Н. А. Шамова (к.т.н., доц.), О. С. Коледин (магистрант)

ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ QSPR-МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ РЯДА АЛКЕНОВ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: natalyarus@mail.ru

N. A. Shamova, O. S. Koledin

DUAL-PARAMETER QSPR-MODELS FOR CALCULATION OF CRITICAL PROPERTIES OF ALKENES AND ALIPHATIC ALCOHOLS MOLECULES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: natalyarus@mail.ru

Целью данной работы является разработка нелинейной двухпараметрической топологической модели типа структура–свойство для адекватного расчета критических параметров углеводородов ряда алкенов и алифатических спиртов в фазовых переходах первого рода жидкость–газ. В работе предлагается двухпараметрическая нелинейная топологическая модель структура–свойство (QSPR) для расчета критических свойств – давления, температуры и коэффициента сжимаемости в рядах алкенов и алифатических спиртов в фазовых переходах первого рода жидкость–газ. В основе модели уравнения, связывающие относительные значения критических параметров с топологическими характеристиками молекулярных графов – индексов Винера и функции собственных значений топологической матрицы молекулы. Адекватность модели подтверждается статистической обработкой данных. Приведено сравнение справочных и расчетных значений параметров, показывающее высокую адекватность предлагаемой модели. Результаты могут быть использованы в научных и инженерных расчетах.

Ключевые слова: алкены; индекс Винера; критические свойства; QSPR-модели; собственные значения топологической матрицы; спирты; топологические параметры; физико-химические свойства.

В химической технологии основную часть информации, необходимой для проектирования и моделирования технологических процессов, составляют физико-химические и физические свойства веществ. Точность их оценки имеет существенное значение для определения параметров процесса. Данные для проектиро-

The purpose of this paper is to develop a nonlinear two-parameter topological model of the structure-property type for the adequate calculation of the critical parameters of hydrocarbons of a number of alkenes and aliphatic alcohols in phase transitions of the first kind of liquid–gas. The paper proposes a two-parameter nonlinear topological structure-property (QSPR) model for calculating the critical properties—pressure, temperature, and compressibility in the series of alkenes and aliphatic alcohols in first-order liquid–gas phase transitions. The model is based on equations that relate the relative values of the critical parameters to the topological characteristics of the molecular graphs—the Wiener indices and the eigenvalue functions of the topological matrix of the molecule. The adequacy of the model is confirmed by statistical data processing. Comparison of reference and calculated values of parameters is given, showing high adequacy of the proposed model. The results can be used in scientific and engineering calculations.

Key words: alcohols; alkenes; critical properties; eigenvalues of the topological matrix; physicochemical characteristics; QSPR models; topological parameters; the Wiener index.

вания, как правило, заложены в реляционную базу данных «Физико-химические, термодинамические и теплофизические свойства компонентов и смесей». Представление данных в виде моделей структура–свойство является важным направлением в моделировании физико-химических свойств. Эти модели широко известны как QSPR-модели (Quantitative

Дата поступления 11.04.18

Structure–Properties Relationship), использующие структурные топологические параметры молекул. Основа этого подхода – использование топологических индексов (ТИ) молекулярных графов (МГ) молекул, которые удовлетворительно коррелируются с их физико-химическими свойствами ^{1,2}. При проведении инженерных расчетов в химической технологии, нефтяной промышленности, энергетике и решении научных задач важное значение имеет расчет таких критических параметров углеводородов, как давление, коэффициенты сжимаемости, температура и др. ³. В работах ^{4–6} с применением QSPR-моделей приводится оценка физико-химических свойств органических соединений.

Целью данного исследования является разработка QSPR-модели для расчета критических параметров непредельных углеводородов и алифатических спиртов.

В качестве топологических параметров предложены индексы многофакторных регрессионных уравнений, связывающих относительные значения критических параметров с топологическими характеристиками молекулярных графов (МГ) – индексов Винера и функции собственных значений топологической матрицы молекулы.

Преимуществом данного метода моделирования является отсутствие необходимости знать какие-то дополнительные данные о веществе, кроме структуры, его высокая точность и адекватность полученных моделей, что

позволяет использовать его при инженерных расчетах, возможность моделирования любого физико-химического свойства. Высокая скорость расчетов с применением ЭВМ позволяет при эксплуатации автоматизированных систем управления технологическими процессами использовать методику в реальном времени.

Недостатком данного метода моделирования является необходимость поиска оптимальной математической модели и ее коэффициентов для химических соединений, относящихся к разным классам.

Подробный вывод двухпараметрической математической модели для расчетов свойств веществ был представлен в ⁵.

$$F_{кр} = a_0 + a_1W + a_2L \quad (1)$$

В качестве критических свойств рассчитаны следующие критические параметры алкенов и алифатических спиртов: температура, давление и коэффициент сжимаемости. В табл. 1 представлены сравнительные данные по расчетным и справочным критическим параметрам этих веществ.

В табл. 2 представлены данные по коэффициентам модели 1.

Точность полученных моделей в QSPR подходе оценивалась с помощью статистических характеристик – коэффициента корреляции, коэффициента множественной корреляции и стандартной ошибки.

Таблица 1

Сравнение расчетных и справочных значений критических свойств алкенов и алифатических спиртов

№ п/п	Название вещества	$P_{кр}$, кгс/см ² (справочное)	$P_{кр}$, кгс/см ² (расчетное)	Относительная погрешность, %	$T_{кр}$, К (справочное)	$T_{кр}$, К (расчетное)	Относительная погрешность, %	$Z_{кр}$ (справочное)	$Z_{кр}$ (расчетное)	Относительная погрешность, %
Алкены										
1	Бутен-1	41	41	0.00	420	428	1.90	0.277	0.277	0.07
2	2-Метилпропен	41	41	0.00	418	429	2.63	0.275	0.277	0.58
3	цис-Пентен-2	37	37	0.00	476	467	1.89	0.280	0.273	2.57
4	транс-Пентен-2	37	37	0.00	475	467	1.68	0.280	0.273	2.57
5	3-Метил-транс-пентен-2	34	34	0.00	521	506	2.88	0.268	0.269	0.30
6	2,3-Диметилбутен-1	33	33	0.00	501	508	1.40	0.266	0.268	0.68
7	транс-Октен-4	28	28	0.00	577	567	1.73	0.265	0.268	1.06
Алифатические спирты										
1	втор-бутанол	42	42	0	536	549	2.4	0.2766	0.2723	2
2	2,3-диметил-1-гексанол	28	29	4	604	601	0.4	0.2655	0.2673	1
3	7,7-диметил-1-октанол	23	23	0	641	644	0.4	0.2623	0.2624	0
4	4,5-диметил-1-октанол	23	23	0	638	641	0.5	0.2627	0.2628	0
5	4,6-диметил-1-октанол	23	23	0	638	642	0.5	0.2627	0.2627	0
6	3,3-диметил-1-пентанол	32	32	0	604	585	3.1	0.2668	0.2690	1
7	2,3-диметил-2-бутанол	35	35	0	565	570	0.9	0.2732	0.2706	1

Коэффициенты модели 1

Вещества	Рассчитываемые физико-химические свойства	Коэффициенты модели (4)			Коэффициент корреляции R
		α_0	α_1	α_2	
Алкены	$T_{кр}, K$	300.34	-0.45	22.27	0.98
	$P_{кр}, \text{кгс/см}^2$	54.31	0.05	-2.28	0.98
	$Z_{кр}$	0.294	0.0002	-0.0033	0.59
Алифатические спирты	$T_{кр}, K$	508.496	0.2567	3.318	0.89
	$P_{кр}, \text{кгс/см}^2$	59.552	0.0173	-1.838	0.99
	$Z_{кр}$	0.275	0.00004	-0.00016	0.85

Предложены адекватные двухпараметрические модели QSPR, объясняющие связь между критическими параметрами жидкого состояния в рядах алкенов и алифатических спиртов топологическими особенностями молекулярных графов. Полученная закономер-

ность подтверждается статистической обработкой данных для 67 соединений.

Полученные регрессионные модели можно использовать в научной и инженерной практике.

Литература

1. Применение теории графов в химии.— Новосибирск: Наука, 1988.— С.28.
2. Химические приложения топологии и теории графов. Под. ред. Р. Кинга.— М.: Мир, 1987.— С.183-205.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1982.— 592 с.
4. Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н. Взаимосвязь чисел термодинамического подобия и топологических характеристик структуры органических молекул // Журнал физической химии.— 2007.— Т.81, №5.— С.801-805.
5. Долوماتов М.Ю., Шамова Н.А., Трапезникова Е.Ф., Аубекеров Т.М., Стенькин А.В. О связи топологических характеристик и свойств алканов // Баш. хим. ж.— 2014.— Т.21, №3.— С.50-53.
6. Долوماتов М.Ю., Шамова Н.А., Трапезникова Е.Ф., Аубекеров Т.М., Стенькин А.В. Двухпараметрические QSPR-модели расчета критических параметров углеводородов в фазовых переходах жидкость—пар // Химическая технология.— 2016.— №1.— С.45-48.

References

1. *Primeneniye teorii grafov v khimii* [Application of the theory of graphs in chemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988, p.28.
2. *Khimicheskiye prilozheniya topologii i teorii grafov* [Chemical applications of topology and graph theory]. Ed. R. King. Moscow, Mir Publ., 1987, pp.183-205.
3. Reed R., Prausnitz J., Sherwood T. *Svoystva gazov i zhidkostey* [Properties of Gases and Liquids]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982, 592 p.
4. Uryadov V.G., Aristova N.V., Ofitserov E.N. [Interrelation between thermodynamic similarity numbers and topological characteristics of the structure of organic molecules]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol.81, no.5, pp.688-692.
5. Dolomatov M.Yu., Shamova N.A., Trapeznikova E.F., Aubekarov T.M., Stenkin A.V. *O svyazi topologicheskikh kharakteristik i svoystv alkanov* [On the connection of topological characteristics and properties of alkanes]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, vol.21, no.3, pp.50-53.
6. Dolomatov M.Yu., Shamova N.A., Trapeznikova E.F., Aubekarov T.M., Stenkin A.V. *Dvukhpametricheskiye QSPR-modeli rascheta kriticheskikh parametrov uglevodorodov v fazovykh perekhodakh zhidkost'—par* [Two-Parameter QSPR-Models for Calculating Critical Parameters of Hydrocarbons in Liquid-vapor Phase Transitions]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2016, no.1, pp.45-48.