

**МОДЕЛЬ QSPR ДЛЯ ПРОГНОЗА ТЕМПЕРАТУР ВСПЫШКИ АЛКАНОВ  
ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ МОЛЕКУЛ****М.Ю. Доломатов, О.С. Коледин, К.Р. Ахтямова**Михаил Юрьевич Доломатов<sup>1,2</sup>, Олег Сергеевич Коледин<sup>1\*</sup>, Камила Ришатовна Ахтямова<sup>1</sup><sup>1</sup>Кафедра технологии нефти и газа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062<sup>2</sup>Кафедра физической электроники и нанофизики. Башкирский государственный университет.

ул. Заки-Валиди, 32, г. Уфа, 450074, Республика Башкортостан, Россия

E-mail: mdolomatov@bk.ru, o.s.koledin@yandex.ru\*, kamila747@yandex.ru

*Предложена многомерная Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) модель для прогнозирования температур вспышки алканов. Объектами исследования стали 48 углеводородов ряда алканов, отбор в базовую и тестовую выборки сделан случайным образом с использованием компьютерной базы данных физико-химических свойств и справочников. Модель связывает температуру вспышки и дескрипторы - топологические характеристики молекулярных графов, а именно индекс Винера, индекс Рандича и число электронов, которые в свою очередь отражают основные структурно-химические факторы и влияют на температуру вспышки. Топологические параметры модели отражают протяженность и разветвленность углеродного скелета, а также характеризуют влияние атомов водорода в молекуле. Адекватность моделей подтверждена статистической обработкой данных, так коэффициент детерминации модели равен 0,998. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции  $r = 0,999$ , что подтверждает сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их температурами вспышки. Для оценки статистической достоверности модели была рассчитана и использована корреляционная поправка. Максимальные абсолютная и относительная ошибки для тестовой выборки температур вспышки составляют 7,09 К и 3,1% соответственно. Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии 3,9 К. Небольшое значение стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели. Предложенная модель адекватно описывает температуру вспышки алканов линейного и разветвленного строения и может быть использована для прогноза температур вспышки углеводородов ряда алканов.*

**Ключевые слова:** алканы, температура вспышки, топологические индексы, число электронов, модель QSPR

**QSPR MODEL FOR PREDICTING FLASH POINTS OF ALKANES  
FROM TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MOLECULES****M.Yu. Dolomatov, O.S. Koledin, K.R. Akhtyamova**Mikhail Yu. Dolomatov<sup>1,2</sup>, Oleg S. Koledin<sup>1\*</sup>, Kamila R. Akhtyamova<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technological University, Cosmonauts st., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450062, Russia<sup>2</sup>Department of Physical Electronics and Nanophysics. Bashkir State University, Zaki-Validi st., 32, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450074, Russia

E-mail: mdolomatov@bk.ru, o.s.koledin@yandex.ru\*, kamila747@yandex.ru

*A multidimensional Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) model is proposed for predicting the flash points of alkanes. The objects of the study were 48 hydrocarbons of*

*a number of alkanes. The selection in the base and test samples was made randomly using a computer database of physical and chemical properties and reference books. The model connects the flash point and descriptors - the topological characteristics of molecular graphs, namely the Wiener index, Randich index and the number of electrons, which in turn reflect the main structural and chemical factors and affect the flash point. The topological parameters of the model reflect the length and branching of the carbon skeleton, and also characterize the influence of hydrogen atoms in the molecule. The adequacy of the models is confirmed by statistical data processing, so the coefficient of determination of the model is 0.998. To characterize the quality of the QSPR model, the multiple correlation coefficient  $r = 0.999$  was calculated, which confirms the strong relationship between the proposed topological characteristics of hydrocarbon molecules and their flash points. To assess the statistical reliability of the model, a correlation correction was calculated and used. The maximum absolute and relative errors for the test sample of flash temperatures are 7.09 K and 3.1%, respectively. A statistical indicator that makes it possible to judge the adequacy of the predicted values, their correspondence to the reference data, is the standard error of regression 3.9 K. The small value of the standard error of regression in comparison with the values of the dependent variable confirms the adequacy of the proposed model. The proposed model adequately describes the flash point of linear and branched alkanes and can be used to predict the flash points of hydrocarbons of a number of alkanes.*

**Key words:** alkanes, flash point, topological indices, number of electrons, QSPR model

**Для цитирования:**

Доломатов М.Ю., Коледин О.С., Ахтямова К.Р. Модель QSPR для прогноза температур вспышки алканов по топологическим характеристикам молекул. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 96–103

**For citation:**

Dolomatov M.Yu., Koledin O.S., Akhtyamova K.R. QSPR model for predicting flash points of alkanes from topological characteristics of molecules. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 7. P. 96–103

## ВВЕДЕНИЕ

Температура вспышки является важным показателем в теории горения и взрыва и характеризует способность вещества к воспламенению. Температура вспышки характеризует наименьшую температуру, при которой образующиеся над поверхностью вещества пары способны вспыхивать в воздухе от внешнего источника тепла без перехода в процесс горения [1,2].

В настоящее время для определения температуры вспышки наиболее часто применяется лабораторный метод определения в открытом тигле, что является трудоемким процессом, на точность которого оказывают влияние множество факторов, таких как атмосферное давление и влажность воздуха, чистота образца и др.

Несмотря на развитие теории горения, рассчитать характеристики сложного физико-химического процесса кратковременного воспламенения на основе теории разветвленных цепных реакций с учетом уравнений для законов диффузии и теплообмена не представляется возможным [3, 4].

Известны эмпирические зависимости [5, 6], использующие величину теплоты сгорания соединений и количество атомов углерода в них для прогнозирования температуры вспышки веществ.

Сложность методов оценки температур вспышки углеводородов и их смесей обуславливает необходимость разрабатывать QSPR модели прогнозирования этой величины на основе связи между температурой вспышки и структурой соединений [7, 8]. Известны линейные QSPR модели, связывающие температуру вспышки, групповые вклады атомов и функциональных групп; недостатком этого подхода является отсутствие топологических характеристик молекулярного графа в качестве дескриптора, линейность и в большинстве случаев одномерность модели [9-11].

Цель данной работы – разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования температур вспышек для различных углеводородов ряда алканов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поскольку рассчитать точные характеристики сложного физико-химического процесса горения не представляется возможным, при построении феноменологической модели QSPR нами предполагается, что температура вспышки определяется энергетическими и структурно-химическими характеристиками молекул алканов. Поэтому рассмотрим топологические характеристики молекул,

отражающие энергетический спектр молекул, разветвленность алкильных заместителей и протяженность углеродного скелета. Известно, что наименьшей температурой вспышки обладают парафины нормального строения и изопарафины. Поэтому нами для построения предположено использовать топологические индексы, которые косвенно отражают протяженность и разветвленность углеродного скелета, а также учитывать атомы водорода путем введения числа электронов в качестве индекса.

В качестве характеристики разветвленности и протяженности углеродного скелета молекулы используем индекс молекулярной связности (индекс Рандича) и индекс Винера соответственно [12-14]:

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

где  $\rho$  – индекс Рандича;  $i$  и  $j$  – номера атомов молекулы, формально связанных рассматриваемой связью;  $v_i$  – число ребер графа отходящих от  $i$ -ой вершины;  $v_j$  – число ребер графа отходящих от  $j$ -ой вершины.

$$W = 0.5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_{ij} \quad (2)$$

где  $W$  – индекс Винера;  $n$  – число вершин в графе, соответствующем молекуле;  $d_{ij}$  – кратчайшее расстояние между вершинами  $i$  и  $j$ .

Введем дескриптор  $N$ , который характеризует влияние атомов водорода на процесс горения через полное число электронов в молекуле. В отличие от индексов Винера и Рандича, учитывающих только углеродный скелет молекулы, мы рассматриваем суммарные веса молекулярного графа с учетом всех атомов водорода. Взвешенным графом называется граф, дугам которого поставлено в соответствии с весом некоторое число, называемое длиной (или весом) дуги [15, 16]. В качестве веса нами предложено использовать количество электронов в атомах или заряды атомных ядер (количество протонов), так в ряду нормальных алканов и изоалканов  $C_nH_{2n+2}$ , имеем:

$$N = 6n + 1 * (2n + 2) = 8n + 2 \quad (3)$$

где  $n$  – число атомов углерода;  $N$  – полное число электронов, равное числу протонов в молекуле.

Объектами исследования для построения модели (обучающая выборка) стали 48 углеводородов, которые входят в состав фракций моторных топлив. Эти соединения представляют собой алканы линейного и разветвленного строения (табл. 1)

[17, 18]. Информация по температурам вспышки выбиралась из базы данных и справочной литературы [19, 20]. Отбор углеводородов в базовую (экспериментальную, обучающую) и тестовую (контрольную) выборки проводился случайным образом.

Для решения поставленной задачи использовалось полученное путем обработки эмпирических данных методом наименьших квадратов нелинейное уравнение множественной регрессии. Это уравнение представляет собой модель QSPR для молекул нормальных и замещенных алканов. Модель основывается на известных экспериментальных данных, согласно которым температура иницирования процесса горения зависит от разветвленности и протяженности углеродных цепей органических молекул. Разветвленность характеризуется индексом Рандича, протяженность индексом Винера, кроме того в качестве дескриптора введено полное число электронов атомов, входящих в молекулу, которое характеризует вес вершин молекулярного графа и косвенно позволяет учесть роль атомов водорода в процессе горения. Таким образом можно записать, что

$$T_{всп} = f(N, R, W) \quad (4)$$

Предположим, что в гомологическом ряду органических соединений при переходе от одного соединения к другому температура вспышки изменяется незначительно, тогда, разлагая (4) в ряд Маклорена в окрестностях точки (0,0,0), имеем

$$T = N \frac{\partial}{\partial N} + R \frac{\partial}{\partial R} + W \frac{\partial}{\partial W} \quad (5)$$

Разложение в ряд Тейлора имеет вид

$$f(N, R, W) = \sum_{k=0}^2 \frac{T^k f_0}{k!} + x_2(N, R, W) = \left(1 + T + \frac{T^2}{2}\right) f_0 + x_2(N, R, W)$$

Учитывая

$$T^2 = N^2 \frac{\partial^2}{\partial N^2} + R^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W^2 \frac{\partial^2}{\partial W^2} + 2NR \frac{\partial^2}{\partial N \partial R} + 2NW \frac{\partial^2}{\partial N \partial W} + 2RW \frac{\partial^2}{\partial R \partial W}$$

Получим

$$T_{всп} = f(N, R, W) = f_0 + N \frac{\partial f_0}{\partial N} + R \frac{\partial f_0}{\partial R} + W \frac{\partial f_0}{\partial W} + \frac{N^2}{2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial N^2} + \frac{R^2}{2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial R^2} + \frac{W^2}{2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial W^2} + NR \frac{\partial^2 f_0}{\partial N \partial R} + NW \frac{\partial^2 f_0}{\partial N \partial W} + RW \frac{\partial^2 f_0}{\partial R \partial W} + x_2(N, R, W)$$

где  $T_{всп}$  – температура вспышки,  $x_2(N, R, W)$  – остаточный член.

Перепишем в более наглядном виде

$$T_{\text{всп}} = a_0 + a_1 \cdot N + a_2 \cdot R + a_3 \cdot W + a_4 \cdot N^2 + a_5 R^2 + a_6 W^2 + a_7 NR + a_8 NW + a_9 RW \quad (6)$$

где  $a_i$ , ( $i=0, \dots, 9$ ) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов, имеющих размерность К.

Таким образом, температура вспышки по модели (6) является функцией от 3 переменных, каждая из которых отражает соответствующий вклад структурного и энергетического параметра. Физико-химический смысл коэффициентов модели представлен в табл. 1.

Параметры подбирались по известным численным значениям рассматриваемого свойства соединений заданной выборки так, чтобы предложенная модель описывала температуру вспышки методом как можно более точным на этой выборке.

Таблица 1

Физико-химический смысл коэффициентов модели (6)  
Table 1. Physicochemical meaning of the coefficients of the model (6)

коэффициент	физико-химический смысл
$a_0$	отражает зависимость температуры вспышки от факторов дальних взаимодействий атомов в молекулах
$a_1$	Роль атомов водорода в процессе горения
$a_2$	характеризует разветвленность скелета молекулы
$a_3$	характеризует протяженность скелета модели
$a_4$	характеризует роль атомов водорода в процессе горения второго порядка
$a_5$	Характеризует роль разветвленности скелета молекулы второго порядка
$a_6$	Характеризует роль протяженности скелета молекулы второго порядка
$a_7$	Характеризует взаимное влияние числа электронов и разветвленности скелета молекулы
$a_8$	Характеризует взаимное влияние числа электронов и протяженности скелета молекулы
$a_9$	Характеризует взаимное влияние протяженности и разветвленности скелета молекулы

В табл. 2 приведены соответствующие индекс Винера (W), Рандича (R) и число электронов (N) для исследуемого ряда 48 углеводородов.

В табл. 3 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов модели (6).

Таблица 2

Топологические индексы для алканов  
Table 2. Topological indices for alkanes

Вещество	Формула	W	R	N
1	2	3	4	5
Этан	$C_2H_6$	1	1,000	18
<i>n</i> -пентан	$C_5H_{12}$	20	2,414	42
<i>n</i> -октан	$C_8H_{18}$	84	3,914	66
<i>n</i> -нонан	$C_9H_{20}$	120	4,414	74
<i>n</i> -декан	$C_{10}H_{22}$	165	4,914	82
<i>n</i> -ундекан	$C_{11}H_{24}$	220	5,414	90
<i>n</i> -тридекан	$C_{13}H_{28}$	364	6,414	106
<i>n</i> -тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	455	6,914	114
<i>n</i> -пентадекан	$C_{15}H_{32}$	560	7,414	122
2,4,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	130	4,575	82
3-этил-2,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	122	4,629	82
4-этил-3,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	118	4,580	82
2,3,4,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	116	4,415	82
4-этил-3-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	129	4,757	82
3-этил-5-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	133	4,740	82
4-этил-2-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	134	4,702	82
2,3,3-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	127	4,504	82
3,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	122	4,542	82
3,3,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	126	4,515	82
3-этил-2,5-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	127	4,575	82
2,3,3,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	115	4,425	82
2,2,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	123	4,337	82
3-этил-4-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	130	4,757	82
3-этил-3,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	117	4,603	82
2,3,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	120	4,360	82
4-этил-2,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	123	4,629	82
3-этил-2,3,4-триметилпентан	$C_{10}H_{22}$	112	4,447	82
2,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	127	4,477	82
2,4-диметил-3-изопропилпентан	$C_{10}H_{22}$	117	4,464	82
2,2,6-триметилгектан	$C_{11}H_{24}$	184	4,955	90
2,5,6-триметилгектан	$C_{11}H_{24}$	178	5,075	90
5-метилдекан	$C_{11}H_{24}$	200	5,308	90
2,6,6-триметилгектан	$C_{11}H_{24}$	180	4,977	90
2-метил-6-этилогектан	$C_{11}H_{24}$	188	5,202	90
5-пропилнонан	$C_{12}H_{26}$	238	5,846	98
4-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	265	5,808	98
2,9-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	268	5,626	98
5-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	262	5,308	98
2,7-диметил-3-этилогектан	$C_{12}H_{26}$	232	5,575	98
2,3,6,7-тетраметилгектан	$C_{12}H_{26}$	226	5,447	98
2,4-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	253	5,664	98
3-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	270	5,808	98
2,2-диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	336	6,061	106
2-метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	444	6,770	114
3-метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	538	7,308	122
2-метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	667	7,770	130
2-метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	802	8,270	138
3-метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	1298	9,808	162

Таблица 3

Коэффициенты модели (6)  
Table 3. Model coefficients (6)

$a_n$	$a_n, K$
$a_0$	26,84759
$a_1$	2,694365
$a_2$	58,17388
$a_3$	-0,61094
$a_4$	0,057133
$a_5$	25,12639
$a_6$	-0,00026
$a_7$	-2,95606
$a_8$	0,018349
$a_9$	-0,18899

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (6) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации  $R^2 = 0,998$ . Поскольку  $R^2 > 0,9$ , можно утверждать, что модель в целом адекватно позволяет прогнозировать температуру вспышки. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной

корреляции  $r = 0,999$ , подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их температурой вспышки. Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовали корреляционную поправку (среднеквадратическую ошибку коэффициента корреляции)

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

где  $S_r$  – корреляционная поправка;  $r$  – коэффициент множественной корреляции;  $n$  – число исследуемых соединений.

В нашем случае  $n = 48$ ,  $r = 0,999$ , получаем  $s_r = 0,0066$  и  $\left| \frac{r}{s_r} \right| = \left| \frac{0,9}{0,0065} \right| = 138,5$  для температуры вспышки, следовательно, связь нельзя считать случайной и линия регрессии проходит через центр облака исходных точек.

В табл. 4 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений температуры вспышки алканов, а также абсолютная и относительная погрешности.

Таблица 4

Сравнение справочных и расчетных значений температур вспышки для алканов  
Table 4. Comparison of reference and calculated flash points for alkanes

Вещество	Формула	Твсп(спр.), К	Твсп(расч.), К	$\Delta_{абс}$ , К.	$\Delta_{отн}$ , %
1	2	3	4	5	6
Этан	$C_2H_6$	121	123,5	2,48	2,05
<i>n</i> -пентан	$C_5H_{12}$	229	221,9	7,09	3,10
<i>n</i> -октан	$C_8H_{18}$	287	289,0	1,99	0,69
<i>n</i> -нонан	$C_9H_{20}$	304	305,7	1,67	0,55
<i>n</i> -декан	$C_{10}H_{22}$	320	320,6	0,60	0,19
<i>n</i> -ундекан	$C_{11}H_{24}$	335	334,5	0,52	0,15
<i>n</i> -тридекан	$C_{13}H_{28}$	363	361,5	1,46	0,40
<i>n</i> -тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	376	375,6	0,39	0,10
<i>n</i> -пентадекан	$C_{15}H_{32}$	388	390,3	2,31	0,59
2,4,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	314,5	0,45	0,14
3-этил-2,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	316	316,0	0,04	0,01
4-этил-3,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	316	315,0	1,01	0,32
2,3,4,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	313	311,8	1,22	0,39
4-этил-3-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	318	319,2	1,20	0,38
3-этил-5-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	317	318,4	1,41	0,44
4-этил-2-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	315	317,3	2,29	0,73
2,3,3-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	313,2	0,85	0,27
3,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	314,0	0,02	0,01
3,3,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	313,4	0,62	0,20
3-этил-2,5-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	313	314,6	1,56	0,50
2,3,3,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	314	311,9	2,06	0,66
2,2,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	310	310,8	0,79	0,25
3-этил-4-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	317	319,1	2,13	0,67
3-этил-3,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	317	315,6	1,42	0,45

1	2	3	4	5	6
2,3,3,5-тетраметилгексан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	311	311,0	0,02	0,01
4-этил-2,3-диметилгексан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	316	316,0	0,01	0,00
3-этил-2,3,4-триметилпентан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	312	312,3	0,33	0,11
2,4,4-триметилгептан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	311	312,7	1,68	0,54
2,4-диметил-3-изопропилпентан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	310	312,6	2,60	0,84
2,2,6-триметилгектан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	329	329,4	0,41	0,13
2,5,6-триметилгектан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	331	330,6	0,39	0,12
5-метилдекан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	333	333,8	0,79	0,24
2,6,6-триметилгектан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	330	329,5	0,46	0,14
2-метил-6-этилогектан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	332	332,4	0,36	0,11
5-пропилнонан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	350	349,8	0,17	0,05
4-метилундекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	349	348,1	0,89	0,25
2,9-диметилдекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	347	347,0	0,03	0,01
5-метилундекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	349	349,1	0,12	0,03
2,7-диметил-3-этилогектан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	348	346,9	1,08	0,31
2,3,6,7-тетраметилгектан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	348	346,5	1,52	0,44
2,4-диметилдекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	348	347,4	0,64	0,18
3-метилундекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	350	347,9	2,13	0,61
2,2-диметилундекан	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	364	365,0	1,04	0,28
2-метилтридекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	381	379,0	2,03	0,53
3-метилтетрадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	399	395,2	3,80	0,95
2-метилпентадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	414	414,7	0,74	0,18
2-метилгексадекан	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	430	433,6	3,63	0,84
3-метилнонадекан	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	478	477,1	0,91	0,19
Среднее значение				1,28	0,42

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле

$$S_{\text{regression}} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{calc.}} - q_{\text{ref.}})^2}{n - k - 1}}, \quad (8)$$

где  $q_{\text{ref.}}$  – справочное значение температуры вспышки,  $q_{\text{calc.}}$  – расчетное (полученное в результате прогноза) значение переменной,  $n$  – число наблюдений (алканов),  $k$  – число членов уравнения регрессии.

В нашем случае  $S_{\text{regression}} = 3,9$  К.

Небольшое значение стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (6).

Прогноз для веществ, не входящих в базовый ряд, представлен контрольной выборкой в табл. 5.

Из табл. 5 следует, что абсолютные ошибки для контрольной выборки находятся в интервале

$0,01 \leq \Delta_{\text{абс}} \leq 7,09$  К, относительные – в интервале  $0,01 \leq \Delta_{\text{отн}} \leq 3,1$ . Это означает, что модель (6) позволяет осуществлять прогноз температур вспышки углеводородов ряда алканов, входящих в состав фракций нефти.

## ВЫВОДЫ

Получена полуэмпирическая нелинейная многофакторная регрессионная модель «Структура-свойство», которая позволяет адекватно прогнозировать температуру вспышки в процессе горения углеводородов в зависимости от топологических характеристик молекул. Данная модель в отличие от ранее известных учитывает атомы водорода и позволяет адекватно прогнозировать температуры вспышки. В качестве топологических индексов используются индексы, характеризующие протяженность и разветвленность углеродного скелета – индексы Винера и Рандича соответственно, а также индекс, который учитывает полный вес молекулярного графа, равный полному числу электронов в молекуле.

Адекватность моделей подтверждена статистической обработкой данных, так коэффициент

детерминации модели равен 0,998. Максимальные абсолютная и относительная ошибки для тестовой выборки температур вспышек составляют 7,09 К и 3,1% соответственно. Разработанная модель может быть использована при проведении инженерных и научных прогнозов температур вспышек различных алканов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта

№ 20-38-90085 "Прогнозирование физико-химических свойств углеводородных и гетероатомных компонентов нефтяных систем и моторных топлив".

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project No. 20-38-90085 "Prediction of the physicochemical properties of hydrocarbon and heteroatomic components of oil systems and motor fuels".

Таблица 5

Сравнение справочных и расчетных значений температур вспышки для алканов, не входящих в базовый ряд

Table 5. Comparison of reference and calculated flash point values for alkanes not included in the basic series

Вещество	Формула	Твсп(спр.), К	Твсп(расч.), К	$\Delta_{абс}$ , ед.	$\Delta_{отн}$ , %
n-гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	269	269,26	0,26	0,10
n-додекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	350	349,92	0,08	0,02
2,2,3-триметилгептан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	313	312,78	0,22	0,07
3-этил-2,3-диметилгексан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	316	314,10	1,90	0,60
2,2,5-триметилгептан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	312	312,36	0,36	0,11
3-этил-2,2,3-триметилпентан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	311	311,83	0,83	0,27
2,3,7-триметилоктан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	330	330,73	0,73	0,22
2,2,3-триметилнонан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	348	347,73	0,27	0,08
2,3-диметилундекан	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	366	365,54	0,46	0,13
2,3-диметилдодекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	382	382,10	0,10	0,03
3-метилтридекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	382	382,19	0,19	0,05
2-метилтетрадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	397	398,02	1,02	0,26
2,2-диметилтетрадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	414	413,87	0,13	0,03
3-метилгептадекан	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	446	445,59	0,41	0,09
Среднее значение				0,50	0,15

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Шленский О.Ф., Сиренко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. М.: Машиностроение. 2011. 220 с.
- Фролов С.М. Быстрый переход горения в детонацию. *Хим. физика*. 2008. Т. 27. № 6. С. 31-44.
- Емельянов В.Е., Скворцов В.К. Моторные топлива: антидетонационные свойства и воспламеняемость. М.: Техника, ТУМА ГРУПП. 2006. 192 с.
- Albahri T.A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. N 16. P. 3629-3641. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00251-3.
- Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Люстрицкая Д.В., Снопов С.Г. Анализ и прогнозирование пожароопасных свойств индивидуальных n-алканов. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов*. 2009. Т. 18. № 2. С. 16-19.
- Смирнов В.В., Алексеев С.Г., Барбин Н.М. Прогнозирование температуры вспышки диалкиламинов. *Журн. Сибир. федерал. ун-та*. 2016. № 9. С. 68-77.
- Баскин И.И., Маджидов Т.И., Варнек А.А. Введение в хемоинформатику. Моделирование структура- свойство. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 2015. 302 с.
- Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View. М.: СОЛОН-ПРЕСС. 2011. 224 с.
- Jiao L., Zhang X., Qin Y., Wang X., L H. QSPR study on the flash point of organic binary mixtures by using electrotopological state inde. *Chemometr. Intellig. Labor. Syst.* 2016. V. 156. P. 211 – 216. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.05.023.
- Shlensky O.F., Sirenko V.S., Egorova E.A. Modes of combustion of materials. M.: Mashinostroyeniye. 2011. 220 p. (in Russian).
- Frolov S.M. Rapid transition from combustion to detonation. *Khim. Fizika*. 2008. V. 27. N 6. P. 31-44 (in Russian).
- Emelyanov V.E., Skvortsov V.K. Motor fuels: anti-knock properties and flammability. M.: Tekhnika, TUMA GRUPP. 2006. 192 p. (in Russian).
- Albahri T.A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. N 16. P. 3629-3641. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00251-3.
- Agafonov I. A., Garkushin I. K., Lyustritskaya D.V., Snopov S.G. Analysis and Prediction of Fire and Explosive Properties of individual Normally Structured alkanes. *Pozharovzryvoopasnost' Veshchestv Materialov*. 2009. V.18. N 2. P. 16-19 (in Russian).
- Smirnov V.V., Alekseev S.G., Barbin N.M. Predicting the flash point of dialkylamines. *Zhurn. Sibir. Federal. Un-ta*. 2016. N 9. P. 68-77 (in Russian).
- Baskin I.I., Madzhidov T.I., Varnek A.A. Introduction to Chemoinformatics. Modeling structure is a property. Kazan': Izd-vo Kazan. un-ta. 2015. 302 p. (in Russian).
- Butyrskaya E.V. Computer chemistry: basic theory and work with Gaussian and Gauss View programs. M.: SOLON-PRESS. 2011. 224 p. (in Russian).

10. **Khajeh A., Modarress H.** QSPR prediction of flash point of esters by means of GFA and ANFIS. *J. Hazard. Mater.* 2010. N 179. P. 715-720. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.060.
11. **Suhani J. Patel, Dedy Ng, M. Sam Mannan.** QSPR Flash Point Prediction of Solvents Using Topological Indices for Application in Computer Aided Molecular Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 15. P. 8282-8287. DOI: 10.1021/ie101378h.
12. **Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.** Взаимосвязь чисел термодинамического подобия и топологических характеристик структуры органических молекул. *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 5. С. 801-805. DOI: 10.1134/S0036024407050044.
13. **Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С.** Топологические индексы в органической химии. *Усп. химии.* 1988. Т. 57. № 3. С. 337-366. DOI: 10.1070/RC1988v057n03ABEH003344.
14. **Дьюар М., Догерти Р.** Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1977. 695 с.
15. **Доломатов М.Ю., Аубекеров Т.М.** Взаимосвязь стандартной энтальпии и энтропии образования и топологических характеристик структуры предельных углеводородов. *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 3. С. 355-361. DOI: 10.1134/S0036024418030068.
16. **Доломатов М.Ю., Аубекеров Т.М., Коледин О.С., Ахтямова К.Р., Вагапова Э.В., Ковалева Э.А.** Дескриптор модели структура-свойство для расчета критической температуры фазового перехода жидкость-пар с топологическими характеристиками молекул алкенов. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 12. С. 1804-1809. DOI: 10.1134/S0036024419120069.
17. **Доломатов М.Ю., Аубекеров Т.М., Вагапова Э.В., Ахтямова К.Р., Кузнецов Е.А.** Взаимосвязь теплоемкости и топологических характеристик соединений в ряду замещенных аренов. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 2. С. 170-175.
18. **Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Хамидуллина Д.А.** Взаимосвязь макроскопических и квантовых характеристик динамической вязкости углеводородов при наличии компенсационного эффекта. *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 5. С. 770-774. DOI: 10.1134/S0036024418050084.
19. **Богомольный А.М.** Физико-химические свойства органических соединений. Под ред. А.М. Богомольного. М.: Химия : КолосС. 2008. 542 с.
20. **Рид Р., Праунсниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. 592 с.
9. **Jiao L., Zhang X., Qin Y., Wang X., L H.** QSPR study on the flash point of organic binary mixtures by using electrotopological state inde. *Chemometr. Intellig. Labor. Syst.* 2016. V. 156. P. 211 – 216. DOI: 10.1016/j.chemo-lab.2016.05.023.
10. **Khajeh A., Modarress H.** QSPR prediction of flash point of esters by means of GFA and ANFIS. *J. Hazard. Mater.* 2010. N 179. P. 715-720. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.060.
11. **Suhani J. Patel, Dedy Ng, M. Sam Mannan.** QSPR Flash Point Prediction of Solvents Using Topological Indices for Application in Computer Aided Molecular Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 15. P. 8282-8287. DOI: 10.1021/ie101378h.
12. **Uryadov V.G., Aristova N.V., Ofitserov E.N.** Relationship between numbers of thermodynamic similarity and topological characteristics of the structure of organic molecules. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2007. V. 81. N 5. P. 801-805 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024407050044.
13. **Stankevich M.I., Stankevich I.V., Zefirov N.S.** Topological indices in organic chemistry. *Usp. Khim.* 1988. V. 57. N 3. P. 337-366 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1988v057n03ABEH003344.
14. **Dewar M., Dougherty R.** Perturbation theory of molecular orbitals in organic chemistry. М.: Mir. 1977. 695 p. (in Russian).
15. **Dolomatov M.Yu., Aubekеров Т.М.** Correlation of standard enthalpy and entropy of formation and topological characteristics of the structure of saturated hydrocarbons. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2018. V. 92. N 3. P. 355-361 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024418030068.
16. **Dolomatov M.Yu., Aubekеров Т.М., Koledin O.S., Akhtyamova K.R., Vagapova E.V., Kovaleva E.A.** The structure-property model descriptor for calculating the critical temperature of the liquid-vapor phase transition with the topological characteristics of alkenes. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2019. V. 93. N 12. P. 1804-1809 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024419120069.
17. **Dolomatov M.Yu., Aubekеров Т.М., Vagapova E.V., Akhtyamova K.R., Kuznetsov E.A.** Correlation of heat capacity and topological characteristics of compounds in a series of substituted arenes. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2019. V. 93. N 2. P. 170-175 (in Russian).
18. **Dolomatov M.Yu., Kovaleva E.A., Khamidullina D.A.** The relationship between macroscopic and quantum characteristics of the dynamic viscosity of hydrocarbons in the presence of a compensation effect. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2018. V. 92. N 5. P. 770-774 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024418050084.
19. **Bogomol'nyy A.M.** Physical and chemical properties of organic compounds. Ed. by A.M. Bogomolny. М.: Khimiya : KolosS. 2008. 542 p. (in Russian).
20. **Reed R., Prausnitz J., Sherwood T.** Properties of gases and liquids. L.: Chemistry. 1982. 592 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.03.2021

Принята к опубликованию 19.05.2021

Received 10.03.2021

Accepted 19.05.2021