

## ОЦЕНОЧНЫЙ ПРОГНОЗ КРИТИЧЕСКИХ ОБЪЕМОВ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ В ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ЖИДКОСТЬ - ПАР

М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева, Н.Х. Паймурзина

Михаил Юрьевич Долوماتов

Кафедра технологии нефти и газа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

Кафедра физической электроники и нанофизики, Физико-технический институт Башкирского государственного университета, ул. З. Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450074

E-mail: mdolomatov@bk.ru

Элла Александровна Ковалева

Кафедра автоматизации, телекоммуникации и метрологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: kovaleva-ugntu@yandex.ru

Наиля Сибгаатовна Валеева \*

Кафедра технологии нефти и газа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: valneli@mail.ru\*

Наталья Халитовна Паймурзина

Кафедра прикладных естественно-научных дисциплин, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Менделеева, 195, Уфа, Российская Федерация, 450080

E-mail: paimurzina@inbox.ru

*В связи с тем, что величина критического объема соединений не поддается точному экспериментальному определению, авторами в работе предлагается модель для ее оценки. Разработанная регрессионная двухпараметрическая количественная модель соотношения структура - свойство (QSPR) для оценки расчета критического объема алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость-пар первого рода связывает критический объем со структурными и энергетическими характеристиками. В данной работе рассмотрено 60 алкилзамещенных нафталинов, которые применяются в качестве сырья для получения разнообразных продуктов, полимеров, красителей, биологически активных веществ в фармакологии и пр. Соединения случайным образом были поделены на две выборки. Обучающая (или базовая) выборка включает 16 соединений. В тестовую (или контрольную) выборку вошло 44 соединения. Построены матрицы расстояний и топологические матрицы (матрицы смежности) для каждой молекулы на основе молекулярных графов. Рассчитаны и использованы для разработки QSPR модели топологические (индексы Винера) и энергетические (собственные значения матрицы) параметры для 60 соединений. Проведена оценка адекватности (эффективности) и значимости регрессионной модели. Исследована статистическая достоверность дескриптора. Выполнено сравнение данных, приведенных в литературе и вычисленных по предложенной модели значений критических объемов для базовой (обучающей) и контрольной выборок. Установлено, что значение относительных ошибок допустимо и приемлемо для практических расчетов. Данная модель может быть использована для адекватного прогноза критических объемов известных и вновь синтезированных соединений в ряду алкилзамещенных нафталинов и при проведении научных и инженерных расчетов в нефтехимии.*

**Ключевые слова:** фазовые переходы, алкилзамещенные нафталины, критический объем, индекс Винера, собственные значения топологической матрицы, регрессионная модель QSPR

## ESTIMATED FORECAST OF CRITICAL VOLUMES OF ALKYL-SUBSTITUTED NAPHTHALENES IN LIQUID-VAPOR PHASE TRANSITIONS

M.Yu. Dolomatov, E.A. Kovaleva, N.S. Valeeva, N.Kh. Paymurzina

Mikhail Yu. Dolomatov

Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

Department of Physical Electronics and Nanophysics, Institute of Physics and Technology of Bashkir State University, Zaki Validi st., 32, Ufa, 450074, Russia

E-mail: mdolomatov@bk.ru

Ella A. Kovaleva

Department of Automation, Telecommunications and Metrology, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: kovaleva-ugntu@yandex.ru

Nailya S. Valeeva \*

Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: valneli@mail.ru \*

Natalya Kh. Paymurzina

Department of Applied Natural Sciences, Ufa State Petroleum Technological University, Mendeleeva st., 195, Ufa, 450080, Russia

E-mail: paimurzina@inbox.ru

*Due to the fact that the values of the critical volumes of compounds do not lend themselves to accurate experimental determination, the authors proposed a model for estimating the volume values. The developed regression two-parameter QSPR (quantitative structure-property relationship) model for estimating the calculation of the critical volume of alkyl-substituted naphthalenes in the liquid-vapor phase transitions of the first kind, relates the critical volume to the structural and energy characteristics. The compounds were randomly divided into two samples. The training (or basic) sample includes 16 connections. The test (or control) sample included 44 connections. In this study, distance matrices and topological matrices (adjacency matrices) was constructed for each molecule based on molecular graphs. The topological (Wiener indices) and energy (matrix eigenvalues) parameters for 60 compounds was compiled and employed to develop the QSPR model. The adequacy (effectiveness) and significance of the regression model were evaluated. The statistical reliability of the descriptor was investigated. Reference and calculated values of critical volumes for training and control samples were compared. It is established that the value of relative errors is allowable and acceptable for practical calculations. This model was used to adequate forecast of the critical volumes for known and newly synthesized compounds in the series of alkyl-substituted naphthalenes, and can be used to scientific and petrochemical calculations.*

**Key words:** alkyl-substituted naphthalenes, critical volume, Wiener index, eigenvalues of a topological matrix, QSPR regression model

### Для цитирования:

Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Валеева Н.С., Паймурзина Н.Х. Оценочный прогноз критических объемов алкил-замещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость - пар. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 57–64

### For citation:

Dolomatov M.Yu., Kovaleva E.A., Valeeva N.S., Paymurzina N.Kh. Estimated forecast of critical volumes of alkyl-substituted naphthalenes in liquid-vapor phase transitions. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 57–64

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время научные и технические разработки в сверхкритических условиях приобрели острую актуальность [1]. Экспериментальные методы определения теплофизических и физико-химических характеристик веществ, ввиду их дороговизны и длительности, малоэффективны. Поэтому по-прежнему большая часть инженерных методов расчета свойств веществ базируется не на фактических значениях параметров, а на их приведенных величинах. Следовательно, необходимы наиболее точные данные критических величин. В связи с этим важно отметить, что величина критического объема соединений не поддается точному экспериментальному определению, т.к. даже очень небольшое изменение давления приводит к весьма значительному изменению объема. Поэтому чаще всего для практических расчетов используют расчетное значение критического объема. Известно немало методов расчета критического объема, например, по критическому давлению, метод расчета по парамору, методы Ветере, Мейснера и Реддинга и др. [2, 3].

Теория скейлинга [4, 5] вводит понятие о радиусе корреляции флуктуаций, близкое по смыслу к среднему размеру флуктуаций. В соответствии с этой теорией, поведение веществ вблизи критической точки фазового перехода жидкость – пар описывается степенной функцией от приведенных параметров (температуры  $T$  ( $\tau$ ) и давления  $P$ ). Критические свойства ( $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и др.) являются функцией только от молекулярной массы и их молекулярной структуры, которая определяет межмолекулярные потенциалы парного взаимодействия. Очевидно, что критический объем пропорционален корреляционному объему, охваченному корреляционным радиусом. Как правило, параметры универсальности Вильсона, применимые в простых атомных и молекулярных жидкостях, нельзя использовать для прогноза критических параметров в гомологических рядах сложных молекул. Это связано с тем, что в критических условиях происходит отклонение структуры молекул от равновесной конфигурации по сравнению с жидким состоянием, что, в свою очередь, обусловлено изменением потенциалов взаимодействия при увеличении межатомных расстояний, а также с существенным изменением вращательной и колебательной энергии при переходе вещества из жидкого в газообразное состояние. Поэтому перспективу в изучении критических явлений имеет феноменологический подход с использованием методов QSPR (количественные соотношения структура-свойство) [6, 7],

основанных на применении структурно-химических дескрипторов – топологических индексов (ТИ) для молекулярных графов соединений. Эти дескрипторы эффективно используются в прогнозах различных свойств органических веществ [8-11], в том числе критических. Ранее авторами уже предлагались похожие модели для оценки значений критической температуры [12] и критического давления [13] для замещенных нафталинов.

В данной работе исследованы критические объемы алкилзамещенных нафталинов, которые применяются в качестве сырья для получения разнообразных продуктов, полимеров, красителей, биологически активных веществ в фармакологии и пр. [14].

Цель данной работы: разработка модели QSPR для адекватного прогнозирования критического объема углеводородов ряда алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость-пар первого рода.

Критические объемы органических соединений были выбраны в качестве целевых свойств, для оценки эффективности дескрипторов из-за их хорошо известной физической природы, строго оцененных экспериментальных ошибок и большого количества экспериментальных данных.

Методология исследований заключается в изучении взаимосвязи критических свойств углеводородов и топологических характеристик структуры, которые разделялись на две группы: индексы, зависящие от внутренней энергии молекул (суммы собственных значений хюккелевских энергий) и индексы, которые определялись структурными состояниями, например, разветвленностью и протяженностью цепей.

В представленном исследовании предложена двухпараметрическая регрессионная QSPR модель для оценочного расчета критического объема алкилзамещенных нафталинов, в том числе неизвестных (несинтезированных), построенная методом наименьших квадратов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В данной работе рассмотрено 60 алкилзамещенных нафталинов, которые случайным образом были поделены на две выборки. Обучающая (или базовая) выборка включает 16 соединений. В тестовую (или контрольную) выборку вошло 44 соединения.

Рассматривая индивидуальную молекулу, мы учитываем вклад хюккелевских одноэлектронных состояний.

Структурную формулу нафталина записали в виде:

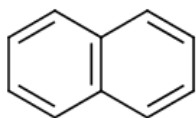


Рис. Структурная формула нафталина  
Fig. Structural formula of naphthalene

Для характеристики разветвленности структуры рассчитали топологический индекс Винера [15]:

$$W = \frac{1}{2} \cdot \sum_{u,v \in V(G)} d_G(u,v), \quad (1)$$

где  $V$  – множество вершин ненаправленного графа  $G$ ;  $d_G(u, v)$  – расстояние между вершинами  $u$  и  $v$  молекулярного графа.

При расчете индекса Винера были учтены кратные связи по формуле:

$$d_{ij} = \sum \left( \frac{1}{b} \cdot \frac{36}{z_i \cdot z_j} \right), \quad (2)$$

где  $b$  – кратность связи, равная 1 или 2, в зависимости от того, является ли связь соответственно простой или двойной;  $z_i, z_j$  – заряды ядер (в нашем случае равные 6).

Для расчета энергетического индекса построили характеристический полином матрицы смежности молекулярного графа по формуле:

$$P(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n, \quad (3)$$

где  $E$  – единичная матрица;  $\lambda_i, a_i, i = \overline{1, n}$  – корни, коэффициенты полинома соответственно.

В качестве параметра (энергетического индекса  $L$ ), отражающего суммарную энергию хюккелевского спектра молекулы и косвенно характеризующего электронное строение молекул в рамках одноэлектродных приближений с использованием принципа нулевого дифференциального перекрытия, использованы квадраты собственных значений молекулярного графа [12]. Индекс  $L$  [12] равен сумме степеней всех вершин и, по нашему мнению, описывает флуктуации энергии в гомологическом ряду, представляя собой сумму квадратов собственных значений молекулярного графа:

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (4)$$

где  $\lambda_i$  – собственные значения хюккелевских волновых функций молекулярного графа.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В рамках предлагаемой авторами модели используется термодинамический подход, в кото-

ром предполагается зависимость физико-химических свойств веществ от структурно-топологических и энергетических факторов. Поэтому модель включает комбинацию индекса Винера и сумму квадратов собственных значений для молекул.

Для достижения цели в работе использована двухфакторная линейная регрессионная модель, которая описывается формулой

$$V_{расч} = a_0 + a_1 L + a_2 W, \quad (5)$$

где  $V_{расч}(L, W)$  – критический объем;  $a_n (n = 0, 1, 2)$  – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, структурно-химический смысл которых можно описать следующим образом [13]:

$a_0$  – коэффициент, характеризующий вклад в критический объем факторов, не связанных явно с химической структурой, например, дальнедействующих атом-атомных потенциалов;

$a_1$  – коэффициент, характеризующий влияние на критический объем хюккелевского спектра;

$a_2$  – коэффициент, характеризующий влияние на критический объем длины углеродной цепочки.

С использованием пакета Maple 13 и PascalABCNet были рассчитаны два параметра: сумма квадратов собственных значений молекулярных графов ( $L$ ) и топологический индекс Винера ( $W$ ). Значения вышеуказанных параметров для базовой и тестовой выборок представлены в табл. 1 и 2.

По модели (5) была получена линейная зависимость критического объема от структурных характеристик (индекс Винера и сумма квадратов собственных значений) с эмпирическими коэффициентами  $a_1 = 221$  мл/моль,  $a_2 = 0,55$  мл/моль и  $a_3 = 8,812$  мл/моль, которая характеризуется множественным коэффициентом корреляции  $r = 0,948$  и коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,899$ . Данные расчеты по модели (5) приведены в табл. 1.

Данные по критическому объему, на которые ориентировались авторы, выбирались из баз данных [16, 17].

Следует отметить, что среднее значение относительной погрешности между  $V_1$  и моделью (5) составляет 1,708%, между  $V_2$  и моделью (5) составляет 0,080%.

Используя данные из базы [16] и модели (5), получены значения для соединений, не входящих в базовую выборку. Данные приведены в табл. 2, и рассчитана относительная ошибка.

Таблица 1

Значения топологических индексов и сравнение данных [16,17] и вычисленных по модели (5) значений критического объема для соединений из базовой выборки

Table. 1. Values of topological indices and comparison of data [16,17] and critical volume values calculated by model (5) for compounds from the base sample

№	Соединение	W	L	V <sub>1</sub> , мл/моль	V <sub>2</sub> , мл/моль	V <sub>3</sub> , мл/моль
1	2	3	4	5	6	7
1	2-бутилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	266,5	30	633,5	633,5	632,012
2	1-пропилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	196	28	577,5	577,5	575,592
3	1,5-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	140	26	521,5	521,5	527,153
4	2,3-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	142,5	26	521,5	521,5	528,528
5	1,6-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	142,5	26	521,5	521,5	528,528
6	1,4-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	138,5	26	521,5	521,5	526,327
7	1,3-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	141	26	521,5	521,5	527,703
8	1,7-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	142	26	521,5	521,5	528,253
9	1,2-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	140	26	521,5	521,5	527,153
10	1-этилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	146,5	26	521,5	520,0	530,730
11	2,6 диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	145	26	521,5	520,0	529,904
12	2 этилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	150,5	26	521,5	521,5	532,931
13	2-пентилнафталин C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	345	32	689,5	689,5	692,833
14	1-пентилнафталин C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	335	32	689,5	689,5	687,330
15	2-пропилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	202	28	577,5	577,5	578,894
16	2,7 диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	144,5	26	601,0	520,0	529,629

Примечание: V<sub>1</sub> – значения из [17], V<sub>2</sub> – значения из [16], V<sub>3</sub> – значения, рассчитанные по модели (5). Относительная ошибка находится по формуле:  $\Delta\% = [(V_{\text{расч}} - V_{\text{справ}}) / V_{\text{справ}}] * 100\%$

Note: V<sub>1</sub> - values from [17], V<sub>2</sub> - values from [16], V<sub>3</sub> - values calculated by model (5). The relative error is found by the formula:  $\Delta\% = [(V_{\text{calculated}} - V_{\text{ref}}) / V_{\text{ref}}] * 100\%$

Таблица 2

Значения топологических индексов и сравнение данных из [16] и вычисленных по модели (5) значений критического объема для соединений из контрольной выборки

Table. 2. Values of topological indices and comparison of data from [16] and values of the critical volume calculated by model (5) for compounds from the control sample

№	Соединение	W	L	V <sub>2</sub> , мл/моль [16]	V <sub>3</sub> , мл/моль	Δ, %
1	2	3	4	5	6	7
1	1,4,6-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	178,5	28	577,50 [16]	577,47	0,005
2	1,2,6-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	179	28	577,50 [16]	577,43	0,013
3	1,2,3-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	175	28	577,50 [16]	577,80	0,052
4	1,2,5-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	176	28	577,50 [16]	577,71	0,036
5	1,3,5-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	177	28	577,50 [16]	577,61	0,020
6	1,3,8-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	176,5	28	577,50 [16]	577,66	0,028
7	1,6,7-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	181	28	577,50 [16]	577,24	0,045
8	1,2,7-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	178,5	28	577,50 [16]	577,47	0,005
9	1,3,6-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	179,5	28	577,50 [16]	577,38	0,021
10	1,3,7-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	179,5	28	577,50 [16]	577,38	0,021
11	2,3,6-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	181,5	28	577,50 [16]	577,19	0,053
12	1,7-диэтилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	236,5	30	633,50 [16]	632,05	0,229
13	2,3-диэтилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	234,5	30	633,50 [16]	632,24	0,199
14	1,4-диэтилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	230,5	30	633,50 [16]	632,61	0,140
15	1,2-диэтилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	228,5	30	633,50 [16]	632,80	0,111
16	1,6-диэтилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	238,5	30	633,50 [16]	631,86	0,258
17	4,6-диметил-1-этилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	226	30	633,50 [16]	633,03	0,074
18	2,4-диметил-1-этилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	220	30	633,50 [16]	633,59	0,014
19	2,5-диметил-3-этилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	227,5	30	633,50 [16]	632,89	0,096
20	1,8-диметилнафталин C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	139,5	26	517,00 [16]	521,12	0,797
21	2-метил-1-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	181	28	577,50 [16]	577,24	0,045

1	2	3	4	5	6	7
22	1-метил-2-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	183	28	577,50 [16]	577,05	0,077
23	2-метил-3-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	186	28	577,50 [16]	576,77	0,126
24	2-метил-4-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	183	28	577,50 [16]	577,05	0,077
25	2-метил-5-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	186	28	577,50 [16]	576,77	0,126
26	2-метил-6-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	191	28	577,50 [16]	576,31	0,207
27	2-метил-7-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	190	28	577,50 [16]	576,40	0,191
28	2-метил-8-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	185	28	577,50 [16]	576,87	0,110
29	1-метил-3-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	184	28	577,50 [16]	576,96	0,094
30	1-метил-4-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	182,5	28	577,50 [16]	577,10	0,069
31	1-метил-5-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	183	28	577,50 [16]	577,05	0,077
32	1-метил-6-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	188	28	577,50 [16]	576,59	0,158
33	1-метил-7-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	185	28	577,50 [16]	576,87	0,110
34	1-метил-8-этилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	182	28	577,50 [16]	577,15	0,061
35	2-втор-бутилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	246,5	30	627,50 [16]	631,12	0,576
36	1-втор-бутилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	238,5	30	627,50 [16]	631,86	0,695
37	1,3,5,8-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	216	30	633,50 [16]	633,96	0,073
38	1,2,4,6-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	217,5	30	633,50 [16]	633,82	0,051
39	1,2,3,6-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	218,5	30	633,50 [16]	633,73	0,037
40	1,4,5,8-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	214,5	30	633,50 [16]	634,11	0,096
41	1,2,3,4-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	211,5	30	633,50 [16]	634,39	0,140
42	1,2,5,8-тетраметилнафталин C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	215	30	633,50 [16]	634,06	0,088
43	1,4,5-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	174,5	28	577,50 [16]	577,85	0,060
44	1,2,4-триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	174	28	577,50 [16]	577,89	0,068
Среднее значение			0,128			

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено сравнение данных из базы [16] и вычисленных по модели (5) значений критического объема отдельно для 16 соединений из базовой выборки и 44 соединений из контрольной. Относительная ошибка для соединений базовой выборки составила 1,708%. Ошибка объясняется наличием не выявленных переменных, не вошедших в уравнение регрессии. Тестирование модели (5) на соединениях контрольной выборки показало, что относительная ошибка при расчете критического объема колеблется в пределах 1%, и в среднем составляет 0,128%. Значение относительной ошибки допустимо и приемлемо для практических расчетов.

Проведена оценка адекватности (эффективности) и значимости регрессионной модели, на основании которых можно судить о возможности применения в практике полученной модели. А именно, получено, что доля дисперсии критического объема для базовой (контрольной) выборки, объясняемая рассматриваемой моделью (5), равна  $R^2 = 0,899$  ( $R^2 = 0,998$ ), что говорит о высоком качестве модели. Коэффициент множественной корреляции  $r \approx 0,948$  и  $r \approx 0,999$  для базовой и контрольной выборок соответственно. В результате сравнения фактического  $F_{\text{факт}}$  и критического (таб-

личного)  $F_{\text{табл}}$  значений F-критерия Фишера для базовой выборки [18-20]

$$F_{\text{набл}} = \frac{R^2}{1-R^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} = \frac{0,898^2}{1-0,898^2} \cdot \frac{16-2-1}{2} = 27,08$$

$F_{\text{табл}} = F(0,95; 2; 16) = 3,63$  (уровень значимости 0,05) и для контрольной выборки

$$F_{\text{набл}} = \frac{R^2}{1-R^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} = \frac{0,998^2}{1-0,998^2} \cdot \frac{44-2-1}{2} = 5110$$

$F_{\text{табл}} = F(0,95; 2; 41) = 3,23$  (уровень значимости 0,05). получено, что  $F_{\text{табл}} < F_{\text{набл}}$ . Следовательно, гипотеза о случайно полученных значениях критического объема отклоняется и признается статистическая значимость и надежность, т.е. с вероятностью 0,95 можно говорить о значимости уравнения регрессии (5).

Для оценки статистической достоверности дескриптора использовали корреляционную поправку:

$$S_r = \sqrt{\frac{1-r}{n-1}}$$

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

Для  $n = 16$  получаем  $S_r \approx 0,059$  и

$$\left| \frac{r}{S_r} \right| \approx \left| \frac{0,948}{0,059} \right| = 16,1 \geq 3.$$

Для  $n = 44$  получаем  $S_r \approx 0,005$  и  $\left| \frac{r}{S_r} \right| \approx \left| \frac{0,999}{0,005} \right| = 199,8 \geq 3$ . Следовательно, связь нельзя считать случайной.

Учитывая, что значение относительной ошибки допустимо и приемлемо для практических расчетов, а модель расчета (5) проста в использовании, мы можем рекомендовать ее для оценки критического объема известных и вновь синтезированных алкилзамещенных нафталинов.

#### ВЫВОДЫ

Получена двухфакторная линейная регрессионная QSPR модель для оценки критических объемов алкилзамещенных нафталинов. Проведена оценка адекватности (эффективности) и зна-

чимости регрессионной модели для соединений базовой и контрольной выборок. Достоверность полученных значений установлена с помощью сравнений значений, вычисленных по предлагаемой в работе модели, и данных, приведенных в литературе. Данная модель рекомендована для оценки прогнозирования критических объемов известных и вновь синтезированных соединений алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость-пар первого рода и может быть использована при проведении научных и инженерных расчетов в нефтехимии.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сошин С.А., Мазанов С.В., Хайрутдинов В.Ф., Амирханов Р.Д., Гумеров Ф.М. Реализованные в промышленном масштабе сверхкритические флюидные технологии. *Вестн. КНИТУ*. 2015. Т. 18. № 4. С. 161-164.
2. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. М.: Интеллект. 2014. 332 с.
3. Кирсанов Ю.Г. Расчетные и графические методы определения свойств нефти и нефтепродуктов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2014. 136 с.
4. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоиздат. 1990. 190 с.
5. Sengers J.V., Shanks J.G. Experimental Critical- Exponent Values for Fluids. *J. Stat. Phys.* 2009. V. 137. P. 857-877. DOI: 10.1007/s10955-009-9840-z.
6. Баскин И.И., Маджидов Т.И., Варнек А.А. Введение в хемоинформатику. Ч.3. Моделирование "структурасвойство". Казань: Казан. ун-т. 2015. 304 с.
7. Smolenskii E.A. The Chemical Structure Matrix and a New Formalism for the QSPR Problem. *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. N 9. P. 1501-1507. DOI: 10.1007/s11172-006-0447-0.
8. Vinogradova M.G., Fedina Y.A., Papulov Y.G. Graph theory in structure-property correlations. *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. P. 411-416. DOI: 10.1134/S0036024416020345.
9. Hayat S., Khan S., Imran M., Liu J.-B. Quality testing of distance – descriptors for benzenoid hydrocarbons. *J. Molec. Str.* 2020. V. 1222. P. 128927-128935. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102994.
10. Sardar M.S., Zafar S., Farahani M.R. Computing Sanskruti index of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Geol. Ecol. Landsc.* 2017. V. 1. N 1. P. 37-40. DOI: 10.1080/24749508.2017.1301056.
11. Жусупова К.А., Джуманазарова А.З. Корреляционных связей между физико-химическими параметрами сложных эфиров лейцина и топологических индексов. *Символ науки*. 2016. № 6. С. 15-18.

#### REFERENCES

1. Soshin S.A., Mazanov S.V., Khairutdinov V.F., Amirkhanov R.D., Gumerov F.M. Realized supercritical fluid technologies in the industrial scale. *Vestn. KNITU*. 2015. V. 18. N 4. P. 161-164 (in Russian).
2. Martinov G.A. Classical statistical mechanics. The theory of liquids. M.: Intellect. 2014. 332 p (in Russian).
3. Kirsanov Yu.G. Calculation and Graphic Methods of defining the oil and oil products properties. Ekaterinburg: Ural University Publ. 2014. 136 p. (in Russian).
4. Anisimov M.A., Rabinovich V.A., Sychev V.V. Thermodynamics of the critical state of individual substances. M.: Energoatomizdat Publ. 1990. 190 p. (in Russian).
5. Sengers J.V., Shanks J.G. Experimental Critical- Exponent Values for Fluids. *J. Stat. Phys.* 2009. V. 137. P. 857-877. DOI: 10.1007/s10955-009-9840-z.
6. Baskin I.I., Madzhidov T.I., Varnek A.A. Introduction into Chemoinformatics. "Structure -Property" modeling. Kazan: Kazan. univ. 2015. 302 p. (in Russian).
7. Smolenskii E.A. The Chemical Structure Matrix and a New Formalism for the QSPR Problem. *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. N 9. P. 1501-1507. DOI: 10.1007/s11172-006-0447-0.
8. Vinogradova M.G., Fedina Y.A., Papulov Y.G. Graph theory in structure-property correlations. *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. P. 411-416. DOI: 10.1134/S0036024416020345.
9. Hayat S., Khan S., Imran M., Liu J.-B. Quality testing of distance – descriptors for benzenoid hydrocarbons. *J. Molec. Str.* 2020. V. 1222. P. 128927-128935. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102994.
10. Sardar M.S., Zafar S., Farahani M.R. Computing Sanskruti index of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Geol. Ecol. Landsc.* 2017. V. 1. N 1. P. 37-40. DOI: 10.1080/24749508.2017.1301056.
11. Zhushupova K.A., Dzhumanazarova A.Z. Correlations between physico-chemical parameters of leucine esters and topological indices. *Simvol Nauki*. 2016. N 6. P. 15-18 (in Russian).

12. **Dolomatov M.Yu., Aubekero T.M., Kovaleva E.A.** Descriptor of a Structure–Property Model for Calculating the Critical Temperature of a Liquid–Vapor Phase Transition with the Topological Characteristics of Alkene Molecules. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 12. P. 2388–2393. DOI: 10.1134/S0036024420100088.
13. **Долوماتов М.Ю., Ковалева Э.А., Валева Н.С.** Многомерная модель QSPR для расчета критического давления нормальных и замещенных нафталинов в фазовых переходах первого рода. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 11. С. 1–6. DOI: 10.31857/S0044453720110059.
14. **Белов П.С., Григорьева Е.Н., Комарова Н.Н.** Применение и получение алкилнафталинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1984. 48 с.
15. **Knor M., Skrekovski R., Tepoh A.** Mathematical aspects of Wiener index. *Ars Mathematica Contemporanea*. 2016. V. 11. N 2. С. 327–352. DOI: 10.26493/1855-3974.795.ebf.
16. **Долوماتов М.Ю., Павлов Т.И., Аубекеров Т.М.** База данных физико-химических свойств органических соединений: Б.д. 201862459. 2017.
17. Корейский справочник – база данных химических веществ (<https://www.chem.org/>).
18. **Ефимова М.Р., Петрова Е.В., Румянцев В.Н.** Общая теория статистики. М.: ИНФРА М. 2011. 416 с.
19. **Громико Г.Л.** Теория статистики. М.: ИНФРА-М. 2019. 465 с.
20. **Сидняев Н.И.** Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных. М.: Юрайт. 2012. 399 с.
12. **Dolomatov M.Yu., Aubekero T.M., Kovaleva E.A.** Descriptor of a Structure–Property Model for Calculating the Critical Temperature of a Liquid–Vapor Phase Transition with the Topological Characteristics of Alkene Molecules. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 12. P. 2388–2393. DOI: 10.1134/S0036024420100088.
13. **Dolomatov M.Yu., Kovaleva E.A., Valeeva N.S., Paymurzina N.Kh.** Multidimensional QSPR model for calculating critical pressure of normal and substituted naphthalenes in first-order phase transitions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2020. V. 94. N 11. P. 1–6 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044453720110059.
14. **Belov P.S., Grigor'eva E.N., Komarova N.N.** Application and preparation of alkyl naphthalenes. М.: TsNIITeneftkhim. 1984. 48 p. (in Russian).
15. **Knor M., Skrekovski R., Tepoh A.** Mathematical aspects of Wiener index. *Ars Mathematica Contemporanea*. 2016. V. 11. N 2. С. 327–352. DOI: 10.26493/1855-3974.795.ebf.
16. **Dolomatov M.Yu., Pavlov T.I., Aubekero T.M.** The database system of physical and chemical properties of organic compounds. N. 201862459. 2017 (in Russian).
17. The Korean reference database of chemical substances (<https://www.chem.org/>).
18. **Yefimova M.R., Petrova E.V., Rumyantsev V.N.** General Theory of Statistics. М.: INFRA-M. 2011. 416 p. (in Russian).
19. **Gromiko G.L.** The Theory of Statistics. М.: INFRA-M. 2019. 465 p. (in Russian).
20. **Sidniaev N.I.** The Theory of planning the experiment and statistical data analysis. М.: Urait. 2012. 399 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 02.04.2021  
Принята к опубликованию 16.06.2021*

*Received 02.04.2021  
Accepted 16.06.2021*