаментальных характеристик вещества — критическая (жидкость–пар) температура (T_c). Ее значение необходимо знать при проведении процессов в сверхкритических условиях, при решении термодинамических задач, для проведения инженерных расчетов в энергетике и т.д. Особую значимость она приобретает для прогнозирования свойств, зависящих от межмолекулярных взаимодействий. Известно [1], что значения T_c изменяются нелинейно с изменением числа углеродных атомов в молекуле даже в отдельно взятой гомологической группе. В этом и состоит сложность прогнозирования. Следует отметить, что существует группа методов [2], использующая топологические индексы (ТИ) молекул, которые разрабатывались с целью корреляции и прогнозирования широкого ряда физико-химических свойств химических веществ. Например, индексы Рандича наряду с другими дескрипторами более 25 лет с успехом применяются для прогнозирования различных свойств органических веществ [3, 4]. Известны зависимости, связывающие топологические индексы с термодинамическими свойствами [5], критиче-

скими параметрами [6], макрокинетическими параметрами процесса термолитиза [7], молекулярной массой и молекулярным объемом [8], потенциалами ионизации [9], энтальпией [10] и т.п. В наших исследованиях, рассматривая индивидуальную молекулу, мы предполагаем жесткую фиксацию всех межъядерных расстояний в ее равновесной конфигурации.

В данной работе предложена модель для адекватного прогнозирования критической температуры углеводородов ряда алкенов в фазовых переходах жидкость–пар.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как экспериментальная база по критическим температурам органических веществ явно недостаточна, для решения данной задачи использовано полученное эмпирическим путем нелинейное уравнение множественной регрессии. Это уравнение представляет собой модель QSPR для молекул нормальных и алкилзамещенных алкенов. Параметры подбирали по известным численным значениям рассматриваемого свойства

Таблица 1. Значения C_i и $\lg C_i$ для первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в алканах и атомов углерода в углеродной цепи *цис*- и *транс*-алкеновых изомеров

Фрагмент	Позиция двойной связи	C_i	$-\lg C_i$
$-\text{CH}_3$	—	1.0	—
$-\text{CH}_2-$	—	0.9	0.04576
$-\text{CH}$	—	0.8	0.09691
$>\text{C}<$	—	7	0.1549
$\text{CH}_2=; -\text{CH}=\text{}$	1C	0.8975	0.04696
$-\text{CH} = \textit{trans}$	2C	0.895	0.04818
$-\text{CH} = \textit{cis}$		0.910	0.04096
$-\text{CH} = \textit{trans}$	3C	0.875	0.05799
$-\text{CH} = \textit{cis}$		0.885	0.05306

соединений заданной выборки так, чтобы предложенная модель описывала критическую температуру как можно более точно на этой выборке.

Информацию, необходимую для построения модели, выбирали из баз данных [11–13] и справочной литературы [14, 15]. Критическую температуру рассматривали как функцию трех переменных (топологических параметров), характеризующих разветвленность и взаимное расположение атомов углерода в молекулах углеводородов. Полученное уравнение имеет вид:

$$T_{\text{расч}} \left(L, \sqrt{I}, \frac{\rho}{I} \right) = a_0 + a_1 L + a_2 \sqrt{I} + a_3 \frac{\rho}{I}, \quad (1)$$

где L – сумма квадратов собственных значений матрицы смежности молекулярного графа; ρ – индекс Рандича; I – индекс, учитывающий различия *цис*- и *транс*-изомеров; a_n ($n = 0, \dots, 3$) – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, K .

Следует отметить, что коэффициент a_0 представляет собой случайную составляющую, обусловленную влиянием на отклик $T_{\text{расч}} \left(L, \sqrt{I}, \frac{\rho}{I} \right)$ множества неучтенных и непредсказуемых факторов, а также ошибок измерений зависимой переменной. Топологические индексы и их комбинации используются нами, так как они легко вычисляются, и с их помощью возможно решение задачи прогнозирования свойств веществ.

Топологические индексы рассчитывали по следующим формулам:

– индекс молекулярной связности (индекс Рандича) [16]

$$\rho = \sum_{\text{по всем ребрам}} \frac{1}{\sqrt{v_i v_j}}, \quad (2)$$

где v_i – число ребер графа отходящих от i -й вершины; v_j – число ребер графа отходящих от j -й вершины;

– так как для алкенов характерна *цис*–*транс*-изомерия, нами был учтен индекс для характеристики различия *цис*- и *транс*-изомеров [17]

$$I = \sum_i (C_i + \delta_i), \quad (3)$$

$$\delta_i = \sum_{j-i} \lg C_j, \quad (4)$$

где C_i – значение, присвоенное каждому атому углерода в молекуле, δ_i – сумма логарифмов значения для каждого соседнего углерода.

На сегодняшний день мы не можем объяснить физический смысл арифметического корня из топологического индекса, но он применим в сочетании с другими индексами.

В табл. 1 приведены значения C_i и $\lg C_i$, необходимые для расчета индекса, характеризующего различие *цис*- и *транс*-изомеров.

Индекс называется полуэмпирическим, потому что значения, приписываемые атомам углерода, были основаны на результатах экспериментального хроматографического поведения молекул, измеряющих реальные электрические и стерические характеристики углерода.

Известно [18], что матрица смежности несет информацию о геометрической конфигурации молекулярного или кластерного соединения атомов вещества. Энергетические уровни электронов в молекуле являются собственными значениями ее графа [19]. Построим квадратную матрицу смежности A для МГ, т.е. переведем граф молекулы в матричную форму. Тогда характеристический полином запишем в виде

$$P(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n, \quad (5)$$

где E – единичная матрица, λ_i , a_i , $i = \overline{1, n}$ – корни, коэффициенты полинома соответственно. Корни характеристического полинома являются собственными значениями матрицы смежности, которые интерпретируются как хюккелевские энергетические уровни электрона в молекуле [19].

Таблица 2. Значения топологических индексов алкенов

Соединение	L	ρ	I	Соединение	L	ρ	I
Этилен	2	0.5	1.701	<i>цис</i> -4-Метилгексен-2	12	2.937	5.974
Пропилен	4	0.986	2.654	4-Метилгексен-1	12	2.917	5.780
Бутилен-1	6	1.524	3.463	4,4-Диметилпентен-1	12	2.67	5.543
Изобутен	6	1.354	3.086	2,3-Миметилпентен-1	12	2.835	5.404
Пентен-1	8	2.024	4.271	<i>цис</i> -3,4-Диметилпентен-2	12	2.809	5.573
<i>цис</i> -Пентен-2	8	2.026	4.465	3,4-Диметилпентен-1	12	2.807	5.673
2-Метилбутен-1	8	1.914	3.894	2,4-Диметилпентен-1	12	2.77	5.404
2-Метилбутен-2	8	1.866	4.039	2,4-Диметилпентен-2	12	2.777	5.548
Гексен-1	10	2.524	5.080	3,3-Диметилпентен-1	12	2.758	5.543
<i>цис</i> -Гексен-2	10	2.526	5.273	2-Этилпентен-1	12	2.975	5.511
<i>цис</i> -Гексен-3	10	2.564	5.175	<i>транс</i> -Бутилен-2	6	1.488	3.597
2-Метилпентен-1	10	2.414	4.703	<i>транс</i> -Пентен-2	8	2.026	4.406
4-Метилпентен-1	10	2.379	4.972	<i>транс</i> -Гексен-2	10	2.526	5.214
2-Метилпентен-2	10	2.404	4.847	<i>транс</i> -Гексен-3	10	2.564	5.135
<i>цис</i> -3-Метилпентен-2	10	2.427	4.872	<i>транс</i> -3-Метилпентен-2	10	2.427	4.842
<i>цис</i> -4-Метилпентен-2	10	2.399	5.165	<i>транс</i> -4-Метилпентен-2	10	2.399	5.107
2-Этилбутен-1	10	2.475	4.703	<i>транс</i> -Гептен-2	12	3.026	6.023
2,3-Диметилбутен-1	10	2.297	4.595	<i>транс</i> -Гептен-3	12	3.064	5.944
Гептен-1	12	3.024	5.888	<i>транс</i> -2-Метилгексен-3	12	2.937	5.836
<i>цис</i> -Гептен-2	12	3.026	6.082	<i>транс</i> -5-Метилгексен-2	12	2.882	5.915
<i>цис</i> -Гептен-3	12	3.064	5.983	<i>транс</i> -3-Метилгексен-2	12	2.927	5.651
2-Метилгексен-1	12	2.914	5.511	<i>транс</i> -3-Метилгексен-3	12	2.965	5.611
<i>цис</i> -2-Метилгексен-3	12	2.937	5.876	<i>транс</i> -4-Метилгексен-2	12	2.937	5.915
<i>цис</i> -5-Метилгексен-2	12	2.882	5.974	<i>транс</i> -4,4-Диметилпентен-2	12	2.699	5.678
5-Метилгексен-1	12	2.879	5.780	<i>транс</i> -3,4-Диметилпентен-2	12	2.809	5.543
<i>цис</i> -3-Метилгексен-3	12	2.965	5.631				

В данной работе мы предлагаем индекс L , который, по-нашему мнению, описывает флуктуации энергии в гомологическом ряду и представляет собой сумму квадратов собственных значений молекулярного графа [20]:

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (6)$$

где λ_i – собственные значения молекулярного графа. Выбор квадратов собственных значений МГ обусловлен следствием из теоремы Сакса (Заха) [5, 6], согласно которому, сумма корней характеристического полинома (5), т.е. сумма собственных значений топологической матрицы молекулы, равна нулю. Индекс L [19] равен сумме степеней всех вершин. Индексы (2), (6) были нами рассчитаны с помощью системы компьютерной алгебры Maple 13 и языка программирования PascalABCNet.

В табл. 2 приведены соответствующие индекс Рандича, индекс, учитывающий различия *цис*- и

транс-изомеров и сумма квадратов собственных значений молекулярного графа для исследуемого ряда из 51 углеводородов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим аналитическое выражение (1). В табл. 3 приведены данные, показывающие влияние каждого параметра регрессионной модели в отдельности, а также совокупное их воздействие

Таблица 3. Коэффициенты модели (1), стандартная ошибка (σ) и t -статистика для расчета критической температуры алкенов

a_n	a_n, K	σ	t -Статистика
a_0	-1.44102	24.37636	-0.05912
a_1	2.669219	1.700537	1.569634
a_2	123.3845	15.89017	7.764832
a_3	418.6814	40.45518	10.34927

Таблица 4. Сравнение справочных и расчетных значений критических температур алкенов

Соединение	$T_{кр}$ (спр), К	$T_{кр}$ (расч), К	Δ , %
Этилен	282.36	287.89	1.957
Пропилен	364.76	365.79	0.282
Бутилен-1	419.59	428.44	2.110
Изобутен	417.9	415.03	0.687
Пентен-1	464.78	473.27	1.827
<i>цис</i> -Пентен-2	475.93	470.61	1.117
2-Метилбутен-1	465	469.18	0.898
2-Метилбутен-2	471	461.31	2.057
Гексен-1	504.03	511.37	1.457
<i>цис</i> -Гексен-2	513	509.14	0.751
<i>цис</i> -Гексен-3	509	513.38	0.860
2-Метилпентен-1	507	507.74	0.145
4-Метилпентен-1	496	500.71	0.949
2-Метилпентен-2	514	504.55	1.839
<i>цис</i> -3-Метилпентен-2	515	506.16	1.716
<i>цис</i> -4-Метилпентен-2	499	500.12	0.225
2-Этилбутен-1	512	513.17	0.228
2,3-Диметилбутен-1	500	499.03	0.194
Гептен-1	537.29	544.99	1.432
<i>цис</i> -Гептен-2	549	543.19	1.059
<i>цис</i> -Гептен-3	545	546.80	0.331
2-Метилгексен-1	538	541.62	0.673
<i>цис</i> -2-Метилгексен-3	533.58	538.95	1.007
<i>цис</i> -5-Метилгексен-2	538.78	534.15	0.860
5-Метилгексен-1	530.65	535.77	0.964
<i>цис</i> -3-Метилгексен-3	546.75	543.83	0.534
<i>цис</i> -4-Метилгексен-2	534.04	538.00	0.742
4-Метилгексен-1	534	538.52	0.846
4,4-Диметилпентен-1	520.28	522.75	0.476
2,3-Диметилпентен-1	532.72	537.07	0.816
<i>цис</i> -3,4-Диметилпентен-2	542.11	532.90	1.699
3,4-Диметилпентен-1	528.31	531.64	0.629
2,4-Диметилпентен-1	528.74	532.03	0.622
2,4-Диметилпентен-2	533.21	530.78	0.456
3,3-Диметилпентен-1	527.74	529.40	0.315
2-Этилпентен-1	543	546.25	0.599
<i>транс</i> -Бутилен-2	428.63	421.78	1.599
<i>транс</i> -Пентен-2	475.37	471.43	0.830
<i>транс</i> -Гексен-2	513	509.82	0.619
<i>транс</i> -Гексен-3	509	513.90	0.963
<i>транс</i> -3-Метилпентен-2	521	506.61	2.763
<i>транс</i> -4-Метилпентен-2	501	500.76	0.047
<i>транс</i> -Гептен-2	543	543.75	0.138
<i>транс</i> -Гептен-3	540	547.23	1.339
<i>транс</i> -2-Метилгексен-3	533.44	539.37	1.111
<i>транс</i> -5-Метилгексен-2	536.72	534.67	0.383
<i>транс</i> -3-Метилгексен-2	546.42	540.76	1.036
<i>транс</i> -3-Метилгексен-3	543.99	544.10	0.019
<i>транс</i> -4-Метилгексен-2	535.9	538.56	0.496
<i>транс</i> -4,4-Диметилпентен-2	528.63	523.62	0.948
<i>транс</i> -3,4-Диметилпентен-2	545.47	533.25	2.240
Среднее значение			0.939

Таблица 5. Сравнение справочных и расчетных значений критических температур алкенов

Соединение	$T_{кр}$ (спр), К	$T_{кр}$ (расч), К	Δ , %
4-Метил- <i>транс</i> -2-гептен	563.49	563.02	0.083
<i>цис</i> -3-Октен	572.11	575.10	0.523
2,3-Диметил-1-гексен	560.04	561.32	0.229
3-Этил- <i>цис</i> -2-гексен	572.89	572.45	0.077
2-Метил-1-октен	594	593.03	0.164
1-Нонен	593.25	597.62	0.736
4-Метил-1-гептен	559.87	563.11	0.578
<i>транс</i> -2-Октен	577	570.56	1.117
3-Метил- <i>цис</i> -3-гептен	572.89	571.04	0.324
2-Метил-1-нонен	616.91	615.21	0.275

на моделируемый показатель. Видно, что стандартная ошибка меньше абсолютной величины коэффициентов, за исключением a_0 , следовательно, коэффициенты значимы. Сдвиг a_0 следует обсуждать как вспомогательную величину, необходимую для получения оптимальных прогнозов. t -Статистика дает более точную оценку значимости коэффициентов. Табличное значение критерия Стьюдента, соответствующее доверительной вероятности $g = 0.95$ и числу степеней свободы $\nu = n - m - 1 = 51 - 3 - 1 = 47$; $T_{кр}(0.95; 47) = 2.012$.

Сравнивая расчетную t -статистику коэффициентов уравнения с табличным значением, заключаем, что коэффициенты a_0 и a_1 уравнения регрессии будут незначимы, однако, они вносят существенный вклад в уточнение расчетных данных исследуемой выборки.

Коэффициент детерминации $R^2 = 0.987$. Для характеристики качества регрессионного уравнения был вычислен коэффициент множественной корреляции $r \approx 0.994$ для критической температуры, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекулы углеводорода с ее ФХС. Для оценки статистической достоверности дескриптора использовали корреляционную поправку

$$S_r = \frac{1 - r^2}{\sqrt{n - 1}}, \quad (7)$$

где S_r – корреляционная поправка; r – коэффициент множественной корреляции; n – число исследуемых соединений. Связь нельзя считать случайной, если $\left| \frac{r}{S_r} \right| \geq 3$. Так как в нашем случае $n = 51$, $r = 0.994$, получаем $S_r = 0.0017$ и $\left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.994}{0.0017} \right| = 584.7 \geq 3$ для критической температуры. Следовательно, связь нельзя считать слу-

чайной, и регрессионное уравнение проходит через центр облака исходных точек.

В табл. 4 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений критической температуры алкенов, а также относительная погрешность.

Для проверки прогностических возможностей дескриптора и адекватности прогноза была рассчитана критическая температура десяти замещенных алкенов, не входящих в базовый ряд. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таким образом, получена регрессионная модель “структура–свойство”, которая адекватно передает зависимость критической температуры от топологических параметров молекул. Полученная полуэмпирическая модель адекватно описывает критическую температуру. Средняя абсолютная ошибка не превышает 4.7. Разработанная модель может быть использована при проведении инженерных и научных расчетов критической температуры индивидуальных углеводородов. Кроме того, модель может быть использована для характеристики критических свойств многокомпонентных смесей при условии идеальности углеводородной системы, т.е. при выполнении принципов аддитивности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трапезникова Е.Ф. Разработка методов расчета физико-химических свойств углеводородов и углеводородных систем: Автореферат дис. ... к.т.н. Уфа: УГНТУ, 2011. 25 с.
2. Федина Ю.А., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2012. № 14. С. 160.
3. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 4. С. 629.
4. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
5. Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 801.

6. Доломатов М.Ю., Шамова Н.А., Трапезникова Е.Ф. и др. // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 1. С. 45.
7. Доломатов М.Ю., Кутуева А.В., Ковалева Э.А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 8. С. 59.
8. Михайлов И.В., Шавыкин О.В., Даринский А.А. и др. // Вестн. ТвГУ. Сер. Химия. 2015. № 2. С. 68.
9. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А. // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 5. С. 887.
10. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Папулова Д.Р. // Фундаментальные исследования. 2012. № 6. С. 490.
11. Доломатов М.Ю., Павлов Т.И., Аубекеров Т.М. База данных физико-химических свойств органических соединений: Б.д. 201862459 // 2017.
12. ChemSynthesis – база данных химических веществ. (www.chemsynthesis.com)
13. Сетевая база данных по физико-химическим свойствам веществ и материалов. (<http://db.itp.nsc.ru>. <http://metalldb.susu.ac.ru>)
14. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
15. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
16. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефилов Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 337.
17. Heinzen V.E., Soares M.F., Yunes R.A. // J. Chromatography A. 1999. V. 849. P. 495.
18. Акимов О.Е. Дискретная математика: логика, группы, графы, фракталы. М.: Издатель АКИМОВА, 2005. 656 с.
19. Цветкович Д., Дуб М., Захс Х. Спектры графов. Теория и применение. Киев: Наукова думка, 1984. 384 с.
20. Доломатов М.Ю., Аубекеров Т.М. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 355.