

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



Паймурзина Наталья Халитовна

**ПРОГНОЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПО МОДЕЛЯМ
«СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» И «СПЕКТР-СВОЙСТВА»**

1.4.12 Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 КЛАССИФИКАЦИЯ, СОДЕРЖАНИЕ И СВОЙТВА ПАУ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ	
1.1 Классификация и структура ПАУ	8
1.2 ПАУ в нефтях и нефтепродуктах	10
1.3 Распространенность ПАУ в каменноугольных смолах	12
1.4 Асфальтены и смолы как гетеро и углеводородзамещенные ПАУ	14
1.5 Физическо-химические свойства ПАУ	19
1.5.1 Термодинамические свойства ПАУ	19
1.5.2 Критические параметры фазовых переходов для нафталинов	21
1.5.3 Электрофизические свойства ПАУ	22
1.5.4 Особенности электронной структуры и спектров ПАУ	23
1.6 Экологические характеристики ПАУ углеводородных фракций и продуктах их горения	27
1.6.1 Источники ПАУ и их влияние на состояния окружающей среды и здоровье человека	27
1.7 Особенности прогноза ФХС органических соединений ПАУ по структурным и спектроскопическим дескрипторам	29
1.7.1 Прогноз ФХС ПАУ по топологическим дескрипторам	29
1.7.2 Прогноз ФХС ПАУ по спектроскопическим дескрипторам	31
Выводы к главе 1	32
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1 Объекты исследования	34
2.1.1 Физико-химические свойства алкилзамещенных нафталинов	34
2.1.2 Физико-химические свойства полициклических ароматических углеводородов	34
2.1.3 Физико-химические характеристики асфальто-смолистых веществ	35
2.2 Методы исследования	36
2.2.1 Экспериментальные методы	36
2.2.1.1 Выделение асфальтенов и смол	36
2.2.1.2 Метод электронной спектроскопии в традиционном и феноменологическом варианте	37
2.3 Расчетные методы	40

2.3.1 Расчет топологических дескрипторов	40
2.3.2 Расчет квантово-химических дескрипторов. Метод функционала плотности	41
2.3.3 Алгоритмы QSPR-моделей и критерии адекватности	41
2.4 Разработка и использование базы данных спектров нефтяных систем и их групповых компонентов	43
Выводы к главе 2	43
ГЛАВА 3 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФХС АЛКИЛНАФТАЛИНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ И КВАНТОВЫМ ДЕСКРИПТОРАМ	44
3.1 Прогнозирование критических свойств алкилзамещенных нафталинов по топологическим и квантовым дескрипторам	44
3.2 Прогнозирование термодинамических и реологических свойств нафталинов по топологическим дескрипторам	57
Выводы к главе 3	71
ГЛАВА 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФХС ПАУ ПО СТРУКТУРНЫМ И КВАНТОВЫМ ДЕСКРИПТОРАМ	73
4.1 Прогнозирование ФХС ПАУ	73
4.2 Прогнозирование канцерогенных свойств	76
4.3 Прогнозирование ПИ и СЭ ПАУ по спектроскопическим дескрипторам	78
Выводы к главе 4	99
ГЛАВА 5 ПРИЛОЖЕНИЕ МОДЕЛЕЙ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» И «СПЕКТР-СВОЙСТВА» ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ	100
5.1 Исследование донорно-акцепторных свойств асфальтенов	100
5.2 Исследование качества сырья для производства игольчатого кокса	103
5.3 Оценка температур кипения коксогенных ПАУ сырья коксования	108
Выводы к главе 5	110
Общие выводы к диссертации	110
Список сокращений	112
Библиографический список	113
Приложения	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые состоят из двух и более конденсированных бензольных колец, являются компонентами нефти, различных нефтяных дистиллятов, продуктов переработки каменноугольной смолы и конденсированными ядрами нефтяных смол и асфальтенов, а также продуктов горения моторных топлив. При этом высококипящие нефтяные фракции и нефтяные остатки, содержащие до 50-70 % ПАУ, являются их концентратами. Проблема прогнозирования физико-химических свойств (ФХС) ПАУ актуальна, так как эти соединения играют важную роль в процессах коксования и формирования углеродных и углеграфитовых материалов. Так, ПАУ являются источниками коксовых отложений на катализаторах крекинга, гидрокрекинга и риформинга и тем самым значительно снижают их каталитическую активность. Кроме того, многие ПАУ, благодаря повышенным электронодонорным и электроноакцепторным свойствам, являются перспективными объектами молекулярной электроники, а также обладают высокой склонностью к образованию молекулярных комплексов с переносом заряда.

Несмотря на большое число исследований, выполненных в последние годы, сведений о ФХС ПАУ недостаточно, что связано с их метастабильностью, сложностью синтеза и определения свойств.

В настоящее время для прогноза ФХС органических соединений широко применяются методы «структура-свойства».

В работах, выполненных М.Ю. Долматовым и другими учеными, был установлен принцип «спектр-свойство» и «цвет-свойство», который констатирует связь между ФХС и так называемыми спектроскопическими дескрипторами для молекул и сложных молекулярных систем. В качестве дескрипторов используются интегральные характеристики широкополосных сигналов спектров поглощения и отражения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях. Изучены конкретные закономерности «спектр-свойства» для ароматических соединений ряда бензола, отдельных кислород- и азотсодержащих соединений, а также многокомпонентных углеводородных систем (нефтяных остатков, смол и асфальтенов). Однако исследован недостаточно широкий класс индивидуальных соединений и использован ограниченный вид спектроскопических дескрипторов.

Работы, сочетающие топологические и спектроскопические дескрипторы, для ПАУ не проводились.

Целью диссертационной работы является прогноз ФХС полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций на основе моделей «структура-свойство» и «спектр-свойство».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) исследовать применимость топологических и квантовых дескрипторов для прогноза физико-химических свойств алкилнафталинов;
- 2) разработать модели «структура-свойства» для прогноза ряда физико-химических свойств алкилнафталинов;
- 3) изучить спектры ПАУ с количеством бензольных колец более трех, рассчитать спектроскопические дескрипторы и построить комбинированные модели «спектр-свойства» и «структура-свойства» для прогноза их ФХС;
- 4) применять установленные закономерности для прогноза свойств нефтяных асфальтенов и продуктов сырья коксования – концентратов ПАУ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) разработка математических моделей QSPR на основе топологических и квантовых дескрипторов для прогноза термодинамических свойств алкилзамещенных нафталинов;
- 2) разработка математических моделей для прогноза ФХС ПАУ с количеством бензольных колец более трех;
- 3) практическое применение полученных результатов для исследования асфальтенов и углеводородных фракций, включающих ПАУ.

Научная новизна работы состоит в том, что **впервые**:

- обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с параметрами критического состояния в фазовых переходах «жидкость – пар» для алкилзамещенных нафталинов;
- разработаны двухфакторные математические модели для прогнозирования критических давлений, критических температур и критических объемов, которые могут быть применены в нефтехимии и нефтепереработке;
- для ПАУ с количеством бензольных колец более трех обнаружены многофакторные закономерности связи топологических, спектроскопических и квантовых дескрипторов с ФХС, а именно с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, эквивалентом токсичности. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств;
- обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с такими ФХС ПАУ, как теплоемкость и теплота испарения, стандартная энергия образования

Гиббса, температура кипения, а также вязкость и теплопроводность паров. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств;

- предложен спектроскопический дескриптор в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в комбинированном дескрипторном подходе к оценке ФХС ПАУ, включающем расчетные топологические и экспериментально определяемые по УФ и видимым спектрам спектроскопические дескрипторы.

Практическая значимость заключается в следующем:

- 1) Разработаны многофакторные математические модели для прогноза ФХС ПАУ, которые могут быть использованы в расчетах и контроле технологических процессов.
- 2) Разработана методика определения донорно-акцепторных свойств ПАУ и нефтяных асфальтенов по спектроскопическим дескрипторам, которая может быть использована в лабораторной практике (Патенты РФ № 2621470, № 2658514, № 2621481).
- 3) Показана возможность прогнозирования потенциально пригодного сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ, для получения качественного игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам (Патенты РФ № 2794435, № 2798119).
- 4) Результаты работы используются для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти в лаборатории «Углеродные материалы» кафедры «Технология нефти и газа» (ТНГ) Уфимского государственного нефтяного технического университета, а также при проведении лабораторных занятий на кафедре ТНГ.

Степень достоверности результатов. Достоверность подтверждается тестовой выборкой и основными статистическими характеристиками регрессионного анализа: коэффициентом детерминации, коэффициентом множественной корреляции и стандартной ошибкой, критерием Фишера. При построении моделей использованы отечественные и зарубежные базы данных по ФХС ПАУ. Приведенные в базах данные основаны на результатах измерений на оборудовании, прошедшем метрологическую аттестацию в сертифицированных лабораториях.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 12 международных и 6 всероссийских конференциях: International Meetings on Molecular Electronics (Grenoble, France, 2012, 2014); The 14th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2013) (Seville, Spain, 2013); ECME (Strasbourg, France, 2015); 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Samara 2015); International Conference «Nanophotonics and micronanooptics» (Paris, France, 2016);

«Нефтегазопереработка» (Уфа, 2013,2017); XII Международной конференции (Томск, 2022); Международная научно-практической конференции (Астрахань, 2022). «Современные вопросы науки XXI век» (Тамбов, 2011), «Актуальные проблемы науки» (Тамбов, 2011), «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, БашГУ, 2012, 2015, 2016, 2018); на семинарах кафедры физической электроники и нанофизики БашГУ. Результаты работы удостоены медали им. А.Н. Зефирова фонда имени Бутлерова (Казань 2018г.). Часть работы выполнено в рамках стратегии РФ «Приоритет – 2030» (Углерод-водородные технологии).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 59 научных трудах, из которых 5 в журналах, индексируемых Web Of Science и Scopus; 14 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Получено 6 патентов РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Личный вклад автора заключается в обобщении источников информации по теме диссертации за последние годы, проведении и обработки результатов эксперимента, разработке математических моделей «структура-свойство» и «спектр-свойство», обобщении данных и подготовке соответствующих публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 165 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 60 таблицы, 32 рисунка. Библиографический список включает 269 наименований.

ГЛАВА 1 КЛАССИФИКАЦИЯ, СОДЕРЖАНИЕ И СВОЙТВА ПАУ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

1.1 Классификация и структура ПАУ

К полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) относятся углеводороды, имеющие два и более конденсированных ароматических кольца [1].

По расположению бензольных колец ПАУ выделяют линейные и ангулярные соединения. К линейным ПАУ относят соединения, в которых центры колец можно соединить прямой линией (*например, антрацен*), если такую прямую провести невозможно, то такие ПАУ – ангулярные (*например, фенантрен*) [2] (Рисунок 1.1).

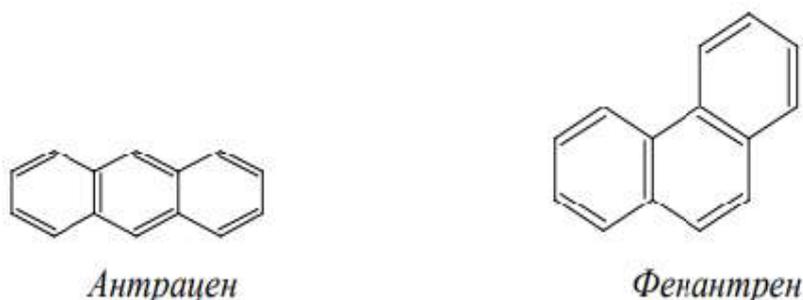


Рисунок 1.1 Линейный и ангулярный ПАУ

В зависимости от расположения бензольных колец соединения типа антрацена именуется линейно анеллированными, а соединения типа фенантрена – ангулярно-анеллированными [1]. Кроме того, различают ката- и пери-конденсированные ПАУ. В ката-конденсированных ПАУ каждый атом конденсированного углерода принадлежит не более двум кольцам (Рисунок 1.2 а). В пери-конденсированным ПАУ атомы углерода принадлежат более чем двум бензольным кольцам (Рисунок 1.2 а, б).

В свою очередь, ката-конденсированные ПАУ делятся на две группы [3]:

- ацены — ПАУ с линейным анеллированием бензольных ядер (нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен и т.п.);



Рисунок 1.2 а. Ката-аннелированные ПАУ

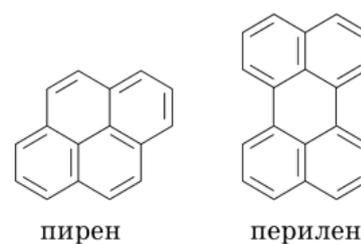


Рисунок 1.2 б. Пери-аннелированные ПАУ

- фены — ПАУ с угловым аннелированием бензольных ядер относительно к первоначальной нафталиновой, антраценовой, тетраценовой и иным структурам. Подобными ПАУ являются фенантрен, хризен, бензо[а]антрацен и аналогичные молекулы.

К пери-конденсированным ПАУ относятся молекулы:

- имеющие исключительно бензольные кольца, в том числе ПАУ ряда перилена, пирена, антантрена;
- имеющие пять-шесть атомов углерода в конденсированных кольцах, например, ПАУ ряда флуорантена.

По количеству конденсированных бензольных колец в молекулах выделяют низкомолекулярные и высокомолекулярные ПАУ. К низкомолекулярным ПАУ относятся молекулы из 2-3 ароматических колец. Если в ПАУ количество конденсированных колец больше трех, то они относятся к высокомолекулярным. [4]. В зависимости от типа ароматических колец различают *альтернирующие ПАУ (например, хризен)* и *неальтернирующие ПАУ (например, флуорантен)* (Рисунок 1.3). Эти структурные типы различаются чередованием углеродных атомов. В неальтернирующих углеводородах существуют дополнительные кольца, имеющие нечетные атомы углерода в молекулярной структуре. [5].

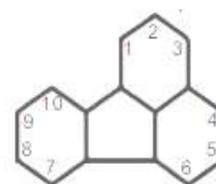
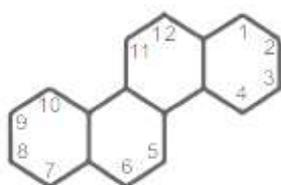


Рисунок 1.3 Структура альтернирующих и неальтернирующих ПАУ.

Для низкомолекулярных твердых ПАУ характерна небольшая теплота испарения и возгонки. Для высокомолекулярных ПАУ характерны более высокие теплоты испарения [7].

К замещенным ПАУ принадлежат гетероатомные производные, в том числе асфальтены и смолы нефти. [8].

1.2 ПАУ в нефтях и нефтепродуктах

Среднее содержание ароматики в различных нефтях изменяется в интервале от 5 до 70 % масс (Таблица 1.1). Среднее количество аренов коррелирует с количеством парафинов. Так, в малопарафинистых нефтях количество аренов достигает 37,4%, а в высокопарафинистых – 20,8 % [8].

Таблица 1.1 – Количество аренов и ПАУ в легких нефтях России различных типов по данным [8, 9].

Арены	Содержание, % масс от суммы аренов	Арены	Содержание, % масс от суммы аренов
Бензольные	67	Пиреновые	2
Нафталиновые	18	Антраценовые	1
Фенантреновые	8	Хризеновые и бензфлуореновые	3

Количество ПАУ в большинстве нефтей не превышает 10 % [10, 11]. По содержанию ароматических углеводородов нефти разделяются на следующие группы:

- тяжелые, высоковязкие, высокосмолистые нефти с плотностью свыше 0,9 г/см³;
- средние, нефти с плотностью 0,84—0,9 г/см³, в которых ароматические углеводороды содержатся в основном в среднекипящих фракциях;
- лёгкие, нефти с плотностью 0,8-0,84 г/см³, парафинистые нефти, в которых ароматические углеводороды находятся в легких фракциях с температурой до 300°С.

Известно, что фракция с температурой ниже 200 °С (бензиновые фракции) содержит только гомологи бензола. Среди них преобладают тетраметил- и диметилэтильные производные. Известна закономерность, согласно которой арены содержатся в большем количестве, чем ПАУ. Монозамещенные гомологи бензола, содержащие 4 и более атомов углерода в боковой цепи, в нефтях содержатся редко. В нефтяных остатках эта тенденция нарушается, так, крекингостатки и декантоили (гидроочищенные тяжелые газойли

каткрекинга) содержат до 50-60 % ПАУ. В таблице 1.2 приведены данные по содержанию ПАУ во фракциях Западно-Сибирской нефти.

Таблица 1.2 Содержание ПАУ во фракциях Западно-Сибирской нефти [9].

Нефтяная фракция	Количество аренов,% масс	Количество ПАУ ,% масс	Смолы и асфальтены,% масс
Керосиновая фракция 140-220 ⁰ С (180-220 ⁰ С)	До 30	следы	-
Дизельная фракция 180-350 ⁰ С	До 40	До 3	следы
Выше 350 ⁰ С мазут	До 50	До 20	До 10
Гудрон свыше 500 ⁰ С	До 10	До 30	До 40

Установлено, что фракции с температурами кипения от 200 до 350 °С в качестве преобладающего компонента содержат алкилбензолы, а также ди- и тризамещенные молекулы аренов. Кроме того, эти фракции содержат гомологи нафталина, в частности замещенные алкилнафталины с числом атомов углерода в алкильных группах от одного до семи. Во фракциях с температурой кипения выше 350 °С, кроме высших гомологов бензола и гомологов нафталина, имеются диарилалканы.

В керосиновых фракциях содержатся нафталин и его различные акрилзамещенные производные. Количество гомологов бифенила значительно ниже соединений нафталинового ряда.

В газойлевых фракциях с температурой кипения выше 300 °С присутствуют гибридные углеводороды, типа аценафтен, флуоренов, а также трехкольчатые ПАУ и их алкилпроизводные. При этом соединения ряда фенантрена превышают количество антрацена.

С применением хромато-масс-спектрометрии установлено, что в нефтяных остатках присутствуют ПАУ с четырьмя конденсированными кольцами, такие как пирен, хризен, 1,2-бензантрацен, 3,4-бензфенантрен, перилен, 1,12-бензперилен, коронен, 3,4-бензфенантрен [12, 13]. Такие углеводороды концентрируются в остатках вакуумной и атмосферной перегонки нефти – в мазутах и гудронах. Кроме того, в высококипящих фракциях нефти присутствуют ПАУ, имеющие кроме бензольных колец – нафтеновые, что подтверждается методом ЯМР и ИК-спектроскопии [14].

В работе [12] в вьетнамских нефтях (месторождение Белый Тигр) обнаружены ПАУ с числом бензольных колец от 2 до 5. Среди ароматических соединений этой нефти преобладают нафталины до 96%, а также фенантрены до 97 %. Кроме того, обнаружены пирен, флуорантен, хризен, бензантрацен и их алкилпроизводные.

В работе [13] в нефтях и нефтепродуктах ПАУ определены методом газовой хромато-масс-спектрометрии. В нефтях Западно-Сибирского и Троицко-Анастасиевского месторождений были идентифицированы фенантрен (32,8 и 37,9 мг/л) и метилпроизводные фенантрена: 1-метилфенантрена (39,4 мг/л, 50,2 мг/л), 2-метилфенантрена (25,0 мг/л, 30,1 мг/л), 3-метилфенантрена (61,8 мг/л, 58,1 мг/л), 9-метилфенантрена (49,2 мг/л, 45,2 мг/л).

1.3 Распространенность ПАУ в каменноугольных смолах

По оценкам углехимиков [15] общее число органических компонентов в смоле около 10^4 , из которых идентифицировано приблизительно 1000 веществ. На высокомолекулярный твердый остаток пек приходится до 40-50 % масс. смолы. Каменноугольная смола (КС) представляет собой смесь преимущественно нафталинов и ПАУ, а также полициклических систем с гетероатомами в кольцах. Общее количество таких веществ составляет около 95 % масс. компонентов смолы. В среднем выход смолы – 3,5 – 4 % масс. от продуктов коксования угля. При этом нафталиновой фракции – 11 % масс. а пека – 50% масс. [15].

Каменноугольный пек, как известно, состоит из полициклических конденсированных соединений и смол, которые являются продуктом конденсации ПАУ. В таблице 1.3 приведен состав основных компонентов ряда каменноугольных смол.

Таблица 1.3 Среднее содержание ПАУ в каменноугольной смоле [15].

Компоненты, % масс.	Смола Авдеевского КХЗ	Смола из углей Кузбасса	Смола заводов ФРГ
Нафталин	11,50	10-11	10,0
1-Метилнафталин	0,62	-	0,5
2-Метилнафталин	1,24	-	1,5
Аценафтен	1,62	1,3	2,0
Флуорен	1,65	1,3	2,0
Дифениленоксид	1,25	0,5	1,0
Антрацен	1,24	1,0	1,8
Фенатрен	4,26	4-5	5,0
Карбазол	1,40	2,5	1,5
Флуорантен	2,30	-	3,3
Пирен	1,85	0,8	2,1
Хризен	0,42	-	2,0

В настоящее время в качестве пека для электродной промышленности (электровыплавки алюминия) используется пек, полученный термоконденсацией тяжелой смолы пиролиза (ТСП) и каменноугольной смолы (КС). Это обусловлено тем, что содержание нафталина в ТСП выше, чем в КС. Содержание остальных ПАУ значительно ниже (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Содержание ПАУ (вес.%) в смолах и пеках [15].

Соединение	Обозначение образцов				
	КС-4	ТСП-2	КП-4	ПП-9	НКП-4
Бенз(а)пирен	0,50	0,04	1,01	0,18	0,67
Сумма ПАУ	25,63	15,99	13,18	2,57	12,78
БЭ	1,30	0,11	2,69	0,31	1,77
Сумма канцерогенных ПАУ	5,81	0,56	9,43	1,25	7,12

БЭ -Бензпиреновый эквивалент; КС – каменноугольная смола; КП – каменноугольный пек; ПП-пиролизные пеки; НКП-нефтекаменноугольные пеки.

В таблице 1.5 указаны температуры кипения фракций КС и ТСП.

Таблица 1.5 – Температуры кипения и состав дистиллятных фракций 200-270°С [15].

Смола	$T_{кип}, ^\circ C$	Выход фракции, %	Состояние по фракции, % от исходного сырья		
			нафталин	β -метил-нафталин	α -метил-нафталин
ТСП-1	200-230	14,8	7,3	0,7	0,4
	230-250	14,5	5,1	1,6	1,2
	250-270	20,0	0,9	1,5	1,5
КС-1	200-230	12,6	9,6	0,6	0,2
	230-250	2,4	1,0	0,4	0,2
	250-270	2,3	0,1	0,3	0,2
КС-1:ТСП-150:50	200-230	12,7	8,3	0,6	0,3
	230-250	9,2	3,7	1,1	0,7
	250-270	9,4	0,1	0,8	0,6

Как следует из таблицы 1.5 содержание нафталинов снижается по мере увеличения температуры кипения фракции.

В настоящее время перспективным направлением является смешение нефтяных продуктов с каменноугольной смолой, что позволяет уменьшить количество канцерогенных ПАУ. Так, термолиз остатка дистилляции смеси КС и ТСП позволяет получить пеки с содержанием нерастворимых в толуоле веществ до 27-28 %, выходом летучих веществ до 57 % и коксумостью до 53% [15].

1.4 Асфальтены и смолы как гетеро- и углеводородзамещенные ПАУ

Известно, что асфальтены принадлежат к ПАУ, так как содержат систему конденсированных бензольных колец, имеющих алкильные и гетероатомные функциональные группы. Установлено, что асфальтены представляют собой многокомпонентные твердые высокоплавкие вещества черно-бурого цвета, хорошо растворимые в бензоле и толуоле, но не растворимые в алканах. По данным хромато-масс-спектрометрии молекулярная масса асфальтенов находится в интервале от 400 до 3000 углеродных единиц, а средняя масса порядка – 1500-2000 [16–20].

Асфальтены принадлежат так же, как смолы к высокомолекулярным соединениям нефти и представляют собой фракцию нерастворимую в н-пентане и н-гептане. Содержание асфальтенов в нефти достигает 0,1-5% масс, в нефтяных остатках 15-30% масс. [21]. В таблице 1.6 приведены данные по содержанию асфальтенов нефтяных остатков в природных битумах.

Таблица 1.6 – Содержание асфальтенов нефтяных остатков в природных битумах [24, 25].

Нефтяная система	арены, % масс.	асфальтены, % масс.	смолы, % масс.	A:C
Мазуты	28,2	13,7	15,8	0,86
Гудроны	59,1	9,5	18,6	0,51
Природные битумы	48	18	36	0,50
Промышленные битумы				
БНД 40/90	51,7	16,8	20,6	0,81
БНД 60/90	50,2	18,3	21,7	0,84
БНД 90/130	39,8	21,3	29,4	0,72
Смолы пиролиза	55,9	11,5	25,3	0,45

В отличие от других соединений асфальтены характеризуются высоким атомным отношением водорода к углероду $(C/H)_{\text{атомн}}$: для асфальтенов из нефтей и нефтяных остатков – 0,85— 0,95; для асфальтенов крекинг-остатков $(C/H)_{\text{атомн}}$ достигает 0,95—1,13. Кроме углерода и водорода в состав асфальтенов входит гетероэлементы: кислорода (0,3 - 4,9%), сера (0,3 - 10,3%) и азот (0,6-3,3%) [9, 22–23]. В асфальтенах сконцентрированы ванадий, никель, железо и другие металлы. Количество ванадия и никеля достигает 2%. Качественный и количественный состав асфальтенов принято выражать обобщенной формулой $C_nH_yO_zN_kV(Ni)_r$ [9].

Смолы также можно рассматривать как ПАУ с длинными алифатическими боковыми цепями. Их плотность порядка $1,1 \text{ г/см}^3$, а молекулярная масса находится в интервале 250—700 у.е. [21].

По предположению О. Маллинса, существуют две формы организации строения асфальтенов на молекулярном уровне [9]: «континентальная» и «архипелаговая» (Рисунок 1.4).

Согласно «континентальной» модели [27–35], молекулы асфальтенов включают в себя структурообразующий центр ПАУ, состоящий в среднем из 6–7 конденсированных ароматических колец и ряда коротких боковых алифатических цепей с отдельными гетероатомными функциональными группами (Рисунок 1.4). Модели «архипелаг» представляют собой небольшие фрагменты ПАУ из 3-4 колец, связанных цепочками из насыщенных углеводородов (Рисунок 1.4) [36–42].

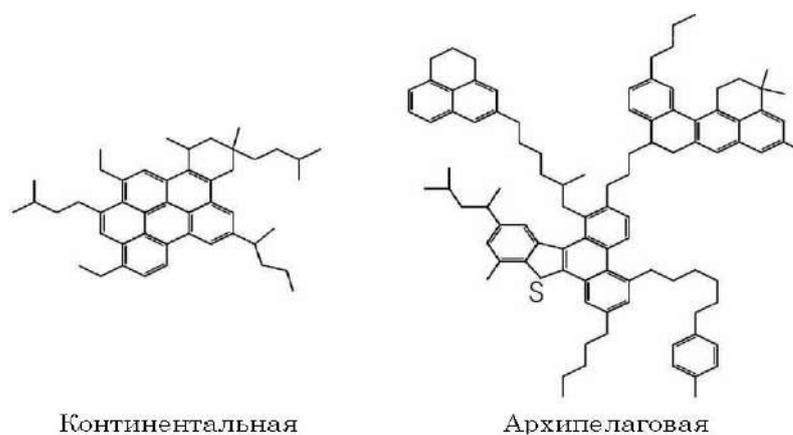
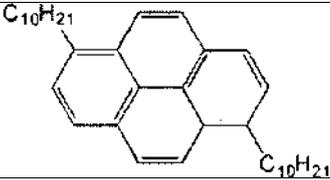
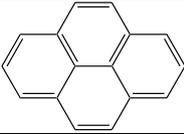
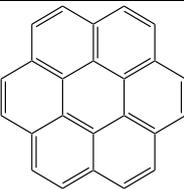
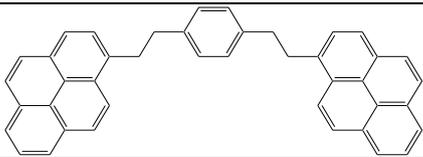
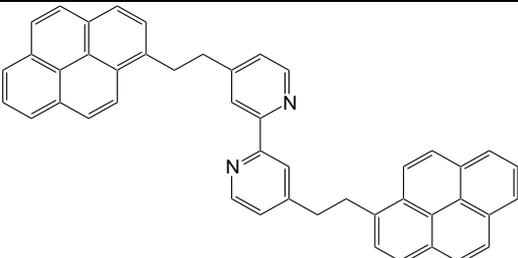
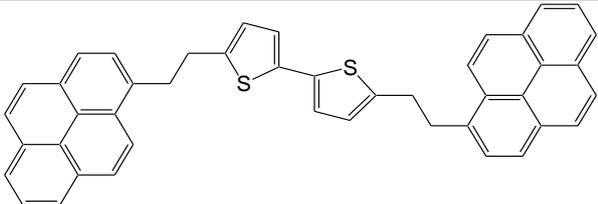


Рисунок 1.4 – Островная и континентальная модели строения нефтяных асфальтенов по данным [26].

Молекулярная масса молекул асфальтенов, по данным масс-спектрометрии MALDI TofLS, в среднем составляет 500 до 1400 а. е. м. [43]. Модельные фрагменты асфальтенов предложенные по данным спектроскопии приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Модельные ядра асфальтенов «континентального» типа и типа «архипелаг» [54]

Соединения	Тип молекулярной организации	Среднечисловая молекулярная масса, г/моль
«континентальный»		
1.6-дидецилпирен		480-520
Пирен		210-230
Коронен		320-350
«архипелаг»		
1,4-би(2-пирен-1-этил)-бензен		530-600
4,4'-би(2-пирен-1-этил)-2,2'-бипиридин		610-700
5,5'-би(2-пирен-1-этил)-2,2'-битиофен		620-800

Таким образом, асфальтены представляет собой многокомпонентную систему, которая включает ПАУ, что подтверждается исследованиями атомной силовой спектроскопии высокого разрешения. Шулером [44] приведена визуализация на атомно-силовой технике высокого разрешения ПАУ и асфальтенов различного происхождения, выделенных из нефтяных остатков каменных углей и сырой нефти. На рисунке 1.5 показаны варианты визуализации молекул асфальтенов.

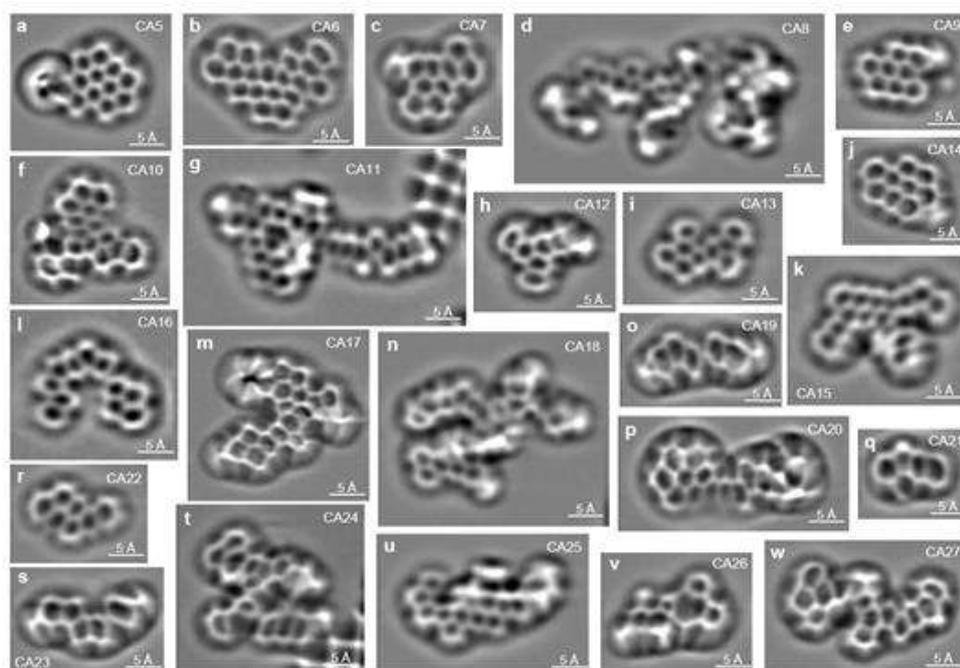


Рисунок 1.5 – Результаты визуализации молекул асфальтенов по Шулеру (Асфальтены CA5-CA27, полученные из угля. **a-w** АСМ-изображения. В **g** и **t** небольшой участок третьего слоя также отображается NaCl.)

Независимо от данных Шулера к аналогичным выводам о строении асфальтенов некоторые исследователи пришли на основе анализа данных ИК-Фурье, радиоспектроскопии и других методов анализа [27, 29–35].

В исследованиях, проведенных М.Ю. Доломатовым, Ф.Г. Унгером и др. [45], обратили внимание на спин-решеточные взаимодействия электронных спинов, которые искажают линии ПМР-спектров нефтяных остатков и выделенных из нефти смол и асфальтенов. Ф.Г. Унгером предложена модель парамагнитных зольей асфальтенов, к которым относятся нефти и нефтяные остатки [46]. По Унгеру, нефтяные остатки состоят из структурных единиц (мицелл) ядро, которых образовано парамагнитными молекулами асфальтенов с концентрацией ПМЦ 10^{20} спин/грамм. Эти частицы имеют высокую энергию межмолекулярного взаимодействия. Вокруг этих ядер группируются слои молекул по степени убыви потенциалов парных взаимодействий, которые убывают в ряду: асфальтены > смолы > ПАУ > арены > парафино-нафтенновые углеводороды. Мицеллы метастабильны и изменяют свою структуру в зависимости от состава и температуры среды.

В обзоре, подготовленном фирмой Шлюмберже [47] и несколько ранее С.Р. Сергеевко [21] отмечается, что молекулярные массы асфальтенов зависят от концентрации растворов. Данное явление можно объяснить ассоциацией асфальтенов, которая в результате межмолекулярного взаимодействия ощутима уже при концентрациях порядка

10 мг/л [47-49]. В результате агрегации асфальтенов образуются наночастицы сэндвичевой структуры, впервые предложенные Иеном и Маллинсом [50–52].

Проведены соответствующие расчеты, подтверждающие склонность асфальтенов к агрегации за счет образования комплексов с переносом заряда [53].

При термолитзе нефтяных остатков в результате жидкофазных реакций конденсации ПАУ асфальтенов и углеводородных фракций образуются газы, дистилляты и твердый коксовый остаток. Этот процесс термодинамически разрешен при температуре выше 450-500 °С. Первоначально образуются пластичные пеки, затем твердые коксы. Совокупность процессов деструкции и термоконденсации ПАУ и их производных называется карбонизацией.

Гипотетическая схема образования кокса при карбонизации молекулы исходного сырья приведена на рисунке 1.6.

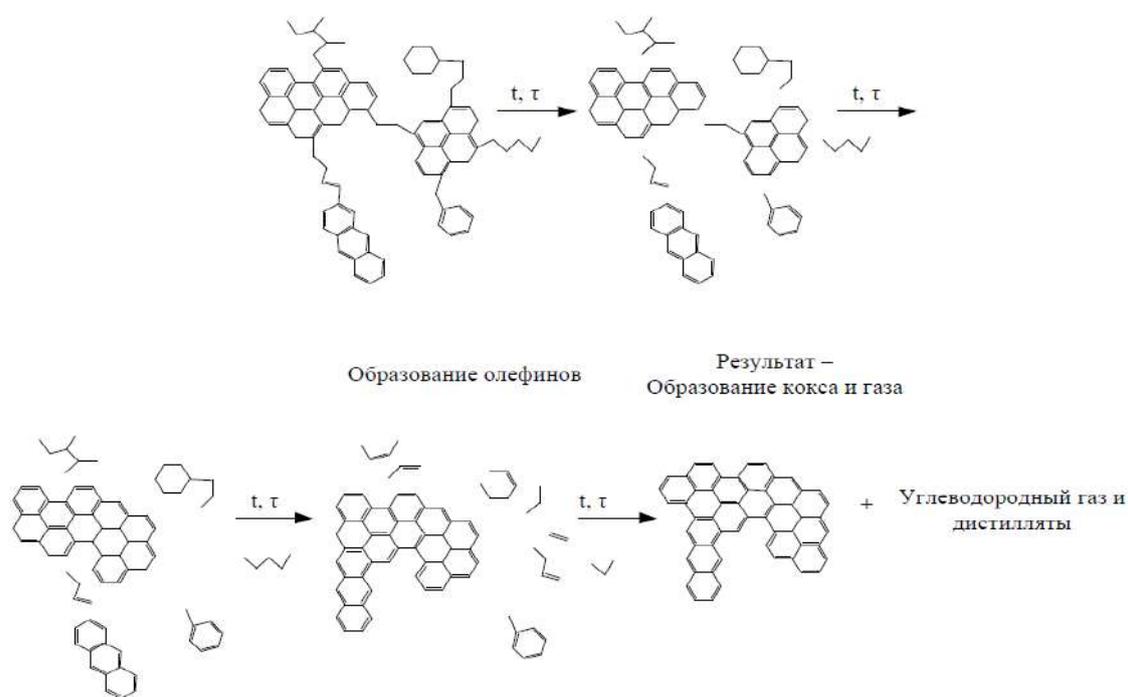


Рисунок 1.6 – Схема образования кокса при карбонизации молекулы исходного сырья

Как видно на рисунке, карбонизация сопровождается выходом углеводорода и водорода. При этом, как было установлено [55], важную роль играют автокаталитические эффекты. Карбонизация имеет огромное значение в формировании анизотропных углеродных материалов таких, как мезогенные пеки и игольчатые коксы, используемые для получения углеводородных волокон и электродов для электростали плавления [55].

В настоящее время свойства углеродных материалов, в частности игольчатого кокса, обусловлены надмолекулярной структурой, формирование которой происходит на стадии

образования и последующих мезофазных превращений [56]. Мезофаза представляет собой слоистые жидкокристаллические структуры дискотического типа, образованных ПАУ.

1.5 Физическо-химические свойства ПАУ

1.5.1 Термодинамические свойства ПАУ

Простейший представитель ПАУ – нафталин ($C_{10}H_8$). Это бесцветное кристаллическое вещество (плотность $1,14 \text{ г/см}^3$, температура плавления $80,26^\circ\text{C}$, температура кипения 218°C). Нафталин хорошо возгоняется и плохо растворяется в воде (до 30 мг/л) при комнатной температуре [57].

Кристаллический нафталин при комнатной температуре является диэлектриком с удельным сопротивлением около $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Важно отметить необычный эффект – возрастание проводимости с ростом температуры до полупроводниковой. Удельное сопротивление при температуре плавления составляет $4 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [57].

Нафталин обнаруживает склонность к реакциям электрофильного замещения. При вступлении электрофильного реагента в α -положение возникающий промежуточный σ -комплекс более энергетически выгоден в сравнении с σ -комплексом, образующимся при атаке β -положения.

Для ПАУ наблюдается рост температур плавления и кипения с увеличением протяженности π -электронных систем. Кроме того, увеличение термической стабильности не коррелирует с изменением реакционной способности.

Некоторые физико-химические свойства ПАУ: теплопроводность газа (λ), вязкость газа ($\eta_{\text{газа}}$), теплоемкость жидкости (C), теплота испарение ($L_{\text{исп}}$), температура кипения ($T_{\text{кип}}$) и стандартная теплота образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) приведены в таблице А.1 (Приложение А) [57, 58, 59].

Большинство высокомолекулярных ПАУ имеют высокие температуры плавления и кипения [57]. Температура кипения и плавления увеличивается с ростом числа конденсированных бензольных колец, самая низкая температура кипения – у нафталина, самая высокая – у ПАУ, имеющих более восьми десяти бензольных колец [57, 58]. Давление паров ПАУ снижается с увеличением молярной массы (Таблица 1.8).

Таблица 1.8 – ФХС основных ПАУ нефтяных и каменноугольных систем [64-67].

Соединения	Молярная масса (г/моль)	Давление пара (мм.рт.ст.) (20 ⁰ С)	Температура кипения, ⁰ С	Температура плавления, ⁰ С
Нафталин	128,17	0,087	218	80,26
Антрацен	178,23	1,75·10 ⁻⁶	340-342	216-218
Бенз(а)антрацен	228,29	5,00·10 ⁻⁹	438	158
Дибенз(а,h)антрацен	278,35	1,00·10 ⁻¹⁰	-	262
Аценафтен	154,21	4,47·10 ⁻³	96	95
Аценафтилен	152,20	0,029	265-275	92-93
Пирен	202,26	6,85·10 ⁻⁷	393-404	156
Бенз(а) пирен	252,32	5,00·10 ⁻⁹	495	179-179,3
Бенз(g,h,i) перилен	276,34	1,03·10 ⁻¹⁰	550	273
Фенантрен	18,23	6,80·10 ⁻⁴	340	100
Флуорантен	202,26	0,60·10 ⁻⁶	375	110,8
Бензо(b)флуорантен	252,32	5,00·10 ⁻⁷	-	168,3
Бензо(k)флуорантен	252,32	9,59·10 ⁻¹¹	480	215,7
Флуорен	166,2	1,30·10 ⁻²	295	116-117
Хризен	228,29	6,30·10 ⁻⁷	448	254
Индено[1,2,3-cd]пирен	276,34	1,03·10 ⁻¹⁰	530	163,6

В ряду пирена температуры кипения соединений увеличивается при переходе к бензо[а]пирену [60-62]. Кроме того, ПАУ отличаются высокими показателями преломления, которые возрастают с увеличением числа бензольных колец. Это дает возможность различать нефтяные фракции моно-, би- и полициклическую ароматику по показателям преломления в разделительной хроматографии [63].

Большинство молекул ПАУ гидрофобно и поэтому обладает небольшой растворимостью в воде, а большей в органических растворителях, например, в толуоле, ССl₄, бензоле и др. [68].

Наблюдается тенденция к уменьшению растворимости ПАУ с ростом молекулярной массы, что определяется структурой молекул независимо от типа лиофильности и лиофобности растворителей [69,70]. Ряд веществ способствует растворимости ПАУ, например, бензины, нефти, нефтепродукты и т.д. [71]. ПАУ обладают малой растворимостью в воде, при этом наблюдаются сравнительно высокие коэффициенты

распределения молекул в системах октанол-вода (Таблица А.2, Приложение А) [66-68,70]. Величина $\text{Log } K_{ow}$ характеризует соотношение гидрофильности и гидрофобности молекул. Например, растворимость в воде бензо[*a*]пирена при 25 °С, по различным данным, составляет 0,0038-3,8 мкг/л, а бензо[*a*]пирен обладают высокой липофильностью ($\text{log } K_{ow} = 6,06$) [68] и растворим в большинстве органических растворителях. Данный показатель определяется молекулярной структурой ПАУ.

Для ПАУ характерна специфика химических свойств: реакции замещения, как электрофильного (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование, др.), так и нуклеофильного присоединение (по различным механизмам).

1.5.2 Критические параметры фазовых переходов для нафталинов

Для нефтехимии важное значение имеют термодинамические свойства нафталинов и ПАУ, такие как температуры фазовых переходов «жидкость -пар», «твердое тело-жидкость». Эти переходы необходимо учитывать в традиционных и критических технологиях. Современная теория фазовых переходов позволяет выделить их общие закономерности [71]. Так, в термодинамической теории фазовых переходов известно, что существуют общие закономерности, присущие фазовым переходам, такие как равенство межфазовых потенциалов и масштабная инвариантность фазовых переходов 1 и 2 рода для разных по природе соединений. В отличие от фазовых переходов второго рода, для переходов первого рода происходит скачкообразное изменение энтальпии и удельного объема [72,73].

Знание критических параметров перехода имеет значение в сверхкритических химических технологиях, например, в процессах экстракции, растворения, деасфальтизации и др. [74]. Особенность таких технологий заключается в том, что в сверхкритическом состоянии жидкости имеют такую же высокую диффузионную способность как у газов и смачивающую способность как у жидкостей, а также обладают малой вязкостью. Это происходит, потому что различия между газом и жидкостью в таком состоянии исчезает. В связи с развитием технологии особая роль отводится сверхкритическому состоянию вещества, возникающего в фазовых переходах. Это состояние характеризуется коллективным характером взаимодействия молекул и увеличением флуктуации от микромасштаба к макромасштабу в окрестностях температур кипения, плавления и т.д.

А.З. Поташинским, В.Л. Покровским и Л.П. Кадановым, а также Гинзбургом В.Н. была развита теория на основе идей о подобии и универсальности критических параметров фазовых переходов, так называемая теория масштабной инвариантности-скейлинга [75-77].

В работах, проведенных Доломатовым М.Ю., Ковалевой Э.А., Абубекеров Т.А., Колединым О.С. [78], показано, что простые углеводороды ряда алканов бензола и др. зависят от топологии молекул, это, на первый взгляд, противоречит физической теории фазовых переходов, согласно которой параметры фазовых переходов определяется молекулярным полем вещества в критическом состоянии, в котором возникает коллективное взаимодействие молекул и так называемые топологические вихри (теория Березинского, Таулеса). По-видимому, топология молекулярного поля определяется топологией молекулы [78]. Для нафталинов подобные исследования не проводились. В таблице А.1 (Приложение А) приведены критические параметры нафталинов [58,59]. Для алкилнафталинов характерны различия критических температур и давлений от структурных характеристик молекул.

1.5.3 Электрофизические свойства ПАУ

Электрофизические свойства ПАУ, такие как потенциал ионизации и сродство к электрону и др., имеют важное значение в органическом синтезе химии органических полупроводников и молекулярной электронике. Это связано с низкими потенциалами ионизации молекул, высокого сродства к электрону и малой ширины зоны меньше 3 эВ.

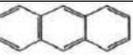
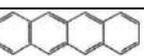
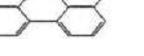
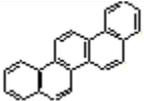
Увеличение электропроводности ПАУ инициируется воздействием жесткого облучения, сильного электромагнитного поля и повышением температуры.

Известно, что ПАУ при низких температурах являются диамагнетиками. Диамагнитная восприимчивость и анизотропия возрастает с ростом числа конденсированных бензольных колец в молекулах ПАУ [84]. В таблице 1.9 указаны электрофизические свойства ПАУ. Высокоупорядоченные органические полупроводники, такие как представители *acene*-серии, включающей антрацен и пентацен, имеют подвижность зарядов при комнатной температуре $0,1 \div 1,0 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. При температурах $\leq 250 \text{ К}$ зонный транспорт становится главным механизмом переноса носителей в монокристаллах пентацена. В них имеется высокая подвижность заряда от 4 до $1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

В 2010 г. японские исследователи под руководством Райоджи Мицухаши (Ryoji Mitsuhashi) обнаружили электропроводящие свойства допированного пиррена ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$), в частности, в нем обнаружили сверхпроводимость при допировании щелочными металлами.

Критическая температура перехода для К_{3,3}-пицена в сверхпроводящее состояние равна 18 К [81].

Таблица 1.9 – Электрофизические свойства нафталина и ПАУ [79, 80].

Молекула	ПИ, эВ	СЭ, эВ	ΔE , эВ	Подвижность заряда, см ² /(В·с)
Нафталин 	8,12	0,15	3,97	В кристалле: 0,1-4,3 [81]
Антрацен 	7,40	0,56	3,36	В кристалле: 0,04-15,3 [82]
Тетрацен 	7,00	0,88	2,70	0,15-18
Пентацен 	6,73	1,2	2,15	0,146
Гексацен 	-	-	1,79	-
Перилен 	6,80	1,03	2,88	В пленке 0,33-2,0; в кристаллах 0,12-0,6 [83]
Терилен 	-	-	2,40	-
Пицен 	7,80	0,49	1,50	1,4-20

Так, пицен - изомер пентацена, содержащий пять конденсированных углеродных колец, обладает уникальными свойствами. Преимуществами углеводорода пицена являются его химическая стабильность и доступность. Пицен имеет высокую температуру плавления ~360 °С.

1.5.4 Особенности электронной структуры и спектров ПАУ

В зависимости от степени делокализации электронов различают ароматические и неароматические структуры. Существуют определенные критерии ароматичности:

- существование колец из sp²-гибридных атомов углерода;
- делокализация электронов с формированием сплошного электронного облака (π -секстет);
- выполнение правила Э. Хюккеля, согласно которому электронная система кольца должна включать $(4n + 2)$ π -электрона;

По правилу Клара [1], если резонансная структура ПАУ имеет наибольшее количество непересекающихся ароматических бензолподобных π -секстетов, то углеводород более ароматичен.[85]

Фенантрен имеет две структуры: одна с одним ароматическим секстетом (среднее кольцо), а другая с двумя (первое и третье кольца). Следовательно, в этой молекуле внешние кольца характеризуются большей, а центральное кольцо меньшей ароматичностью [85]. В антраcene резонансные структуры содержат одну резонансную структуру, которая может располагаться в любом из трех колец каждая, поэтому ароматичность равномерно распределяется в пределах молекулы [86]. Это различие проявляется в видимых и УФ спектрах. Большое количество секстетов обуславливает наименьшую разность между низшими и свободными молекулярными орбиталями [87]. Так низкомолекулярные ПАУ, например, фенантрена и антрацена, – красные границы спектра 293 нм и 374 нм [87], а у хризена, имеющего три структуры с двумя секстетами, – поглощение в видимой области спектра [87]. С числом резонансных секстетов связана термодинамическая стабильность углеводородов. Самыми стабильными являются соединения, состоящие исключительно из бензольных колец, например, графит, графен, коронен и др. Существование плотных π -орбиталей на ароматических кольцах обуславливает химическую инертность ПАУ [88].

В антраcene одно бензольное кольцо приходится на три кольца, система сопряжения образована четырнадцатью π -электронами. Поэтому неравномерность распределения π -электронной плотности в молекуле антрацена выражена еще в большей степени, чем в нафталине.

Особенности электронного строения ПАУ определяют их подверженность фотоокислению в УФ диапазоне 320-420 нм. Выделяют ряд реакционной способности: пирен < хризен < антрацен < фенантрен < флуорантен < бензо[а]пирен [89]. Этот ряд непосредственно связан с длинноволновой границей спектра поглощения или интегральной силой осциллятора.

В нефтяных фракциях и сырой нефти содержится большое количество ароматических групповых компонентов, в том числе ПАУ, которые обнаруживаются по электронным спектрам. В ароматических соединениях существуют характерные для π -электронных систем переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ [90]. Первые два перехода запрещены по симметрии, а третий является разрешенным. Для спектра поглощения бензола наблюдаются три полосы. Первая длинноволновая имеет максимум 256 нм ($\epsilon=160$) и принадлежит к запрещенному переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$. Запрет в этом случае снимается из-за колебательного взаимодействия. Полоса при 203 нм ($\epsilon \approx 8000$) относится к переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, а полоса при 180 нм ($\epsilon \approx 60000$) – к разрешенному переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$. Эти полосы сохраняются в спектрах всех без исключения производных бензола [90]. Согласно Гиллем и Штерну [90], полосу при 250 нм называют бензольной (В), а при 203 нм

– сопряженной К - полосой. В исследованиях Клара [1] эти полосы обозначаются как α , ρ (пара) и β - полоса. Кроме того, выделяют так называемые R-полосы, которые характерны для гетероатомных молекул, имеющих неподелённые электронные пары. R- полосы присущие частицам стабильных свободных радикалов, а также молекул, имеющим функциональные группы с гетероатомами. E-полосы проявляются в соединениях, содержащих двойные связи.

В периконденсированных соединениях имеются три типа полос, различающихся по интенсивности и колебательной структуре. Каждое дополнительное конденсированное ядро смещает максимум поглощения в длинноволновую область и повышает его интенсивность. Основная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехода смещается в длинноволновую область, например, в УФ-спектрах нафталина в этаноле $\lambda_{\text{макс}} - 221$ нм ($\lg \varepsilon = 5,09$), в антрацене $\lambda_{\text{макс}} - 251$ нм ($\lg \varepsilon = 5,30$). В спектрах аценов полосы α и β смещаются примерно одинаково при возрастании количества колец, при этом пара-полоса смещается более выражено. Поэтому, начиная с антрацена, на слабую α -полосу накладывается интенсивная пара-полоса. В серии фенов все три полосы смещаются приблизительно одинаково вплоть до высших гомологов.

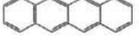
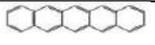
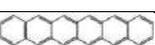
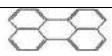
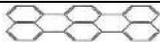
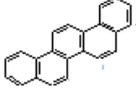
Несмотря на многообразие соединений, содержащихся в различных углеводородных фракциях, можно выделить общие закономерности в спектрах, включающих несколько типов спектральных полос [91]. В таблице 1.10 приведены полосы, характерные для ПАУ нефти.

Таблица 1.10 – Полосы, характерные для ПАУ нефти [91, 92].

Тип полосы	Величина молярной экстинкции	Переходы ответственные за формирования спектра	Особенности переходов	Особенности при смене растворителя
К	$\varepsilon > 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы	Высокая интенсивность	В растворителях с увеличением полярности происходит батохромный сдвиг К-полосы.
R	$\varepsilon < 10^2$	$n \rightarrow \pi^*$ -переходами	Средняя или низкая интенсивность	В полярных растворителях возникает гипсохромный сдвиг
B	$10^2 < \varepsilon > 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы	Средняя интенсивность	-
E	$10^2 < \varepsilon > 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы	Средняя интенсивность	-

Для ПАУ при увеличении числа делокализованных электронов наблюдается bathochromic shift и увеличение интенсивности полос (Таблица 1.11).

Таблица 1.11 Максимумы спектров поглощения и цвет ПАУ

Молекула	λ_{max} , нм	Цвет
Нафталин 	275	Бесцветный
Антрацен 	370	Бесцветный
Тетрацен 	460	Желтый
Пентацен 	580	Синий
Гексацен 	693	Голубой
Перилен 	432	Желтый
Терилен 	518	Пурпурный
Пицен 	450	Желтый

E - полосы возникают в соединениях ароматических фракций [92]. E₁ и E₂ полосы в области 180 и 200 нм соответствуют аренам или ароматическим фракциям. E₁-полоса соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, разрешенному по симметрии. Эта полоса отвечает за поглощение в ближней УФ-области и реализуются в ПАУ, присутствующих в нефтяных остатках и высококипящих углеводородных дистиллятах, а также в асфальтенах и смолах. При увеличении размера ПАУ и введение в них алкильных заместителей происходит bathochromic shift в красную область.

Важно отметить, что в электронных спектрах высококипящих нефтяных фракциях и газойлей каталитического крекинга, проявляются переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ [92,92]. Сдвиг спектра в длинноволновую область для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов объясняется снижением энергии перехода в возбужденное состояние. Такое явление характерно для смол и асфальтенов, а также нефтяных ПАУ полупроводниковой природы [93].

Чем больше бензольных колец в ПАУ, тем дальше «красное смещение» спектра в видимую область. Такое явление характерно для фракций полициклической нефтяной ароматики, а также смол и асфальтенов, которые поглощают свет в области до 700 нм и более [92]. Особенностью спектров асфальтенов является непрерывный характер спектров в результате наложения отдельных полос, характерных для различных ПАУ, из которых состоят асфальтены (от 3 до 10 колец). Кроме того, в асфальтенах наблюдаются полосы

Core [92-96], характерные для порфириновых ароматических структур [9,21,92]. В отличие от нефтяных ПАУ асфальтосмолистые вещества поглощают во всем видимом и УФ диапазоне от 200 до 760 нм. Причем интенсивность поглощения высока и связана с разрешенными по симметрии переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ - типов (K-полосы) [22, 92]. Таким образом, для нефтяных фракций ПАУ и асфальтосмолистых веществ характерна высокая интенсивность полос, которая усиливается свободными радикалами и гетероатомными компонентами.

1.6 Экологические характеристики ПАУ углеводородных фракций и продуктов их горения

1.6.1 Источники ПАУ и их влияние на состояние окружающей среды и здоровье человека

В последние годы усиленно исследуются опасные для окружающей среды и человека свойства ПАУ, такие как тератогенность мутагенность и канцерогенность. Известно, что ПАУ и их производные распространены в твердой жидкой и атмосферной окружающей среде [97]. Эти загрязнители окружающей среды образуются в процессе горения углеродистых материалов при высокой температуре, а именно при горении различных топлив, древесины и др. Установлено, что загрязнения окружающей среды ПАУ имеют природную и антропогенную природу [68, 98]. Известны ряд источников загрязнения окружающей среды ПАУ, независимых от человеческой деятельности. Это продукты горения растений и древесины, в результате лесных пожаров. Кроме того, источниками ПАУ являются вулканы, углеводородные выбросы в результате движения земной коры, гидротермальные источники, а также углеводородные выбросы из нефтяных и газовых месторождений и т.д. Техногенными источниками ПАУ являются выхлопные газы от любых видов двигателей внутреннего сгорания; технологические процессы в цветной и черной металлургии. Кроме того, к образованию ПАУ приводят процессы сжигания угля, органического мусора и большинство процессов нефтехимии и нефтепереработки [99-103]. Результаты хроматографического анализа воздушной среды на металлургических предприятиях показали, что количество тетра- и пятициклических ароматических углеводородов составляет более 90% среди атмосферных выбросов [101]. В отходах коксохимии содержатся наиболее опасные для здоровья человека три- и

тетрациклические ПАУ, доля которых достигает 80% и выше [102]. На нефтеперерабатывающих производствах наиболее опасны для окружающей среды термические процессы, включая каталитический крекинг, пиролиз, печи технологических установок и сжигания отходов. Твердые отходы НПЗ в виде нефтешламов имеют концентрацию бенз[а]пирена от 2,1–8,0 мг/кг [104].

Установлено, что антрацен и фенантрен присутствуют в основном в газовой фазе; а флуорантен и пирен - в газовой и твердой фазах. Один из самых канцерогенных ПАУ – бензо[а]пирен – содержится исключительно в частицах твердой фазы [105]. Деградация аэрозольных ПАУ в атмосфере происходит под влиянием солнечного света и окислителей, которые присутствуют в городском воздухе. В атмосфере ПАУ окисляются по ионному механизму, превращаясь в карбонильные соединения. В результате 20-минутной экспозиции в условиях воздействия УФ-излучения установлено, что большая часть таких ПАУ, как антрацен, бензо[а]антрацен, бензо[а]пирен и др., подвергается деструкции с образованием углеродных частиц сажеподобной природы [70,89,106]. Частицы пыли размером более 1 мк осаждаются на поверхности почвы и воды вокруг источника выброса, загрязняя окружающую среду. Нанометровые частицы ПАУ переносятся из воздуха в почву в результате осадков. Таким образом, круговорот ПАУ в окружающей среде приводит к её устойчивому загрязнению. Процессы трансформации ПАУ в экологических системах протекают с участием микроорганизмов. Установлено, что соединения, имеющие 2-4 бензольных кольца, наиболее поддаются биологической деградации [70].

Установлено, что ПАУ, состоящие из 2-3 колец, обладают высокой токсичностью, но при этом не канцерогенны. Такие ПАУ, как алкилнафталины, также не являются канцерогенными, но способствуют формированию канцерогенных ПАУ под влиянием условий окружающей среды. Многочисленные исследования свидетельствуют, что ПАУ, содержащие от 4 до 7 колец менее токсичны, чем производные нафталинов и антраценов, но при этом характеризуются ярко выраженными канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами (для рыб, амфибий, птиц и млекопитающих) [107, 108].

Постепенное накопление ПАУ в результате загрязнения воздуха и пищи приводит к болезням человека, в частности к нарушениям в иммунной системе, ускорения старения [109,110]. Установлено, что ПАУ и алкилнафталины способствуют появлению рака и являются мутагенами [108-112].

В исследованиях [70,113] предложен критерий оценки загрязнения почвы и донных отложений по количеству бенз[а]пиренов. В исследованиях [114-118] предложены такие маркеры ПАУ, как нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен,

флуорантен, пирен, бенз[*a*]антрацен, хризен, бенз[*b*]флуорантен, бенз[*k*]флуорантен, бенз[*a*]пирен, индено[1,2,3-*cd*]пирен, дибенз[*a,h*]антрацен, бенз[*g,h,i*]перилен.

Агентством по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) разработан критерий токсичности ПАУ, относительно бенз[*a*]пирена [119]. Эквиваленты токсичности ПАУ (по канцерогенности) приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Канцерогенные свойства ПАУ [114-118]

Соединения	Эквивалент токсичности	Тип канцерогенности по US EPA *
Бенз[<i>a</i>]пирен	1	B2
Бенз[<i>b</i>]флуорантен	0.1	B2
Бенз[<i>k</i>]флуорантен	0.1	B2
Индено[1,2,3- <i>cd</i>]пирен	0.1	B2
Бенз[<i>a</i>]антрацен	0.1	B2
Антрацен	0.01	D
Хризен	0.01	B2
Бенз[<i>g,h,i</i>]перилен	0.01	D
Аценафтилен	0.001	D
Флуорен	0.001	D
Фенантрен	0.001	D
Флуорантен	0.001	D
Пирен	0.001	D

* B2 – возможно канцерогенный для человека, D – не классифицируется как канцероген для человека.

1.7 Особенности прогноза ФХС органических соединений ПАУ по структурным и спектроскопическим дескрипторам

1.7.1 Прогноз ФХС ПАУ по топологическим дескрипторам

Дефицит справочных данных по ФХС ПАУ обусловлен отсутствием соответствующей экспериментальной и расчетной информации. Поэтому значение имеет развитие методов расчета и прогнозирования. Для расчёта термодинамических свойств ПАУ используют методы групповых инкрементов функциональных групп С. Бенсона и его расширенный вариант [120]. Недостатком методов является низкая точность прогнозирования свойств. Перспективу в этом направлении открывает QSPR-метод «структура – свойство» [121-125].

С применением идеологии QSPR эффективно прогнозируют различные ФХС соединений, включая термодинамические свойства и реакционную способность [126]. Свойства прогнозируются по числовым характеристикам, отражающим химическую структуру молекул или физические свойства. Эти характеристики именуется дескрипторами [127, 128]. Алгоритм прогноза включает построение «обучающего набора» химических соединений. Для этого массива информации с использованием математических или информационных моделей нейронных сетей устанавливают адекватные зависимости между ФХС и дескрипторами [129-132].

Предложена классификация дескрипторов [121,123]:

- простейшие дескрипторы, характеризующие качественный количественный состав и геометрию молекул (молекулярная масса, межатомные расстояния, длины связей и молекулы и др.);

- топологические дескрипторы, характеризующие взаимное расположение атомов без учета геометрии (например, индексы Цветковича, Винера);

- физико-химические дескрипторы, которые характеризуют определенные ФХС молекул (например, липофильность, дипольные моменты, заряды и электронную плотность атомов в молекулах, биологическую активность);

- молекулярные фрагменты, отвечающие за формирование определенных химических или биологических свойств, включающих группы атомов или функциональные группы:

- фармакофорные дескрипторы;

- комбинации атомов и функциональные группы в молекулах, ответственные за формирования определенных ФХС;

- 3D дескрипторы, полученные оптимизацией геометрии.

В методе QSPR чаще всего применяют топологические [133] и физико-химические дескрипторы [134].

Так, в работе Феединой Ю.А. [135] проанализированы модели QSPR для ПАУ, включая пентацены флуорены и т.д. В качестве дескрипторов использованы топологические индексы, учитывающие матрицу расстояний. Автором проведена проверка моделей на адекватность с учетом дискриминирующей способности среднего топологического расстояния. Для ряда ПАУ с различным типом взаимного расположения бензольных колец разработаны модели для оценки энтальпии образования молекул в газовой фазе. Также рассмотрены метилзамещенные ПАУ, получены корреляции между температурой плавления и индексом Рандича; коэффициенты корреляции находятся в пределах 0,7-0,8. Изучены корреляции температуры плавления и индексом Винера, и

инвариантами графа на основе индекса Лапласа. Аналогичные модели получены для температуры кипения ПАУ, а также липофильности ПАУ. Полученные математические модели имеют вид линейных и нелинейных однофакторных и двухфакторных зависимостей с коэффициентами корреляции 0,74-0,96.

1.7.2 Прогноз ФХС ПАУ по спектроскопическим дескрипторам

М.Ю. Доломатовым и сотрудниками предложено изучать не отдельные полосы, а широкополосные характеристики в УФ и видимых спектров, а также усредненные по концентрациям компонентов коэффициенты поглощения [137-142]. Эти широкополосные характеристики являются дескрипторами, которые связаны с ФХС соединений и их смесей. Существуют физические эффекты, связывающие широкополосное излучения (поглощения) с ФХС. Эти эффекты были именованы как эффекты «спектр-свойство» и «цвет-свойство». В отличие от традиционной спектроскопии новое научное направление, изучающее связь широкополосных характеристик с ФХС, получило название феноменологической электронной спектроскопии [139-144] (ЭФС). В ЭФС практически реализуется метод «черного ящика», так как не рассматриваются отдельные полосы и линии спектра, вклад отдельных компонентов и электронных состояний системы. [139-144].

Наибольший интерес представляют эффекты, обозначенные М. Доломатовым как «спектр-свойство» и «цвет-свойство». Эти эффекты заключаются в функциональной связи интегральных спектроскопических характеристик и ФХС. В исследованиях, проведенных Мукаевой Г.Р. и Доломатовым М.Ю., обнаружена взаимозависимость интегральных сил осциллятора (ИСО) и коэффициентов поглощения с донорно-акцепторными и другими ФХС [140, 141, 144]. В дальнейшем эти работы были использованы для оценки донорно-акцепторных характеристик нефтяных смол и асфальтенов [145-149]. Совместно с Хашпером Л.М., З.Ф. Кузьминой, С.П. Ломакиным и др., для ряда ФХС нефтяных остатков были установлены взаимосвязи интегральных коэффициентов поглощения с текучестью, плотностью, молярной массой, коксуюмостью, по Кондрасону [150-154]. Эти закономерности были обобщены как закон «спектр-свойство», который имеет вид:

$$Z=a_1+a_2\Phi \quad (1.1)$$

где Φ – коэффициент поглощения, или широкополосная интегральная характеристика спектра;

a_1, a_2 – эмпирические коэффициента, $[Z]$ a_1 имеет размерность свойства, a_2 -зависит от спектроскопической характеристики.

Открытию закономерностям «спектр-свойство» предшествовали работы Мархасина И.Л. [155], Кузьминой З. Ф. и Слутской С.М. [156], в которых были обнаружены закономерности связи коэффициентов поглощения с молярной массой асфальтенов и коксуемостью нефтяных остатков [156]. В дальнейшем в конце 90-х начале 2000-х годов М.Ю.Доломатовым, а также О.Т. Кыдыгырчевой и В.В. Карташовой обнаружены эффекты, связи цветовых характеристик углеводородных систем и ФХС. Такие закономерности было предложено называть закономерностями «цвет-свойство» [157]. Это направление получила развитие в исследованиях Ярмухаметовой Г.У. и Шуляковской Д.О. В работах авторов [158] были установлены эффекты взаимосвязи цветовых характеристик в колориметрических системах RGB и XYZ с ПИ и СЭ ПАУ. Этими же авторами проведена разделение ПАУ по цветовым характеристикам [159]. Кроме того, Шуляковской Д.О. и Доломатовым М.Ю. и др. показана возможность дистанционного мониторинга ФХС сложных углеводородных систем по широким сигналам спектров отражения или пропускания, а также фотоизображениям растворов, полученных в стандартных условиях. В исследованиях, выполненных Латыповым К.Ф., для кислород- и азотсодержащих соединений была показана зависимость их СЭ и ПИ от автокорреляционных характеристик спектра [160-162]. В этих же исследованиях также оценены ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов. В работе Ковалевой Э.А. и Доломатова М.Ю. был предложен комбинированный дескриптор, включающий топологический индекс Винера и ИСО, который был применен ФХС замещенных фенолов [163].

Недостатки указанных работ заключаются в ограничении изученных классов органических соединений, исследования ПАУ ограничивались небольшим количеством соединений и малым числом свойств. Кроме того, исследования, сочетающие топологические и спектроскопические дескрипторы, для ПАУ не проводились.

Выводы к главе 1

Распространенность нафталинов и ПАУ в природе, в технологии переработки нефти и нефтехимии обуславливает необходимость углубленного изучения и прогнозирования их ФХС. В нефтехимии и смежных областях технологии проблема прогнозирования свойств таких углеводородов особенно актуальна, так как их роль исключительна в процессах сгорания топлив, каталитических процессах, а также в процессах коксования и формирования углеродных и углеграфитовых материалов. Кроме того, прогноз ФХС этих соединений имеет важное значение в предотвращении загрязнения окружающей среды.

Сложность задач выбора соответствующих ПАУ на основе анализа их ФХС обусловлена тем, что для углеводородов с числом бензольных колец более трёх в настоящее

время имеется сравнительно небольшое число физико-химических характеристик для этих органических соединений. Многие из них экспериментально мало изучены, а данные по их основным физико-химическим свойствам носят противоречивый характер. Кроме того, многие ПАУ, благодаря выраженным электронодонорным и электроноакцепторным свойствам, являются объектами молекулярной электроники, поэтому важное значение имеет теоретическая оценка их донорно-акцепторных свойств, так как нефтяные и каменноугольные ПАУ являются сильными донорами и акцепторами. Определенные результаты в направлении теоретической оценки ФХС могут быть достигнуты применением топологических и спектроскопических дескрипторов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются 121 соединение ПАУ: 60 алкилзамещенных нафталинов и 61 соединений 3-9 ядерных ПАУ: пирены, перилены, бесантены.

Представленные соединения входят в состав высококипящих нефтяных остатков, каменноугольных смол, нефтяных смол и асфальтенов.

2.1.1 Физико-химические свойства алкилзамещенных нафталинов

Предметом исследования являются ФХС алкилнафталинов, включая термодинамические свойства: критическое давление (P_k), критический объем (V_k), критическая температура (T_k), температура кипения ($T_{кип}$) и стандартная теплота образования ($\Delta H_{обр}$), теплоемкость жидкости (C), теплота испарения ($L_{исп}$). Кроме того, рассмотрены теплопроводность (λ) и динамическая вязкость нафталинов в газовой фазе ($\eta_{газа}$). Экспериментальная информация по ФХС ПАУ отбиралась по электронным базам данных и справочной литературы [57-60]. Ряд ФХС был исследован в лаборатории на аппаратуре, прошедшей метрологический контроль. Термодинамические свойства некоторых соединений алкилнафталинов представлены в таблице А.1 (Приложение А).

Справочные данные по критическим давлению, объему и температуре выбраны из баз данных [57-60] и справочной литературы [135,164]. Критические параметры нафталинов приведены в таблице А.1 (Приложение А).

2.1.2 Физико-химические свойства полициклических ароматических углеводородов

Объектами исследования являются также катод- и переконденсированными ПАУ, представленные гомологическими рядами перилена, пирена, бисантена, антантрена, имеющими от трех до девяти аннелированных бензольных колец. Соответствующие структурные формулы и ФХС некоторых ПАУ представлены в таблице А.3 (Приложение А) [65].

2.1.3 Физико-химические характеристики асфальтосмолистых веществ

Изучены нефтяные асфальтены и смолы, содержащие ПАУ в конденсированных ядрах. Соответствующие свойства приведены в таблице 2.1.

Концентрация ПМЦ асфальтенов и смол оценивали методом ЭПР и УФ-спектроскопией. Средняя числовая молярная масса по спектрам поглощения в видимой области.

Таблица 2.1– Некоторые ФХС асфальтосмолистых веществ, выделенных из нефтяных остатков и сырых нефтей Уральских и Западно-Сибирских месторождений.

Свойства	Асфальтены	Смолы
Относительная плотность	0,975-1,145	0,937-1,045
Среднечисловая молярная масса, г/моль	1390-2125	460-780
Коксуемость по Конрадсону, % масс	83,5-90,3	7,51-55,9
Концентрация ПМЦ (углерод), 10^{18} ·спин/см ³	41-62	19-90

Исследованы концентраты ПАУ гидроочищенные газойли термокрекинга, ФХС которых приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – ФХС гидроочищенных газойлей термокрекинга.

Образец	Значения физико-химических свойств			
	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, % масс.	Коксуемость, % масс.	Содержание механических примесей, % масс.
1	1026,9	0,14	3,4	0,021
2	1066,8	0,11	2,75	0,018
3	1027,3	0,29	1,28	0,060
4	1089,7	0,06	7,1	0,079
5	1057,7	0,26	6,24	0,081

Плотность газойлей находится в диапазоне 1026,9-1089,7 кг/м³, количество серы в диапазоне 0,11-0,29 % масс., коксуемость находится в диапазоне 1,28-6,24 % масс., количество механических примесей в диапазоне 0,021-0,081 % масс.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Экспериментальные методы

2.2.1.1. Выделение асфальтенов и смол

Асфальтены выделялись из природных нефтей по сольвентной методике (Рисунки 2.1, 2.2) [9].



Рисунок 2.1 Схема способа выделения асфальтенов.

Схема методики представлена на рисунке 2.1 БашНИИ НП И.Р. Хайрудиновым [165] (Рисунок 2.2).

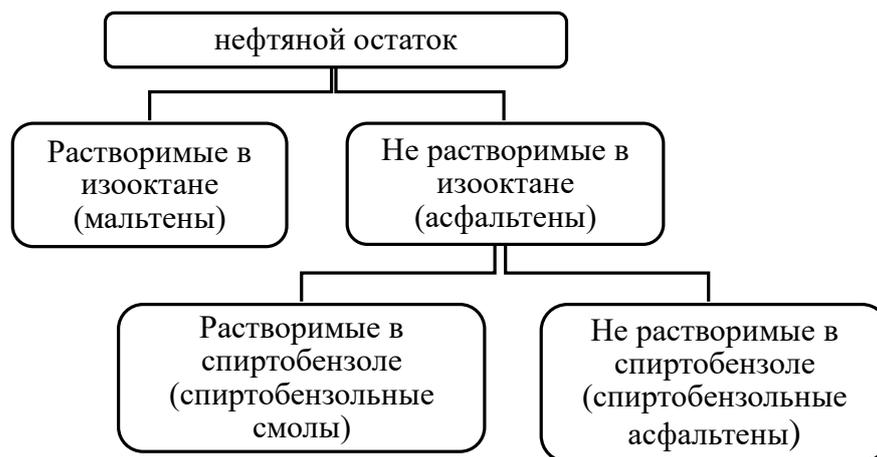


Рисунок 2.2 –Способ выделения компонентов нефтяных остатков, по И.Р. Хайрудинову.

2.2.1.2 Метод электронной спектроскопии в традиционном и феноменологическом варианте

Для регистрации спектров готовились растворы веществ с использованием растворителей марки Ч.Д.А. Концентрации растворов подбирались 0,025-0,5 г/л, обеспечивающих оптическую плотность в диапазоне 0,2-3,15, так как большая концентрация приводит к нежелательной ассоциации ПАУ. Методика выбора растворителей для различных ПАУ приведена в Приложении Б, в таблице Б.1 приведены физико-химические свойства растворителей.

Спектры растворов образцов определяли на спектрометре СФ-2000 с компьютерным интерфейсом обработки данных, связанным с базой данных спектров. По измеренной значению оптической плотности D рассчитаны коэффициенты молярного поглощения $\varepsilon(\lambda)$, по закону Бера:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{D(\lambda) \cdot M}{c \cdot l}, \quad (2.1)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ –молярный коэффициент поглощения при длине волны λ , м²/моль;

c – концентрация раствора, г/л;

l – длина оптического пути, $l=1$ см;

M – молярная масса, г/моль.

Определение спектроскопических дескрипторов по широкополосным характеристикам электронных спектров поглощения

В качестве спектроскопических дескрипторов использованы характеристики спектров, которые определяли по широкополосному сигналу спектра поглощения в интервале 280-780 нм (Приложение В).

В наших исследованиях предложена классификация дескрипторов метода ЭФС [166]. На рисунке 2.3 приведены различные Интегральные спектральные дескрипторы (ИСД).

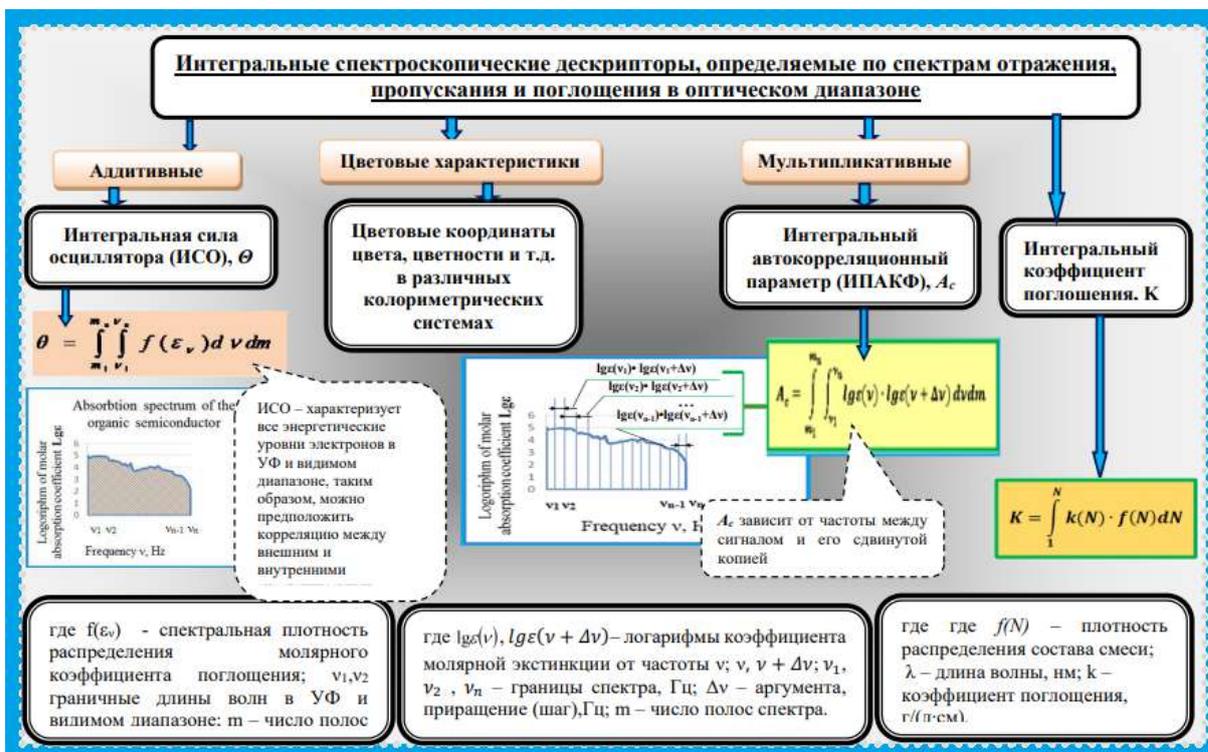


Рисунок 2.3 Интегральные спектральные дескрипторы [167].

ИСО определено по формуле трапеции:

$$\theta_{lg} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lg \varepsilon(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) + \lg \varepsilon(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} \lg \varepsilon(\lambda_i) \right], \quad (2.2)$$

где $\lg \varepsilon(\lambda)$ – десятичный логарифм от молярного коэффициента поглощения при длине волны λ ;

λ_1, λ_2 - границы спектра поглощения: для видимого диапазона ($\lambda_1=380$ нм и $\lambda_2=780$ нм), для УФ и видимого ($\lambda_1=280$ нм и $\lambda_2=780$ нм), нм;

$\Delta\lambda$ – шаг интегрирования спектра (1-10 нм);

n – число разбиений спектра.

На рисунке 2.4 приведено графическое представление ИСО.

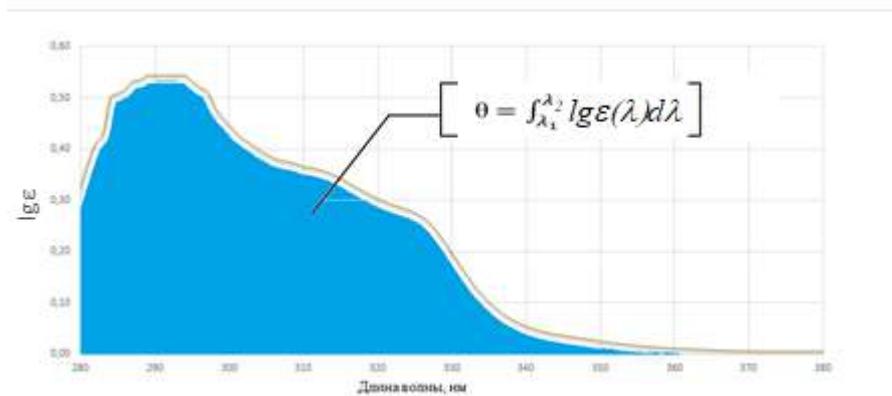


Рисунок 2.4 – Графическое изображение спектрального широкополосного аддитивного дескриптора.

Кроме аддитивного дескриптора – ИСО, нами предложен дескриптор, который характеризует отношение логарифмических широкополосных показателей поглощения, определенных в видимом диапазоне ($\theta_{lg\varepsilon, \text{вид}}$) к широкополосному поглощению в УФ области ($\theta_{lg\varepsilon, \text{УФ}}$):

$$m_{lg\varepsilon} = \frac{\theta_{lg\varepsilon, \text{вид}}}{\theta_{lg\varepsilon, \text{УФ}}} = \frac{\int_{380}^{780} lg\varepsilon(\lambda) d\lambda}{\int_{280}^{380} lg\varepsilon(\lambda) d\lambda}. \quad (2.3)$$

В работах [160- 163] предложен интегральный автокорреляционный параметр (ИАКП), который ранее эффективно использовался для определения донорно-акцепторных характеристик для азот- и кислородсодержащих органических соединений. Этот мультипликативный дескриптор определяется по формуле (2.6).

$$I_A = \int_{\omega_1}^{\omega_n} lg\varepsilon(\omega) \cdot lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega = \left[\frac{lg\varepsilon(\omega_1)lg\varepsilon(\omega_2) + lg\varepsilon(\omega_{n-1})lg\varepsilon(\omega_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} lg\varepsilon(\omega_{i-1})lg\varepsilon(\omega_i) \right] \quad (2.4)$$

где $\Delta\omega$ – шаг интегрирования в границах спектра ω_1, ω_2 ;

n – количество полос.

Кроме того, нами впервые предложен автокорреляционный относительный параметр μ , определяемый отношением интегрального широкополосного сигнала в видимой и УФ областях:

$$\mu = \frac{\int_{\omega_0}^{\omega_1} lg\varepsilon(\omega) \cdot lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}{\int_{\omega_0}^{\omega_2} lg\varepsilon(\omega) \cdot lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}, \quad (2.5)$$

где числитель – ИАКП в УФ – области;

знаменатель – ИАКП в УФ- и видимой областях спектра;

$\omega_0, \omega_1, \omega_2$ – границы спектра, 10^{14} Гц;

$\Delta\omega$ – приращение аргумента (шаг), $1,5 \cdot 10^{16}$ Гц;

$\varepsilon(\omega)$ – молярный показатель поглощения.

Данный параметр μ характеризует отношение энергии спектра в УФ области к энергии всего электронного спектра и использован нами для прогноза донорно-акцепторных свойств ПАУ и нефтяных асфальтенов.

Значения спектроскопических дескрипторов приведены в таблице В.1 (Приложение В).

2.3 Расчетные методы

2.3.1 Расчет топологических дескрипторов

В работе рассмотрены следующие топологические дескрипторы.

1. Индекс Винера (W), отображающий связанность углеродных атомов в молекулярной графе. Этот дескриптор определяется через матрицу расстояний по формуле вида:

$$W = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii}, \quad (2.6)$$

где $d_{ii} = 1 - \frac{6}{Z_i}$; $d_{ij} = \frac{1}{b} - \frac{36}{Z_i Z_j}$;

Z_i и Z_j – количество электронов в оболочках атомов i и j ;

b – кратность связи между атомами;

d_{ij} – элементы матрицы топологических расстояний.

2. Индекс Цветковича (L), который определен по формуле вида [168]:

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (2.7)$$

где λ_i – собственные значения матрицы смежности молекулярного графа.

Ранее показано, что индекс L описывает отклонения хюккелевской энергии электронных состояний от её среднего значения в молекуле [168]. Индекс Цветковича (L), индекс Винера (W) рассчитаны с помощью пакета Maple 13 [170] и PascalABCNet [170]. В приложении Г приведен пример расчета топологических индексов ПАУ.

Кроме того, нами предложено использовать в качестве дескриптора суммарное число электронов в оболочках всех атомов в молекуле N_e . Этот дескриптор косвенно отражает сумму весов вершин молекулярных графов и таким образом позволяет учесть все атомы в молекуле, включая водород. В обычных случаях в QSPR- моделях атомы водорода не учитываются.

2.3.2 Расчет квантово-химических дескрипторов

Значения вертикальных ПИ и СЭ определяли по теореме Купманса как энергию высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей, взятых с обратным знаком. Расчеты проводились методом гибридного функционала плотности (DFT) в пакете квантово-химических программ GAMESSv.6.4. В расчетах использован обменный функционал Бекке и корреляционный функционал Ли—Янга—Парра (B3LYP) в базисе 6-31G**(d, p) [171]. Отдельные расчеты молекул ПАУ проводили методом самосогласованного поля 6-31G**с полной оптимизации геометрии градиентным методом.

Значения ПИ и СЭ приведены в таблице Д.1 (Приложения Д).

2.3.3 Алгоритмы QSPR-моделей и критерии адекватности

В работе использованы расчеты статистических характеристик воспроизводимости: дисперсии, коэффициенты вариации, средняя относительная погрешность и использование статистических методов проверки гипотезы с применением F-статистики, критерий Стьюдента.

Алгоритм метода QSPR заключается в следующем:

- общее количество соединений с известными ФХС разделены на две выборки – обучающая и тестовая;
- проводится подборка соответствующих дескрипторов;
- используя массив ФХС для ПАУ обучающей выборки, построены модели QSPR, применяя алгоритмы многофакторного регрессионного анализа с применением метода наименьших квадратов (МНК);
- проверяется адекватность полученной QSPR-модели на тестовой выборке соединений;
- анализируется качество модели и ее прогностическая способность, используя статистические методы.

Уравнение регрессии находится методом наименьших квадратов (МНК), которое в матричном виде можно представить:

$$Z_i = \sum_{j=1}^k b_j x_{ij} + \delta_i = x_i^T b + \delta_i, \quad (2.8)$$

где Z_i - i -й компонент вектора-столбца \mathbf{Z} ФХС;

x_{ij} – элемент матрицы \mathbf{X} дескрипторов размерностью $n \times k$;

δ - отклонение расчета от эксперимента.

Коэффициенты уравнения 2.8 вычислены по формуле 2.9:

$$\hat{b} = \left(\frac{1}{n} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \right)^{-1} \frac{1}{n} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}, \quad (2.9)$$

Для проверки адекватности модели «структура- свойство» необходимо рассчитать коэффициент детерминации [173] по формуле вида:

$$R^2 = 1 - \frac{v(y|x)}{v(y)}, \quad (2.10)$$

где $V(y|x)$, $V(y)$ – условные и обычные дисперсии, соответственно.

Степень отклонения от среднего значения оценивают через стандартные отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.11)$$

где x_i ; \bar{x} – i -й компонент и среднее арифметическое по выборке, соответственно.

Валидность прогноза по QSPR-моделям осуществляют по F– критерию Фишера по формуле сравнения дисперсий регрессии и остатков (S_p^2 и S_o^2):

$$F = \frac{S_p^2}{S_o^2}. \quad (2.12)$$

Если $F > F_{\text{табл}}$, то модель достоверна.

Для двухмерной линейной регрессии,

$$F = \frac{S_p^2}{S_o^2} = \frac{\sum (z_{pi} - \bar{z})^2}{\sum (z_i - z_{pi})^2} (n - 2) \quad (2.13)$$

Для оценки прогностической способности QSPR – моделей по методике Kunal Roy [173-175] использованы коэффициенты детерминации (R^2), среднеквадратичные ошибки, средняя абсолютная ошибка (MAE), стандартное отклонение (SD), расчет которых осуществляется по специальной программе, имеющейся в открытом доступе в сети Интернет [176]. В таблице 2.3 приведены установленные критерии прогностической способности QSPR-моделей.

Таблица 2.3 – Условные критерии прогностичности моделей QSPR [177]

Качество модели	Высокая	Умеренная	Низкая
По коэффициентам детерминации R^2	$R^2 \rightarrow R_0^2 \rightarrow 1$,	$R^2 \rightarrow R_0^2 \rightarrow 0.7$,	$R^2 \rightarrow R_0^2 \rightarrow 0.6$,
По средней асолютной погрешности MAE	$MAE \leq 0.1\Delta Z$, $MAE+3SD \leq 0.2\Delta Z$,	$MAE \leq 0.15\Delta Z$, $MAE+3SD \leq 0.2\Delta Z$,	$MAE > 0.15\Delta Z$, $MAE+3SD \geq 0.25\Delta Z$,

2.4 Разработка и использование базы данных спектров нефтяных систем и их групповых компонентов

Для обработки спектров многокомпонентных систем использована разработанная нами реляционная база данных (БД) [178]. Она включает УФ и видимые спектры в диапазонах 190...800 нм индивидуальных углеводородов компонентов нефтяных систем (Рисунок 2.5).

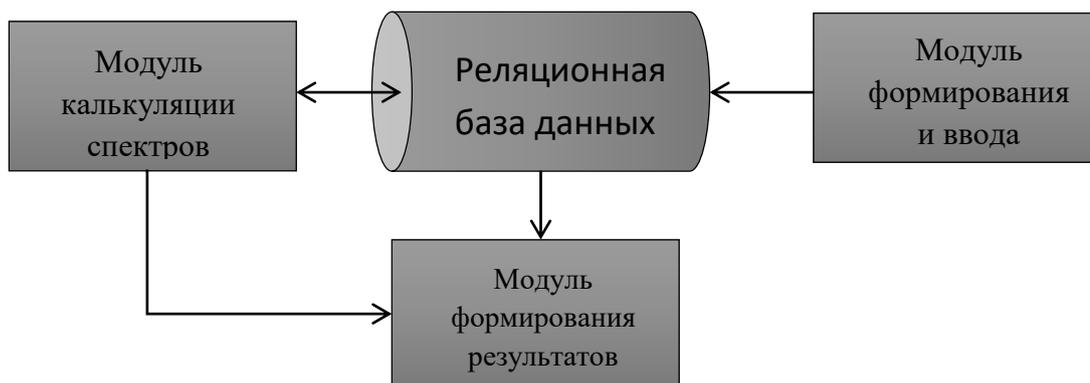


Рисунок 2.5 –БД спектров многокомпонентных углеводородных систем

БД включает следующие процедуры:

- ввод данных по запросу пользователя;
- расчёт и анализ ФХС и спектров углеводородных систем и различных спектроскопических дескрипторов;
- вывод результатов.

Выводы к главе 2

1. Объектами исследования являются ПАУ, входящие в состав нефтей, а также в каменноугольные фракции.
2. Комбинированные дескрипторы, включают расчетные топологические индексы, такие как индекс Винера, индекс Цветковича, а также экспериментально определенные по широкому сигналу спектра мультипликативные и аддитивные дескрипторы.
3. Дальнейшая задача исследования состоит в разработке моделей прогноза ФХС ПАУ, использующие комбинированные спектроскопические и топологические дескрипторы.

ГЛАВА 3 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФХС АЛКИЛНАФТАЛИНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ И КВАНТОВЫМ ДЕСКРИПТОРАМ

Целью исследования является построение QSPR - моделей для прогноза ФХС простых ПАУ - алкилнафталинов с использованием топологических и квантово-химических дескрипторов. В качестве топологических дескрипторов использованы индекс Винера и Цветковича, в качестве квантовых дескрипторов – полное число электронов в молекулах и первые потенциалы ионизации, рассчитанные по теореме Купманса.

3.1 Прогнозирование критических свойств алкилзамещенных нафталинов по топологическим и квантовым дескрипторам

Как отмечено в главе 1, прогнозирование критических свойств фазовых переходов важно для химической технологии, так как в последние годы расширяются области применения сверхкритических флюидов в процессах деасфальтизации абсорбции и др. Эффективность избираемых технологий напрямую связана с качеством информации о критических свойствах органических соединений и смесей на их основе [135,179]. Следовательно, необходимы наиболее точные данные критических величин.

Задачей данной части работы является построение комбинированных QSPR – моделей для адекватного прогноза критических параметров углеводородов ряда алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость - пар первого рода.

Исследована взаимосвязь критических свойств алкилнафталинов с топологическими (суммы собственных значений L , индексы Винера W) и квантово-химическими дескрипторами (потенциалы ионизации (IP) молекул и числа электронов (N_e)). Получены многомерные регрессионные QSPR-модели для прогноза критических параметров, которые представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Модели QSPR для критических параметров для фазовых переходов «жидкость-пар» для алкилнафталинов.

Шифр модели	QSPR-модели	α_0 , [Z]	α_1 , [Z]	α_2 , [Z]	α_3 , [Z]	Объем обучающ. выборки
<i>Модели с использованием топологических дескрипторов</i>						
M1	$P_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 L + \alpha_2 W$	8,123	0,030	-0,212	-	39

Продолжение таблицы 3.1

M2	$V_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 L + \alpha_2 W$	-214,566	-0,010	28,362	-	16
M3	$T_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 W + \alpha_2 L + \alpha_3 N$	738,968	0,158	-2,822	0,921	49
<i>Модели с использованием квантовых дескрипторов</i>						
M4	$P_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot IP + \alpha_2 \cdot N_e$	1,620	0,506	-0,035	-	25
M5	$V_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot IP + \alpha_2 \cdot N_e$	-182,753	18,662	6,527	-	25

Проведена оценка адекватности и значимости моделей M1-M5, на основании которых можно судить о возможности их применения на практике. Адекватность QSPR – моделей M1-M5 подтверждается статистическими параметрами, приведенными в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Статистические параметры адекватности моделей M1-M5 для расчета критических параметров

Шифр модели	Коэффициент детерминации, R^2	Стандартная ошибка	Критерий Фишера, F	Табл. значения критерия Фишера $F_{табл}$
M1	0,937	0,049	1126,54	3,26
M2	0,999	0,394	179460,5	3,81
M3	0,762	0,76	46,96	2,81
M4	0,945	0,67	190,11	3,44
M5	0,976	7,69	449,50	3,44

Из таблицы 3.2 следует, что критические свойства для фазового перехода «жидкость-пар» адекватно описываются линейными моделями, построенными на обучающих выборках. Статистическая обработка данных свидетельствует о том, что коэффициент детерминации R^2 обучающей выборки, находится в пределах от 0,762 – 0,984, а коэффициенты множественной корреляции – в пределах от 0,873 – 0,992, которые демонстрируют хорошую зависимость критических параметров алкилнафталинов и топологических дескрипторов. Для M1-M5 проверена адекватность моделей по F-критерию Фишера для обучающей $F_{табл} < F_{факт}$, что означает не случайную связь критических параметров алкилнафталинов с квантовыми дескрипторами.

Справочные значения по критическим параметрам для алкилнафталинов выбраны из баз данных [58, 59]. Соединения обучающей выборки представлены в таблицах 3.3-3.5.

Таблица 3.3 – Сопоставление справочных и вычисленных по модели М1 значений критических давлений для обучающей выборки алкилнафталинов

№	Соединение, химическая формула	$P_{кр}(спр)$, МПа	$P_{кр}(М1)$, МПа	$\Delta P_{кр}$, МПа	δ , %
1	2	3	4	5	6
1	1,4,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,73	0,02	0,82
2	1,2,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,73	0,02	0,86
3	1,4,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	0,37
4	1,2,4-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	0,34
5	1,2,3-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	0,45
6	1,2,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,02	0,56
7	1,3,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,02	0,64
8	1,3,8-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,02	0,60
9	1,6,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,74	0,03	1,09
10	1,2,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,73	0,02	0,82
11	1,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,73	0,03	0,94
12	1,3,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,73	0,03	0,94
13	2,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,74	0,03	1,16
14	2-бутилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,53	2,57	0,04	1,40
15	1-пропилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,79	2,78	0,01	0,44
16	1,7-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,49	2,48	0,02	0,61
17	2,3-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,49	2,47	0,02	0,85
18	1,4-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,49	2,46	0,03	1,34
19	1,2-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,49	2,45	0,04	1,59
20	1,6-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,49	2,48	0,01	0,37
21	4,6-диметил-1-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,46	2,45	0,01	0,41
22	2,4-диметил-1-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,46	2,43	0,03	1,11
23	2,5-диметил-3-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,46	2,45	0,01	0,21
24	1,5-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,05	3,04	0,01	0,27
25	2,3-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,05	3,04	0,00	0,03
26	1,8-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,14	3,04	0,11	3,35
27	1,6-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,05	3,04	0,00	0,03
28	1,4-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,05	3,03	0,01	0,43

Продолжение таблицы 3.3

29	1,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,05	3,04	0,01	0,17
30	1,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,05	3,04	0,00	0,07
31	1,2-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,05	3,04	0,01	0,27
32	1-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,04	3,06	0,02	0,57
33	2-метил -1-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,74	0,01	0,48
34	1-метил -2-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,74	0,01	0,26
35	2-метил -3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,75	0,00	0,07
36	2-метил -4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,74	0,01	0,26
37	2-метил -5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,75	0,00	0,07
38	2-метил -6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,77	0,02	0,59
39	2-метил -7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	2,75	2,76	0,01	0,48
Среднее значение					0,65

По данным таблицы 3.3 видно, что для соединений ряда алкилнафталинов обучающей выборки, относительная погрешность при расчете критического давления, с учетом топологических дескрипторов, колеблется в пределах 0,03 – 3,34% и в среднем составляет 0,65%.

Таблица 3.4 – Сопоставление справочных и вычисленных по модели M2 значений критических объемов для обучающей выборки алкилнафталинов

№	Соединение	V(спр.), мл/моль	V(M2), мл/моль	ΔV , мл/моль	δ , %
1	2	3	4	5	6
1	2-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,5	632,0	1,5	0,24
2	1-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,5	575,6	1,9	0,33
3	1,5-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	527,2	5,7	1,08
4	2,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	528,5	7,0	1,35
5	1,6-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	528,5	7,0	1,35
6	1,4-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	526,3	4,8	0,93
7	1,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	527,7	6,2	1,19
8	1,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	528,3	6,8	1,30
9	1,2-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	527,2	5,7	1,08

Продолжение таблицы 3.4

10	1-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	530,7	9,2	1,77
11	2,6 диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	529,9	8,4	1,61
12	2-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	521,5	532,9	11,4	2,19
13	2-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	689,5	692,8	3,3	0,48
14	1-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	689,5	687,3	2,2	0,32
15	2-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,5	578,9	1,4	0,24
16	2,7 диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	520,0	529,6	9,6	1,85
Средняя погрешность					1,08

Из таблицы 3.4 следует, что при расчете критического объема, используя топологические дескрипторы, относительная погрешность в пределах 0,24 – 1,85% и в среднем составляет 1,08%.

Таблица 3.5 – Сопоставление справочных и вычисленных по модели МЗ значений критических температур для обучающей выборки алкилнафталинов

№	Соединение	T _{кр} (спр), К	T _{кр} (МЗ), К	ΔT _{кр} , К	δ, %
1	2	3	4	5	6
1.	нафталин C ₁₀ H ₈	748	753	5	0,67
2.	1,4,6-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	777	781	4	0,51
3.	1,2,6-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	780	782	2	0,26
4.	1,4,5-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	787	781	6	0,76
5.	1,2,4-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	783	781	2	0,26
6.	1,2,3-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	784	781	3	0,38
7.	1,2,5-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	780	782	2	0,26
8.	1,3,5-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	786	782	4	0,51
9.	1,3,8-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	786	781	5	0,64
10.	1,6,7-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	780	782	2	0,26
11.	1,2,7-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	777	782	5	0,64
12.	1,3,6-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	780	782	2	0,26
13.	1,3,7-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	780	782	2	0,26
14.	2,3,6-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	775	782	7	0,90

Продолжение таблицы 3.5

15.	1-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	792	787	5	0,63
16.	2-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	781	788	7	0,90
17.	1-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	771	775	4	0,52
18.	4,6-диметил-1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	811	804	7	0,86
19.	2,4-диметил-1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	811	803	8	0,99
20.	2,5-диметил-3-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	811	805	6	0,74
21.	1,5-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	773	779	6	0,78
22.	2,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	778	780	2	0,26
23.	2,6-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	777	780	3	0,39
24.	2,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	778	779	1	0,13
25.	1,8-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	792	779	13	1,64
26.	1,6-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	771	779	8	1,04
27.	1,4-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	777	779	2	0,26
28.	1,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	774	779	5	0,65
29.	1,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	771	780	9	1,17
30.	1,2-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	775	779	4	0,52
31.	2-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	775	766	9	1,16
32.	1-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	776	767	9	1,16
33.	2-метил -1-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	771	767	4	0,52
34.	1-метил -2-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	775	774	1	0,13
35.	2-метил -3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	776	768	8	1,03
36.	2-метил -4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	772	765	7	0,91
37.	2-метил -5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	767	768	1	0,13
38.	2-метил -6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	767	769	2	0,26
39.	2-метил -7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	767	769	2	0,26
40.	2-метил -8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	767	768	1	0,13
41.	1-метил-3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	771	774	3	0,39
42.	1-метил-4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	772	773	1	0,13
43.	1-метил-5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	767	773	6	0,78
44.	1-метил-6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	771	774	3	0,39
45.	1-метил-7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	768	774	6	0,78
46.	1-метил-8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	774	773	1	0,13

Продолжение таблицы 3.5

47.	2-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	772	777	5	0,65
48.	2-метилнафталин C ₁₃ H ₁₄	761	759	2	0,26
49.	1-метилнафталин C ₁₃ H ₁₄	772	758	14	1,81
Среднее значение					0,59

По данным таблицы 3.5, при сопоставлении справочных и рассчитанных по модели М3 значений критических температур, погрешность прогноза не более 1,81%, что свидетельствует о удовлетворительной прогностической способности модели М3.

В таблице 3.6 представлены значения справочных и расчетных значений критических параметров алкилнафталинов обучающей выборки по моделям М4 и М5.

Таблица 3.6 – Сопоставление справочных и вычисленных по моделям М4 и М5 значений критических параметров для соединений обучающей выборки

№	Алкилнафталины	P _k (спр.), МПа	P _k (М4), МПа	ΔP _k , МПа	V _k (спр.), мл/мол ь	V _k (М5), мл/мо ль	ΔV _k , мл/мол ь	δ (P _k), %	δ (V _k), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	1-бутилнафталин	2,72	2,54	0,17	631,0	632,8	1,80	6,28	0,29
2.	2-бутилнафталин	2,53	2,57	0,03	633,5	633,5	0,04	1,35	0,01
3.	1,7-диэтил- нафталин	2,49	2,51	0,02	633,5	631,5	2,01	0,68	0,32
4.	2,3-диэтил- нафталин	2,49	2,53	0,04	633,5	632,2	1,26	1,49	0,20
5.	1,4-диэтил- нафталин	2,49	2,48	0,01	633,5	630,6	2,94	0,33	0,46
6.	1,2-диэтил- нафталин	2,49	2,51	0,02	633,5	631,5	2,01	0,68	0,32
7.	1,6-диэтил- нафталин	2,49	2,52	0,03	633,5	631,9	1,64	1,09	0,26
8.	4,6-диметил-1- этилнафталин	2,46	2,44	0,02	633,5	628,9	4,62	0,71	0,73
9.	2,4-диметил-1- этилнафталин	2,46	2,44	0,02	633,5	628,9	4,62	0,71	0,73
10.	2,5-диметил-3- этилнафталин	2,46	2,46	0,01	633,5	629,8	3,69	0,32	0,58
11.	2 метил-8- этилнафталин	2,75	2,78	0,03	577,5	579,1	1,59	1,27	0,28
12.	1-метил-5- этилнафталин	2,75	2,76	0,01	577,5	578,4	0,85	0,53	0,15

Продолжение таблицы 3.6

13.	1-метил-7-этилнафталин	2,75	2,78	0,03	577,5	579,1	1,59	1,27	0,28
14.	2-метил-3-этилнафталин	2,75	2,81	0,06	577,5	580,0	2,53	2,19	0,44
15.	1-метил-3-этилнафталин	2,75	2,79	-0,04	577,5	579,3	1,78	1,45	0,31
16.	1-метил-4-этилнафталин	2,75	2,75	0,00	577,5	578,0	0,47	0,16	0,08
17.	2-метил-4-этилнафталин	2,75	2,78	0,03	577,5	578,9	1,41	1,08	0,24
18.	1,7-диметилнафталин	3,05	3,05	0,01	521,5	526,5	5,01	0,23	0,96
19.	1,2-диметилнафталин	3,05	3,05	0,01	521,5	526,5	5,01	0,23	0,96
20.	2-этилнафталин	3,18	3,12	0,06	521,5	528,9	7,44	1,98	1,43
21.	1-этилнафталин	3,04	3,09	0,05	520,0	528,0	8,00	1,76	1,54
22.	2,7-метилнафталин	3,21	3,08	0,13	520,0	527,4	7,44	4,17	1,43
23.	2,6-диметилнафталин	3,21	3,07	0,14	520,0	527,1	7,07	4,48	1,36
24.	1-метил-2-этилнафталин	2,75	2,77	0,02	577,5	578,7	1,22	0,90	0,21
Средняя погрешность								1,53	0,78

Из таблицы 3.6 следует, что для алкилнафталинов обучающей выборки, относительная погрешность при расчете критического давления колеблется в пределах до 6,28% и в среднем составляет 1,53%. При расчете критического объема относительная погрешность – в пределах до 6,01%, а её среднее значение равно 0,78%.

Для подтверждения адекватности оценки критических параметров алкилнафталинов по модели M1 проведена проверка на соединениях тестовой выборки. Результаты критических давлений, рассчитанные по модели для тестовой выборки, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Проверка адекватности прогноза критических давлений модели М1 на соединениях тестовой выборки

№	Соединения	$P_k(\text{спр})$, МПа	$P_k(\text{расч})$, МПа	ΔP_k , МПа	δ , %
1	2	3	4	5	6
1	2-метил-8-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,75	0,00	0,00
2	1-метил-3-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,74	0,00	0,00
3	1-метил-4-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,74	0,01	0,31
4	1-метил-5-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,74	0,01	0,26
5	1-метил-6-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,76	0,01	0,28
6	1-метил-7-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,75	0,00	0,04
7	1-метил-8-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,75	2,74	0,01	0,37
8	2-пропилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,79	2,80	0,01	0,20
9	2-метилнафталин $C_{11}H_{10}$	3,29	3,37	0,08	2,48
10	2-втор-бутилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,55	2,51	0,04	1,75
11	1-втор-бутилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,55	2,48	0,07	2,67
12	2-пентилнафталин $C_{15}H_{18}$	2,30	2,38	0,08	3,10
13	1-пентилнафталин $C_{15}H_{18}$	2,30	2,35	0,04	1,82
14	1,3,5,8-тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,42	0,00	0,00
15	1,2,4,6 - тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,42	0,00	0,00
16	1,2,3,6 - тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,42	0,00	0,00
17	1,4,5,8 - тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,41	0,01	0,36
18	1,2,3,4 - тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,40	0,02	0,73
19	1,2,5,8 - тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	2,42	2,41	0,01	0,30
20	2-этилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,18	3,07	0,11	3,55
Средняя погрешность					0,91

По данным таблицы 3.7, относительная ошибка по прогнозу критического давления в среднем составляет 0,91 %. Между справочными и расчетными величинами критического давления существуют четкая линейная зависимость с коэффициентом детерминации $R^2=0,984$.

В таблице 3.8. приведены результаты проверки модели М2 для критического объема на соединениях тестовой выборки.

Таблица 3.8 – Проверка адекватности прогноза критических объемов модели M2 на соединениях тестовой выборки

№	Соединение	V_k (справ.), мл/моль	V_k , (M2) мл/моль	ΔV_k , мл/моль	δ , %
1	2	5	6		7
1	1,4,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,72	0,22	0,04
2	1,2,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,71	0,21	0,04
3	1,2,3-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,75	0,25	0,04
4	1,2,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,74	0,24	0,04
5	1,3,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,73	0,23	0,04
6	1,3,8-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,74	0,24	0,04
7	1,6,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,69	0,19	0,03
8	1,2,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,72	0,22	0,04
9	1,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,71	0,21	0,04
10	1,3,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,71	0,21	0,04
11	2,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,69	0,19	0,03
12	1,7-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,84	0,34	0,05
13	2,3-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,86	0,36	0,06
14	1,4-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,90	0,40	0,06
15	1,2-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,92	0,42	0,07
16	1,6-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,82	0,32	0,05
17	4,6-диметил-1-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,95	0,45	0,07
18	2,4-диметил-1-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	634,01	0,51	0,08
19	2,5-диметил-3-этилнафталин $C_{14}H_{16}$	633,50	633,93	0,43	0,07
20	1,8-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	517,00	521,40	4,40	0,85
21	2-метил -1-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,69	0,19	0,03
22	1-метил -2-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,67	0,17	0,03
23	2-метил -3-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,64	0,14	0,02
24	2-метил -4-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,67	0,17	0,03
25	2-метил -5-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,64	0,14	0,02
26	2-метил -6-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,59	0,09	0,02
27	2-метил -7-этилнафталин $C_{13}H_{14}$	577,50	577,60	0,10	0,02

Продолжение таблицы 3.8

28	2-метил -8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,65	0,15	0,03
29	1-метил-3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,66	0,16	0,03
30	1-метил-4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,68	0,18	0,03
31	1-метил-5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,67	0,17	0,03
32	1-метил-6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,62	0,12	0,02
33	1-метил-7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,65	0,15	0,03
34	1-метил-8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,68	0,18	0,03
35	2-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	627,50	633,74	6,24	0,99
36	1-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	627,50	633,82	6,32	1,01
37	1,3,5,8-тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,05	0,55	0,09
38	1,2,4,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,04	0,54	0,08
39	1,2,3,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,03	0,53	0,08
40	1,4,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,07	0,57	0,09
41	1,2,3,4 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,10	0,60	0,09
42	1,2,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	633,50	634,06	0,56	0,09
43	1,4,5-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,76	0,26	0,04
44	1,2,4-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	577,50	577,76	0,26	0,05
Среднее значение					0,11

Согласно данным таблицы 3.8, относительная погрешность при прогнозе критических объемов в среднем не превышает 0,11%, что свидетельствует об адекватности модели M2.

Для подтверждения адекватности прогноза критических параметров алкилнафталинов по моделям M4 и M5 проверка произведена на соединениях тестовой выборки. Полученные результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Проверка адекватности прогноза критических параметров моделей М4 и М5 на соединениях тестовой выборки

№	Алкилнафталины	$P_{кр}$ (спр.), МПа	$P_{кр}$, МПа (М4)	$\Delta P_{кр}$, МПа	$V_{кр}$ (спр.), мл/моль	$V_{кр}$, мл/моль (М5)	$\Delta V_{кр}$, мл/моль	δ ($P_{кр}$),%	δ ($V_{кр}$),%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	1,4,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,71	0,00	577,5	576,2	1,30	0,04	0,22
2.	1,2,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,66	0,05	577,5	574,4	3,07	1,81	0,53
3.	1,4,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,66	0,05	577,5	574,4	3,07	1,81	0,53
4.	1,2,4-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	577,5	576,6	0,91	0,35	0,16
5.	1,2,3-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,74	0,04	577,5	577,6	0,10	1,36	0,02
6.	1,2,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	577,5	576,6	0,89	0,37	0,15
7.	1,3,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,72	0,01	577,5	576,7	0,80	0,47	0,14
8.	1,3,8-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,70	0,01	577,5	576,1	1,45	0,19	0,25
9.	1,6,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,74	0,04	577,5	577,6	0,12	1,38	0,02
10.	1,2,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,75	0,04	577,5	577,7	0,18	1,44	0,03
11.	1,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,76	0,05	577,5	578,1	0,57	1,83	0,10
12.	1,3,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,74	0,03	577,5	577,3	0,20	1,06	0,03
13.	2,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	2,71	2,76	0,06	577,5	578,3	0,83	2,09	0,14
14.	1,5-диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	3,05	3,03	0,02	521,5	525,7	4,17	0,51	0,80

Продолжение таблицы 3.9

15.	2,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,05	3,07	0,03	521,5	527,3	5,76	0,90	1,10
16.	1,8-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,14	3,01	0,13	517,0	524,9	7,92	4,18	1,53
17.	1,6-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	2,71	2,71	0,00	577,5	576,2	5,87	0,04	1,13
18.	1,4-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	3,05	3,08	0,03	517	524,9	4,23	1,00	0,81
19.	1,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	2,79	3,03	0,24	521,5	527,4	5,29	8,64	1,01
Средняя относительная погрешность, %								1,55	0,46

Как видно из таблицы 3.9, для соединений ряда нафталинов тестовой выборки относительная погрешность при прогнозе критического давления в среднем не превышает 1,55%, а для критического объема - 0,46%.

Для оценки прогностических способностей моделей M1-M5 в таблице 3.10 приведены значения различных статистических критериев: коэффициент детерминации, рассчитанный на основе нафталинов тестовой выборки R_T^2 ; критерий Фишера F; стандартное отклонение SD; средняя абсолютная погрешность MAE; MAE+3SD.

Таблица 3.10 Статистические критерии для оценки прогностической способности QSPR – моделей M1-M5

Модель	N_T	R_T^2	SD	MAE	MAE+3* SD	$0,1*\Delta Z$	$0,15*\Delta Z$	$0,20*\Delta Z$	$0,25*\Delta Z$
							Z	Z	Z
M1	20	0,980	0,298	0,18	0,8297	0,676	1,014	1,352	1,690
M2	44	0,996	2,218	1,550	6,4953	16,950	25,425	33,900	42,375
M4	17	0,901	0,31	0,27	0,8299	0,746	1,119	1,492	1,865
M5	17	0,996	2,218	1,55	6,4953	7,050	10,58	14,10	17,63

N_T – число соединений в тестовой выборке; Z-критические свойства алкилнафталинов.

Из таблицы 3.10 видно, что коэффициент детерминации тестовой выборки для моделей M1-M5 находится в диапазоне 0,901 – 0,996, а значения средней абсолютной погрешности и критериев, рассчитанных на ее основе по интервальным оценкам, характеризуются хорошей прогностической способностью.

3.2 Прогнозирование термодинамических и реологических свойств нафталинов по топологическим дескрипторам

Задачей данной части исследования является построение QSPR-моделей для адекватного прогноза термодинамических и реологических свойств алкилнафталинов с использованием топологических и квантово-химических дескрипторов.

В качестве термодинамических свойств алкилнафталинов рассмотрены: температура кипения, энергия Гиббса, теплопроводность газа (λ), теплоемкость жидкости (C), теплота испарение ($L_{исп}$), стандартная теплота образования (ΔH), а в качестве реологических - вязкость газа ($\eta_{газа}$) (таблица 3.11) [58, 180, 181].

Таблица 3.11 - Модели QSPR для термодинамических алкилнафталинов на основе топологических дескрипторов.

ФХС	Объем обуч. выборки	χ_0 , [Z]	χ_1 , [Z]	χ_2 , [Z]	Коэфф. детерминации, R^2	Крит. Фишера	$F_{\text{табл}}$
$T_{\text{кип}} = \chi_0 + \chi_1 L^3 + \chi_2 W^3$ (M6)							
Температура кипения, К	30	10,90	$6,61 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,843	45,7	3,59
$E_{\text{Г}} = \chi_0 + \chi_1 L + \chi_2 W$ (M7)							
Станд. энергия Гиббса, Дж	34	182,27	0,2160	0,04189	0,927	196,6	3,30
$Z = \chi_0 + \chi_1 IP + \chi_2 N_e$ (M8)							
Теплопроводность газа, Вт/м·К	42	0,01	0,0002	$-5,8 \cdot 10^{-5}$	0,900	172,1	3,52
Вязкость газа, мПа·с	42	71,12	0,7860	-0,32081	0,890	154,2	3,24
Температура кипения, К	25	679,30	-43,9036	2,77111	0,880	78,9	3,44
Теплоемкость жидкости, Дж/моль	42	-67,98	-7,3948	4,89268	0,930	260,3	3,24
Станд. теплота образования, кДж/моль	25	51,27	26,4143	-2,29159	0,940	188,4	3,44

Для моделей М6 – М8 из таблицы 3.11 коэффициенты детерминации R^2 в пределах 0,843 – 0,940, коэффициенты множественной корреляции R равны 0,918 и 0,963, соответственно, что свидетельствует о хороших прогностических возможностях QSPR-моделей М6 – М8. Подтверждена адекватность моделей критериями Фишера: для моделей М6 – М8 фактический критерий Фишера больше табличного значения, что исключает гипотезу об отсутствии связи термодинамических свойств алкилзамещенных нафталинов и топологических и квантово-химических дескрипторов.

Сравнение справочных и рассчитанных значений температур кипения и энергий Гиббса для алкилзамещенных нафталинов по моделям М6 и М7, соответственно, приведено в таблице 3.12-3.13. Справочные данные значений температуры кипения и энергии Гиббса выбраны из баз данных и справочной литературы [58, 180, 181].

Таблица 3.12 – Сопоставление справочные и вычисленных по по модели М6 значений температуры кипения для соединений обучающей выборки.

№	Алкилнафталины	T _{кип} (спр), К	T _{кип} (М6), К	ΔT _{кип} , К	δ, %
1	2	3	4	5	6
1.	1,4,6-триметилнафталин	551,15	555,56	4,41	0,80
2.	1,2,6-триметилнафталин	553,15	555,67	2,52	0,46
3.	1,4,5-триметилнафталин	558,15	554,65	3,50	0,63
4.	1,2,4-триметилнафталин	555,15	554,54	0,61	0,11
5.	1,2,3-триметилнафталин	556,15	554,76	1,39	0,25
6.	1,2,5-триметилнафталин	553,15	554,99	1,84	0,33
7.	1,3,5-триметилнафталин	557,65	555,21	2,44	0,44
8.	1,3,8-триметилнафталин	558,15	555,10	3,05	0,55
9.	1,6,7-триметилнафталин	553,15	556,14	2,99	0,54
10.	1,2,7-триметилнафталин	551,15	555,56	4,41	0,80
11.	1,3,6-триметилнафталин	553,15	555,79	2,64	0,48
12.	1,3,7-триметилнафталин	553,15	555,79	2,64	0,48
13.	2,3,6-триметилнафталин	550,15	556,26	6,11	1,11
14.	1,7-диэтилнафталин	585,41	586,87	1,45	0,25
15.	2,3-диэтилнафталин	585,41	586,06	0,65	0,11
16.	1,4-диэтилнафталин	585,41	584,49	0,92	0,16
17.	1,2-диэтилнафталин	585,41	583,73	1,68	0,29
18.	1,6-диэтилнафталин	585,41	587,68	2,27	0,39
19.	4,6-диметил-1-этилнафталин	585,41	582,79	2,62	0,45
20.	2,4-диметил-1-этилнафталин	585,41	580,63	4,78	0,82
21.	2,5-диметил-3-этилнафталин	585,41	583,35	2,06	0,35
22.	1,5-диметилнафталин	538,16	537,09	1,07	0,20
23.	2,3-диметилнафталин	541,16	537,46	3,71	0,69
24.	1,8-диметилнафталин	543,15	537,02	6,13	1,13
25.	1,6-диметилнафталин	536,16	537,46	1,30	0,24
26.	1,4-диметилнафталин	540,46	536,88	3,58	0,66
27.	1,3-диметилнафталин	538,36	537,24	1,12	0,21
28.	1,7-диметилнафталин	536,16	537,38	1,22	0,23

Продолжение таблицы 3.12

29.	1,2-диметилнафталин	539,46	537,09	2,37	0,44
30.	1-этилнафталин	531,48	538,06	6,58	1,24
Среднее значение					0,49

Как видно из таблицы 3.12, для соединений ряда нафталинов обучающей выборки относительные погрешности при расчете температур кипения колеблются в пределах до 1,238 % и в среднем составляют 0,493 %, что не превышает допустимых 10% для практических расчетов.

Таблица 3.13 – Сопоставление справочных [58] и вычисленных по модели М7 значений стандартной энергии Гиббса для соединений обучающей выборки.

№	Алкилнафталины	$E_{Гиб}(спр)$ кДж/моль,	$E_{Гиб}(М7),$ кДж/моль,	$\Delta E_{Гиб},$ кДж/моль	$\delta, \%$
1	2	4	5	6	7
1	1,4,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	220,77	0,77	0,35
2	1,2,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,29	1,29	0,59
3	1,4,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,16	1,16	0,53
4	1,2,4-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	220,44	0,44	0,20
5	1,2,3-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	220,89	0,89	0,40
6	1,2,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	220,54	0,54	0,25
7	1,3,5-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,68	1,68	0,77
8	1,3,8-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,66	1,66	0,75
9	1,6,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,79	1,79	0,81
10	1,2,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	220,77	0,77	0,35
11	1,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,42	1,42	0,64
12	1,3,7-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,42	1,42	0,64
13	2,3,6-триметилнафталин $C_{13}H_{14}$	220,00	221,32	1,32	0,60
14	2-бутилнафталин $C_{14}H_{16}$	238,53	239,05	0,52	0,22
15	1,7-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	235,00	236,16	1,16	0,50
16	2,3-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	235,00	235,67	0,67	0,28
17	1,4-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	235,00	234,67	0,33	0,14
18	1,2-диэтилнафталин $C_{14}H_{16}$	235,00	234,17	0,83	0,35

Продолжение таблицы 3.13

19	1,6-диэтилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	236,66	1,66	0,71
20	4,6-диметил-1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	233,55	1,45	0,62
21	2,4-диметил-1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	232,05	2,95	1,26
22	2,5-диметил-3-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	233,92	1,08	0,46
23	1,5-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	216,19	214,44	1,75	0,81
24	2,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	215,02	215,66	0,64	0,30
25	1,8-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	215,00	215,30	0,30	0,14
26	1,6-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	214,43	214,67	0,24	0,11
27	1,4-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	216,90	214,52	2,38	1,10
28	1,3-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	213,72	214,73	1,01	0,47
29	1,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	213,72	214,55	0,83	0,39
30	1,2-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	216,23	214,70	1,53	0,71
31	1-метил -2-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	221,50	6,50	2,85
32	2-метил -3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	224,01	222,45	1,56	0,70
33	2-метил -4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	222,00	221,11	0,90	0,40
34	2-метил -5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	222,00	221,06	0,94	0,42
Среднее значение					0,58

Как видно из таблицы 3.13, для соединений обучающей выборки алкилнафталинов относительная погрешность при расчете стандартной энергии Гиббса в среднем не превышает 0,583%. Таким образом, разработанные модели адекватно отражают критические параметры.

В таблицах 3.14 и 3.15 приведены термодинамические свойства алкилнафталинов: температура кипение ($T_{\text{кип}}$), стандартная теплота образования (ΔH), теплоемкость жидкости (С), теплопроводность (λ) и вязкость газов ($\eta_{\text{газа}}$). Эти таблицы использованы для построения обучающей выборки. Справочные данные значений перечисленных свойств выбраны из баз данных и справочной литературы [58-60,65].

Таблица 3.14 – Сопоставление справочных [58] и вычисленных по модели М8 значений термодинамических свойств соединений обучающей выборки.

№	Алкилнафталины	T _{кип} , К (спр.)	T _{кип} , К (М8)	ΔT, К	ΔH, кДж/моль	ΔH, кДж/моль (расч)	Δ(ΔH), кДж/моль	δ (T _{кип}), %	δ (ΔH), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1-бутилнафталин	563	573	10,59	53,05	52,71	0,34	1,88	0,64
2	2-бутилнафталин	562	571	9,22	52,30	53,77	1,47	1,64	2,81
3	1,7-диэтилнафталин	585	576	9,21	51,30	50,86	0,44	1,57	0,86
4	2,3-диэтилнафталин	585	574	10,96	51,30	51,92	0,62	1,87	1,21
5	1,4-диэтилнафталин	585	578	7,01	51,30	49,54	1,76	1,20	3,43
6	1,2-диэтилнафталин	585	576	9,21	51,30	50,86	0,44	1,57	0,86
7	1,6-диэтилнафталин	585	575	10,08	51,30	51,39	0,09	1,72	0,18
8	4,6-диметил-1-этилнафталин	585	582	3,06	51,30	47,16	4,14	0,52	8,07
9	2,4-диметил-1-этилнафталин	585	582	3,06	51,30	47,16	4,14	0,52	8,07
10	2,5-диметил-3-этилнафталин	585	580	5,26	51,30	48,48	2,82	0,90	5,50
11	1,5-диметилнафталин	538	563	24,49	81,80	62,76	19,04	4,55	23,28
12	2 метил-8-этилнафталин	543	554	11,33	59,92	68,93	9,01	2,09	15,04
13	2-метилнафталин	513	506	7,25	116,11	108,24	7,87	1,41	6,78
14	1-метил-5-этилнафталин	543	556	13,08	69,00	67,87	1,13	2,41	1,64
15	1-метил-7-этилнафталин	544	554	10,33	69,00	68,93	0,07	1,90	0,10

Продолжение таблицы 3.14

16	2-метил-3-этилнафталин	550	552	2,12	65,77	70,25	4,48	0,39	6,81
17	1-метил-3-этилнафталин	546	554	7,89	69,00	69,19	0,19	1,44	0,28
18	1-метил-4-этилнафталин	547	557	9,96	69,00	67,35	1,65	1,82	2,39
19	2-метил-4-этилнафталин	547	555	7,76	63,00	68,67	5,67	1,42	9,00
20	1,7-диметилнафталин	536	533	2,98	81,80	86,73	4,93	0,56	6,03
20.	1,2-диметилнафталин	539	533	6,28	83,55	86,73	3,18	1,16	3,81
21.	2-этилнафталин	531	527	4,01	95,90	90,17	5,73	0,75	5,97
22.	1-этилнафталин	531	530	1,81	96,65	88,85	7,80	0,34	8,07
23.	2,7-метилнафталин	536	531	5,16	83,80	88,06	4,26	0,96	5,08
24.	2,6-диметилнафталин	535	532	3,28	82,51	87,53	5,02	0,61	6,08
25.	1-метил-2-этилнафталин	549	555	6,20	69,00	68,40	0,60	1,13	0,87
Средняя относительная погрешность								1,40	5,11

Таблица 3.15 – Сопоставление справочных [58] и вычисленных по модели M8 значений термодинамических и реологических свойств соединений обучающей выборки

№	Ряд нафталина	λ , (спр.) мВт/м·К	$\eta_{\text{газа}}$ (спр), мПа·с	C, Дж/К	C (M8), Дж/К	λ , (M8) мВт/м·К	$\eta_{\text{газа}}$, мПа·с (расч)	$\Delta\lambda$, мВт/м·К	δ (λ), %	$\Delta\eta$, мПа·с	δ ($\eta_{\text{газа}}$), %	ΔC , Дж/К	δ (C), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
21.	1,7-диэтил- нафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,4	360	357	6,93	45,9	0,18	2,67	0,5	1,10	3	0,83
22.	2,3-диэтил- нафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,4	360	357	6,94	45,9	0,19	2,81	0,5	1,10	3	0,83
23.	1,4-диэтил- нафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,4	334	357	6,93	45,8	0,18	2,67	0,4	0,88	23	6,89
24.	1,2-диэтил-нафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,4	360	357	6,93	45,8	0,18	2,67	0,4	0,88	3	0,83
25.	1,6-диэтил-нафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,4	360	357	6,94	45,9	0,19	2,81	0,5	1,10	3	0,83
26.	4,6-диметил- 1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,1	359	358	6,91	45,8	0,16	2,37	0,7	1,55	1	0,28
27.	2,4-диметил- 1-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,1	359	358	6,91	45,8	0,16	2,37	0,7	1,55	1	0,28
28.	2,5-диметил- 3-этилнафталин C ₁₄ H ₁₆	6,75	45,1	359	358	6,91	45,8	0,16	2,37	0,7	1,55	1	0,28
29.	2-метил- нафталин C ₁₁ H ₁₀	7,95	51,9	238	239	8,34	53,6	0,39	4,91	1,7	3,28	1	0,42
30.	1-метил- 5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,43	49,8	321	318	7,39	48,4	0,04	0,54	1,4	2,81	3	0,93
31.	1-метил- 7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,43	49,7	319	318	7,39	48,4	0,04	0,54	1,3	2,62	1	0,31
32.	2-метил- 3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,56	49,1	326	318	7,40	48,4	0,16	2,12	0,7	1,43	8	2,45

Продолжение таблицы 3.15

33.	1-метил-3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,38	49,5	321	318	7,40	48,4	0,02	0,27	1,1	2,22	3	0,93
34.	1-метил-4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,36	49,4	321	319	7,38	48,4	0,02	0,27	1,0	2,02	2	0,62
35.	1,7-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,67	50,8	279	279	7,85	51,0	0,18	2,35	0,2	0,39	0	0,00
36.	1,2-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,61	50,5	285	279	7,85	51,0	0,24	3,15	0,5	0,99	6	2,11
37.	2-этил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	8,03	52,0	264	278	7,88	51,1	0,15	1,87	0,9	1,73	14	5,30
38.	2,7-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	8,00	52,1	288	279	7,86	51,0	0,14	1,75	1,1	2,11	9	3,13
39.	2,6-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	8,00	52,2	261	279	7,86	51,0	0,14	1,75	1,2	2,30	18	6,90
40.	1-метил-2-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	7,33	49,2	322	318	7,39	48,4	0,06	0,82	0,8	1,63	4	1,24
41.	1,4,6-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,30	48,5	321	319	7,36	48,3	0,06	0,82	0,2	0,41	2	0,62
42.	1,2,6-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,27	48,3	303	320	7,34	48,2	0,07	0,96	0,1	0,21	17	5,61
43.	1,4,5-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,19	47,9	323	320	7,34	48,2	0,15	2,09	0,3	0,63	3	0,93
44.	1,2,4-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,24	48,1	322	319	7,37	48,3	0,13	1,80	0,2	0,42	3	0,93
45.	1,2,3-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,22	48,0	323	319	7,38	48,3	0,16	2,22	0,3	0,63	4	1,24
46.	1,2,5-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,27	48,3	322	319	7,37	48,3	0,10	1,38	0,0	0,00	3	0,93
47.	1,3,5-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,20	47,9	323	319	7,37	48,3	0,17	2,36	0,4	0,84	4	1,24

Продолжение таблицы 3.15

48.	1,3,8-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,19	47,9	323	319	7,36	48,3	0,17	2,36	0,4	0,84	4	1,24
49.	1,6,7-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,27	48,3	322	319	7,38	48,3	0,11	1,51	0,0	0,00	3	0,93
50.	1,2,7-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,30	48,5	313	319	7,38	48,3	0,08	1,10	0,2	0,41	6	1,92
51.	1,3,6-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,27	48,3	322	319	7,38	48,4	0,11	1,51	0,1	0,21	3	0,93
52.	1,3,7-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,27	48,3	303	319	7,37	48,3	0,10	1,38	0,0	0,00	16	5,28
53.	2,3,6-триметил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,32	48,6	318	318	7,39	48,4	0,07	0,96	0,2	0,41	0	0,00
54.	1-пропил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	7,62	50,0	303	302	7,83	50,1	0,21	2,76	0,1	0,20	1	0,33
55.	1,5-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,63	50,6	280	279	7,85	50,9	0,22	2,88	0,3	0,59	1	0,36
56.	2,3-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,60	50,3	290	279	7,86	51,0	0,26	3,42	0,7	1,39	11	3,79
57.	1,8-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,63	50,3	288	280	7,84	50,9	0,21	2,75	0,6	1,19	8	2,78
58.	1,6-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,67	50,8	279	279	7,86	51,0	0,19	2,48	0,2	0,39	0	0,00
59.	1,4-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,59	50,4	287	279	7,85	50,9	0,26	3,43	0,5	0,99	8	2,79
60.	1,3-диметил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,63	50,6	283	279	7,86	51,0	0,23	3,01	0,4	0,79	4	1,41
61.	1-этил-нафталин C ₁₂ H ₁₂	7,82	50,4	259	279	7,87	51,0	0,05	0,64	0,6	1,19	20	7,72
Среднее значение								0,15	1,98	0,55	1,12	5,50	1,84

По результатам таблицы 3.14 и 3.15 видно, что для соединений обучающей выборки средняя относительная погрешность при прогнозе температур кипения составляет 1,4 %, стандартной теплоты образования – 5,11 %, теплопроводности – 1,98 %, теплоемкости – 1,12 %, вязкости газа – 1,84 %.

Для проверки адекватности прогноза модели М6 рассчитаны температуры кипения для соединений тестовой выборки, значения которых приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Проверка адекватности прогноза температур кипения модели М6 на соединениях тестовой выборки

№	Алкилнафталины	T _{кип} (спр), К	T _{кип} (расч), К	ΔT _{кип} , К	δ, %
1	2	3	4	5	6
1.	2-метил -8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	543	551	7,45	1,37
2.	1-метил-3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	546	551	4,58	0,84
3.	1-метил-4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	547	551	3,76	0,69
4.	1-метил-5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	543	551	7,70	1,42
5.	1-метил-6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	546	550	4,07	0,75
6.	1-метил-7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	544	551	6,45	1,19
7.	1-метил-8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	548	551	2,82	0,51
8.	2-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	547	548	1,62	0,30
9.	2-метилнафталин C ₁₁ H ₁₀	514	503	10,75	2,09
10.	2-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	573	12,28	2,10
11.	1-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	546	575	28,70	5,26
12.	2-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	583	579	3,93	0,67
13.	1-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	580	583	3,27	0,57
14.	1,3,5,8-тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	579	6,33	1,08
15.	1,2,4,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	579	6,59	1,13
16.	1,2,3,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	579	6,76	1,16
17.	1,4,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	579	6,08	1,04
18.	1,2,3,4 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	580	5,58	0,95

Продолжение таблицы 3.16

19.	1,2,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	585	579	6,16	1,05
20.	2-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	531	526	5,97	1,12
Среднее значение					1,26

По данным таблицы 3.16, средняя относительная погрешность не превышает 1,26%, наибольшее отклонение имеет место для 1-втор-бутилнафталин и равно 2,10%, что находится в допустимых пределах. Между экспериментальными и расчетными величинами температуры кипения фиксируется линейная зависимость с $R^2=0,84$ и коэффициентом множественной корреляции $R=0,92$.

Адекватность прогноза стандартной энергии Гиббса по модели М7 проверена на соединениях тестовой выборки. Полученные результаты приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Проверка адекватности прогноза стандартной энергии Гиббса модели М7 на соединениях тестовой выборки

№	Алкилнафталины	$E_{Гиб}(спр)$, кДж/моль	$E_{Гиб}(М7)$, кДж/моль	$\Delta E_{Гиб}$, кДж/моль	δ , %
1	2	3	4	5	6
1	2-метил -8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	220,00	227,51	7,51	3,41
2	1-метил-3-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	227,63	0,37	0,16
3	1-метил-4-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	227,57	0,44	0,19
4	1-метил-5-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	227,32	0,68	0,30
5	1-метил-6-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	228,02	0,01	0,01
6	1-метил-7-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	227,58	0,42	0,18
7	1-метил-8-этилнафталин C ₁₃ H ₁₄	228,00	227,59	0,41	0,18
8	2-пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	231,00	229,39	1,62	0,70
9	2-метилнафталин C ₁₁ H ₁₀	216,15	216,18	0,03	0,02
10	2-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	237,56	2,56	1,09
11	1-втор-бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	233,89	1,11	0,47

Продолжение таблицы 3.17

12	2-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	246,77	247,84	1,07	0,43
13	1-пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	248,32	246,67	1,66	0,67
14	1,3,5,8-тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,66	0,34	0,15
15	1,2,4,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,80	0,2	0,09
16	1,2,3,6 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,89	0,11	0,05
17	1,4,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,51	0,49	0,21
18	1,2,3,4 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,23	0,77	0,33
19	1,2,5,8 - тетраметилнафталин C ₁₄ H ₁₆	235,00	234,56	0,44	0,19
20	2-этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	224,43	222,29	2,14	0,95
Среднее значение					0,49

По результатам таблицы 3.17, при прогнозе стандартной энергии Гиббса для соединений тестовой выборки средняя относительная погрешность составляет 0,49%, наибольшее отклонение имеет 2-метил -8-этилнафталин и равно 3,41%, что находится в допустимых пределах. Между экспериментальными и расчетными величинами стандартной энергии Гиббса имеется корреляция с коэффициентами детерминации $R^2=0,929$ и корреляции $R=0,964$.

Проверка М8 для прогноза термодинамических свойств: теплоемкость жидкости, стандартная теплота испарения, а также теплопроводности и вязкости газа алкилнафталинов осуществлена по тестовой выборке, результаты которой приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Проверка модели M8 прогноза термодинамических и реологических свойств на основе тестовой выборки

№	Соединения	λ , (спр.) мВт/м·К	λ , (M8) мВт/м·К	$\Delta\lambda$, мВт/м·К	$\eta_{\text{газа}}$ (спр.), мПа·с	$\eta_{\text{газа}}$ (M8), мПа·с	$\Delta\eta_{\text{газа}}$, мПа·с	C (спр.), Дж/К	C (M8), Дж/К	ΔC , Дж/К	ΔH , (спр.) кДж/моль	ΔH , (M8) Дж/моль	$\Delta(\Delta H)$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	1-метил -2-этилнафталин	0,0073	0,0072	0,0001	49,17	48,38	0,79	322,14	318,36	3,78	69	68,30	0,70
2.	2-метил -3-этилнафталин	0,0076	0,0073	0,0003	49,08	48,44	0,64	325,54	317,82	7,72	65,77	70,22	4,45
3.	2-метил -4-этилнафталин	0,0074	0,0072	0,0002	49,40	48,43	0,97	321,37	317,96	3,41	63	69,70	6,70
4.	2-метил -5-этилнафталин	0,0074	0,0073	0,0001	49,79	48,44	1,35	320,43	317,81	2,62	63	70,25	7,25
5.	2-метил -6-этилнафталин	0,0076	0,0072	0,0004	49,79	48,41	1,38	328,98	318,08	10,90	61,3	69,27	7,97
6.	2-метил -7-этилнафталин	0,0076	0,0073	0,0003	49,79	48,43	1,36	328,98	317,90	11,08	60,92	69,93	9,01
7.	2-метил -8-этилнафталин	0,0074	0,0072	0,0002	49,79	48,39	1,40	320,43	318,29	2,14	59,92	68,53	8,61
8.	1-метил-6-этилнафталин	0,0074	0,0072	0,0002	49,50	48,37	1,13	321,14	318,50	2,64	69	67,77	1,23
9.	1-метил-8-этилнафталин	0,0073	0,0072	0,0001	49,27	48,34	0,93	321,59	318,79	2,80	69	66,76	2,24
10.	1,3,5,8-тетраметилнафталин	0,0067	0,0067	0,0000	44,68	45,61	0,93	357,12	359,49	2,37	51,3	42,84	8,46
11.	1,2,4,6-тетраметилнафталин	0,0067	0,0067	0,0000	44,68	45,68	1,00	358,51	358,79	0,28	51,3	45,35	5,95
12.	1,2,3,6-тетраметилнафталин	0,0067	0,0068	0,0001	44,68	45,73	1,05	357,73	358,35	0,62	51,3	46,93	4,37
13.	1,4,5,8 -тетраметилнафталин	0,0067	0,0067	0,0000	44,68	45,51	0,83	348,12	360,36	12,24	51,3	39,74	11,56
14.	1,2,3,4 -тетраметилнафталин	0,0067	0,0067	0,0000	44,68	45,68	1,00	353,25	358,75	5,50	51,3	45,51	5,79
15.	1,2,5,8 -тетраметилнафталин	0,0067	0,0067	0,0000	44,68	45,60	0,92	356,89	359,57	2,68	51,3	42,56	8,74

Таким образом, модель M8 адекватно прогнозирует ФХС, средняя погрешность прогноза находится в пределах 1,77-2,83%.

Проведена оценка прогностической способности QSPR-модели M8, результаты которой приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 Статистические критерии для оценки прогностической способности QSPR – модели M8.

ФХС	N_T	R_T^2	SD	MAE	MAE+3* SD	0,1* ΔZ	0,15* ΔZ	0,20* ΔZ	0,25* ΔZ
λ , МВт/м ·К	15	0,950	0,0001	0,0001	0,0004	0,128	0,192	0,256	0,320
$\eta_{\text{газа}}$, сП	15	0,992	0,2201	1,0200	1,6804	0,710	1,065	1,420	1,775
C, Дж/К	15	0,967	3,4203	4,1814	14,4422	12,20	18,30	24,40	30,50
ΔH , Дж/м оль	15	0,812	0,4244	1,8621	3,1354	1,156	1,734	2,312	2,890

При анализе результатов таблицы 3.19, можно сделать вывод о том, что модель M8 пригодна для оценки термодинамических свойств: теплопроводности, теплоемкости, теплоты испарения и вязкости газа. Так как двухпараметрическая регрессионная модель M8 характеризуется коэффициентами детерминации, которые находятся в диапазоне 0,812 – 0,992, а значения средней абсолютной погрешности и рассчитанного на ее основе критерия трех сигм, лежат в интервале, соответствующем моделям с хорошей прогностической способностью (Таблица 2.5). Таким образом, возможен прогноз ФХС алкилнафталинов непосредственно по топологическим и квантовым дескрипторам.

Основные публикации по главе 3 представлены в работах [182-185].

Выводы к главе 3

1. Для прогноза критических свойств алкилнафталинов предложены многомерные QSPR-модели с использованием топологических (индексы Винера и Цветковича) и квантовых (потенциалы ионизации, число электронов) дескрипторов. Адекватность полученных моделей подтверждаются высокими коэффициентами корреляции 0,934-0,992 и критериями Фишера. При проверке прогностических способностей моделей относительные погрешности прогноза – 0,35-4,16%, которая допустима для практических целей. Поэтому QSPR-модели прогноза критических свойств могут быть использованы в расчете технологических процессов с участием сверхкритических флюидов.

2. Разработаны двухфакторные регрессионные QSPR-модели для прогноза физико-химических свойств алкилнафталинов: теплопроводности, теплоемкости жидкости, стандартные энергии Гиббса, температуры кипения, стандартная температура образования и вязкость газа по квантовым и топологическим дескрипторам. Адекватность моделей подтверждены коэффициентами корреляции R, равные 0,89-0,93, и критерием Фишера. Средняя относительная погрешность по прогнозу физико-химических свойств не превышает 1,77-2,83%.

Разработанные модели имеют значения для теоретической органической химии, так как свидетельствуют о существовании закономерностей взаимосвязи макроскопических термодинамических свойств с потенциалами ионизациями и числом электронов для алкилзамещенных нафталинов.

С практической точки зрения эта модель дает с минимальной допустимой для инженерных приложений погрешностью возможность прогнозировать такие важные для нефтехимии и нефтепереработки свойства, как теплопроводность газа, вязкость газа, теплоемкость жидкости, теплота испарения и др.

Использование предложенной модели позволит сократить время расчета и поиска информации по ФХС соединений, а также даст возможность прогнозировать свойства ещё не синтезированных соединений.

ГЛАВА 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФХС ПАУ ПО СТРУКТУРНЫМ И КВАНТОВЫМ ДЕСКРИПТОРАМ

4.1 Прогнозирование ФХС ПАУ

Так как ПАУ присутствуют в технологических потоках сырья и продуктах на установках нефтехимии и нефтепереработки: тяжелых газойлях и остатках АВТ, газойлях каталитического крекинга, замедленного коксования. Поэтому информация о ФХС ПАУ и их количествах необходима для оперативного регулирования режимных параметров этих установок, а также разработки новых реагентов и прекурсоров. Решение этой задачи невозможно без математических моделей «структура-свойства» и «спектр-свойство».

Задачей данной части работы является построение комбинированных QSPR - моделей для адекватного прогноза ФХС ПАУ.

В проведенном исследовании рассмотрены ПАУ, которые присутствуют в углеводородных фракциях нефти, каменноугольной смолы и продуктах сгорания топлив. В качестве ФХС изучены молярная масса (M), температура кипения ($T_{\text{кип}}$), коэффициент распределения октанол/вода ($\text{Log } K_{ow}$) [57-60,66, 97]. Значения первых вертикальных ПИ молекул ПАУ определены методом DFT. ФХС и структуры соответствующих соединений даны в таблице 3 (Приложение А).

Для прогноза температуры кипения, коэффициента распределения октанол-вода ПАУ предложена линейная регрессионная полуэмпирическая QSPR-модель М9, в которой в качестве дескрипторов использованы ПИ и число электронов. Выбор ПИ в качестве дескриптора обусловлен ранее обнаруженными закономерностями связи ФХС с ПИ ПАУ и других углеводородных систем [186–191]. Число электронов косвенно отражает различные кулоновские взаимодействия в молекулах.

Предложены линейные модели двухмерной регрессии:

$$Z = a_0 + a_1 IP + a_2 N_e, \quad (M9)$$

где Z – физико-химическое свойство ПАУ;

IP – потенциал ионизации, эВ;

N_e – число электронов;

a_0, a_1, a_2 – эмпирические коэффициенты. a_1 и a_2 имеют размерность свойства, а коэффициент a_3 имеет размерность свойства, отнесенного к числу электронов.

Обнаружена линейная зависимость ФХС от ПИ и числа электронов N_e . Результаты статистической обработки данных указаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Коэффициенты и статистические параметры QSPR-модели М9 для оценки ФХС ПАУ.

ФХС	Коэффициенты модели (М9)			Коэфф. детерминации R ²	Коэфф. корреляции R	Критерий Фишера F	Критерий Фишера (табл.) F _{табл.}
	a ₀ , [Z]	a ₁ , [Z]/эВ	a ₂ , [Z]				
М, г/моль	-20,2605	1,750953	1,952473	0,99	0,99	2729,9	4,46
Ткип, К	236,0529	-4,94964	4,408422	0,98	0,99	209,8	4,46
Log Kow	-2,82355	0,311161	0,049371	0,99	0,99	672,8	4,73

По результатам статистической обработки (Таблица 4.1) видно, что коэффициенты корреляции для молярной массы, температуры кипения и коэффициента распределения октанола/воды близки к 0,99, что свидетельствует о хорошей прогностической способности модели М9. Адекватность модели М9 подтверждена критерием Фишера, так как F_{табл.} < F.

В таблицах 4.2-4.4 даны абсолютные и относительные погрешности прогноза ФХС по модели М9 отдельных соединений ПАУ.

Таблица 4.2 – Проверка адекватности прогноза значений температуры кипения модели М9 на соединениях тестовой выборки

№	ПАУ	Т (спр), К	Т, К (М9)	ΔТ, К	δ, %
1	нафталин(C ₁₀ H ₈)	491	492	1	0,2
2	аценафтилен(C ₁₂ H ₈)	553	544	9	1,6
3	аценафтен(C ₁₄ H ₈),	552	555	3	0,5
4	флуорен(C ₁₃ H ₈)	568	580	12	2,2
5	фенантрен(C ₁₄ H ₈)	613	598	15	2,4
6	антрацен(C ₁₄ H ₁₀),	613	610	3	0,6
7	флуорантен(C ₁₆ H ₁₀)	666	660	6	0,9
8	пирен(C ₁₆ H ₁₀)	677	663	14	2,1
9	хризен(C ₁₈ H ₁₂)	721	723	2	0,3
10	бенз(а)антрацен(C ₁₈ H ₁₂)	708	724	16	2,2
11	2-метилнафталин (C ₁₁ H ₁₀)	515	528	13	2,6
Средняя погрешность				9	1,4

Таблица 4.3 - Проверка адекватности прогноза молярной массы модели М9 на соединениях тестовой выборки

№	ПАУ	М, г/моль	М, г/моль, (М9)	ΔМ, г/моль	δ, %
1	2	3	4	5	6
1	нафталин(C ₁₀ H ₈)	128,0	127,8	0,20	0,16
2	аценафтилен(C ₁₂ H ₈)	152,0	151,5	0,49	0,32
3	аценафтен(C ₁₄ H ₈),	154,0	154,8	0,81	0,53
4	флуорен(C ₁₃ H ₈)	166,0	166,8	0,84	0,51
5	фенантрен(C ₁₄ H ₈)	178,0	174,5	3,48	1,95
6	антрацен(C ₁₄ H ₁₀),	178,0	177,8	0,20	0,11
7	флуорантен(C ₁₆ H ₁₀)	202,0	201,8	0,18	0,09
8	пирен(C ₁₆ H ₁₀)	202,0	201,2	0,78	0,38
9	хризен(C ₁₈ H ₁₂)	228,0	228,9	0,87	0,38
10	бенз(а)антрацен(C ₁₈ H ₁₂)	228,0	228,7	0,65	0,29
11	2-метилнафталин (C ₁₁ H ₁₀)	142,2	143,3	1,12	0,78
12	Бифенил (C ₁₂ H ₁₀)	154,2	155,2	1,03	0,67
Среднее значение				0,89	0,51

Таблица 4.4 - Проверка адекватности прогноза коэффициентов распределения октанола/воды модели М9 на соединениях тестовой выборки

№	ПАУ	Log K _{ow}	Log K _{ow} по (М9)	Δ Log K _{ow} ,	δ, %
1	2	3	4	5	6
1	нафталин(C ₁₀ H ₈)	3,30	3,28	0,02	0,48
2	аценафтилен(C ₁₂ H ₈)	3,94	3,95	0,01	0,13
3	аценафтен(C ₁₄ H ₈),	3,92	3,90	0,02	0,57
4	флуорен(C ₁₃ H ₈)	4,18	4,27	0,09	2,19
5	фенантрен(C ₁₄ H ₈)	4,46	4,44	0,02	0,49
6	антрацен(C ₁₄ H ₁₀),	4,45	4,38	0,07	1,47
7	флуорантен(C ₁₆ H ₁₀)	5,16	5,12	0,04	0,72
8	пирен(C ₁₆ H ₁₀)	4,88	4,98	0,10	1,98
9	хризен(C ₁₈ H ₁₂)	5,81	5,75	0,06	1,11
10	бенз(а)антрацен(C ₁₈ H ₁₂)	5,66	5,69	0,03	0,58
Среднее значение				0,05	0,97

Для соединений тестовой выборки в таблицах 4.2 – 4.4 приведены погрешности прогноза ФХС ПАУ, которые составляют 0,51 – 3,09%. Таким образом, возможен прогноз ФХС ПАУ по потенциалу ионизации и числу электронов.

4.2 Прогнозирование канцерогенных свойств

Известно, что токсичность ПАУ определяется их структурой [70].

Задачей данного раздела является создание комбинированной QSPR-модели для оценки канцерогенности ПАУ, включающий спектроскопические и топологические дескрипторы.

Использована исходная информация [97] по общепринятой мере канцерогенности ПАУ- эквиваленту токсичности (US EPA 610). К сожалению, числовые значения эквивалента токсичности определены для малого количества полициклических углеводородов, поэтому при построении модели рассмотрено 13 соединений.

Модель построена с использованием комбинированного дескриптора, включающего индекс Винера (2.8) и спектроскопический μ -параметр (2.7), значения которых приведены в таблице 4.5.

Нами построена математическая модель для оценки эквивалента токсичности ПАУ:

$$Y(\mu, W) = \lg(\text{ЭТ}) = a_0 + a_1\mu + a_2W, \quad (\text{M10})$$

где $\lg(\text{ЭТ})$ – десятичный логарифм эквивалента токсичности;

a_0, a_1, a_2 – коэффициенты модели;

μ – относительный автокорреляционный параметр спектра поглощения;

W – индекс Винера (безразмерная величина).

Мы полагаем, что коэффициенты модели M10 имеют физико-химический смысл. Так, a_1 – отражает влияние на эквивалент токсичности совокупности электронных состояний; a_2 – характеризует влияние на эквивалент токсичности длины углеродной цепочки; a_0 – коэффициент, характеризующий вклад факторов, не связанных с химической структурой.

Нами предложена логарифмическая оценка эквивалента токсичности [116-118,119] если в рамках такой оценки значение $\lg(\text{ЭТ})$ не превышает -1, то вещество можно отнести к классу B2, если значение $\lg(\text{ЭТ})$ находится в диапазоне -3 до -2, то вещество можно отнести к классу D. Результаты расчетов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Оценка эквивалента токсичности по комбинированной модели M10

ПАУ	Y(μ , W)	μ	W	ЭТ	Классификация канцерогенности US EPA *
1	2	3	4	5	6
Бенз[a]пирен	0	0,71	524,0	1	B2
Бенз[b]флуорантен	-1	1,14	538,0	0,1	B2
Бенз[k]флуорантен	-1	0,96	550,0	0,1	B2
Индено[1,2,3-cd]пирен	-1	0,85	674,5	0,1	B2
Бенз[a]антрацен	-1	0,91	553,0	0,1	B2
Антрацен	-2	0,86	213,5	0,01	D
Хризен	-2	1,03	425,0	0,01	B2
Бенз[g,h,i]перилен	-2	0,78	815,0	0,01	D
Аценафтилен	-3	1,41	129,0	0,001	D
Флуорен	-3	1,26	180,8	0,001	D
Фенантрэн	-3	1,19	209,5	0,001	D
Флуорантен	-3	1,18	306,5	0,001	D
Пирен	-3	0,86	279,0	0,001	D

* B2 – возможно канцерогенный для человека, D – не классифицируется как канцероген для человека

В таблице 4.6 приведены коэффициенты модели M10 и оценка их значимости по t-критерию.

Таблица 4.6 – Регрессионные коэффициенты и статистические критерии для M10

a_n	a_n	Стандартная ошибка	t-статистик	F	F _{Табл}
1	2	3	4	13	4,1
a_0	-0,879	1,06	-0,83		
a_1	-2,030	0,89	-2,27		
a_2	0,003	0,00	3,35		

Полученный по результатам обработки данных коэффициент детерминации $R^2=0,71$. С помощью дисперсионного анализа по t-тесту проверены значимость коэффициентов, т.е. достоверность отличия соответствующих коэффициентов от нуля. Коэффициенты модели значимы, адекватность модели M10 подтверждена критерием Фишера:

$$F_{расч} = \frac{\sum (Y_{i\ расч} - \bar{Y}_{расч})^2}{m} \cdot \frac{n - m - 1}{\sum (Y_i - Y_{i\ расч})^2}, \quad (4.1)$$

где $Y_{i\ расч}$ - значение $lg(\Xi T)$ вычисленное по модели M10; $\bar{Y}_{расч}$ - среднее значение $lg(\Xi T)$ вычисленное по модели M10; m – количество факторов, влияющих на значение $Y(\mu, W)$, в нашем случае $m = 2$, n – количество соединений ($n=13$); Y_i - значения $lg(\Xi T)$ из таблицы 4.6.

Для проверки адекватности модели M10 использованы соединения, не входящие в базовую выборку. Так, для нафталина расчетное значение $lg(\Xi T) = -3,1$ по M10 равно 0,001, значит, он относится к классу D. Для 1-Метил-3,4-бензпирена $lg(\Xi T) = -0,4$, и он принадлежит к классу B2, что подтверждает таблица 4.6.

Итак, модель M10, которая показывает зависимость логарифмического эквивалента токсичности от топологического индекса Винера и автокорреляционного μ -параметра позволяет приблизительно оценивать канцерогенность ПАУ.

4.3 Прогнозирование ПИ и СЭ ПАУ по спектроскопическим дескрипторам

Установлено, что ПАУ обладают уникальными донорно-акцепторными свойствами. Это подтверждается повышенные электроно-донорные свойства графеновых нанолент, которые представляют собой полимерные ПАУ [192].

В настоящее время синтезированы новые ПАУ с высокими донорно-акцепторными характеристиками, которые имеют перспективу в промышленной наноэлектронике [193-206].

Основными характеристиками донорно-акцепторных свойств ПАУ являются ПИ и СЭ, так как эти величины характеризуют энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали, соответственно. Эти характеристики, как известно, служат адекватными характеристиками донорно-акцепторной реакционной способности соединений при образовании комплексов с переносом заряда.

В настоящее время определение ПИ и СЭ ПАУ основано на рентгеновской и УФ фотоэлектронной спектроскопии, полярографии на ртутном электроде, определения сечения электронного захвата и ряде других методов [207-209]. Общим недостатком перечисленных методов является сложность исполнения и затруднения при изучении метастабильных и многокомпонентных веществ.

В работах, выполненных М.Ю. Долматовым [54,79,137-142, 144-149], установлено, что растворимость нефтяных асфальтенов, коксуемость и реологические свойства асфальтенов и концентратов ПАУ (нефтяных остатков) зависит от их усредненных по составу ПИ и СЭ. Для построения модели донорно-акцепторных свойств ПАУ нами применены спектроскопические дескрипторы: ИСО, m и μ (глава 2). Спектры асфальтенов представлены в Приложении В.

В данном разделе представлены результаты исследования взаимосвязи между электронодонорными свойствами ПАУ и спектроскопическими дескрипторами, определяемые в УФ и видимой областях спектров поглощения. Задача представленного исследования является количественное определение ПИ и СЭ ПАУ по широкополосным характеристикам электронного спектра поглощения с применением QSPR-моделей.

Исследована зависимость ПИ и ИСО, зарядов ядер молекулярного остова, и получена математическая модель в виде полуэмпирической квадратичной двухпараметрической функции вида:

$$IP = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \theta + \alpha_2 N_e + \alpha_3 \theta N_e + \alpha_4 \cdot \theta^2 + \alpha_5 \cdot N_e^2, \quad (M11)$$

где IP – потенциал ионизации (ПИ), эВ;

N_e – число электронов;

$\alpha_1 \dots \alpha_5$ – коэффициенты зависимости.

Для построения модели M11 использованы 58 соединений ПАУ. Зависимость ПИ от ИСО и числа электронов характеризуется высоким коэффициентом детерминации $R^2=0,93$ и критерием Фишера. Результаты статистической обработки приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Статистические характеристики двухпараметрической феноменологической модели прогноза ПИ.

Потенциал ионизации									
Соединения	$a_0, \text{эВ}$	$a_1, \text{эВ}$	$a_2, \text{эВ}$	$a_3, \text{эВ}$	$a_4, \text{эВ}$	$a_5, \text{эВ}$	R^2	F	$F_{\text{табл}}$
ПАУ	4,75	0,21	0,003	0,063	0,000	0,001	0,93	4,53	2,39

Итак, на основе широкосигнальных спектроскопических ИСО получена модель M11, отражающая зависимость ПИ от ИСО, а также от суммарного заряд ядер молекулярного остова. В таблице 4.8 приведены данные о соответствии расчетных и экспериментальных значений ПИ.

Таблица 4.8 - Расчетные и экспериментальные ПИ для ПАУ

№	ПАУ	Z	LNZ	ИСО	ПИ (RHF 6-31G**)	ПИ по модели M11	Абсол. погреш., эВ	Относ. погреш., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Углеводороды, содержащие два и три линейно аннелированных кольца</i>								
1	1,2-7,8-добензхризен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	444,25	6,95	7,05	0,10	1,44
2.	тетрафен(C ₁₈ H ₁₂)	228	5,43	414,35	7,02	6,91	0,11	1,57
3.	1,2-7,8-добензантрацен(C ₂₂ H ₁₄)	278	5,63	394,2	7,11	7,06	0,06	0,84
4.	1,2-бензтетрафен(C ₂₂ H ₁₄)	278	5,63	493,45	6,86	6,87	0,01	0,15
5.	3,4-бензтетрафен(C ₂₂ H ₁₄)	278	5,63	498,5	6,81	6,87	0,06	0,88
6.	3,4-8,9-добензтетрафен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	505,5	6,90	6,93	0,03	0,43
7.	3,4-бензпентафен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	551,38	6,95	6,85	0,11	1,58
8.	1,2-5,6-добензтетрафен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	482,75	6,89	6,98	0,09	1,31
9.	6,7-бензпентафен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	445	7,13	7,05	0,08	1,12
10.	нафт[2',3':3,4]пентафен(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	650,88	6,80	6,72	0,08	1,18
11.	антрацено[2',1':1,2]антрацен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	634,25	6,59	6,70	0,11	1,67
12.	2,3-бензпицен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	518,25	6,88	6,91	0,03	0,44
13.	2,3-8,9-добензпицен(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	577,75	6,88	6,86	0,02	0,29
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,06 эВ (0,99%)								

Продолжение таблицы 4.8

<i>Углеводороды, содержащие четыре линейно аннелированных кольца</i>								
14.	1,2-бензтетрацен(C ₂₂ H ₁₄)	276	5,62	726,25	6,53	6,50	0,04	0,61
15.	1,2-3,4-добензтетрацен(C ₂₆ H ₁₆)	326	5,79	661,75	6,63	6,65	0,02	0,30
16.	1,2-7,8-добензтетрацен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	669,63	6,65	6,64	0,01	0,15
17.	1,2-9,10-добензтетрацен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	685,2	6,65	6,61	0,04	0,60
18.	1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	631,98	6,82	6,76	0,07	1,03
19.	1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен(C ₃₄ H ₂₀)	428	6,06	675,5	6,74	6,72	0,02	0,30
20.	гексафен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	783,23	6,60	6,46	0,14	2,12
21.	7,8-бензгептафен(C ₃₄ H ₂₀)	428	6,06	740,85	6,70	6,60	0,11	1,64
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,06 эВ (0,84%)								
<i>Углеводороды, содержащие пять линейно аннелированных колец</i>								
22.	Пентацен(C ₂₂ H ₁₄)	278	5,63	1 104,00	6,07	6,05	0,02	0,33
23.	1,2-бензпентацен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	1 045,35	6,18	6,10	0,07	1,13
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,05 эВ (0,73%)								
<i>Углеводороды ряда периленов</i>								
24.	перилен(C ₂₀ H ₁₂)	252	5,53	586,13	6,57	6,68	0,11	1,67
25.	1,2-бензперилен(C ₂₄ H ₁₄)	302	5,71	926,38	6,22	6,24	0,03	0,48
26.	2,3-бензперилен(C ₂₄ H ₁₄)	302	5,71	687,5	6,59	6,58	0,00	0,00
27.	1,2-7,8-добензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	1 093,03	6,02	6,05	0,03	0,50

Продолжение таблицы 4.8

28.	1,2-10,11-добензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	998,53	6,23	6,16	0,07	1,12
29.	1,2-11,12-добензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	1 104,90	5,98	6,03	0,06	1,00
30.	2,3-8,9-добензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	703,25	6,59	6,60	0,02	0,30
31.	2,3-10,11-добензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	723,73	6,60	6,57	0,03	0,45
32.	1,12-бензперилен(C ₂₂ H ₁₂)	276	5,62	515,25	6,77	6,83	0,06	0,89
33.	1,12-2,3-добензперилен(C ₂₆ H ₁₆)	328	5,79	562	6,81	6,83	0,02	0,29
34.	1,12-2,3-8,9-трибензперилен(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	632,78	6,68	6,75	0,08	1,20
35.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	561,13	6,88	6,89	0,02	0,29
36.	1,12-0-фениленперилен(C ₂₆ H ₁₄)	326	5,79	629,13	6,57	6,70	0,13	1,98
37.	антрацено[1',4':1,12]перилен(C ₃₀ H ₁₆)	376	5,93	821,13	6,39	6,43	0,04	0,63
38.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен(C ₃₆ H ₁₈)	450	6,11	632,75	6,86	6,82	0,04	0,58
39.	коронен(C ₂₄ H ₁₂)	300	5,70	526,98	6,97	6,85	0,12	1,72
40.	1,2-бензкоронен(C ₂₈ H ₁₄)	350	5,86	624,25	6,76	6,74	0,02	0,30
41.	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен(C ₃₆ H ₂₀)	452	6,11	759,18	6,66	6,58	0,08	1,20
42.	нафт[2',3':1,2]коронен(C ₃₂ H ₁₆)	400	5,99	699,45	6,56	6,65	0,09	1,37
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,06 эВ (0,84%)								
<i>Углеводороды ряда бисантена</i>								
43.	1,14-бензбисантен(C ₃₀ H ₁₄)	374	5,92	1 023,65	6,01	6,13	0,13	2,16
44.	3,4-11,12-добензбисантен(C ₃₄ H ₁₆)	424	6,05	790,5	6,47	6,51	0,04	0,62

Продолжение таблицы 4.8

45.	3,4-10,11-добензбисантен(C ₃₄ H ₂₀)	428	6,06	899,58	6,26	6,33	0,07	1,12
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,08 эВ (1,30%)								
<i>Углеводороды ряда пирена</i>								
46.	3,4-9,10-добензпирен(C ₂₄ H ₁₄)	302	5,71	640,13	6,57	6,66	0,09	1,37
47.	нафт[2',3':3,4]пирен(C ₂₄ H ₁₄)	302	5,71	782,38	6,39	6,44	0,05	0,78
48.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]пирен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	728,38	6,51	6,56	0,06	0,92
49.	3,4-бензнафт[2'',3'':8,9]пирен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	925,25	6,12	6,26	0,14	2,29
50.	3,4-бензнафт[2'',3'':9,10]пирен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	882,5	6,41	6,32	0,09	1,40
51.	динафт[2',3':1,2]-[2'',3'':4,5]пирен(C ₃₂ H ₁₈)	402	6,00	794,88	6,57	6,49	0,09	1,37
52.	1,14-4,5-добензпентацен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	733,48	6,66	6,55	0,11	1,65
53.	нафт[1',7':2,14]пентацен(C ₂₈ H ₁₆)	352	5,86	1 054,80	6,15	6,09	0,06	0,98
54.	1,2-бензфенантreno[9',10':6,7]пирен(C ₃₂ H ₁₈)	402	6,00	718,25	6,73	6,62	0,11	1,63
55.	5,6-15,16-добензгексацен(C ₃₂ H ₂₀)	404	6,00	724,75	6,65	6,61	0,04	0,60
56.	6,7-16,17-добензгептацен(C ₃₆ H ₂₀)	452	6,11	690,3	6,65	6,71	0,06	0,90
57.	7,8-17,18-добензоктацен(C ₄₀ H ₂₂)	502	6,22	725,53	6,57	6,68	0,11	1,67
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,08 эВ (1,30%)								
<i>Углеводороды ряда антантрена</i>								
58.	2,3-4,5-добензантантрэн(C ₃₀ H ₁₈)	378	5,93	1 065,25	6,11	6,08	0,03	0,49

Из данных таблицы 4.8 следует, что для низкомолекулярных ПАУ с 2-3 линейно-аннелированными бензольными ядрами средняя абсолютная (относительная) погрешность составляет 0,06 эВ (0,99%). Для ПАУ, содержащие четыре линейно-аннелированных бензольных ядра, средняя абэти погрешности составляет 0,06 эВ (0,84%). Для ПАУ имеющих 5 линейно-аннелированных бензольных ядер средние погрешности равны 0,05 эВ (0,73%). Коэффициент множественной корреляции $R \approx 0,97$ означает адекватность модели M11.

Кроме того, для определения ПИ и СЭ ПАУ построена математическая нелинейная модель с использованием спектроскопического дескриптора - относительного показателя поглощения:

$$E = b_1 + b_2 \cdot \ln(m_{lge}), \quad (M12)$$

где E - потенциал ионизации (ПИ) либо сродство к электрону (СЭ), эВ;

b_1, b_2 - коэффициенты, значения которых определяются исследуемой характеристикой, эВ;

m_{lge} - относительный показатель поглощения, определенный по видимому и УФ спектру поглощения.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены графические зависимости ПИ, СЭ от относительного показателя поглощения m_{lge} .

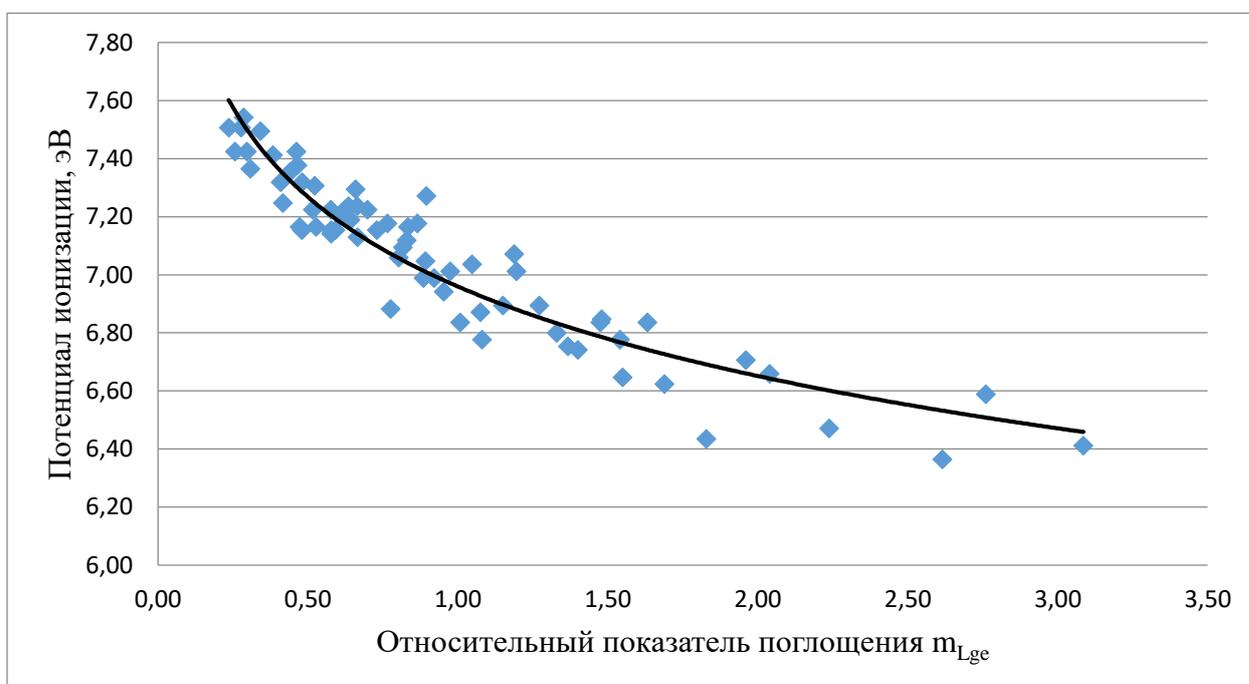


Рисунок 4.1. Зависимость ПИ ПАУ от дескриптора m_{lge}

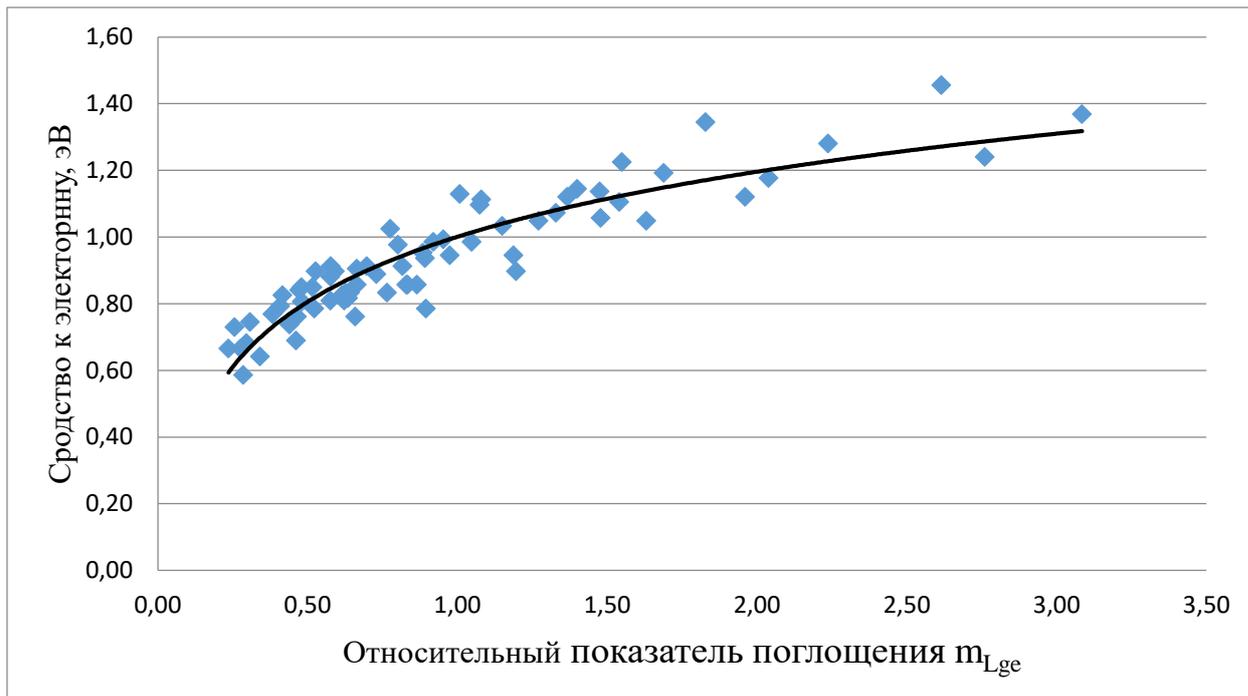


Рисунок 4.2 Зависимость СЭ ПАУ от дескриптора m_{lge}

В таблице 4.9 даны статистические критерии адекватности M12.

Таблица 4.9 - Результаты исследования корреляционных характеристик реакционной способности и интегральных оптических характеристик ПАУ.

Интегральная оптическая характеристика	Коэффициенты модели (M12)		Коэф. корр-ции R	Станд. откл.	Коэф. Вариации, %	Критерий Фишера для F
	b_1	b_2				
<i>Первый потенциал ионизации, эВ</i>						
m_{lge}	6,9594	-0,445	0,94	0,08	1,11	4,54
<i>Средство к электрону, эВ</i>						
m_{lge}	1,0008	0,2815	0,92	0,06	6,38	3,92

Данные таблицы 4.10 свидетельствуют об адекватности модели M12. Модель M12 характеризуется высокими коэффициентами корреляции 0,92-0,94 и низкими стандартными отклонениями 0,06-0,08 эВ, также адекватность данной модели подтверждается критерием Фишера. Для построения модели M12 применены 70 соединений ПАУ (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Сравнение значений ПИ и СЭ ПАУ рассчитанных методом DFT и по модели M12.

№	ПАУ	m _{ig}	ПИ, эВ по методу DFT	СЭ, эВ по методу DFT	ПИ, эВ (по M12)	СЭ, эВ (по M12)	Абс.погр., эВ (ПИ)	Абс.погр., эВ (СЭ)	Отн.погр. (ПИ)	Отн.погр. (СЭ)
1.	гексагелицен	0,24	7,51	0,67	7,60	0,59	0,09	0,08	1,20	11,94
2.	пентафен	0,28	7,54	0,59	7,52	0,65	0,02	0,06	0,27	10,17
3.	3,4-бензпентафен	0,34	7,49	0,64	7,44	0,70	0,05	0,06	0,67	9,38
4.	нафт[2',3':3,4]пентафен	0,44	7,35	0,74	7,32	0,77	0,03	0,03	0,41	4,05
5.	антрацено[2',1':1,2]антрацен	0,47	7,16	0,84	7,29	0,79	0,13	0,05	1,82	5,95
6.	2,3-бензпицен	0,30	7,42	0,68	7,50	0,66	0,08	0,02	1,08	2,94
7.	2,3-8,9-добензпицен	0,46	7,42	0,69	7,30	0,78	0,12	0,09	1,62	13,04
8.	тетрацен	1,20	7,01	0,90	6,88	1,05	0,13	0,15	1,85	16,67
9.	1,2-бензтетрацен	0,83	7,12	0,86	7,04	0,95	0,08	0,09	1,12	10,47
10.	1,2-3,4-добензтетрацен	0,61	7,20	0,83	7,18	0,86	0,02	0,03	0,28	3,61
11.	1,2-7,8-добензтетрацен	0,62	7,22	0,81	7,17	0,87	0,05	0,06	0,69	7,41
12.	1,2-9,10-добензтетрацен	0,58	7,22	0,81	7,21	0,85	0,01	0,04	0,14	4,94
13.	1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен	0,46	7,38	0,76	7,30	0,78	0,08	0,02	1,08	2,63
14.	1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен	0,52	7,31	0,79	7,25	0,82	0,06	0,03	0,82	3,80
15.	гексафен	0,76	7,18	0,83	7,08	0,93	0,1	0,1	1,39	12,05

Продолжение таблицы 4.10

16.	пентацен	1,96	6,71	1,12	6,66	1,19	0,05	0,07	0,75	6,25
17.	1,2-бензпентацен	1,33	6,80	1,07	6,83	1,08	0,03	0,01	0,44	0,93
18.	1,2-8,9-добензпентацен	1,15	6,89	1,03	6,90	1,04	0,01	0,01	0,15	0,97
19.	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензпентацен	1,05	7,04	0,99	6,94	1,01	0,1	0,02	1,42	2,02
20.	1,2-бензперилен	1,63	6,84	1,05	6,74	1,14	0,1	0,09	1,46	8,57
21.	1,2-7,8-добензперилен	2,04	6,66	1,18	6,64	1,20	0,02	0,02	0,30	1,69
22.	1,2-10,11-добензперилен	1,48	6,85	1,06	6,79	1,11	0,06	0,05	0,88	4,72
23.	1,2-11,12-добензперилен	1,69	6,62	1,19	6,73	1,15	0,11	0,04	1,66	3,36
24.	1,2-5,6-добензперилен	2,24	6,47	1,28	6,60	1,23	0,13	0,05	2,01	3,91
25.	2,3-8,9-добензперилен	0,83	7,16	0,86	7,04	0,95	0,12	0,09	1,68	10,47
26.	2,3-10,11-добензперилен	0,86	7,18	0,86	7,02	0,96	0,16	0,1	2,23	11,63
27.	1,12-2,3-добензперилен	0,31	7,37	0,75	7,48	0,67	0,11	0,08	1,49	10,67
28.	1,12-2,3-8,9-трибензперилен	0,42	7,25	0,83	7,35	0,75	0,1	0,08	1,38	9,64
29.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен	0,26	7,42	0,73	7,57	0,62	0,15	0,11	2,02	15,07
30.	1,12-0-фениленперилен	0,58	7,15	0,88	7,20	0,85	0,05	0,03	0,70	3,41
31.	антрацено[1',4':1,12]перилен	0,92	6,99	0,99	7,00	0,98	0,01	0,01	0,14	1,01
32.	1,12-0-фенилен-2,3-10,11-добензперилен	0,66	7,13	0,91	7,14	0,89	0,01	0,02	0,14	2,20

Продолжение таблицы 4.10

33.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен	0,38	7,41	0,77	7,39	0,73	0,02	0,04	0,27	5,19
34.	коронен	0,28	7,51	0,67	7,53	0,64	0,02	0,03	0,27	4,48
35.	1,2-бензкоронен	0,41	7,32	0,79	7,36	0,75	0,04	0,04	0,55	5,06
36.	1,2-5,6-добензкоронен	0,48	7,32	0,81	7,29	0,79	0,03	0,02	0,41	2,47
37.	1,2-7,8-добензкоронен	0,53	7,16	0,90	7,25	0,82	0,09	0,08	1,26	8,89
38.	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен	0,66	7,24	0,86	7,14	0,89	0,1	0,03	1,38	3,49
39.	нафт[2',3':1,2]коронен	0,58	7,14	0,91	7,20	0,85	0,06	0,06	0,84	6,59
40.	1,12-2,3-4,5-6,7-8,9-10,11-гексабензкоронен	0,70	7,22	0,91	7,12	0,90	0,1	0,01	1,39	1,10
41.	бисантен	3,08	6,41	1,37	6,46	1,32	0,05	0,05	0,78	3,65
42.	1,14-бензбисантен	1,55	6,65	1,22	6,76	1,12	0,11	0,1	1,65	8,20
43.	овален	1,01	6,84	1,13	6,96	1,00	0,12	0,13	1,75	11,50
44.	3,4-11,12-добензбисантен	0,80	7,06	0,98	7,06	0,94	0	0,04	0,00	4,08
45.	3,4-10,11-добензбисантен	1,07	6,87	1,10	6,93	1,02	0,06	0,08	0,87	7,27
46.	циркумантрацен	2,61	6,36	1,46	6,53	1,27	0,17	0,19	2,67	13,01
47.	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензбисантен	1,47	6,84	1,14	6,79	1,11	0,05	0,03	0,73	2,63
48.	1,2-3,4-добензпирен	0,89	7,27	0,79	7,01	0,97	0,26	0,18	3,58	22,78
49.	3,4-8,9-добензпирен	0,95	6,94	0,99	6,98	0,99	0,04	0	0,58	0,00
50.	3,4-9,10-добензпирен	0,48	7,15	0,85	7,29	0,79	0,14	0,06	1,96	7,06

Продолжение таблицы 4.10

51.	1,2-3,4-9,10-трибензпирен	0,64	7,19	0,83	7,16	0,88	0,03	0,05	0,42	6,02
52.	нафт[2',3':3,4]пирен	0,88	6,99	0,95	7,01	0,97	0,02	0,02	0,29	2,11
53.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]пирен	0,82	7,09	0,91	7,05	0,94	0,04	0,03	0,56	3,30
54.	3,4-бензнафт[2'',3'':8,9]пирен	1,37	6,75	1,12	6,82	1,09	0,07	0,03	1,04	2,68
55.	3,4-бензнафт[2'',3'':9,10]пирен	0,97	7,01	0,95	6,97	0,99	0,04	0,04	0,57	4,21
56.	динафт[2',3':1,2]-[2'',3'':4,5]пирен	0,73	7,15	0,89	7,10	0,91	0,05	0,02	0,70	2,25
57.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]- [2''',3''':8,9]пирен	1,19	7,07	0,95	6,88	1,05	0,19	0,1	2,69	10,53
58.	1,14-4,5-дибензпентацен	0,63	7,24	0,82	7,16	0,87	0,08	0,05	1,10	6,10
59.	нафт[1',7':2,14]пентацен	1,54	6,78	1,10	6,77	1,12	0,01	0,02	0,15	1,82
60.	фенантрено[2',3':3,4]пирен	0,89	7,05	0,94	7,01	0,97	0,04	0,03	0,57	3,19
61.	1,2-бензфенантрено[9',10':6,7]пирен	0,66	7,29	0,76	7,15	0,88	0,14	0,12	1,92	15,79
62.	1,16-4,5-дибензгексацен	1,27	6,89	1,05	6,85	1,07	0,04	0,02	0,58	1,90
63.	5,6-15,16-дибензгексацен	0,63	7,22	0,83	7,17	0,87	0,05	0,04	0,69	4,82
64.	нафт[1',7':2,16]гексацен	2,76	6,59	1,24	6,51	1,29	0,08	0,05	1,21	4,03
65.	6,7-16,17-дибензгептацен	0,52	7,22	0,85	7,25	0,81	0,03	0,04	0,42	4,71
66.	7,8-17,18-дибензоктацен	0,59	7,15	0,90	7,19	0,85	0,04	0,05	0,56	5,56
67.	антантрен	0,78	6,88	1,03	7,07	0,93	0,19	0,1	2,76	9,71
68.	1,2-7,8-дибензантантрен	1,08	6,78	1,11	6,93	1,02	0,15	0,09	2,21	8,11
69.	2,3-4,5-дибензантантрен	1,40	6,74	1,14	6,81	1,10	0,07	0,04	1,04	3,51
70.	2,3-8,9-дибензантантрен	1,83	6,43	1,34	6,69	1,17	0,26	0,17	4,04	12,69

По результатам таблицы 4.10 видно, что абсолютная погрешность при расчете ПИ не превышает 0,26 эВ, а при расчете СЭ не превышает 0,19 эВ. Это свидетельствует о хорошем согласовании теоретических значений с расчетными.

Кроме того, нами построена линейная математическая модель для прогноза донорно-акцепторных свойств с использованием спектроскопического дескриптора – относительного автокорреляционного параметра μ :

$$E = \xi_1 + \xi_2 \cdot \mu, \quad (M13)$$

где E - потенциал ионизации (ПИ) либо сродство к электрону (СЭ), эВ;

ξ_1, ξ_2 – коэффициенты, значения которых определяются исследуемой характеристикой, эВ;

μ - относительный автокорреляционный параметр.

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены графики зависимостей ПИ и СЭ от относительного эмпирического автокорреляционного μ – параметра, соответственно.

Зависимости между относительным эмпирическим автокорреляционным параметром и ПИ исследованы стандартным методом наименьших квадратов.

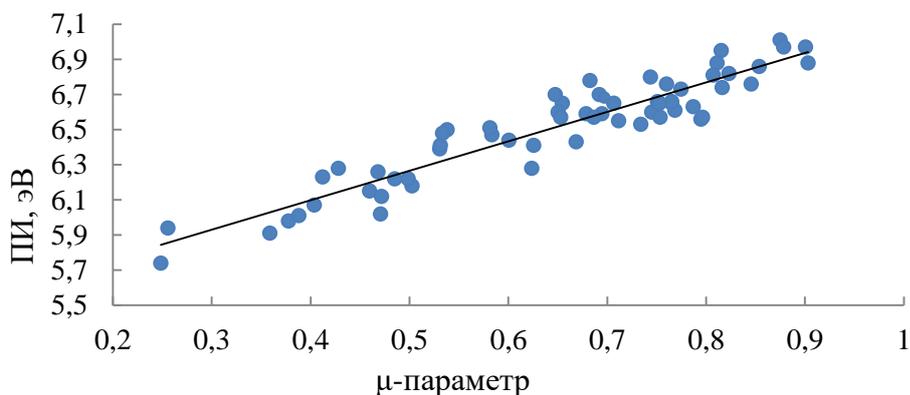


Рисунок 4.3 Зависимость ПИ ПАУ от дескриптора μ .

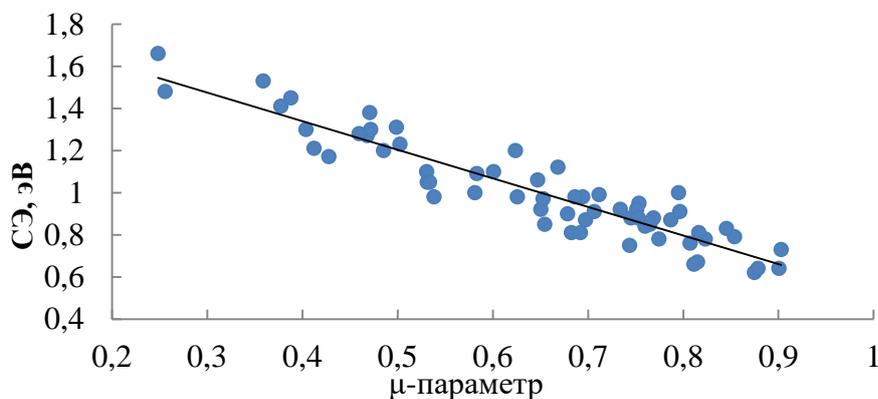


Рисунок 4.4 Зависимость СЭ ПАУ от дескриптора μ .

Модель M13 для оценки донорно-акцепторных свойств от параметра μ построена методом наименьших квадратов. Модель построена на 61 соединении ПАУ и подтверждены высокими коэффициентами корреляции R (Таблица 4.11).

Таблица 4.11 - Результаты исследования корреляционных характеристик реакционной способности и интегральных оптических характеристик ПАУ.

№	ПАУ	$E = \xi_1 + \xi_2\mu$		R^2	Оценка погрешностей		
		ξ_1 , эВ	ξ_2 , эВ		Сред. относ. погр, %	Сред. квадр. отклон, эВ	Коэфф. вариации, %
Потенциал ионизации, эВ							
1	Углеводороды, содержащие до 5 линейно-аннелированных бензольных кольца	5,41	1,73	0,85	1,34	0,33	3,83
2	Углеводороды ряда пирена	5,57	1,45	0,77	1,83	0,49	5,20
3	Углеводороды ряда перилена	5,42	1,67	0,89	1,48	0,57	6,04
4	Углеводороды ряда бесантена	5,19	2,16	0,98	2,44	0,57	6,17
5	Все ПАУ	5,43	1,68	0,93	0,07	0,08	1,11
Сродство к электрону, эВ							
6	Все ПАУ	1,88	-1,36	0,93	6,65	0,06	6,38

Согласно данным таблицы 4.11, модель адекватность M13 подтверждены достаточно высокими коэффициентами детерминации 0,77 – 0,98, небольшими значениями средних относительных погрешностей 0,07-6,65%, средними квадратичными отклонениями 0,06-0,57 эВ, коэффициентами вариации 1,11 – 6,38%, что указывает на возможность практического применения модели.

Адекватность модели M13 также подтверждена критерием Фишера, а именно фактические значения F – критерия при прогнозе ПИ равен 4,54, а при прогнозе СЭ – 1,92. Модель адекватна, так как $F_{расч} > F_{табл}$, где $F_{табл} = 1,42$.

Используя QSPR-модель M13, нами получены теоретические значения ПИ и СЭ. Об эффективности данного подхода можно судить, исходя из расчета абсолютных и относительных ошибок ПИ и СЭ (Таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Сравнение значений ПИ и СЭ ПАУ рассчитанных методом DFT и по модели QSPR M13

№	ПАУ	Брутто-формула	Растворитель	μ-параметр	ПИ, эВ по методу DFT	ПИ, эВ расчет по M13	СЭ, эВ по методу DFT	СЭ, эВ расчет по M13	Абсолютная погрешность, эВ		Относительная погрешность, %	
									для ПИ	для СЭ	для ПИ	для СЭ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Линейные и угловые ПАУ												
1	Гексагелицен	C ₂₆ H ₁₆	эфир	0,901	6,97	6,94	0,64	0,66	0,03	0,02	0,48	3,13
2	Пентафен	C ₂₂ H ₁₄	этанол	0,875	7,01	6,89	0,62	0,69	0,12	0,07	1,66	12,06
3	3,4-бензпентафен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,815	6,95	6,79	0,67	0,78	0,16	0,11	2,25	15,81
4	нафт[2',3':3,4]пентафен	C ₃₀ H ₁₈	бензол	0,744	6,8	6,67	0,75	0,87	0,13	0,12	1,85	16,40
5	антрацено[2',1':1,2]антрацен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,679	6,59	6,56	0,9	0,96	0,03	0,06	0,38	6,82
6	2,3-бензпицен	C ₂₆ H ₁₆	1,2,4-трихлорбензол	0,811	6,88	6,79	0,66	0,78	0,09	0,12	1,35	18,39
7	2,3-8,9-добензпицен	C ₃₀ H ₁₈	1-метилнафталин	0,683	6,78	6,57	0,81	0,96	0,21	0,15	3,07	18,01
8	Тетрацен	C ₁₈ H ₁₂	этанол	0,626	6,41	6,48	0,98	1,03	0,07	0,05	1,03	5,42
9	1,2-бензтетрацен	C ₂₂ H ₁₄	бензол	0,734	6,53	6,66	0,92	0,89	0,13	0,03	1,95	3,68
10	1,2-3,4-добензтетрацен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,787	6,63	6,75	0,87	0,81	0,12	0,06	1,75	6,39
11	1,2-7,8-добензтетрацен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,655	6,65	6,52	0,85	0,99	0,13	0,14	1,89	16,95
12	1,2-9,10-добензтетрацен	C ₂₆ H ₁₆	диоксан	0,765	6,65	6,71	0,85	0,84	0,06	0,01	0,90	0,71

Продолжение таблицы 4.12

13	1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен	C ₃₀ H ₁₈	бензол	0,823	6,82	6,81	0,78	0,77	0,01	0,01	0,19	1,92
14	1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен	C ₃₄ H ₂₀	трихлорбензол	0,816	6,74	6,80	0,81	0,77	0,06	0,04	0,83	4,39
15	Гексафен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,745	6,6	6,68	0,88	0,87	0,08	0,01	1,15	1,01
16	Пентацен	C ₂₂ H ₁₄	трихлорбензол	0,404	6,07	6,10	1,3	1,33	0,03	0,03	0,56	2,66
17	1,2-бензпентацен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,503	6,18	6,27	1,23	1,20	0,09	0,03	1,45	2,41
18	1,2-8,9-дибензпентацен	C ₃₀ H ₁₈	1-метилнафталин	0,428	6,28	6,14	1,17	1,30	0,14	0,13	2,16	11,25
19	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензпентацен	C ₃₈ H ₂₂	1-метилнафталин	0,600	6,44	6,43	1,1	1,07	0,01	0,03	0,09	2,98
Средняя погрешность									0,09	0,06	1,32	7,92
Углеводороды ряда пирена												
20	1,2-3,4-дибензпирен	C ₂₄ H ₁₄	этанол	0,692	6,7	6,51	0,81	1,00	0,19	0,06	2,80	5,29
21	3,4-8,9-дибензпирен	C ₂₄ H ₁₄	бензол	0,669	6,43	6,40	1,12	1,09	0,11	0,09	1,67	9,34
22	3,4-9,10-дибензпирен	C ₂₄ H ₁₄	бензол	0,796	6,57	6,22	0,91	1,24	0,10	0,06	1,60	4,44
23	нафт[2',3':3,4]пирен	C ₂₄ H ₁₄	бензол	0,647	6,7	6,52	1,06	1,00	0,05	0,03	0,73	2,69
24	1,2-бензнафт[2'',3''':4,5]пирен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,581	6,51	6,32	1	1,16	0,16	0,11	2,45	10,32
25	3,4-бензнафт[2'',3''':8,9]пирен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,472	6,12	6,71	1,3	0,84	0,05	0,02	0,75	1,87
26	3,4-бензнафт[2'',3''':9,10]пирен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,531	6,41	6,20	1,05	1,26	0,05	0,02	0,78	1,67

Продолжение таблицы 4.12

27	динафт[2',3':1,2]- [2'',3'':4,5]пирен	C ₃₂ H ₁₈	бензол	0,653	6,57	6,73	0,97	0,83	0,00	0,05	0,07	6,56
28	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]- [2''',3'''':8,9]пирен	C ₃₆ H ₂₀	1,2,4- трихлорб ензол	0,534	6,48	6,47	1,05	1,03	0,19	0,16	3,07	13,68
29	1,14-4,5-дибензпентацен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,765	6,66	6,69	0,86	0,86	0,04	0,02	0,59	2,22
30	нафт[1',7':2,14]пентацен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,460	6,15	5,86	1,28	1,54	0,08	0,06	1,42	3,75
31	1,2- бензфенантрено[9',10':6,7]пи рен	C ₃₂ H ₁₈	бензол	0,775	6,73	6,61	0,78	0,92	0,04	0,01	0,57	1,46
32	1,16-4,5-дибензгексацен	C ₃₂ H ₁₈	бензол	0,624	6,28	6,58	1,2	0,95	0,01	0,03	0,12	2,99
33	5,6-15,16-дибензгексацен	C ₃₂ H ₂₀	бензол	0,753	6,65	6,51	0,88	1,00	0,19	0,06	2,80	5,29
34	нафт[1',7':2,16]гексацен	C ₃₂ H ₁₈	1,2,4- трихлорб ензол	0,256	5,94	6,40	1,48	1,09	0,11	0,09	1,66	9,34
35	6,7-16,17-дибензгептацен	C ₃₆ H ₂₀	бензол	0,707	6,65	6,22	0,91	1,24	0,10	0,06	1,60	4,44
36	7,8-17,18-дибензоктацен	C ₄₀ H ₂₂	бензол	0,686	6,57	6,32	0,98	1,16	0,09	0,11	1,44	10,61
Средняя погрешность									0,09	0,07	1,44	6,95
Углеводороды ряда перилена												
37	1,2-бензперилен	C ₂₄ H ₁₄	этанол	0,485	6,22	6,24	1,2	1,22	0,02	0,02	0,3	2,00
38	1,2-7,8-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	метанол	0,471	6,02	6,22	1,38	1,24	0,20	0,14	3,26	9,87
39	1,2-10,11-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,412	6,23	6,12	1,21	1,32	0,11	0,11	1,8	9,35
40	1,2-11,12-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,378	5,98	6,06	1,41	1,37	0,08	0,034	1,34	2,82

Продолжение таблицы 4.12

41	1,2-5,6-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,359	5,91	6,03	1,53	1,40	0,12	0,13	2,01	8,79
42	2,3-8,9-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,538	6,5	6,33	0,98	1,15	0,17	0,17	2,63	17,56
43	2,3-10,11-дибензперилен	C ₂₈ H ₁₆	бензол	0,650	6,6	6,52	0,92	1,00	0,08	0,08	1,25	8,65
44	1,12-2,3-дибензперилен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,807	6,81	6,78	0,76	0,79	0,03	0,03	0,43	3,51
45	1,12-2,3-8,9-трибензперилен	C ₃₀ H ₁₈	бензол	0,697	6,68	6,60	0,87	0,94	0,08	0,07	1,25	7,58
46	1,12-2,3-10,11-трибензперилен	C ₃₀ H ₁₈	бензол	0,903	6,88	6,94	0,73	0,66	0,06	0,07	0,87	10,05
47	1,12-0-фениленперилен	C ₂₆ H ₁₆	бензол	0,754	6,57	6,69	0,95	0,86	0,12	0,09	1,84	9,53
48	антрацено[1',4':1,12]перилен	C ₃₀ H ₁₆	бензол	0,530	6,39	6,32	1,1	1,16	0,07	0,06	1,15	5,68
49	1,12-0-фенилен-2,3-10,11-дибензперилен	C ₃₀ H ₁₆	бензол	0,711	6,55	6,62	0,99	0,92	0,07	0,07	1,07	7,40
50	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен	C ₃₆ H ₁₈	1,2,4-трихлорбензол	0,854	6,86	6,86	0,79	0,72	0,00	0,07	0,02	8,42
51	коронен	C ₂₄ H ₁₂	бензол	0,879	6,97	6,90	0,64	0,69	0,07	0,05	1,00	7,80
52	1,2-бензкоронен	C ₂₈ H ₁₄	бензол	0,845	6,76	6,84	0,83	0,73	0,08	0,10	1,25	11,47
53	1,2-5,6-дибензкоронен	C ₃₂ H ₁₆	1,2,4-трихлорбензол	0,760	6,76	6,70	0,84	0,85	0,06	0,01	0,87	1,31
54	1,2-7,8-дибензкоронен	C ₃₂ H ₁₆		0,695	6,59	6,59	0,98	0,94	0,00	0,04	0,02	4,10
55	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен	C ₃₆ H ₂₀	бензол	0,751	6,66	6,69	0,92	0,86	0,03	0,06	0,39	6,19
56	нафт[2',3':1,2]коронен	C ₃₂ H ₁₆	бензол	0,795	6,56	6,76	1	0,80	0,20	0,20	3,05	19,66
Средняя погрешность									0,08	0,08	1,29	8,09

Продолжение таблицы 4.12

Углеводороды ряда бисантена												
57	бисантен	C ₂₈ H ₁₄	бензол	0,249	5,74	5,84	1,66	1,55	0,10	0,11	1,81	6,91
58	1,14-бензбисантен	C ₃₀ H ₁₄	бензол	0,388	6,01	6,08	1,45	1,36	0,07	0,09	1,12	6,49
59	овален	C ₃₂ H ₁₄	1-метил- нафталин	0,499	6,22	6,26	1,31	1,21	0,04	0,10	0,70	7,97
60	3,4-11,12-добензбисантен	C ₃₄ H ₁₆	бензол	0,583	6,47	6,40	1,09	1,09	0,07	0,00	1,01	0,09
61	3,4-10,11-добензбисантен	C ₃₄ H ₂₀	бензол	0,468	6,26	6,21	1,27	1,25	0,05	0,02	0,77	1,789
Средняя погрешность									0,07	0,07	1,08	4,65
Средняя погрешность по всем ПАУ									0,09	0,07	1,32	7,44

Из результатов таблицы 4.12 следует, что средняя абсолютная ошибка при расчете ПИ – 0,09 эВ, относительная ошибка равна 1,32%. Средняя абсолютная ошибка при расчете СЭ составляет 0,07эВ, относительная ошибка равна 7,44%, что свидетельствует о хорошем согласовании теоретических значений с расчетными.

Для улучшения прогноза донорно-акцепторной способности получена модель, связывающая фактор донорно-акцепторной способности со спектроскопическим дескриптором μ , с учетом групп симметрии молекул.

$$\chi = \alpha_0 + \alpha_1\mu, \quad (M14)$$

где χ - параметр донорно-акцепторной способности, равный полуразности ПИ и СЭ, [эВ]:

$$\chi = \frac{ПИ - СЭ}{2} \quad (4.2)$$

где α_0 , α_1 - эмпирические коэффициенты, эВ, (Таблица 4.13).

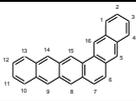
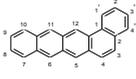
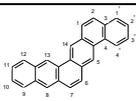
Установлено, что значения этих коэффициентов зависят от групп симметрии ПАУ по Шёнфлису.

Таблица 4.13 – Коэффициенты модели M14 с учетом групп симметрии ПАУ.

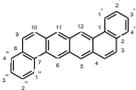
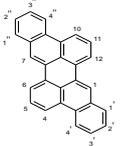
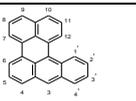
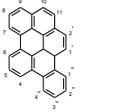
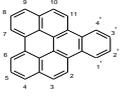
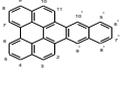
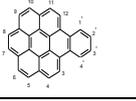
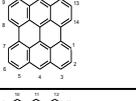
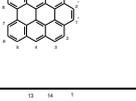
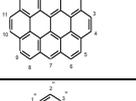
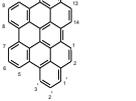
Группа симметрии	α_0 , эВ	α_1 , эВ	R^2	R
C_{2h}	1.95	1.43	0.96	0.98
C_1	1.77	1.45	0.90	0.95
C_s	1.84	1.47	0.94	0.97

Примеры прогноза параметра χ ПАУ приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Донорно-акцепторные характеристики ПАУ.

№	ПАУ	Формула	μ	ПИ, эВ (DFT)	СЭ, эВ (DFT)	χ , эВ	χ , эВ (M13)	Абс. погр, эВ	Отн. погр., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
группа C_{1h}									
	Гексафен ($C_{26}H_{16}$)		0,745	6,60	0,88	2,86	2,94	0,08	2,71
	1,2-бензтетрацен ($C_{22}H_{14}$)		0,734	6,53	0,92	2,81	2,92	0,11	4,01
группа C_{2h}									
	3,4-бензпентафен ($C_{26}H_{16}$)		0,815	6,95	0,67	3,14	3,12	0,02	0,75

Продолжение таблицы 4.14

1,2-7,8- добензтетрацен (C ₂₆ H ₁₆)		0,655	6,65	0,85	2,90	2,89	0,01	0,43	
2,3-8,9- добензперилен (C ₂₈ H ₁₆)		0,538	6,50	0,98	2,76	2,72	0,04	1,44	
Группа C₁									
1,2-бензперилен (C ₂₄ H ₁₄)		0,485	6,22	1,20	2,51	2,55	0,04	1,73	
1,12-2,3- добензперилен (C ₂₆ H ₁₆)		0,807	6,81	0,76	3,03	3,03	0,00	0,09	
1,2-3,4-5,6- 10,11- тетрабензантрац ен (C ₃₆ H ₁₈)		0,854	6,86	0,79	3,04	3,10	0,06	2,04	
Группа C_s									
1,12-2,3-10,11- трибензперилен (C ₃₀ H ₁₈)		0,903	6,88	0,73	3,08	3,05	0,03	0,94	
1,12-0- фениленперилен (C ₂₆ H ₁₆)		0,754	6,57	0,95	2,81	2,83	0,02	0,69	
антрацено[1',4':1 ,12]перилен (C ₃₀ H ₁₆)		0,530	6,39	1,10	2,65	2,50	0,14	5,35	
1,2-бензкоронен (C ₂₈ H ₁₄)		0,845	6,76	0,83	2,97	2,96	0,00	0,11	
Бисантен (C ₂₈ H ₁₄)		0,249	5,74	1,66	2,04	2,10	0,06	2,70	
1,14- бензбисантен (C ₃₀ H ₁₄)		0,388	6,01	1,45	2,28	2,30	0,02	0,75	
Овален (C ₃₂ H ₁₄)		0,499	6,22	1,31	2,46	2,46	0,00	0,14	
3,4-11,12- добензбисантен (C ₃₄ H ₁₆)		0,583	6,47	1,09	2,69	2,58	0,11	4,06	

Средняя абсолютная ошибка ПИ – 0,09 эВ, относительная ошибка – 1,32%. Средняя абсолютная ошибка при расчете СЭ – 0,07эВ, относительная ошибка равна 7,44%, что

свидетельствует о хорошем согласовании квантово-химических расчетов с соответствующими значениями, определенными по спектрам. Таким образом, возможна адекватная оценка ПИ и СЭ ПАУ по спектроскопическим дескрипторам.

Преимущество предложенных моделей М11-М13 для практического применения, по сравнению с применяемыми ранее моделями, калиброванными по моноциклической ароматике, заключается в их калибровке по ПИ и СЭ ПАУ. Разработанные модели можно применять для оценки соответствующих усредненных по составу параметров нефтяных асфальтенов.

Основные публикации по главе 4 представлены в работах [210-241].

Выводы к главе 4

На основе двухфакторных моделей «структура-свойство», связывающих ФХС ПАУ с ПИ и общим числом электронов обнаружены закономерности, которые позволяют оценить молярную массу, температуру кипения, коэффициент распределения октанол-вода. Предлагаемые модели обладают достаточной для практических приложений адекватностью и имеют приемлемую относительную погрешность 0,51-3,09%.

Для оценки эквивалента токсичности установлена зависимость логарифмического эквивалента токсичности от топологического индекса Винера и автокорреляционного μ -параметра. Соответствующая модель позволяет приблизительно оценивать канцерогенность ПАУ.

Для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ – ПИ и СЭ построены линейные модели, связывающие эти характеристики со следующими спектроскопическими дескрипторами: интегральные силы осцилляторов ИСО, относительные коэффициенты поглощения $m_{lg\epsilon}$ относительные автокорреляционные параметры μ . Коэффициент детерминации и относительная погрешность составляют 0,77 – 0,98 и 0,07 – 6,65 %, соответственно.

Впервые установлен эффект, связывающий ПИ и СЭ ПАУ с относительным автокорреляционным параметром μ . Эта физическая величина характеризует отношение энергий спектра молекул в УФ-области к сумме энергий их спектров в УФ и в видимой области. Существование таких зависимостей свидетельствует о влиянии сильной электронной корреляции на энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбиталей.

Точность моделей повышается при разделении ПАУ по группам симметрии Шенфлеса. Модели с учетом корреляции имеют коэффициенты корреляции 0,95-0,98.

ГЛАВА 5 ПРИЛОЖЕНИЕ МОДЕЛЕЙ «СТРУКТУРА – СВОЙСТВА» И «СПЕКТР – СВОЙСТВА» ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И В НЕФТЕХИМИИ

5.1 Исследование донорно-акцепторных свойств асфальтенов

Поскольку ядра молекул нефтяных асфальтенов имеют полициклическую структуру с содержанием ПАУ от 3 до 6 бензольных колец, то разработанные методики в главе 4 подходят для оценки их донорно-акцепторных свойств. Как известно, такие свойства определяются по ПИ и СЭ ПАУ. Чем ниже ПИ и выше СЭ, тем лучшими донорно-акцепторными свойствами обладают молекулы. Ранее в работах [242-244] были предложены способы оценки ПИ и СЭ асфальтенов. Недостатком этих работ является недостаточная обоснованность зависимостей для молекул ПАУ с большим числом ароматических колец. Нами проведено изучение асфальтенов выделенных стандартной методикой осаждением н-гептаном (глава 2). Соответствующие спектры асфальтенов регистрировали в растворе толуола по методике, описанной в разделе 2. Спектры регистрировались в диапазоне 270-760 нм, при концентрации растворов 0,009- 0,1 г/л, исключая агрегацию молекул с образованием нанокластеров асфальтенов при более высоких концентрациях раствора [244,92,94,96]. Автокорреляционный параметр рассчитан по формуле (2.7). Поскольку структура асфальтенов полностью неизвестна, но ядром молекул асфальтенов являются ПАУ, содержащие от 4 до 12 бензольных колец [44], и асфальтены являются высокомолекулярными соединениями [9, 21, 22], то по спектрам возможно определить только средние характеристики ФХС, в частности, ПИ и СЭ. Поэтому расчет средних ПИ и СЭ по зависимостям (4.11) и (4.12), установленным в главе 4.

ПИ и СЭ, которые получены обработкой 30 образцов асфальтенов, выделенных из отечественных сырых нефтей, приведены в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Средние ПИ и СЭ асфальтенов определенные по широкополосным спектроскопическим дескрипторам.

№	Асфальтены и смолы	lg ε	ИАКП (УФ+вид)	ИАКП (УФ)	μ	ПИ	СЭ
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Асфальтены нефти месторождения Киенгоп (Образец №1)	4,184	1355,07248	699,644629	0,516	6,86	1,05
2.	Асфальтены нефти месторождения Киенгоп (Образец №2)	5,850	3023,457623	460,067319	0,152	6,39	1,39
3.	Асфальтены термокрекинга (T>=400)	7,035	4475,064394	656,880391	0,147	6,39	1,39
4.	Смолы нефти месторождения Киенгоп (образец №2)	3,670	896,2178106	188,190138	0,210	6,47	1,34
5.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец1)	4,782	1855,395761	305,575931	0,165	6,41	1,38
6.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец2)	4,988	1191,610304	275,865232	0,232	6,50	1,32
7.	Асфальтены нефти месторождения Киенгоп (образец №3)	5,960	1772,90181	394,663871	0,223	6,48	1,33
8.	Смолы нефти месторождения Киенгоп (образец №2)	3,870	537,5989737	169,227375	0,315	6,60	1,24
9.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 3)	5,061	1466,45208	500,73662	0,341	6,64	1,22
10.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 4)	4,929	1516,60895	587,538405	0,387	6,70	1,17
11.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 5)	4,918	1420,130245	567,480503	0,400	6,71	1,16
12.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 6)	4,080	942,6730749	394,677549	0,419	6,74	1,14
13.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 7)	4,981	1475,14459	582,984046	0,395	6,71	1,17
14.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 8)	1,463	83,95088709	51,4525695	0,613	6,98	0,97
15.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 9)	4,914	11622,77111	6254,62955	0,538	6,89	1,03

Продолжение таблицы 5.1

16.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 10)	4,910	1430,901729	566,588227	0,396	6,71	1,17
17.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 11)	4,880	1297,285178	561,946139	0,433	6,75	1,13
18.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 12)	5,768	2154,368106	763,277189	0,354	6,65	1,20
19.	Асфальтены пентан ВБО (образец 1)	4,898	1427,010998	564,049323	0,395	6,71	1,17
20.	Асфальтены гексан ВБО (образец 2)	5,014	1508,418819	588,287273	0,390	6,71	1,17
21.	Асфальтены гептан ВБО (образец 3)	4,749	1476,436876	576,91414	0,391	6,70	1,17
22.	Асфальтены петр.эфир ВБО (образец 4)	4,513	1420,366391	562,455198	0,396	6,71	1,17
23.	Асфальтены нефти Приобского месторождения (образец №1)	4,561	1315,349523	506,753029	0,385	6,69	1,18
24.	Асфальтены нефти Приобского месторождения (образец №2)	4,150	1207,973957	497,391885	0,412	6,73	1,15
25.	Асфальтены нефти Приобского месторождения (образец №3)	3,125	540,095521	242,489995	0,449	6,77	1,12
26.	Асфальтены нефти Приобского месторождения (образец №4)	4,637	1172,031172	526,03517	0,449	6,77	1,12
27.	Асфальтены нефти месторождения Северный Балык	4,172	1004,806185	425,682427	0,424	6,74	1,14
28.	Асфальтены нефти месторождения Малый Балык	3,945	795,1191248	377,39993	0,475	6,81	1,09
29.	Асфальтены нефти месторождения Даниловское	4,283	1018,675722	459,653017	0,451	6,78	1,11
30.	Асфальтены нефти месторождения Хосолтинское	5,189	1486,667539	675,796162	0,455	6,78	1,11

Приведенные в таблице 5.1 результаты свидетельствуют, что ПИ и СЭ находятся в диапазоне 6,39 – 6,98 эВ и 1,03 – 1,39 эВ, соответственно. Полученные результаты удовлетворительно коррелируют с квантово-химическими расчётами структурных элементов ядер асфальтенов типа «остров», для которых расчётные ПИ и СЭ составляют 6,07 и 1,2 эВ, соответственно.

Изложенные результаты также удовлетворительно согласуются с данными, полученными ранее Шуляковской Д.О. Латыповым К.Ф. и др. [92,245,246].

5.2 Исследование качества сырья для производство игольчатого кокса

Известно, что сырьем для получения нефтяного кокса являются нефтяные остатки и высококипящие дистилляты, содержащие до 30-50% масс ПАУ [8, 247]. Карбонизация ПАУ нефти при температурах 480-500 °С приводит к формированию нефтяного кокса изотропной и анизотропной структуры [248]. Игольчатый (анизотропный) кокс – высокоструктурированный углеродный материал с низким содержанием металлов и серы. В отличие от обычного нефтяного кокса, он является дорогостоящей продукцией, используемой для изготовления крупногабаритных (диаметром 500 мм и выше) графитированных электродов для электросталеплавильных печей. Из всего многообразия контролируемых показателей, характеризующих качество игольчатого кокса, наиболее существенными являются действительная плотность после прокаливания (более 2,11 г/см³), содержание серы (не более 0,5 %), низкий коэффициент термического расширения (КТР), реакционная способность, зольность (не более 0,3 %). Чем более совершенна структура игольчатого кокса, тем выше термическая прочность свойств изготовленных на его основе графитированных электродов.

Основным условием получения высококачественного игольчатого кокса является квалифицированный подбор и подготовка исходного сырья коксования. Самое распространенное сырье для производства игольчатого кокса – дистиллятные крекинг-остатки от крекирования малосернистых или гидрообессеренных газойлевых фракций прямогонного или вторичного происхождения, декантойли. Все эти виды сырья характеризуются высокой ароматичностью, значительным содержанием ПАУ, а также высокой коксуемостью. Для оценки качества ИГК обычно проводят коксование на пилотных установках, и опытным путем устанавливают корреляционные зависимости качества и эксплуатационных свойств получаемого углеродного материала (кокса, графита) от качественных характеристик используемого сырья коксования. Например, известен

способ, в котором для получения кокса с низким КТР (не превышающим значение $5 \cdot 10^{-7}$ °С) используют сырье с индексом корреляции (ИК) от 95 до 130 [249].

Нами изучена возможность по спектроскопическим автокорреляционным дескрипторам для спектров сырья коксования, содержащего ароматические углеводороды и ПАУ, прогнозировать потенциально возможное качество нефтяного кокса. Показана возможность прогнозирования качества игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам для области нефтепереработки.

Кроме того, известен спектроскопический способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса методом ЯМР'-Н [250]. Для этого определяют распределение протонов в пяти областях химических сдвигов, определенных по методике Брауна-Ладнера. Затем рассчитывают фактор ароматичности и степень замещения ароматических углеводородов по зависимости, которая имеет следующий вид:

$$\text{КТР} = - 52,9251 + \text{ЯМР} + 0,2113\text{QI}, \quad (5.1)$$

где $\text{ЯМР} = (0,4690\text{AR}_2 + 0,3649\text{AL}_1 + 0,7149\text{AL}_2 - 0,1373\text{AL}_3)$,

$\text{AL}_1, \text{AL}_2, \text{AL}_3$ – алифатические водороды бензилового, метиленового и метильного типов соответственно или $\alpha\text{H}, \beta\text{H}$ и γH в общепринятой терминологии ЯМР.

Недостаток данного способа заключается в длительности проведения анализов для оценки качественных характеристик сырья, что усложняет его из-за необходимости проведения дополнительных экспериментов по определению QI в остатке после коксования при 450 °С в течение 2-х часов после снятия спектра ЯМР'-Н. При этом процесс подготовки образца графита из кокса для определения КТР еще более длителен.

На основе предложенных нами дескрипторов (глава 4) предложен способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса. В качестве сырья коксования использованы декантойли, состоящие из смесей ПАУ. Декантойли представляют собой гидроочищенные тяжелые газойли каталитического крекинга, групповой состав приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2- Групповой состав декантойлей

№	Углеводороды	Состав, % масс
1.	Парафинонафтеновые	14
2.	Моноциклические	2,3
3.	Бициклические	8,5
4.	Полициклические 3-4-конденсированных кольца	62,1
5.	ПАУ более 4-х конденсированных колец	12,1
6.	Асфальтосмолистые вещества	1

Как следует из таблицы 5.2, суммарная доля ПАУ составляет 74,2 % масс.

В таблице 5.3 приведены характеристики сырья и значения оценка качества микроструктуры кокса, полученного из этих декантойлей по ГОСТ 26132 [251].

Таблица 5.3 – Характеристика сырья и оценка микроструктуры полученных коксов.

Наименование показателей	Декантойли		Смеси декантойля с ТСП (№ смеси)			
	I	II	I : ТСП		II : ТСП	
			№ 1 90 : 10	№ 2 50 : 50	№ 3 90 : 10	№ 4 70 : 30
Плотность, г/см ³	1,0349	1,0779	1,0413	1,0538	1,0784	1,0763
Содержание серы, % масс.	0,15	0,12	0,15	0,11	0,20	0,17
Коксуемость, % масс.	3,6	2,95	4,1	6,7	3,5	4,8
ароматические углеводороды, в т.ч.:						
легкие	70,6	76,8	72,2	70,0	74,9	75,4
средние	2,3	2,0	1,4	1,2	0,5	1,2
тяжелые	6,2	2,9	6,7	4,1	2,5	2,2
- смолы, в т.ч.:	62,1	71,9	64,1	64,7	71,9	72,0
- асфальтены	1,0	0,6	3,1	4,7	1,5	2,3
Вязкость кинематическая, сСт, при: 50 °С	19,4	32,8	21,2	21,6	34,5	28,8
80 °С	6,6	8,9	7,2	7,5	9,4	8,6
Индекс корреляции (ИК)	114	131	115	119	131	130
Оценка микроструктуры кокса, баллы	4,8	5,0	4,7	4,3	4,7	4,6

Эксперименты были проведены под руководством к.т.н., доцента В.П. Запорина на кафедре ТНГ УГНТУ в лаборатории «Углеродных материалов». Образцы сырья коксовали на кубовой установке в течение 4 часов при температуре 470-500 °С. Полученные образцы исследовали на поляризационном микроскопе с балльной оценкой качества структуры образцов игольчатого кокса по ГОСТ 26132. Затем регистрировали спектры для каждого вида исходного сырья измеряют оптическую плотность в диапазоне от 280 до 780 нм спектра поглощения раствора сырья в толуоле. По спектрам определяли дескриптор μ , который характеризует отношение ИАКП в УФ области (280-380 нм) к ИАКП электронного спектра в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения по формуле:

$$\mu = \frac{I_a(\text{УФ})}{I_a(\text{УФ+вид})}, \quad (5.2)$$

где $I_a(\text{УФ})$ – ИАКП в УФ области спектра поглощения;

$I_a(\text{УФ+вид})$ – ИАКП в УФ и видимой областях спектра поглощения.

Значения параметра μ взятых видов сырья приведены в таблице 5.4 сведены полученные значения и оценка микроструктуры полученных коксов из них. С использованием полученных значений параметра μ для каждого вида сырья и оценки микроструктуры полученных коксов был построен график зависимости (Рисунок 5.2).

Эту зависимость можно использовать для оценки малосернистого ароматизированного сырья, потенциально пригодного для получения игольчатого кокса. Приведем пример использования методики для неизвестного образца декантойля.

Используя спектрофотометрический метод, определяем коэффициенты поглощения раствора этого сырья в толуоле в ближнем УФ и видимой области поглощения спектров, после чего рассчитываем параметр μ исследуемого сырья – 1,861. Из вышеустановленной графической зависимости (Рисунок 5.2) видно, что при использовании сырья с параметром μ равной 1,861 оценка микроструктуры кокса составит 4.6, что свидетельствует о том, что данный декантойль пригоден для получения игольчатого кокса.

Для подтверждения достоверности полученных данных декантойль подвергали коксованию. Определили по ГОСТ 26132 микроструктурную организацию полученного кокса. Фактическая оценка микроструктуры составила 4.6, что соответствует оценке микроструктуры, полученной по графической зависимости на рисунке. 5.1.

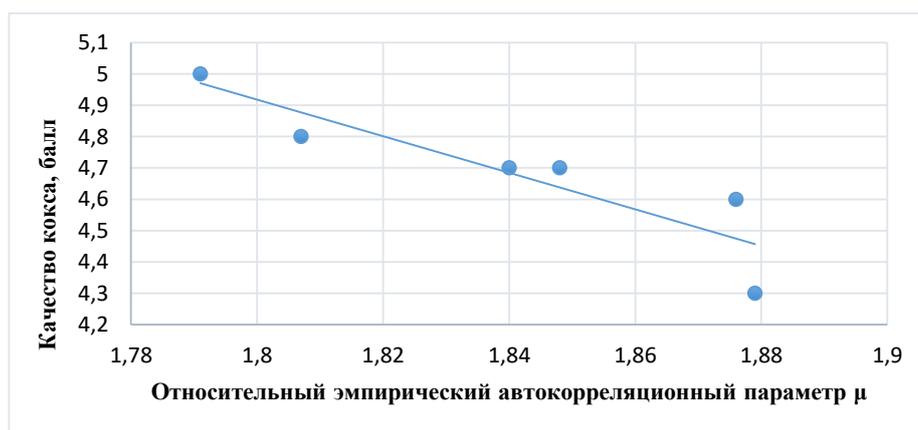


Рис.5.1 Зависимость качественных характеристик текстуры кокса от спектроскопического дескриптора μ .

Из приведенного графика видно, что существует четкая корреляционная связь между характеристиками сырья и качеством игольчатого кокса с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,81$. Таким образом, полученная зависимость может быть использована для прогноза качества игольчатого кокса по спектроскопическому дескриптору μ . Основные результаты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Значение относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ спектра поглощения для каждого вида сырья и оценка микроструктуры полученных коксов.

Сырье	Значения параметра μ	Оценка микроструктуры коксов, баллы	Оценка микроструктуры коксов, баллы (по модели)	Абс. погрешность	Относ. Погрешность
1	2	3	4	5	6
Декантойль I	1,807	4,8	4,88	0,08	1,59
Декантойль II	1,791	5	4,97	0,03	0,60
ТСП	1,883	4	4,43	0,43	10,82
Смесь № 1	1,84	4,7	4,68	0,02	0,34
Смесь № 2	1,861	4,7	4,56	0,14	2,95
Смесь № 3	1,879	4,3	4,46	0,16	3,63
Смесь № 4	1,848	4,7	4,64	0,06	1,34
Смесь № 5	1,876	4,6	4,47	0,13	2,75
Среднее значение				0,13	3,00

Таким образом, предложен способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса, который заключается в том, что сначала подвергают коксованию различные виды сырья с получением коксов с последующим определением микроструктуры полученных коксов в баллах. Для каждого вида сырья определяют относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ , представляющий собой отношение интегрального автокорреляционного параметра в ультрафиолетовой области к интегральному автокорреляционному параметру электронного спектра в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения. Устанавливают зависимость микроструктуры кокса в баллах от относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ исходного сырья, и затем по полученному значению μ сырья с использованием вышеустановленной

графической зависимости определяют микроструктуру кокса в баллах для оценки качества сырья. По итогам исследования получен патенты.

5.3 Оценка температур кипения коксогенных ПАУ сырья коксования.

Оценка углеводородов, входящих в состав фракций сырья коксования, имеет значения для прогнозирования его коксогенной способности, так как фракционный состав сырья определяет количество и качества кокса [247,252]. На основе анализа публикаций, различных источников обобщены данные по ПАУ, входящих в сырье коксования (таблица 5.5).

Нами установлена полуэмпирическая QSPR-модель, дескрипторами которой являются ПИ и число электронов (протонов), вида:

$$T_k = \alpha_0 + \alpha_1 IP + \alpha_2 N_e, \quad (M15)$$

где $T_{кип}$ – температура кипения при стандартных условиях;

IP – потенциал ионизации, эВ;

N_e – число электронов в молекулах;

$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ – эмпирические коэффициенты.

Ранее нами установлена [253] линейная зависимость температуры кипения от ПИ и числа электронов N_e , что подтверждено статистической обработкой данных. Результаты приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Коэффициенты линейной регрессионной модели (M15) для прогноза температуры кипения ПАУ.

Соединения	Коэффициенты регрессионной модели			R^2	R	F	$F_{табл}$
	α_0 , К	α_1 , К/эВ	α_2 , К				
ПАУ	564,936	-32.145	3.228	0.94	0,93	153,32	3,44

Данные таблицы 5.5 свидетельствуют об адекватности модели M15, так как коэффициент корреляции составляет 0,93, критерий Фишера больше табличного значения. Следовательно, связь температуры кипения ПАУ с их квантовыми характеристиками не случайна. В таблице 5.6 приведены абсолютные и относительные погрешности прогноза температуры кипения ПАУ по модели M15.

Таблица 5.6 – Сопоставление справочных значений температур кипения ПАУ, входящих в состав сырья коксования с рассчитанными по модели M15.

№	ПАУ	IP,эВ	Ne	T _{кип} , К	T _{кип} , К	ΔT _{кип} , К	δ, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	нафталин C ₁₀ H ₆	8,84	66	495	494	1	0,24
2.	2-метилнафталин C ₁₁ H ₁₀	8,76	76	513	529	16	3,06
3.	1,7-диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	8,62	84	535	559	24	4,49
4.	1,2,3-триметилнафталин C ₁₃ H ₁₄	8,55	92	566	587	21	3,72
5.	фенантрен C ₁₄ H ₁₀	8,74	94	610	587	23	3,70
6.	2-метилфенантрен C ₁₅ H ₁₂	8,72	102	612	614	2	0,31
7.	1,2-диметилфенантрен C ₁₆ H ₁₄	8,63	110	647	643	4	0,68
8.	1,3,7-триметилфенантрен C ₁₇ H ₁₆	8,54	118	658	671	13	2,02
9.	пирен C ₁₆ H ₁₀	8,25	106	677	642	35	5,18
10.	2-метилпирен C ₁₇ H ₁₂	8,23	114	660	668	8	1,27
11.	1,2-диметилпирен C ₁₈ H ₁₄	8,13	132	680	730	50	7,31
12.	1,2,3,-триметилпирен C ₁₉ H ₁₆	8,05	130	698	726	28	3,98
13.	1,3,6-триметилбензо[а]пирен C ₁₉ H ₁₄	7,82	128	776	727	49	6,35
14.	бензо[е]пирен C ₂₀ H ₁₂	8,34	132	741	723	18	2,44
15.	1-метилбензо[а]пирен C ₂₁ H ₁₄	7,97	140	752	761	9	1,15
16.	1,6-диметилбензо[а]пирен C ₂₂ H ₁₆	7,88	148	765	789	24	3,19
17.	хризен C ₁₈ H ₁₂	8,5	120	721	679	42	5,82
18.	1-метилхризен C ₁₉ H ₁₄	8,39	128	723	708	15	2,02
19.	1,6-диметилхризен C ₂₀ H ₁₆	8,33	136	735	736	1	0,16
20.	перилен C ₂₀ H ₁₂	7,99	132	752	734	18	2,37
21.	1-метилперилен C ₂₁ H ₁₄	7,94	140	752	762	10	1,28
22.	бензоперилен C ₂₂ H ₁₂	8,14	144	774	768	6	0,76
23.	бензо[а]перилен C ₂₄ H ₁₄	7,72	158	825	827	2	0,22
24.	коронен C ₂₄ H ₁₂	8,29	156	798	802	4	0,50

Согласно таблице 5.6, абсолютные и относительные ошибки не превышают 0,16-5,18%, что свидетельствует о адекватности зависимости.

Таким образом приведенные закономерности могут быть использованы для прогноза температуры кипения ПАУ. Это позволит идентифицировать наиболее вероятный тип углеводородов, входящих в узкие фракции сырья коксования по спектроскопическим дескрипторам.

По данной главе представлены публикации [254-269].

Выводы к главе 5

1. Проведено прогнозирование средних донорно-акцепторных характеристик вещества нефтяных асфальтенов в УФ и в видимой области с применением предложенного дескриптора. Установлено, что средние ПИ находятся в диапазоне 6,39-6,98 эВ, а средние СЭ 1,03-1,39 эВ, что количественно и качественно не противоречит, выполненным ранее исследованиям.
2. Показана возможность оценки потенциально пригодного сырья, содержащего до 50-60% ПАУ для получения игольчатого кокса. Оценки, проведенные по относительному автокорреляционному параметру μ . Показывает соответствие по методу ГОСТ 26132. В отличие от этого способа предложенный способ характеризуется экспрессностью и исключает длительные исследования поляризационной растровой микроскопии.
3. Установлена закономерность температуры кипения коксогенных ПАУ с квантовыми дескрипторами ПИ и числом электронов в молекуле. Данные зависимости позволяют прогнозировать качественный состав ПАУ в высококипящих нефтяных фракциях.

Общие выводы к диссертации

1. Для алкилнафталинов впервые обнаружены закономерности, связывающие топологические (индексы Винера и Цветковича) и квантовые (потенциалы ионизации, число электронов) дескрипторы с параметрами критического состояния в фазовых переходах жидкость - пар: критические объемы, температуры и давления. Разработаны адекватные многомерные модели для прогнозирования этих параметров, которые подтверждаются высокими коэффициентами корреляции 0,934-0,992 и погрешностью 0,35-4,16%. Многомерные модели для прогноза критических свойств алкилнафталинов могут быть использованы в расчете технологических процессов с участием сверхкритических флюидов.
2. Разработаны двухфакторные регрессионные QSPR-модели для прогноза физико-химических свойств алкилнафталинов: теплопроводности, теплоемкости жидкости, стандартные энергии Гиббса, температуры кипения, стандартная температура образования и вязкость газа по квантовым и топологическим дескрипторам. Адекватность моделей подтверждены коэффициентами корреляции R, равные 0,89-0,93, и критерием Фишера. Средняя относительная погрешность по прогнозу физико-химических свойств не превышает 1,77-2,83%.
3. Для ПАУ с числом бензольных колец от 3 до 10 обнаружены закономерности связи квантовых дескрипторов (ПИ) с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, фактором канцерогенности. Разработаны соответствующие двухфакторные регрессионные QSPR-модели для прогноза указанных

свойств. Модели характеризуются коэффициентами корреляции 0,84-0,99. Относительная погрешность при оценке указанных свойств составляет 0,51- 3,09%

4. Впервые для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ (ПИ и СЭ) предложен спектроскопический дескриптор в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области. На этой основе установлена взаимосвязь ПИ и СЭ ката- и периконденсированных углеводородов групп симметрии C_{1h} , C_{2h} , C_1 , C_s с относительным спектроскопическим дескриптором. Зависимости подтверждены высокими коэффициентами корреляции 0,95-0,98 и низкими относительными ошибками 0,99-2,93% (патенты РФ №2621470, №2658514).

5. На основе моделей, разработанных для ПАУ с числом бензольных колец от 3 до 10, проведена приближенная оценка средних ПИ и СЭ соединений нефтяных асфальтенов месторождений Киенгоп, Даниловское, Приобское, Северный и Малый Балык, а также асфальтенов крекинг-остатка гудрона, которые составляют приблизительно 6,39...7,81 эВ и 1,05...1,39 эВ. Полученные экспериментальные результаты совпадают с квантово-химическими расчётами и экспериментами, выполненными ранее, свидетельствующими о низких ПИ и высоких СЭ асфальтенов (патент РФ №2621481).

6. Показана возможность прогнозирования качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по широкополосным относительным автокорреляционным спектроскопическим дескрипторам, определенным для сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ. Зависимость обоснована исследованием морфологии игольчатого кокса. (патенты РФ № 2794435, № 2798119).

В заключении выражаю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Доломатову Михаилу Юрьевичу за научное руководство и всестороннюю помощь в работе. Также благодарю за полезные замечания коллег из группы Доломатова М.Ю. к.х.н., доценту Ковалеву Э. А., к.т.н., ст. преп. Доломатову М. М., к.т.н., доценту Ярмухаметову Г. У. Выражаю признательность заведующей кафедрой УГНТУ, д.х.н., профессору Мазитовой А. К., а также участникам научного семинара ИХН СО РАН д.х.н., профессору Сагаченко Т.А., д.х.н., профессору Кудряшову С.В., д.х.н., профессору Мин Р. С., к.т.н., в.н.с. Петренко Т. В. и к.х.н., с.н.с. Кривцову Е. Б. за критическое обсуждение и поддержку работы.

Список сокращений

- ПАУ – полициклические ароматические углеводороды
- ФХС – физико-химические свойства
- УФ область – ультрафиолетовая область
- ПИ – потенциал ионизации
- СЭ – сродство к электрону
- КС – каменноугольная смола
- ТСП – тяжелая смола пиролиза
- БЭ – бензпиреновый эквивалент
- КС – каменноугольная смола
- КП – каменноугольный пек
- ПП – пиролизные пеки
- НКП – нефтекаменноугольные пеки
- ИК-Фурье – инфракрасное
- MALDI – Matrix-assisted laser desorption ionization
- ПМР – протонный магнитный резонанс
- ПМЦ – парамагнитные центры
- QSPR – Quantitative Structure-Property Relationship, метод поиска закономерностей типа «структура-свойства»
- DFT – density functional theory (теория функционала плотности)
- BLYP – функционалы Бекке–Ли–Янга–Парра, используемые в методе DFT
- ИАКП – интегральный автокорреляционный параметр
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ИСД – интегральный спектральный дескриптор
- МНК – методом наименьших квадратов
- КТР – коэффициент термического расширения
- ИГК – игольчатый кокс
- ЭФС – электронная феноменологическая спектроскопия
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Библиографический список

1. Клар, Э. Полициклические углеводороды. – М.: Химия, Т.2., – 1971. – 456 с.
2. Neff, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment/ J.M. Neff. – London: Applied Sci., 1979. – 266 pp.
3. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексева. – Л: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
4. Lee, B.-K. Sources, Distribution and Toxicity of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter/ B.-K. Lee, T. Vu // In Air Pollution. – 2010. – P. 99-122. [https://doi:10.5772/10045](https://doi.org/10.5772/10045).
5. Gupte, A. Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs): A Perspective / A. Gupte, A. Tripathi, H. Patel, D. Rudakiya, and S. Gupte // The Open Biotechnology Journal. – 2016. – V. 10, (Suppl-2, M9). – P. 363-378. [https://doi:10.2174/1874070701610010363](https://doi.org/10.2174/1874070701610010363).
6. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review / K. Srogi // Environ Chem Lett. – 2007. – V. 5(4). – P. 169-195. [https://doi:10.1007/s10311-007-0095-0](https://doi.org/10.1007/s10311-007-0095-0).
7. Сюнаев, Р.З. Дисперсные структуры асфальтенов: модели и параметры / Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюнаева. – М.- Ижевск: Ин-т компьютерных исследований. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2007. – 580 с.
8. Сафиева, Р.З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1988. – 448 с.
9. Поконова, Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю.В. Поконова. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
10. Елин, Е.С. Биогеохимическая информация нефти загрязнителя и болотного биогеоценоза при их взаимодействии / Е.С. Елин // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2002. – № 3. – С.153–166.
11. Белицкая, Е.А. Углеводородный состав нефтей района Колтогорского прогиба [Электронный ресурс] / Е.А. Белицкая, О.В. Серебренникова // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2008. – С. 11. – URL: http://ogbus.ru/authors/Belitskaja/Belitskaja_1.pdf
12. Хай, В. В. Особенности состава углеводородов в связи с генезисом нефтей и битумов в кристаллических породах на шельфе вьетнама и севере хакасии. Автореф. дисс. к.т.н.: 02.00.13; 25.00.09 / Хай Ву Ван. – Томск: ИХН СО РАН – 2012. – 24 с.
13. Шаповал, Е. В. Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду.

- Автореф. дисс. к.х.н. 03.02.08 // Шаповал Елена Владимировна. – Краснодар: ФГБОУ ВПО «КГУ» – 2014. – 22 с.
14. Калабин, Г. А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки/ Л. В. Каницкая, Д. Ф. Кушнарев. – М.:Химия, 2000. – 408 с.
 15. Красникова, О.В. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза. Автореф. дисс. к.т.н. 05.17.07 / Красникова Ольга Васильевна. – Уфа: ФГБОУ ВПО «УГНТУ» – 2013. – 22 с.
 16. Faher, S. A Critical review of the properties of asphaltenes and factors affecting their stability in crude oil. / S. Faher, M. Akhdaya, M. Elturki, etc. // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – N10. – P.1183–1200. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>.
 17. Apicella, B. Characterization Techniques Coupled with Mathematical Tools for Deepening Asphaltene Structure // B. Apicella, A. Ciajolo, A. Carpentieri, C. Popa, C. Russo // Fuels. – 2022– N3. – P.75-84. <https://doi:10.3390/fuels3010005>.
 18. Golshahi, N. Characterization of asphaltenes structure: asphaltene / N. Golshahi //A Thesis by. Submitted to the Office of Graduate and Professional Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of MASTER OF SCIENCE. – 2020
 19. Небогина, Н.А. Исследование оптических свойств асфальтенов асфальтосмолопарафиновых отложений водонефтяных эмульсий/ Н.А. Небогина, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, Т.В. Петренко // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 2. – С.113–125. <https://doi: 10.15593/2224-9400/2019.2.10>.
 20. Zheng, F. Fractionation and Characterization of Petroleum Asphaltene: Focus on Metalopetroleomics. Review / F. Zheng, Q. Shi, G. Vallverdu, P. Giusti, B. Bouyssiere. // Processes. – 2020. – N.8. – P.1-31. <https://doi:10.3390/pr8111504>.
 21. Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев // – М.: Наука, 1979. – 269 с.
 22. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034- 1050.
 23. Долломатов, М.Ю. Нефтепромысловая химия. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальто-смолопарафиновых отложений: учеб. пособие для вузов / М.Ю. Долломатов, А.Г. Телин, М.А. Силян. – М.: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2011. – 69 с.
 24. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы/ Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.

25. Абдрафикова, И. М. Состав сверхвязких нефтей и природных битумов и превращения их высокомолекулярных компонентов в гидротермально-каталитических процессах. Автореферат дисс. на соис. к.х.н. 02.00.13/ Абдрафикова Ильмира Маратовна. – Казань: КНИТУ – 2018. – 22с.
26. Mullins, O.C. The Asphaltenes / O.C. Mullins // *Annual review of analytical chemistry* Palo Alto, Calif. – 2011. – N.4. – P. 393-418. <https://doi: 10.1146/annurev-anchem-061010-113849>.
27. Mullins, O.C. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics/ O.C.Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. – New York: Springer, 2007. – 669 p.
28. Groenzin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groenzin, O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14. – № 3. – P. 677–684.
29. Betancourt, S.S. Nanoaggregates of asphaltenes in a reservoir crude oil and reservoir connectivity / S.S. Betancourt, G.T. Ventura, A.E. Pomerantz, O. Vilorio, F.X. Dubost, J. Zuo, G. Monson, D. Bustamante, J.M. Purcell, R.K. Nelson, R.P. Rodgers, C.M. Reddy, A.G. Marshall, O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2009. – № 23. – P. 1178–1188.
30. Mullins, O.C. Advances in asphaltene science and the Yen – Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barre, A. Ballard Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare // *Energy & Fuels*. – 2012. – № 26. – P. 3986–4003.
31. Groenzin, H. Asphaltene molecular size and structure / H. Groenzin, O.C. Mullins // *Journal of physical chemistry A*. – 1999. – V. 19 – № 1. – P. 11237- 11245.
32. Bluenrosto-Gonzales, E. The overriding chemical principles that define asphaltenes / E. Bluenrosto-Gonzales, H. Groenzin, C. Lira-Galeana, O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2001. – V. 15 – № 4. – P. 972–978.
33. Groenzin, H. Molecular size of asphaltene solubility fractions / H. Groenzin, O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17 – № 2. – P. 498– 503.
34. Buch, L. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment / L. Buch, H. Groenzin, E. Buenrosto-Gonzalez, S.I. Andersen, C. Lira-Galeana, O.C. Mullins // *Fuel*. – 2003. – № 9. – P. 1075– 1084.
35. Ruiz-Morales, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy / Y. RuizMorales, O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21 – № 1. – P. 256-265.
36. Fatayer, S Controlled Fragmentation of Single Molecules with Atomic Force Microscopy by Employing Doubly Charged States/ S. Fatayer, N. Moll, S. Collazos, D. Pérez, E. Guitián, D.

- Peña, L. Gross, G. Meyer // *Phys Rev Lett.* – 2018. – N. 30. – 121(22):226101. [https://doi:10.1103/PhysRevLett.121.226101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.226101). PMID: 30547655.
37. Acevedo, S. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary type structure / S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. Fernandez, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, G. Dessalces // *Energy and Fuels.* – 2007. – V 21 – № 4. – P. 2165-2175.
38. Gray, M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis coking behavior // *Energy and Fuels.* – 2003. – №6. – P. 1566-1569.
39. Murgich, J. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins / J. Murgich, J. Rodrigues, Y. Aray // *Energy and Fuels.* – 1996. – №1. – P. 68–76.
40. Sheremata, J.M. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltene / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // *Energy and Fuels.* – 2004. – V 18 – № 5. – P. 1377-1384.
41. Strausz, O.P. Structural features of Boscan and Duri asphaltenes / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, I. Kowalewski, F. Behar // *Energy and Fuels.* – 1999. – V. 13 – № 2. – P. 228–247.
42. Strausz, O.P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng // *Energy and Fuels.* – 1999. – V. 13 – № 2. – P. 207 – 227.
43. Schuler, B. Heavy oil based mixtures of different origins and treatments studied by atomic force microscopy / B. Schuler, S. Fatayer, G. Meyer, E. Rogel, M. Moir, Y. Zhang, MR Harper // *Energy & Fuels.* – 2017. – V.31 – N.7. – P. 6856-686.
44. Schuler, B. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins // *Journal Am.Chem.Soc.* – 2015. –V. 137. – P. 9870-9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>.
45. Доломатов, М.Ю. Влияние парамагнетизма на спектры ЯМР многокомпонентных смесей / М.Ю. Доломатов, Ю.В. Челноков, А.Г. Кавыев, В.Н. Гордеев, Ф.Г. Унгер // *Прикладная спектроскопия.* – 1992 – Т.57 – №3 – С.438-440.
46. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти/ Ф. Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
47. Акбарзаде, К. Асфальтены проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммани, А. Харат, Ч. Дэн, С. Аллексон, К. Джеферсон, Ш. Кабир, Дж. Маршалл, Р. Роджерс, О.

- Малликс, Т. Солбаккен и др. // Нефтегазовое обозрение. – М.: Издание компании "Шлюмберже (shlumberger)". – 2007. – Т. 19. – № 2. – С. 28-42.
48. Потапов, А.В., Кольяков, С.Ф., Крашенинников, В.Н., Думеш, В.С. Определение критических концентраций димерообразования и мицеллообразования асфальтенов в сырой нефти методом оптического кругового дихроизма. // В сб. научных статей «Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии» / Под ред. Р.З. Сафиевой и Р.З. Сюняева. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2007. – С. 361-371.
49. Svalova, A. Determination of Asphaltene Critical Nanoaggregate Concentration Region Using Ultrasound Velocity Measurements/ A. Svalova, N. Parker, M. Povey, G. Abbott// Scientific Reports. – 2017. – V 7. – N 1. –P. 16125. <https://doi:10.1038/s41598-017-16294-5>.
50. Groenzin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groenzin, O.C. Mullins // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14. – № 3. – P. 677-684.
51. Mullins O.C. The Modified Yen Model / O.C. Mullins // Energy Fuels. – 2010. – 24(4). – P. 2179-2207.
52. Groenzin H. Asphaltene molecular size and structure / H. Groenzin, O.C. Mullins // J. Phys. Chem. – 1999. – V. 103. – P. 11237-11245.
53. Долوماتов, М.Ю. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М.Ю. Долوماتов, С.А. Шуткова, Р.З. Бахтизин, М.М. Доломатова, К.Ф. Латыпов, К.А. Гильманшина, Б.Р. Бадретдинов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 20-25.
54. Долوماتов, М.Ю. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов/ М.Ю. Долوماتов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Нефтехимия. – 2012. - Т.52. – №4 – С. 299-303
55. Kim, J. Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition/ J. Kim, U.-S. Im, B. Lee, D.-H. Peck, S.-H. Yoon, D. Jung // Carbon letters. – 2016. – V.19. – P.72-78. <https://doi:10.5714/CL.2016.19.072>.
56. Brooks, G.D. The formation of grafitiring carbons from the liquid phase / G.D. Brooks, G.H. Taylor // Carbon. - 1965. – V. 3. – P. 185-193.
57. David, R. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.) / R.L. David – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2009. – 91 pp. ISBN 978-1-4200-9084-0.

58. Долломатов, М.Ю. База данных физико-химических свойств органических соединений / М.Ю. Долломатов, Т.И. Павлов, Т.М. Аубекеров. – Патент № 2017620709; Дата регистрации – 21.03.2018.
59. The Korean reference database of chemical substances (Chemical Engineering and Materials Research Information Center - CHERIC). – URL: <https://www.cheric.org/>.
60. Tipson R. S. Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. A review of the literature/ R. S. Tipson // Department of commerce National Bureau of Standards. – 1987. – 52 pp.
61. Рыбакова, М.Н. Конспект лекций по химии конденсированных ароматических углеводородов / М.Н. Рыбакова. Перм. гос. ун-т им. А.М. Горького // – Пермь: ПГУ, 1975. – с. 29-79.
62. Проскуряков, В.А. Окисление конденсированных ароматических углеводородов: Учеб. пособие / В.А. Проскуряков, Л.Н. Чистяков. – Л.: Б. и., 1973. – 102 с.
63. Кузнецов, М.А. Свойства органических соединений. Справочник / М.А. Кузнецов, Л.М. Кузнецова, Р.Л. Плечко и др.; Под ред. А.А. Потехина. – Ленинград: Химия: Ленингр. отд-ние, 1984. – 518 с.
64. Lee, M.L. Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds / M.L. Lee, M.V. Novotny, K.D. Bartle// London: Academic Press, INC. LTD, 1981. – 462 pp.
65. Mackay, D. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / D. Mackay, W. Y. Shiu, K.-C. Ma, S. C. Lee// Boca Raton London New York: Taylor & Francis Group, 2006 – 919 p.
66. Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения: в 2 ч. Ч. 1. / В.И. Смола. – М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
67. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: справочник по химии / Р.А. Кипер. – Хабаровск: [б. и.], 2013. – 1016 с.
68. Ноллет Л.М.Л. Анализ воды: справочник / Л.М.Л. Ноллет, Л.С.П. де Гелдер (ред.); пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – СПб: ЦОП «Профессия», 2012. – 920 с.
69. Кузнецов, А.Н. Нефтяное загрязнение в водных экосистемах. Закономерности естественной трансформации / А.Н. Кузнецов, Ю.А. Федоров – Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 196 с.
70. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учеб. пособие / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.

71. Алексеева, Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах: монография / Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 215 с.
72. Lehto, K.-M. Biodegradation of selected UV-irradiated and nonirradiated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / K.-M. Lehto, J.A. Puhakka, H. Lemmetyien // *Biodegradation*. – 2003. – V. 14. – P. 249-263. [https://doi: 10.1023/a:1024704505832](https://doi.org/10.1023/a:1024704505832).
73. Vadimira, B. Bioremediation technologies for treatment of crude oil polluted soils in refinery play in Slovonnat Republic. – 2002. – V. 37. – P. 1221-1226.
74. Soreide, I. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with pure water and NaCl brine / I. Soreide, C.H. Whitson // *Fluid Phase Equilibria*. – 1992. – V. 77. – P. 217-240.
75. Michelsen, M.L. Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures the isothermal flash problem. Part 1: Stability. / M.L. Michelsen, // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – V.9. – P. 1-19.
76. Гумеров, Ф.М. Технология утилизации нефтяных шламов с использованием жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с пропанбутановым экстрагентом / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, М.И. Фарахов // *Теоретические основы химической технологии*. – 2017. – Т.51. – №6. – С. 629-636.
77. Богданов, А.В. О влиянии строения катионного фрагмента на антимикробную активность ди – третбутилфенольных изатин – 3 – ацилгидразонов / А.В. Богданов, М.Е. Кадомцева, С.В. Бухаров, А.Д. Волошина, В.Ф. Миронов // *Журнал органической химии*. – 2020. – Т. 56. – №3. – С. 488-491.
78. Доломатов, М. Ю. Прогнозирование физико-химических свойств компонентов углеводородных систем с применением топологических дескрипторов: Монография / М. Ю. Доломатов, О. С. Коледин, Э. А. Ковалева, Т. М. Аубекеров. – Казань: ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2021. – 164 с. – (Бутлеровское наследие; Книга 4). – ISBN 978-5-9902124-7-3. – EDN IDFFNK.
79. Доломатов, М.Ю. Фрагменты теории реального вещества / М.Ю. Доломатов – М.: Химия, 2005. – 208 с.
80. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев // – М.: Наука, 1974. – 351 с.
81. Доломатов, М.Ю. Физические основы наноэлектроники / М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, Т.И. Шарипов – М.: Юрайт, 2022 – 174с.

82. Долوماتов, М.Ю. Физико-химия наночастиц / М.Ю. Долوماتов, Р.З. Бахтизин, М.М. Долوماتова - М.: Юрайт. – 2020 – 286 с.
83. Shuai, Zh., Theory of charge transport in carbon electronic materials / Zh. Shuai, L. Wang, Ch. Song // Springer Science & Business Media, 2012. – 90 p.
84. Эткинс, П. Кванты. Справочник концепций /П. Эткинс. – М.: Мир, 1977 – 477с.
85. Portella, G. Assessment of Clar's aromatic π -sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity/ G. Portella, J. Poater, M. Сола // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2005. – Т.18. – №8. – С. 785-791.
86. Chen, Т.-А. Синтез полиароматических углеводородов из бис (биарил) диенов: большие ПАУ с низко-прозрачными секстетамми / Т.-А. Chen, Р.-С. Лю // Химия: европейский журнал. – 2011. – Т. 17. – № 21. – С. 8023–8027. <https://doi.org/10.1002/chem.201101057>. PMID 21656594.
87. Philip, E.S. The ultraviolet spectra of aromatic hydrocarbons: Predicting substitution and isomerism changes / E.S. Philip // J. Chem. Education. – 1964. – V. 41. – № 5. – 234 p. <https://doi.org/10.1021/ed041p234>
88. Haritash, A.K. and Kaushik, C.P. Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review / A.K. Haritash, C.P. Kaushik, // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 169. – P. 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>.
89. Суздорф, А.Р. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения / А.Р. Суздорф, СВ. Морозов, Л.И. Кузубова, Н.Н. Аншиц, А.Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2. – С. 511-540.
90. Свердлова, О.Л. Электронные спектры в органической химии / – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
91. Кузьмина, З.Ф. Исследование спектральными методами дистиллятных и остаточных нефтепродуктов, как сырья термических процессов. Автореферат дисс. к.т.н.: 05.17.07 / Кузьмина Зоя Федоровна. – Уфа: УНИ, 1980. - 24 с.
92. Латыпов, К.Ф. Прогноз потенциалов ионизации и сродства к электрону на основе интегральных спектроскопических дескрипторов для ряда азот- и кислородсодержащих соединений: дисс. к.х.н: 02.00.04/ Латыпов Камил Фаритович; науч.рук. д.х.н. Долوماتов М.Ю. – Казань: ФИЦ КазНИЦ РАН. – 2020. – 224 с.
93. Zheng, C. Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF / C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang // Energy Procedia. – 2015. – V.75. – P. 847-52.

94. Li, K. Further insights into the Structure and Chemistry of the Gilsonite asphaltene from combined theoretical and experimental approach / K. Li, M. Vasiliu, C.R. McAlpin, Y. Yang, D.A. Dixon, K.J. Voorhees et al. // *Fuel*. – 2015. – V. 157. – P.16-20.
95. Muhemmed, A. Petroleum Science and Technology Petroleum Generation, Accumulation and Prospecting / A. Muhemmed// CRC Press. Boca Raton, London, New York, 2021. – 382 pp.
96. Juan-Carlos, P.-J. The asphaltenes from colombian colorado light crude oil / P.-J. Juan-Carlos, M.-V. Daniel-Ricardo, B.-T. Natalia-Alexandra, T. Mary-Helena, and A.-L. Emiliano // *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. – 2016. - V. 6. – №. 3. – P. 105 – 122.
97. Zuo, Y.X. Simulation of the high-pressure phase equilibria of hydrocarbon-water/brine systems / Y.X. Zuo et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – V. 15. – P. 201-220.
98. Яковлева, Е.В. Дальность распространения полициклических ароматических углеводородов в тундровой зоне под воздействием ТЭС / Е.В. Яковлева, Д.Н. Габов // *Вестник РУДН*. – 2019. – Т. 27, – № 3. – С. 184-198.
99. Константинова, Е.Ю. Полициклические ароматические углеводороды в почвах промышленных и селитебных зон Тюмени / Е.Ю. Константинова и др. // *Известия ТПУ*. – 2018. – Т. 329. – № 8. – С. 66-79.
100. Liu, H. Risk assessment of gaseous/particulate phase PAH exposure in foundry industry/ H. Liu, H. Yang, C. Chou, M. Lin // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 181. – N 1-3. – P. 105-111.
101. Коковкин, В.В. Мониторинг многокомпонентного загрязнения окрестностей Новосибирского электродного завода/ В.В. Коковкин, В.Ф. Рапуга // *Интерэкспо Гео-Сибирь*. – 2017. – Т. 4. – № 1. – С. 116-120.
102. Пшенин, В.Н. Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде / В.Н. Пшенин // *Транспорт: наука, техника, управление*. – 1995. – № 8. – С. 2-19.
103. Хатмуллина, Р.М., Хроматографическое определение полициклических углеводородов в нефтешламах / Р.М. Хатмуллина, В.И. Сафарова, Ф.Х. Кудашева // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67. – № 3. – С. 290-296.
104. Канцерогенные вещества: материалы Международного агентства по изучению рака / пер. с англ. А.Ф. Карамышевой под ред. В.С. Трусова. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.
105. Hussein, A.-S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation / A.-S. Hussein, M. Mona// *Egyptian Journal of Petroleum*. –2016. – V. 25. – P. 107-123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.

106. Walgraeve, C. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence / C. Walgraeve, K. Demeestere, J. Dewulf, R. Zimmermann, H.V. Langenhove // *Atmos. Environ.* – 2010. – V. 44. – P. 1831-1846.
107. Mojiri, A., Zhou, J., Ohashi, A. et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments / A. Mojiri, J. Zhou, A. Ohashi, et al. // *Science of The Total Environment.* – 2019. – V. 696. – P.1-43. [https://doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133971](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971)
108. Baird, W. M. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action / W. M. Baird, L. A. Hooven, B. Mahadevan // *Environmental and Molecular Mutagenesis.* – 2015. – V. 45. – № 2–3. – P. 106-114. [https://doi:10.1002/em.20095](https://doi.org/10.1002/em.20095). ISSN 1098-2280.
109. Slaga, T. J. Multistage skin carcinogenesis: a useful model for the study of the chemoprevention of cancer / T. J. Slaga // *Acta Pharmacologica et Toxicologica.* – 1984. – V. 55 (S2). – P. 107-124. doi:10.1111/j.1600-0773.1984.tb02485.
110. Акинин, Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения / Н.И. Акинин. – 2-е изд., испр. и доп. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 312 с.
111. Hong, W.-J. Distribution, Fate, Inhalation Exposure and Lung Cancer Risk of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Asian Countries / W.-J. Hong, H. Jia, W.-L. Ma, et al // *Environmental Science & Technology.* – 2016. – V. 50. – N 13 – P. 7163-7174. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01090>
112. Эдвардс, Н.Т. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в наземной окружающей среде – обзор / Н.Т. Эдвардс // *Качество окружающей среды.* – 1983. – № 12. – С. 427-441.
113. Traven, L., Zaja, R., Loncar, J., Smital, T., Micovic, V. CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples – In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line // *Toxicol. in Vitro.* – 2008. – V. 22 (6). – P. 1648-1656.
114. Soclo, H.H., Carrigues, Ph., Ewald, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coast Marine Sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) // *Mar. Pollut. Bull.* – 2000. – V. 40(5). – P. 387-396.
115. Gimeno, R.A., Altelaar, A.F.M., Marce, R.M., Borrul, F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass-

- spectrometric detection in seawater and sediment samples // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 958(1–2). – P.141-148.
116. Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. App. A-National environmental methods. Part 136 // CFR. U.S. EPA. – 2004. – 25 pp.
117. Patel, A.B. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches: a review / A.B. Patel, S. Shaikh, K.R. Jain, et al. // *Front. Microbiol.*, N 5.- V.11 –2020. <https://doi:10.3389/fmicb.2020.562813>
118. Цымбалюк, К.К. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) / К.К. Цымбалюк, Ю.М.Деньга, В.П. Антонович // *Методы и объекты химического анализа.* – 2013. – Т. 8. – № 2. – С. 50-62.
119. Nikolaou, A. Determination of pahs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns / A. Nikolaou, M. Kostopoulou, G. Lofrano, S. Meric // *Global nest j.* – 2009. – V.11(4). – P. 391-405.
120. Yu, J. Accurate and efficient method for predicting thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons – Bond-centered group additivity / J. Yu, R. Sumathi, W.H. Jr. Green // *Journal of the American Chemical Society.* – 2004. – V. 126. – N 39. –P. 12685-12700
121. Baskin, I.I, Madzhidov, T.I. and Varnek, A.A. Introduction into Chemoinformatics. “Structure -Property” modeling / I.I. Baskin, T.I. Madzhidov, A.A. Varnek. – Kazan: University of Kazan, 2015. – 302 pp. (in Russian)
122. Папулов, Ю.Г. Молекулярные графы в химических исследованиях/ Ю.Г. Папулов // Тез. докл. межвуз. конф., Калининград, 21-26 мая 1990 г.– Калинин: КГУ, 1990. – 116 с.
123. Зефиоров, Н.С. Применение теории графов в химии / Н.С.Зефиоров, С.И. Кучанов. // Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1988. – 304, [2] с.
124. Кинг, Р. Химические приложения топологии и теории графов / ред. Р. Кинг; перевод с англ. М. Н. Глуховцева; под ред. [с предисл.] Ю. А. Жданова. - М.: Мир, 1987. – 560 с.
125. Стьюпер, Э. Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности / Э. Стьюпер, У. Брюггер, П. Джурс; Перевод с англ. В. П. Дмитриева. – М.: Мир, 1982. – 235 с.
126. Виноградова, М.Г. Количественные корреляции "Структура - свойство" алканов: Аддитив. схемы расчета: Учеб. пособие / М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, В.М. Смоляков. – Тверь: ТвГУ, 1999. – 95 с. – ISBN 5-7609-0134-6

127. Раевский, О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных молекул / О.А. Раевский // Успехи химии. – 1999. – Т.68, – № 6. – С. 555-575.
128. Michelsen, M.L. Calculation of critical points from cubic two-constant equation of state / M.L. Michelsen, R.A. Heidemann // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2017. – V. 27. – P. 521-523.
129. Tohru, M. Predicting the hydroxymethylation rate of phenols with formaldehyde by molecular orbital calculation / M. Tohru, H.C. Anthony, G. Charles, Jr. Hill // J. WoodSci. – 2002. – V. 48. – P. 153-158.
130. Бронштейн, И.С. Моделирование процессов сокращения потерь при разработке скважин с использованием уточненного расчета ФХС углеводородов /И.С. Бронштейн // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 2016. – № 8. – С. 21-24.
131. Родионова, Е.В. Моделирование возможных пространственных структур переходных состояний ароматических углеводородов / Е.В. Родионова, Томилин О.Б., Фомина Л.В. // Журнал органической химии. – 2021. – Т.57. – № 2. – С. 157-166.
132. Kochev, N. Chemical information processing for QSAR/QSPR modeling / N. Kochev, V. Paskaleva, N. Jeliatzkova // Научни трудове на Съюза на учените – Пловдив. Серия В: Техника и технологии. – 2013. – V.16. – P. 230-234.
133. Neumann, I. B. Composition and Properties of Petroleum / I.B. Neumann, B. Pazynska-Lahme, D. Severin. – London: Wiley, 1981. – 148 pp.
134. Tohru, M. Predicting the hydroxymethylation rate of phenols with formaldehyde by molecular orbital calculation / M. Tohru, H.C. Anthony, G. Charles, Jr. Hill // J. WoodSci. – 2002. – V. 48. – P. 153-158.
135. Анисимов, М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ /М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. - М.: Энергоиздат, 1990. – 180 с.
136. Доломатов, М.Ю. Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических смесей и сложных молекулярных систем / М.Ю. Доломатов. – Уфа: ЦНТИ, 1989. – 47 с.
137. Доломатов, М.Ю. Некоторые физико-химические аспекты прогнозирования свойств многокомпонентных систем в условиях экстремальных воздействий / М.Ю. Доломатов // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1991. – Т. 35. – № 5.– С.632-638.

138. Долوماتов, М.Ю. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем. Перспективы практического использования / М.Ю. Долوماتов. – М.: ЦНИТЭНефтехим, 1991. – 72 с.
139. Долوماتов, М.Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем/ М.Ю. Долوماتов // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – №1. – С.29-32.
140. Долوماتов, М.Ю. Применение феноменологической электронной спектроскопии для исследования физико-химических свойств молекулярных систем. Часть 1 / М.Ю. Долوماتов, Г.Р. Мукаева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – №5. – С.22–26.
141. Долوماتов, М.Ю. Применение феноменологической электронной спектроскопии для исследования физико-химических свойств молекулярных систем. Часть 2/ М.Ю. Долوماتов, Г.Р. Мукаева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – №8. – С.32–33.
142. Долوماتов, М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем / М.Ю. Долوماتов. – Уфа: ИХНП АН РБ, 2000. – 123 с
143. Калашченко, Н.В. Электронная феноменологическая спектроскопия крови человека в норме и патологии. Теория и практические аспекты / Н.В. Калашченко, М.Ю. Долوماتов, С.В. Дезорцев. – М.: Интер, 2010. – 255 с.
144. Dolomatov, M.Yu. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine / M.Yu. Dolomatov, G.R. Mukaeva, D.O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – Vol.3, No.3. – P.183–199.
145. Долوماتов, М.Ю. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М.Ю. Долوماتов, Д.О. Шуляковская // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – №2. – С.49–52.
146. Долوماتов, М.Ю. Определение свойств нефтей и нефтепродуктов по корреляциям цвет-свойство и спектр-свойство / М.Ю. Долوماتов, В.В. Карташева // Химическая технология. – 2004. – №2. – С.12–14.
147. Долوماتов, М.Ю. Оценка физико-химических свойств углеводородных систем по корреляциям спектр-свойства и цвет-свойства / М.Ю. Долوماتов, Д.О. Шуляковская, Г.У. Ярмухаметова, Г.Р. Мукаева // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – №3. – С.52–56.

148. Долوماتов, М.Ю. Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем/ М.Ю.Долوماتов, Д.О. Шуляковская, М.М. Долوماتова. – Патент РФ № 2560709, – Дата регистрации 27.07.2011.
149. Шуляковская, Д.О. Исследование электропроводящих наноструктур асфальтенов западно-сибирской нефти методом электронной феноменологической спектроскопии / Д.О. Шуляковская, М.М. Долوماتова, С.А. Еремина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. – Т.9. – №1. – С.112-115.
150. Долوماتов, М.Ю. Спектроскопический способ определения энергии активации вязкого течения смесей высокомолекулярных органических соединений / М.Ю. Долوماتов, Л.М. Хашпер // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1990. – №10. – С.38-41.
151. Долوماتов, М.Ю. Определение коксуемости смесей высокомолекулярных органических соединений. / М.Ю. Долوماتов, З.Ф. Кузьмина, С.П. Ломакин, Л.М. Хашпер // Химия и технология топлива и масел. – 1991. – №9. – С.29.
152. Долوماتов, М.Ю. Экспресс определения относительной плотности нефтяных фракций. / М.Ю. Долوماتов, Л.М. Хашпер, З.Ф. Кузьмина, // Химия и технология топлива и масел. – 1991. – №10. – С.32-34.
153. Долوماتов, М.Ю. Спектроскопический метод определения средней молекулярной массы / М.Ю. Долوماتов, Л.М. Хашпер, З.Ф. Кузьмина, // Химия и технология топлива и масел. – 1991. – №7. – С.34-35.
154. Долوماتова, Л.А. Метод идентификации нефтехимических систем и индивидуальных веществ / Л.А. Долوماتова, О.Т. Кыдыргычева, М.Ю. Долوماتов// Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 12. – С. 19-22.
155. Мархасин, И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта/ И.Л. Мархасин. – М.: Недра, 1974. – 100 с.
156. Кузьмина, З.Ф. Способ определения выхода кокса из нефтяных остатков/ З.Ф. Кузьмина, А.А. Байбазарова, С.М. Слущкая, Л.В. Краснова. – А.С.№ 864071. Дата регистрации 15.09.81. – Бюл. №34.
157. Долوماتов, М.Ю. Цветовые характеристики углеводородных нефтехимических систем/ М.Ю. Долوماتов, О.Т. Кыдыргычева, Л.А. Долوماتова, В.В. Карташева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2000. – Т. 67. –№ 3. – С. 387-389.
158. Долوماتов, М. Ю. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB/ М. Ю. Долوماتов, Г.У. Ярмухаметова, Д.О. Шуляковская// Прикладная физика. – 2011. – № 1. – С. 20-31.

159. Долوماتов, М.Ю. Природа цвета углеводородных многокомпонентных систем и их цветовые характеристики/ М.Ю. Долوماتов, Г.У. Ярмухаметова// Башкирский химический журнал. – 2009. –Т. 4. – С. 62-68.
160. Латыпов, К.Ф. Определение сродства к электрону гетероциклических молекулярных полупроводников по автокорреляционным параметрам спектров оптического поглощения / К.Ф. Латыпов, М.Ю. Долوماتов, Р.З. Бахтизин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2018. – Т. 10. – № 1. – С. 72–75.
161. Долوماتов, М.Ю. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области / М.Ю. Долوماتов, К.Ф. Латыпов // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2017. – Т. 22. – №2. – С.54-60.
162. Долوماتов, М.Ю. Электронная феноменологическая спектроскопия и её применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине. Часть 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – 324с
163. Долوماتов, М.Ю. Новый молекулярный дескриптор модели "структура-свойство" для оценки потенциалов ионизации нафто- и антрахинонов/ М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалёва // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 5. – С. 887-893.
164. Стандартные справочные данные: Критические температуры и критические давления термонеустойчивых веществ. - Национальный стандарт РФ. ГОСТ 8.980-2019
165. Хайрудинов, И.Р. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем / И.Р. Хайрудинов, Ф.Г. Унгер, З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 6. – С. 36–39.
166. Долوماتов, М.Ю. Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических смесей и сложных молекулярных систем / М.Ю. Долоиатов. - Уфа: ЦНТИ, 1989. – 47 с.
167. Долوماتов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, М.М. Долوماتова, Г.У. Ярмухаметова, Н. Х. Паймурзина // Бутлеровские сообщения. – 2019. – №1. –С.1-13.
168. Цветкович, Д. Спектры графов. Теория и применение / Д. Цветкович, - М. Дуб, Х. Захс.; Киев: Наукова думка, 1984. – 384 с.

169. Дьяконов, В.П. Maple 10/11/12/13/14 в математических расчетах / В.П. Дьяконов. - М.: Изд-во ДМК-Пресс, 2018. – 800 с. ISBN: 978-5-94074-770-3.
170. Долинер, Л.И. Основы программирования в среде PascalABC.NET / Л.И. Долинер. - Екатеринбург: Изд-во Урал. унта, 2014. - 128 с. ISBN: 978-5-7996-1260-3.
171. Baerend E.J. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory / E.J. Baerend // J. Phys. Chem. A.-1997.-V.101.-№30.-P.5383-5403.
172. Елисеева, И.И. Эконометрика: учебник для вузов / И.И. Елисеева. - М: Финансы и статистика, 2003. – 343с.
173. Roy, K. H. Comparative Studies on Some Metrics for External Validation of QSPR Models / K. Roy, I. Mitra, S. Kar, P. K. Ojha, R. N. Das, H. Kabir // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2012. – V. 52. – P. 396–408.
174. Roy, P. P. On Two Novel Parameters for Validation of Predictive QSAR Models / P. P. Roy, S. Paul, I. Mitra, K. Roy // Molecules. – 2009. – V. 14. – P. 1660–1701.
175. Roy, K. Be aware of error measures. Further studies on validation of predictive QSAR models / K. Roy, R. N. Das, P. Ambure, R. B. Aher // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2016. – V. 152. – P. 18–33.
176. Xternal Validation Plus. URL: <https://sites.google.com/site/dtclabxvplus/>
177. Мартынова, Ю. З. QSPR-Моделирование антиокислительной активности потенциальных и промышленно используемых стабилизаторов из класса замещенных алкилфенолов / Ю. З. Мартынова, В. Р. Хайруллина, А. Я. Герчиков, Ф. С. Зарудий, А. Г. Мустафин // Вестник Башкирского университета. - 2020. - Т. 25. - №4. - С.723-730.
178. Доломатов, М.Ю. База данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава. / М.Ю. Доломатов, М.А. Казаков, Н.А. Журавлева, Н.Х. Паймурзина и др. – Свидетельство о регистрации базы данных № 2017620916. – Дата регистрации – 15.08.2017.
179. Назмутдинов, А. Г. Теория и практика определения критических (жидкость-пар) параметров органических веществ и их смесей / А. Г. Назмутдинов // Вестник казанского технологического университета. – 2010. - №2. – С. 265-269.
180. Татевский, В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. / В.М. Татевский. - М.: МГУ, 1993. – 462, [1] с.
181. Cox, J.D. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. / J.D. Cox, G. Pilcher // London, NewYork: AcademicPress, 1970.
182. Доломатов, М.Ю. Многомерная модель QSPR для расчета критического давления нормальных и замещенных нафталинов в фазовых переходах первого рода / М.Ю.

- Доломатов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева, Н.Х. Паймурзина //Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94.– №11. – С. 1589-1594.
183. Доломатов, М.Ю. Оценочный прогноз критических объемов алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость – пар / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева, Н.Х. Паймурзина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 11. – С. 57-64.
184. Паймурзина, Н.Х. Взаимосвязь макроскопических и квантовых свойств в рядах алкилнафталинов / Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, М.Ю. Доломатов, Н.С. Валеева // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 62–66.
185. Доломатов, М.Ю. Прогнозирование физико-химических свойств алкилнафталинов с применением квантовых дескрипторов / М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина., Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. – № 1. – С. 48–52.
186. Доломатов, М.Ю. Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии / М.Ю. Доломатов, Г.Р. Мукаева // Прикладная спектроскопия. – 1992. – Т. 56. – № 4. – С. 570–574.
187. Shulyakovskaya, D.O. Simple Characteristics Estimation Methods of Material and Molecule Electronic Structure / D.O. Shulyakovskaya, G.R. Mukaeva, G.U. Jarmuhametova et al. //Journal of Materials Science and Engineering. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 261-268.
188. Дезорцев, С.В. Связь физико-химических свойств с первым потенциалом ионизации в гомологическом ряду Бензол-Пентацен / С.В. Дезорцев, Л.И. Манзулина, К.И. Нецветаева, А.М. Петров // Башкирский химический журнал. - 2014. -Т.21. - №4. - С.33-39.
189. Dolomatov, M.Yu. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine / M.Yu. Dolomatov, G.R. Mukaeva, D.O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V.3. – N.3. – P.183-199.
190. Доломатов, М.Ю. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB / М.Ю. Доломатов, Г.У. Ярмухаметова, Д.О. Шуляковская // Прикладная физика. – 2011. – №1. – С. 20–31.
191. Латыпов, К.Ф. Определение потенциала ионизации гетероциклических молекул по оптическим спектрам поглощения электромагнитного излучения в видимой и УФ области /К.Ф. Латыпов, М.Ю. Доломатов //Фотоника. – 2017. – №4. –С.78-82.

192. Мосин, М.А. Расчет зонной структуры углеродных нанолент / М.А. Мосин // Политехнический молодежный журнал. – 2017. – Т. 13. – № 8. – С. 9. [https:// doi.org/10.18698/2541-8009-2017-8-139](https://doi.org/10.18698/2541-8009-2017-8-139).
193. Watson, M. D. Big is beautiful – "Aromaticity" revisited from the viewpoint of macromolecular and supramolecular benzene chemistry / M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, Big is beautiful // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P.1267–1300.
194. Feng, X. Large polycyclic aromatic hydrocarbons: Synthesis and discotic organization / X. Feng, W. Pisula, K. Müllen // Pure Appl. Chem. – 2009. – V. 81. – №. 12. – P. 2203–2224. <https://doi:10.1351/PAC-CON-09-07-07>
195. Xu, X. Syntheses and Characterizations of Functional Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Graphene Nanoribbons / X. Xu, K. Müllen, A. Narita // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2020. – V. 93. – P. 490-506. <https://doi:10.1246/bcsj.20190368>.
196. Yao, T.L. Synthesis of Polycyclic Aromatics and Heteroaromatics via Electrophilic Cyclization / T.L. Yao, M.A. Campo, R.C. Larock, // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – P. 3511. – URL: <https://doi.org/10.1021/jo050104y>.
197. Müllen, K. Evolution of Graphene Molecules: Structural and Functional Complexity as Driving Forces behind Nanoscience / K. Müllen // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – P. 6531.
198. Wang, X. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes / X. Wang, A. Narita, K. Müllen // Nat Rev Chem 2. – 2018. – URL: <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0100>
199. Chen, L. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis / L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen // Angew. Chem., Int. Ed. – 2012. – V. 51. – P. 7640.
200. Yan, X. Colloidal Graphene Quantum Dots with Well-Defined Structures / X. Yan, B. Li, L.-s. Li // Acc. Chem. Res. – 2013. – V. 46. – P. 2254. – URL: <https://doi.org/10.1021/ar300137p>.
201. Narita, A. Solution and on-surface synthesis of structurally defined graphene nanoribbons as a new family of semiconductors / A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, K. Müllen // Chem. Sci. – 2019. – V. 10. – P. 964. – URL: <https://doi.org/10.1039/C8SC03780A>.
202. Narita, A., Wang, X.Y., Feng, X.L., Müllen, K. New advances in nanographene chemistry / A. Narita, X.Y. Wang, X.L. Feng, K. Müllen // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 6616. – URL: <https://doi.org/10.1039/C5CS00183H>.
203. Wu, J. Graphenes as Potential Material for Electronics / J. Wu, W. Pisula, K. Müllen // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 718. – URL: <https://doi.org/10.1021/cr068010r>.

204. Paternò, G. M. Synthesis of Dibenzo[hi,st]ovalene and Its Amplified Spontaneous Emission in a Polystyrene / G. M. Paternò, Q. Chen, X.-Y. Wang, J. Liu, et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – P. 6753. – URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201700730>
205. Chen, T.-A., Liu, R.-S. Synthesis of Polyaromatic Hydrocarbons from Bis(biaryl)diynes: Large PAHs with Low Clar Sextets / T.-A. Chen, R.-S. Liu // *Chem.®Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P.8023. – URL: <https://doi.org/10.1002/chem.201101057>
206. Schuler, B. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // *Journal Am.Chem.Soc.* – 2015. – V.137. – № 31. – P. 9870-9876.
207. Грибов, Л.А. Квантовая химия: Учебник. / Л.А. Грибов, С.П. Муштаков. – М.: Гардарики, 1999. – 390 с.
208. Вовна, В. И. Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура органических соединений. Часть 1. Фотоэлектронная спектроскопия органических молекул / В.И. Вовна, И.С. Осьмушко. – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. – 44 с.
209. Вовна, В.И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул, структура и взаимодействие молекулярных орбиталей: В кн.: Успехи фотоники / В.И. Вовна, Ф.И. Вилесов. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1975. – С.3-149.
210. Паймурзина, Н.Х. Закономерности структура-свойство для оценки молярной массы, температуры кипения и коэффициента распределения полициклических ароматических углеводородов / Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, М.Ю. Доломатов // *Башкирский химический журнал.* – 2020. – Т. 27. – № 3. – С. 14–18.
211. Паймурзина, Н.Х. Оценка канцерогенных свойств полициклических ароматических углеводородов по спектроскопическим и топологическим дескрипторам / Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, М.Ю. Доломатов // *Бутлеровские сообщения.* – 2022. – Т. 69. – № 2. – С. 1–6.
212. Dolomatov, M.Yu. Specific Quantum Effects in Atomic and Molecular Systems / M.Yu. Dolomatov, N.Kh. Paymurzina, K.F. Latypov, E.A. Kovaleva // *Journal of Materials Science and Engineering.* – 2013. – A3(11). – P.770-774.
213. Dolomatov, M. Yu. Specific quantum interaction in the molecules and nanoparticles of organic semiconductors. / M.Yu. Dolomatov, N.Kh. Paymurzina, G.R. Mukaeva, K.F. Latypov // *Trends in nanotechnologies, Seville, Spain.* – 2013.
214. Dolomatov, M.Yu. Specific quantum effects in molecules of organic polycyclic semiconductors and heterogeneous compounds / M.Yu. Dolomatov, N. Kh. Paymurzina, E.A. Kovaleva, K.F. Latypov // *Conference materials «14-th V.A. Fock Meeting on Quantum and*

- Computational Chemistry», Самара, 18-22 августа 2014 г. – Самара. Самарский госуд. университет, 2014. – С.25
215. Dolomatov, M.Yu., Quantum entanglement and violation of quantum orthogonality principle in molecules and atomic systems / M.Yu. Dolomatov, D.O. Shulyakovskaya, M.M. Dolomatova, N.Kh. Paymurzina, K.F. Latypov, E.A. Kovaleva // ECME 2015 Strasbourg, France.
216. Долوماتов, М.Ю. Определение первых вертикальных потенциалов ионизации молекул полициклических ароматических углеводородов по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М.Ю.Долوماتов, Н.Х. Паймурзина // Башкирский химический журнал. – 2013. - №1. - С. 61-68.
217. Долوماتов, М.Ю. Квантовые эффекты квантовой электронной корреляции в органических полупроводниках / М.Ю.Долوماتов, Н.Х. Паймурзина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. - № 2. - С. 114-120.
218. Долوماتов, М.Ю. Оценка электронной структуры углеводородных электропроводящих материалов методом ЭФС / М.Ю. Долوماتов, Д.О. Шуляковская, Н.Х. Паймурзина, С.А. Шуткова // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2013. - Т. 9. - № 2. - С. 121-129.
219. Dolomatov, M.Yu. New definition methods of electron structure for complex matter and nanomaterials / M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, N.Kh. Paymurzina, et al.// Abstracts of the 8th Annual World Congress of Nano Science & Technology (Nano S&T-2018), Potsdam, Germany, 24-26 October, 2018. – P. 1534-1539.
220. Dolomatov, M. Yu. New methods of defining molecular electronic states in nanophotonics and optoelectronics / M. Yu. Dolomatov, K.F. Latypov, N.Kh. Paymurzina, et al.// International Conference «Nanophotonics and micro/nano optics», Paris, France, 07-09 декабря 2016 г.
221. Долوماتов, М.Ю. Оценка электронодонорных свойств по автокорреляционным характеристикам функции распределения спектральной плотности электронных спектров поглощения / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Н.Х. Паймурзина, А.Р. Валиуллин // Башкирский химический журнал. - 2016. – Т. 23. – № 3. – С. 35 – 40.
222. Долوماتов, М.Ю. Полуэмпирическая модель для оценки потенциалов ионизации в рядах полициклических ароматических углеводородов по интегральным коэффициентам поглощения в УФ- и видимой областях / М.Ю. Долوماتов, Э.А.

- Ковалева, Н.Х. Паймурзина // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – №2. – С. 82–87.
223. Долломатов, М.Ю. Феноменологический подход к математическому анализу электронных спектров органических полупроводников / М.Ю. Долломатов, Э.А. Ковалева, Н.Х. Паймурзина // Нанотехнологии: разработка и применение – XXI века. – 2016. – № 4. – Т.8. – С. 43 – 48.
224. Долломатов, М.Ю. Оценка потенциалов ионизации органических полупроводников по интегральным характеристикам функции распределения спектральной плотности / М.Ю. Долломатов, Э.А. Ковалева, Н.Х. Паймурзина // Инженерная физика. – 2017. – №3. – С. 53 – 57.
225. Долломатов, М.Ю. Оценка донорно-акцепторных свойств молекул полициклических углеводородов по интегральным автокорреляционным характеристикам оптических спектров / М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – №2. – С.28-37
226. Долломатов, М.Ю. Определение электронодонорных свойств полициклических ароматических углеводородов по интегральным спектроскопическим и структурным дескрипторам / М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, Т.Д. Хлебникова // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26 – № 3. – С. 38 – 47.
227. Долломатов, М.Ю. Полуэмпирическая оценка потенциалов ионизации молекул полициклических органических полупроводников / М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2016. – Т. 12. – №3. – С. 100 – 107.
228. Долломатов, М.Ю. Оценка энергии ионизации и сродства к электрону полициклических ароматических полупроводников по интегральным характеристикам распределения спектральной плотности электронных спектров / М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2017. – Т.13. № 2. – С. 112-117.
229. Долломатов, М.Ю. Способ определения потенциала ионизации молекул полициклических ароматических углеводородов/ М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева – Патент РФ №2621470. – Дата регистрации 06.06.2017 – Бюл. №16.
230. Долломатов, М.Ю. Способ определения сродства к электрону молекул полициклических ароматических углеводородов/ М.Ю. Долломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева. – Патент РФ № 2658514. – Дата регистрации 21.06.2018. – Бюл. №18.

231. Доломатов, М.Ю. Прогноз физико-химических свойств полициклических углеводородов по электронным характеристикам молекул/ М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.59. – №7. – С. 116-121.
232. Паймурзина, Н.Х. Исследование взаимосвязи потенциалов ионизации и интегральных оптических характеристик полициклических молекулярных проводников с учетом групп симметрии / Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, М.Ю. Доломатов // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа, 28–31 мая 2018 г. – Уфа: БашГУ, 2018. – С.123-124.
233. Доломатов, М.Ю. Оценка донорно-акцепторных свойств молекул полициклических углеводородов по интегральным автокорреляционным характеристикам оптических спектров/ М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т.53. – №2. – С. 28-37.
234. Доломатов, М.Ю. Способ определения эффективного потенциала ионизации и эффективного сродства к электрону многокомпонентных ароматических конденсированных сред/ М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Д.О. Шуляковская, М.М. Доломатова. – Патент РФ № 2621481, Дата регистрации 29.02.2016. – Бюл.16.
235. Паймурзина, Н.Х. Оценка характеристик реакционной способности полициклических ароматических углеводородов по автокорреляционным функциям оптического спектра/ Паймурзина Н.Х., Ковалева Э.А. // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2017», Уфа, 23 мая, 2017 г. – Уфа. Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2017. – С. 144-145.
236. Паймурзина, Н.Х. Применение радиофизических методов для исследования электронных состояний полициклических полупроводников / Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалёва // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» отв. ред. Бахтизин, Уфа, 29 ноября – 2 декабря 2016 г. – Уфа: БашГУ, 2016. - С.126-127.
237. Ковалева, Э.А. Оценка потенциалов ионизации полициклических органических полупроводников по относительным автокорреляционным параметрам оптических спектров/ Э.А. Ковалева, Н.Х. Паймурзина // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники»; отв. ред. Р.З. Бахтизин, Уфа, 29 ноября – 02 декабря 2016 г.– Уфа: БашГУ, 2016. – С.165.

238. Ковалева, Э.А. О независимости цветовых характеристик органических полупроводников от молекулярной топологии/ Э.А. Ковалева, Н.Х. Паймурзина, М.Ю. Доломатов // Сборник тезисов докладов III Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники»; отв. ред. Бахтизин, Уфа, 1–4 декабря 2015 г. – Уфа: БашГУ, 2015. – С. 109.
239. Паймурзина, Н.Х. Определение электронных состояний органических полупроводников по фотоизображениям / Н.Х. Паймурзина, Д.О. Шуляковская, М.М. Доломатова, М.Ю. Доломатов // Сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники»; отв. ред. Бахтизин, Уфа, 1–4 декабря 2015 г. – Уфа: БашГУ, 2015. – С. 120-121.
240. Паймурзина, Н.Х. Оценка электронных характеристик полициклических органических полупроводников / Н.Х. Паймурзина, М.Ю. Доломатов // Сборник научных трудов международной заочной научно-практической конференции. Том Часть 2. «Наука сегодня: теория и практика», Уфа, 30 октября, 2015 г. – Уфа. УГУЭС, 2015. – С. 74-77.
241. Доломатов, М.Ю. Специфические квантовые эффекты электронной корреляции в органических полупроводниках / М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. – Т.9. – №2. – С. 114-120.
242. Доломатов, М.Ю. Донорно-акцепторные свойства нефтяных смол и асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Сборник трудов 10-й Международной научно-практической конференции «Высокие технологии и фундаментальные исследования. Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Т.3, Санкт-Петербург 2010 г. – С.409-411.
243. Dolomatov, M.Yu. Asphaltenes of oil and of hydrocarbons distillates as nanoscale semiconductors / M.Yu. Dolomatov, S.V. Desortsev, S.A. Shutkova // Materials the 1th International Conference «Nanomaterials: APPLICATIONS@PROPERTIES», Alushta, Crimea, 27–30 сентября 2011 г. – Alushta. Sumi State University, 2011 г.– P. 30-36.
244. Dolomatov, M.Yu. Ashaltenes of Oil and Hydrocarbon Distillates as Nanoscale Semiconductors / M.Yu. Dolomatov, S.V. Desortsev, S.A. Shutkova // Journal of Materials Science and Engineering. – 2012. – V. 2. – №2. – P.151–157.
245. Шуляковская, Д.О. Разработка и применение оптических методов определения физико-химических свойств высококипящих нефтяных фракций: дисс. к.т.н.: 05.17.07 /Шуляковская Дарья Олеговна; науч. рук. д.х.н. Доломатов М.Ю. –Уфа: УГНТУ. – 184с.

246. Доломатова, М.М. Контроль физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем оптическими методами. Автореф. дисс. к.т.н: 2.6.12. / Доломатова Милана Михайловна. – Уфа: УГНТУ – 2021. – 24 с.
247. Валявин, Г.Г. Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология. / Г.Г. Валявин, М.Ю. Доломатов, А.И. Блясов, Н.Ф. Юрченко; Под ред. проф. М.Ю.Доломатова. – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.
248. Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов; Т.И. Калимуллин // Территория нефти и газа. - 2011. - №8 - С. 44-48.
249. Кеглер, В. Х. Способ замедленного коксования / В. Х. Кеглер – Патент США № 865132, кл. C10B 55/00. – Дата регистрации 15.09.81. – Бюл. №34.
250. Stecker, G. Production of premium grade petroleum coke/ G. Stecker, J. City, Tenn // United States Patent № 4490244, кл. C10G 9/14. – Дата регистрации 25.12.1984 г.
251. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые: метод оценки микроструктуры.
252. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – 2-е изд., перераб. – СПб: Недра, 2013. – 544 с.
253. Шуляковская, Д.О. Исследование электронной и надмолекулярной структуры асфальтенов нефти месторождения Киенгоп / Д.О. Шуляковская, Р.З. Бахтизин, М.Ю. Доломатов, Б.Р. Харисов, Н.Х. Паймурзина // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2012», Уфа, 23 мая 2012 г. – Уфа. Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2012. – С. 268-270.
254. Доломатов, М.Ю. Возможность идентификации и определения реакционной способности углеводородов нефти и каменноугольных смол по фактору относительного квантового масштаба / М.Ю. Доломатов, Д.О. Шуляковская, С.А. Шуткова, Н.Х. Паймурзина // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 22 мая 2013 г. – Уфа. Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2013. – С. 175-176.
255. Dolomatov, M.Yu. About possible formation of organic semiconductors from paramagnetic phase of asphaltenes. / M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bbakhtizin, S.A. Shutkova, D.O. Shylyakovskya, N. Kh. Paymurzina // Materials the 6th International Meeting on Molecular Electronics, Grenoble, France, 2012. – P. 160.
256. Dolomatov, M.Yu. Testing amorphous, multicomponent, organic dielectrics according to their electronic spectrums and color charactbristics. / M.Yu. Dolomatov, G.R. Mukaeva, D.O.

- Shulyakovskaya, N.Kh. Paimurzina // Applied Physics Research. – 2012. – Т. 4. – № 3. – С. 83-87.
257. Dolomatov, M.Yu. Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes. / M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, S.A. Shutkova, K.F. Latiypov, Z.Z. Ishniyazov, N.H. Paymurzina, A.M. Petrov // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2017. – Т. 1. – № 2. – С. 74–80.
258. Dolomatov, M.Yu. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics / M.Yu. Dolomatov, A.M. Petrov, R.Z. Bakhtizin, M.M. Dolomatova, I.R. Khairudinov, S.A. Shutkova, E.A. Kovaleva, N.Kh. Paymurzina // В сборнике: 3rd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC2016), Aberdeen, Scotland, 12–15 сентября 2016 г. – Aberdeen. Without a publisher, 2017. – С. 012005.
259. Долوماتов, М.Ю. Способ определения эффективного потенциала ионизации и эффективного сродства к электрону многокомпонентных ароматических конденсированных сред / М.Ю. Долوماتов, Н.Х. Паймурзина, Д.О. Шуляковская, М.М. Долوماتова. – Патент РФ № 2621481. – Дата регистрации 06.06.2017. – Бюл. № 16.
260. Долوماتова, М.М. Контроль свойств нефтяных систем оптическими методами / М.М. Долوماتова, Н.Х. Паймурзина, Р.С. Манапов, Р.И. Хайрудинов, Кутуева А.В. // Материалы Международной научно-практической конференции «Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации-2022», Астрахань, 10 ноября 2022 г. – Астрахань, Изд. АГТУ, 2022 г. – С. 147-149.
261. Долوماتов, М.Ю. База данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава. / М.Ю. Долوماتов, М.А. Казаков, Н.А. Журавлева, Н.Х. Паймурзина и др. Свидетельство о регистрации базы данных RU 2017620916, 15.08.2017. Заявка № 2017620605 от 20.06.2017.
262. Долوماتова, М.М. Новые оптические методы исследования структуры и свойств углеводородных систем. / М.М. Долوماتова, Н.Х. Паймурзина, К.Ф. Латыпов, Р.С. Манапов, Д.Ю. Ермаков // Материалы XII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 26–30 сентября 2022 г. – Томск, Изд. ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 2022. – С. 341-342.
263. Долوماتов, М.Ю. Устройство для определения физико-химических свойств жидких и твердых углеводородных систем / М.Ю. Долوماتов, Д.О. Шуляковская, Р.С. Манапов, Р.М. Зарипов, Н.Х. Паймурзина. – Патент на полезную модель № 162963 Дата регистрации 29.12.2015.

264. Долomatова, М.М. Новые возможности электронной спектроскопии для исследования свойств сложных наноматериалов / М.М. Долomatова, Э.А. Ковалева, Д.О. Шуляковская, К.Ф.Латыпов, Н.Х. Паймурзина // Доклады XI Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», Саратов, 06–08 сентября 2016 г. – Саратов. Техно-Декор, 2016. – С. 37-38.
265. Шуляковская, Д.О. Применение оптических методов определения эффективных характеристик электронной структуры многокомпонентных углеводородных систем/ Д.О. Шуляковская, М.Ю. Долomatов, Н.Х. Паймурзина // Сборник научных трудов международной заочной научно-практической конференции. Том Часть 2. «Наука сегодня: теория и практика», Уфа, 30 октября, 2015 г. – Уфа.Изд.УГУЭС, 2015. – С. 95-99.
266. Kovaleva E. Possibility of Predicting Activation Energy for Viscous Flow in Five Membered Naphthenes by Means of Structural Descriptors / E. Kovaleva, M. Dolomatov, K. Latypov, O. Koledin, N. Paymurzina // American Journal of Physical Chemistry. – 2019. –V. 8(1). –pp.26-31 doi: 10.11648/j.ajpc.20190801.14
267. Шуткова, С.А. Возможность идентификации и определения реакционной способности углеводородов нефти и каменноугольных смол по фактору относительного квантового масштаба / С.А. Шуткова, М.Ю. Долomatов, Д.О. Шуляковская, Н.Х. Паймурзина // Материалы Международной. научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 22 мая 2013 г. – Уфа. Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2013. - С. 175-176.
268. Долomatов, М.Ю. Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по интегральным параметрам оптических спектров поглощения / М.Ю. Долomatов, В.П. Запорин, Н.Х. Паймурзина, М.М. Долomatова. – Патент РФ №2794435. – Дата регистрации 18.04.2023 – Бюл. № 11.
269. Паймурзина, Н.Х. Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса/ Н.Х. Паймурзина, М.М. Долomatова, Э.А. Ковалева, Д.З. Бурангулов, Д.Ф. Осипенко. – Патент РФ №2798119. – Дата регистрации 15.06.2023. – Бюл. № 17

Приложение А. Физико-химические свойства ПАУ

Таблица А.1 – ФХС для некоторых замещенных алкилнафталинов

№	Ряд нафталина	Струк. формула	ПИ, эВ	N _e	W	L	P _k , МПа	V _k , мл/моль	T _k , К	T _{кип} , К	λ, мВт/м·К	η _{газа} , мПа·с	C, Дж/К	ΔH, кДж/моль	E _{тиб} , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1-бутилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,73	100	254,5	30	2,72	631,0	792	563	7,90	495	329	53,05	240,08
2.	2-бутилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,77	100	266,5	30	2,53	633,5	781	562	7,28	480	333	52,30	238,53
3.	1,7-диэтилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,67	100	232,5	30	2,49	633,5	812	585	6,75	454	360	51,30	235,00
4.	2,3-диэтилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,69	100	232,5	30	2,49	633,5	812	585	6,75	454	360	51,30	235,00
5.	1,4-диэтилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,63	100	226,5	30	2,49	633,5	812	585	6,75	454	334	51,30	235,00
6.	1,2-диэтилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,66	100	228,5	30	2,49	633,5	812	585	6,75	454	360	51,30	235,00
7.	1,6-диэтилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,68	100	236,5	30	2,49	633,5	812	585	6,75	454	360	51,30	235,00
8.	4,6-диметил-1-этилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,55	100	222,5	30	2,46	633,5	811	585	6,75	451	359	51,30	235,00
9.	2,4-диметил-1-этилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,54	100	218,0	30	2,46	633,5	811	585	6,75	451	359	51,30	235,00
10.	2,5-диметил-3-этилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,57	100	226,5	30	2,46	633,5	811	585	6,75	451	359	51,30	235,00
11.	2-метилнафталин	C ₁₁ H ₁₀	8,75	76	111,0	24	3,29	507,0	761	514	7,95	519	238	116,11	216,15

Продолжение таблицы А.1

12.	1-метил-5-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,61	92	182,0	28	2,75	577,5	767	543	7,43	498	321	69,00	228,00
13.	1-метил-7-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,65	92	185,0	28	2,75	577,5	768	544	7,43	497	319	69,00	228,00
14.	2-метил-3-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,70	92	185,0	28	2,75	577,5	776	550	7,56	491	326	65,77	224,01
15.	1-метил-3-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,66	92	184,0	26	2,75	577,5	771	546	7,38	495	321	69,00	228,00
16.	1-метил-4-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,59	92	179,0	26	2,75	577,5	772	547	7,36	494	321	69,00	228,00
17.	1,7-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,63	84	144,0	26	3,05	521,5	771	536	7,67	508	279	81,80	213,72
18.	1,2-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,63	84	139,5	26	3,05	521,5	775	539	7,61	505	285	83,55	216,23
19.	2-этилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,76	84	144,5	26	3,18	521,5	775	531	8,03	520	264	95,90	224,43
20.	2,7-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,68	84	144,5	26	3,21	520,0	778	-	8,00	521	288	-	-
21.	2,6-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,66	84	144,0	28	3,21	520,0	777	535	8,00	522	261	82,51	214,64
22.	1-метил-2-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,63	92	183,0	28	2,75	577,5	775	549	7,33	492	322	69,00	228,00
23.	1,4,6-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,49	92	178,5	28	2,71	577,5	777	551	7,30	485	321	57,00	220,00
24.	1,2,6-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,40	92	179,0	28	2,71	577,5	780	553	7,27	483	303	57,00	220,00
25.	1,4,5-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,40	92	174,5	28	2,71	577,5	787	558	7,19	479	323	57,00	220,00
26.	1,2,4-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,52	92	174,0	28	2,71	577,5	783	555	7,24	481	322	57,00	220,00
27.	1,2,3-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,57	92	175,0	28	2,71	577,5	784	556	7,22	480	323	57,00	220,00
28.	1,2,5-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,52	92	176,0	28	2,71	577,5	780	553	7,27	483	322	57,00	220,00
29.	1,3,5-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,52	92	177,0	28	2,71	577,5	786	558	7,20	479	323	57,00	220,00
30.	1,3,8-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,49	92	176,5	28	2,71	577,5	787	558	7,19	479	323	57,00	220,00

Продолжение таблицы А.1

31.	1,6,7-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,57	92	181,0	28	2,71	577,5	780	553	7,27	483	322	57,00	220,00
32.	1,2,7-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,57	92	178,5	28	2,71	577,5	777	553	7,30	485	313	57,00	220,00
33.	1,3,6-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,59	92	179,5	28	2,71	577,5	780	553	7,27	483	322	57,00	220,00
34.	1,3,7-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,55	92	179,5	28	2,71	577,5	780	553	7,27	483	303	57,00	220,00
35.	2,3,6-триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,59	84	181,5	26	2,71	577,5	775	550	7,32	486	318	57,00	220,00
36.	1-пропилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,67	84	196,0	26	2,79	577,5	771	546	7,62	500	303	74,68	232,63
37.	1,5-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,55	84	140,0	26	3,05	521,5	773	538	7,63	506	280	81,80	216,19
38.	2,3-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,68	84	142,5	26	3,05	521,5	778	541	7,60	503	290	83,55	215,02
39.	1,8-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,59	84	139,5	26	3,14	517,0	792	543	7,63	503	288	82,00	215,00
40.	1,6-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,65	84	142,5	26	3,05	521,5	771	536	7,67	508	279	82,51	214,43
41.	1,4-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,71	84	138,5	26	3,05	521,5	777	540	7,59	504	287	82,51	216,90
42.	1,3-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,65	92	141,0	26	3,05	521,5	774	538	7,63	506	283	81,80	213,72
43.	1-этилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	8,63	92	146,5	28	3,04	520,0	776	531	7,82	504	259	96,65	225,98
44.	2-метил -1-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,70	92	181,0	28	2,75	577,5	771	546	7,38	495	321	69,00	228,00
45.	1-метил -2-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,68	92	183,0	28	2,75	577,5	775	549	7,33	492	322	69,00	228,00
46.	2-метил -3-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,70	92	186,0	28	2,75	577,5	776	550	7,56	491	326	65,77	224,01
47.	2-метил -4-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,66	92	183,0	28	2,75	577,5	772	547	7,36	494	321	63,00	222,00
48.	2-метил -5-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,69	92	186,0	28	2,75	577,5	767	543	7,43	498	320	63,00	222,00
49.	2-метил -6-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,64	92	191,0	28	2,75	577,5	767	543	7,60	498	329	61,30	220,20

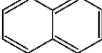
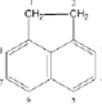
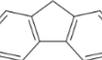
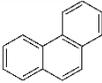
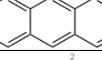
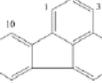
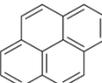
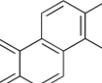
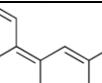
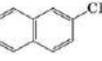
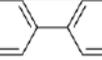
Продолжение таблицы А.1

50.	2-метил -7-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,61	92	190,0	28	2,75	577,5	767	543	7,60	498	329	60,92	220,20
51.	2-метил -8-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,57	92	185,0	28	2,75	577,5	767	543	7,43	498	320	59,92	220,00
52.	1-метил-6-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,36	100	188,0	28	2,75	577,5	771	546	7,38	495	321	69,00	228,00
53.	1-метил-8-этилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	8,45	100	182,0	28	2,75	577,5	774	548	7,35	493	322	69,00	228,00
54.	1,3,5,8-тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,51	100	216,0	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	357	51,30	235,00
55.	1,2,4,6-тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,24	100	217,5	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	359	51,30	235,00
56.	1,2,3,6-тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,46	100	218,5	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	358	51,30	235,00
57.	1,4,5,8 -тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,35	100	214,5	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	348	51,30	235,00
58.	1,2,3,4 -тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,46	100	211,5	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	353	51,30	235,00
59.	1,2,5,8 -тетраметилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	8,35	100	215,0	30	2,42	633,5	811	585	6,74	447	357	51,30	235,00
60.	2-пропилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	-	92	202,0	28	2,79	577,5	772	546	--	-	-	-	231,00
61.	2-втор-бутилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	-	100	246,5	30	2,55	627,50	-	585	-	-	-	-	235,00
62.	1-втор-бутилнафталин	C ₁₄ H ₁₆	-	100	238,5	30	2,55	627,50	-	546	-	-	-	-	235,00
63.	2-пентилнафталин	C ₁₅ H ₁₈	-	108	345	32	2,30	689,5	-	583	-	-	-	-	246,77
64.	1-петилнафталин	C ₁₅ H ₁₈	-	108	335	32	2,76	689,5	-	580	-	-	-	-	248,32

Таблица А.2 – Растворимость и липофильность ПАУ

ПАУ	Молекулярная Масса, кг/моль	Растворимость в пресной воде, мг/л	Log K _{ow}	Log K _{oc}
Нафталин	0,128	31-31,7	3,37	2,97
Антрацен	0,178	0,045-0,073	4,54	4,15
Аценафтилен	0,152	16,1	4,00	1,40
Аценафтен	0,154	3,8-3,93	3,92	3,66
Флуорен	0,166	1,9-1,98	4,18	3,86
Фенантрен	0,178	1,1-1,3	4,57	4,15
Флуорантен	0,202	0,26	5,22	4,58
Пирен	0,202	0,132	5,18	4,58
Хризен	0,228	0,0015	5,60	-
Дибенз(а,h) антрацен	0,278	0,0005-0,0006	6,84	6,52
Бенз(а)антрацен	0,228	0,011	5,91	5,30
Бензо(а)пирен	0,252	0,002-0,006	6,06	6,74
Бензо(б)флуорантен	0,252	0,0015	6,04	5,74
Бензо(к)флуорантен	0,252	0,0008	6,06	5,74
Бензо(г,h,i)перилен	0,276	0,00026	6,52	6,20
Индено[1,2,3- cd]пирен	0,276	0,062	6,58	6,20
2-метилнафталин	0,142	-	3,86	-
бифенил	0,154	4,45	3,90	-

Таблица А.3 - Физико-химические свойства ПАУ.

№	ПАУ	Структура	ПИ, эВ	N_e	M, кг/моль	$T_{кип},$ К
1.	нафталин $C_{10}H_8$		8,84	68	0,128	490,9
2.	аценафтилен $C_{12}H_8$		9,06	80	0,152	553,0
3.	аценафтен $C_{14}H_8$		8,59	82	0,154	552,0
4.	флуорен $C_{13}H_8$		8,84	88	0,166	568,0
5.	фенантрен $C_{14}H_{10}$		8,74	92	0,178	613,0
6.	антрацен $C_{14}H_{10}$		8,25	94	0,178	612,9
7.	флуорантен $C_{16}H_{10}$		8,72	106	0,202	656,0
8.	пирен $C_{16}H_{10}$		8,25	106	0,202	677,0
9.	хризен $C_{18}H_{12}$		8,50	120	0,228	721,0
10.	бенз(а)антрацен $C_{18}H_{12}$		8,33	120	0,228	711,0
11.	2-метилнафталин $C_{11}H_{10}$		8,75	76	0,142	514,5
12.	бифенил $C_{12}H_{10}$		-	82	0,154	528,9

Приложение Б. Методика подготовки образцов для регистрации спектров в УФ и видимой области

Влияние растворителя проявляется в УФ и видимом диапазонах. Учитывая данное обстоятельство, при выборе растворителя для ПАУ при расчете широкополосных характеристик сигнала учитывались следующие условия:

- 1) химическая нейтральность растворителя;
- 2) хорошая растворяющая способность, позволяющая получить раствор, значения оптической плотности которого не должны быть больше 0.4, что позволяет регистрировать спектры поглощения в диапазоне 280-780 нм;
- 3) растворитель не должен поглощать излучение в исследуемом диапазоне 280-780 нм, чтобы исключить его влияние на оптические характеристики раствора;
- 4) для одного ряда молекул выбирался один растворитель или же близкие по параметрам растворители (например, этанол и метанол, или разные, но строго полярные или строго неполярные).

5) растворитель не должен образовывать с ПАУ комплексов с переносом заряда

Выбраны диапазоны концентрации растворителя $10^{-2}..10^{-3}$ г/л. Меньшая концентрация приводит к подавлению максимумов спектра шумовыми компонентами. Большая же концентрация приводит к сильному химическому и ванн-дер-ваальсовому взаимодействию молекул, что вызывает сильное искажение спектра, в результате которого изменяются интенсивности пиков и наблюдается появление новых полос, например, полос с переносом заряда. Кроме того, происходит батохромный и гипсохромный сдвиг максимумов.

Учитывая вышеизложенное, были выбраны наиболее подходящие для исследуемых соединений растворители, представленные в Таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Физико-химические свойства используемых растворителей.

Растворитель	Класс растворителя	Группы растворяемых веществ	Коротковолновая граница прозрачности в слое 1 см, нм	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
этанол	ч.д.а.	Гептафен, 1,2-3,4-добензпирен; 1,2-бензперилен, тетрацен	200	78,37	46,07
Диэтиловый эфир	ч.д.а.	гексагелицен	200	34,65	74,12
бензол	ч.д.а.	Пирелены, бисантены, пирены, линейные и ангулирные ПАУ	275	80,1	78,11
трихлорбензол	ч.д.а.	2,3 – бензпицен; 1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен; 1,2-бензнафт[2",3":4,5]-[2",3":8,9]пирен; пентацен; нафт[1',7':2,16]гексацен; 1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен; 1,2-5,6-добензкоронен	270	213	181,45
1-метилнафталин	ч.д.а.	Овален, 2,3-8,9-добензпицен	310	240-243	142,2
диоксан	ч.д.а.	1,2-9,10-добензтетрацен 1,2-8,9-добензпентацен 1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензпентацен	210	101	88,11
метанол	ч.д.а.	1,2-7,8-добензперилен	200	64,7	32,04
толуол	ч.д.а.	Асфальтосмолистые вещества	280	110,6	92,14

Приложение В. Спектры индивидуальных ПАУ и их смесей

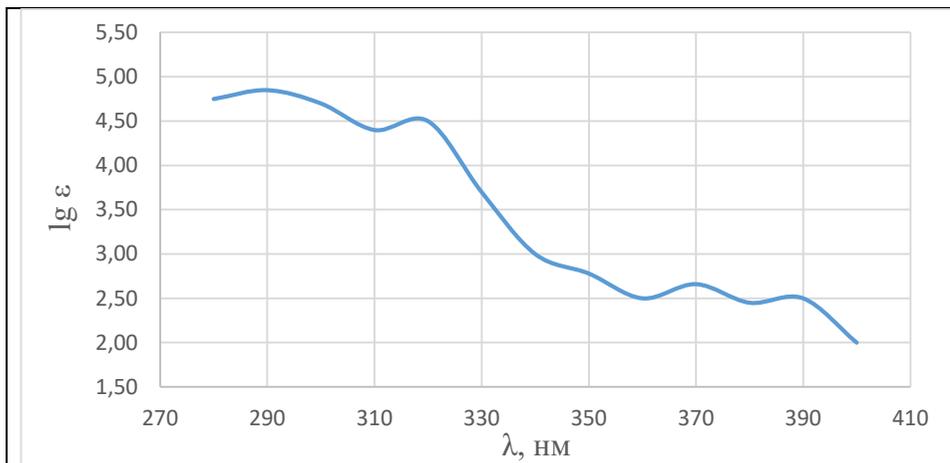


Рисунок В.1 – Спектр 5,6 – бензхризена

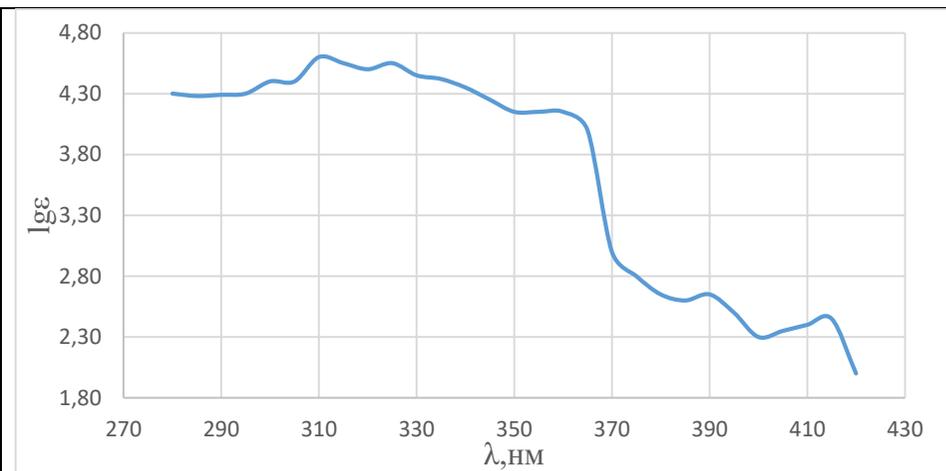


Рисунок В.2 – Спектр гексагелицена

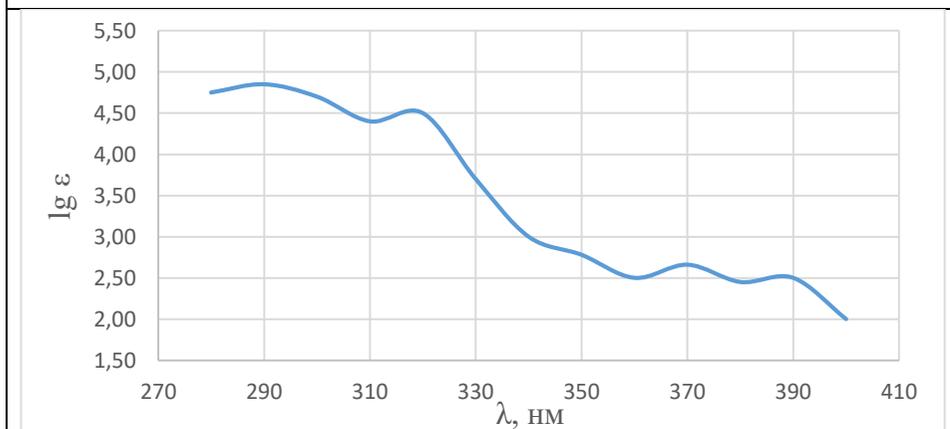


Рисунок В.3 – Спектр 5,6 – бензхризена

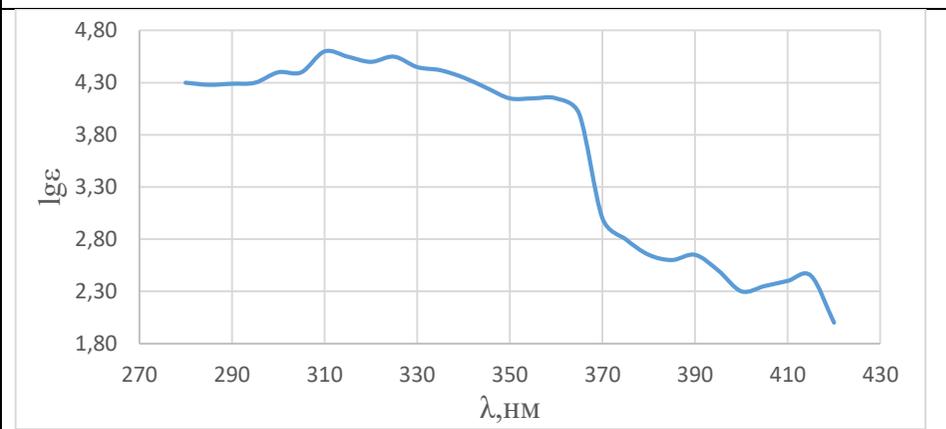


Рисунок В.4 – Спектр гексагелицена

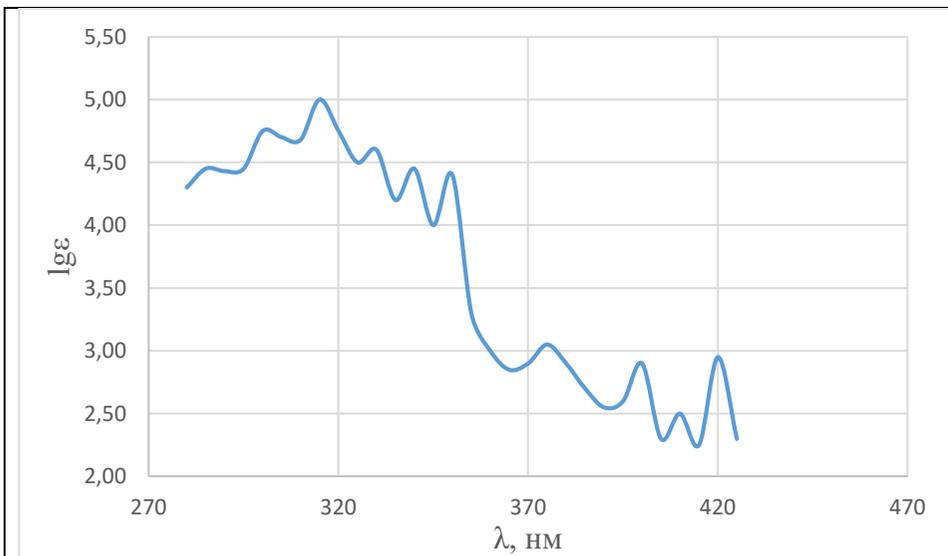


Рисунок В.5 – Спектр пентафена

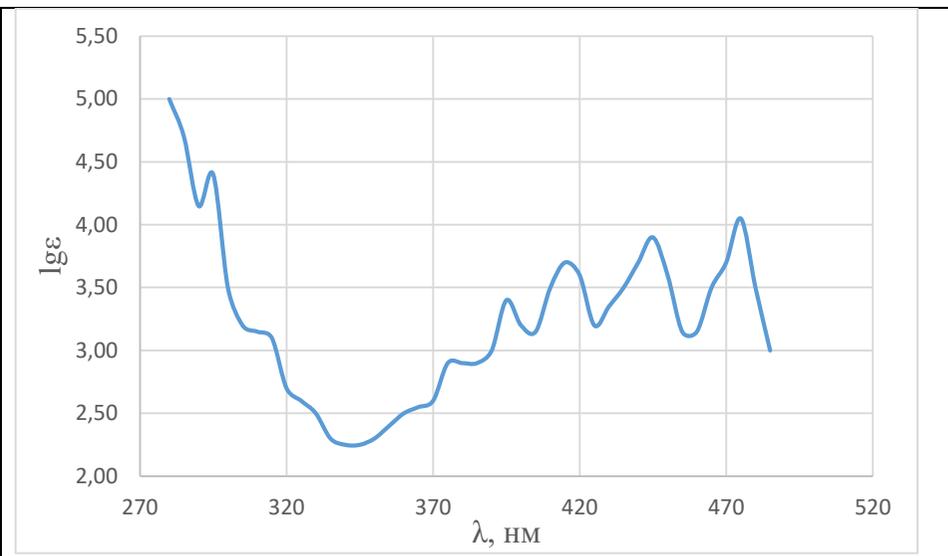


Рисунок В.6 – Спектр тетрацена

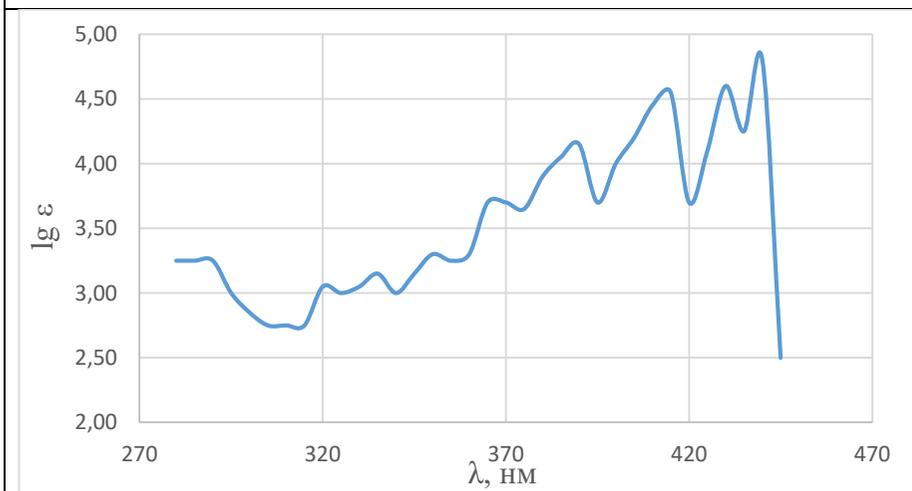


Рисунок В.7 – Спектр перилена

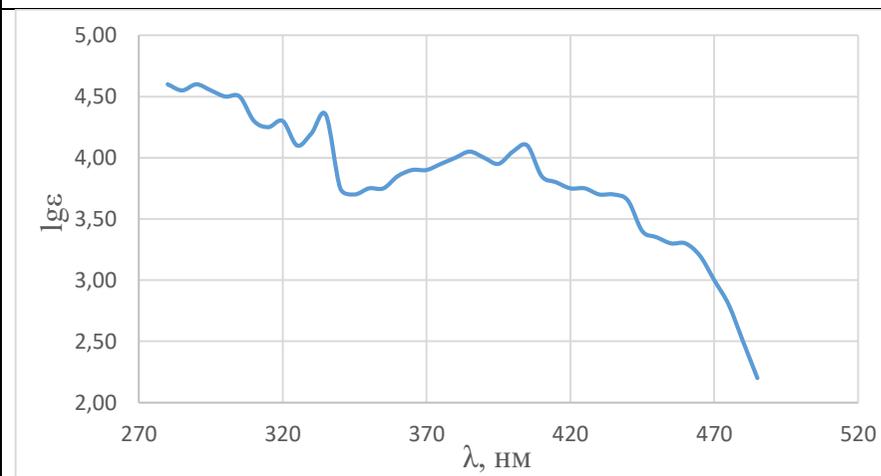


Рисунок В.8 – Спектр 1,2-3,4-добенпирена

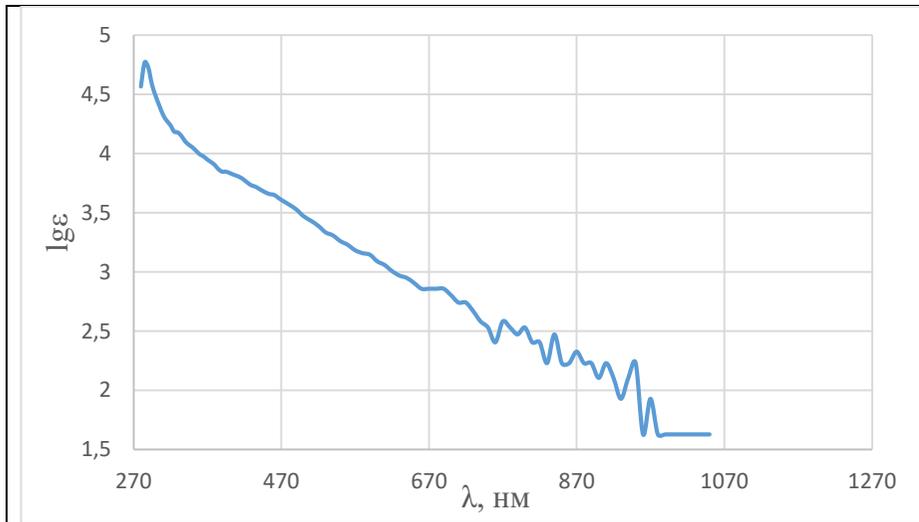


Рисунок В.9 – Спектр асфальтенов нефти месторождения Киенгоп

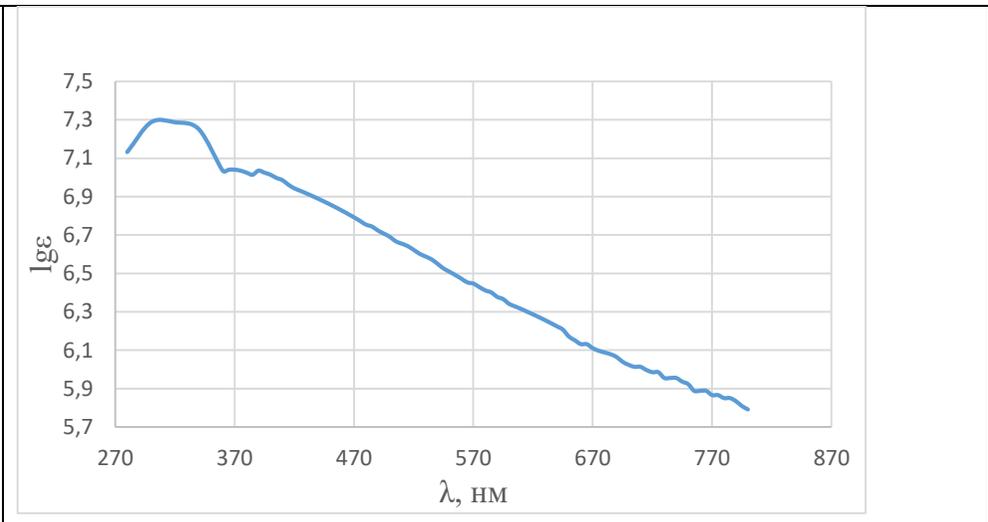


Рисунок В.10 – Спектр асфальтенов термокрекинга

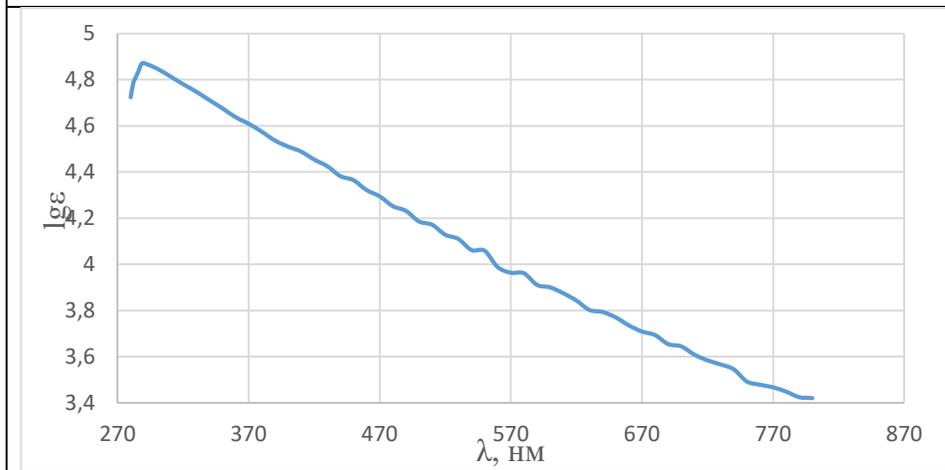


Рисунок В.11 – Спектр асфальтенов нефти Приобского месторождения

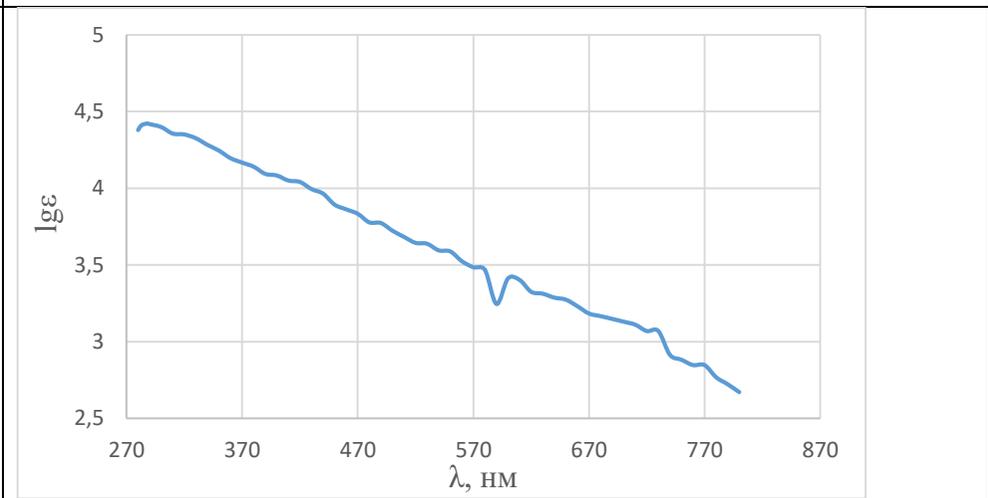


Рисунок В.12 – Спектр асфальтенов нефти месторождения Северный Балык

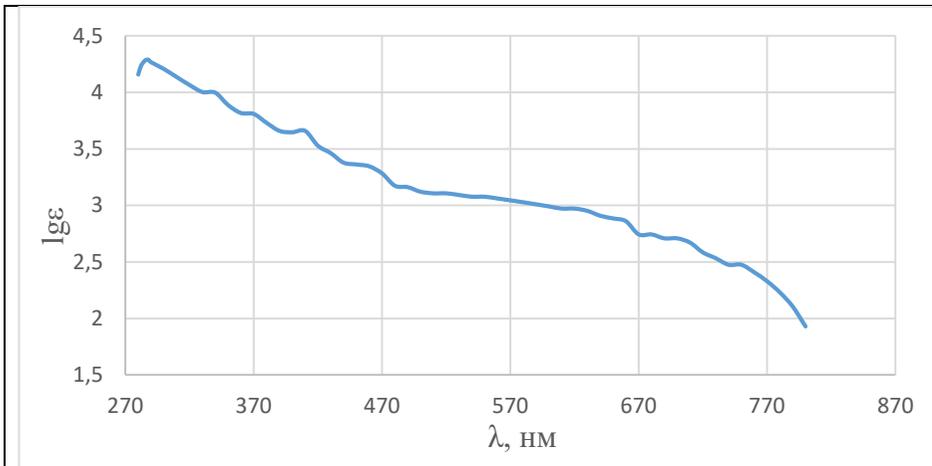


Рисунок В.13 – Спектр асфальтенов нефти месторождения Малый Бальк

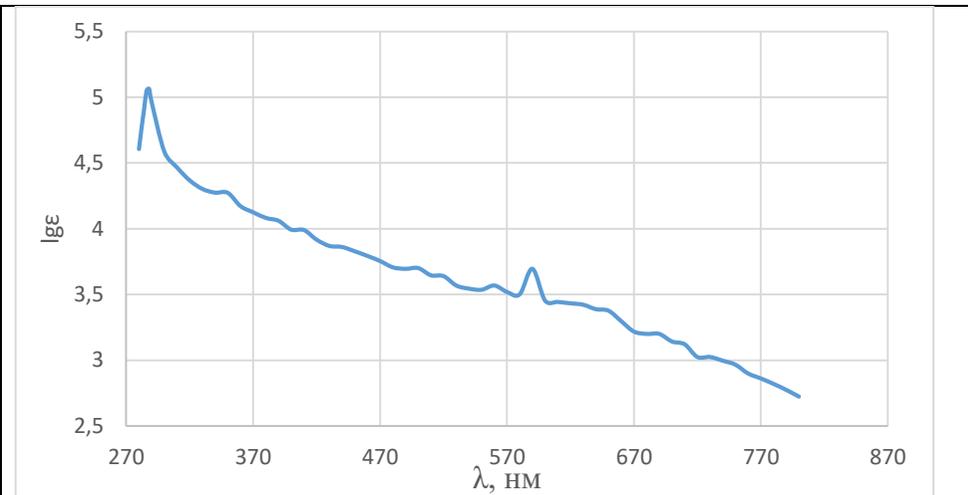


Рисунок В.14 – Спектр асфальтенов нефти месторождения Даниловское

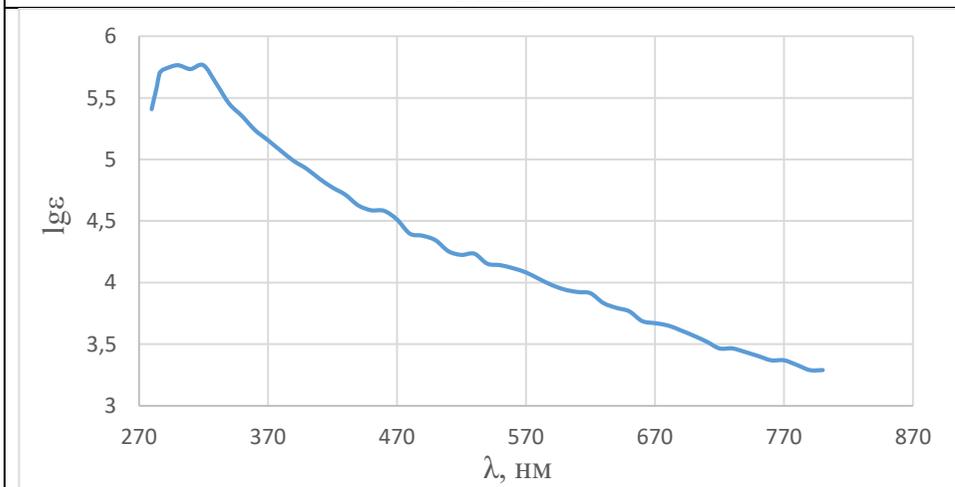


Рисунок В.15 – Спектр асфальтенов нефти месторождения Хосолтинское

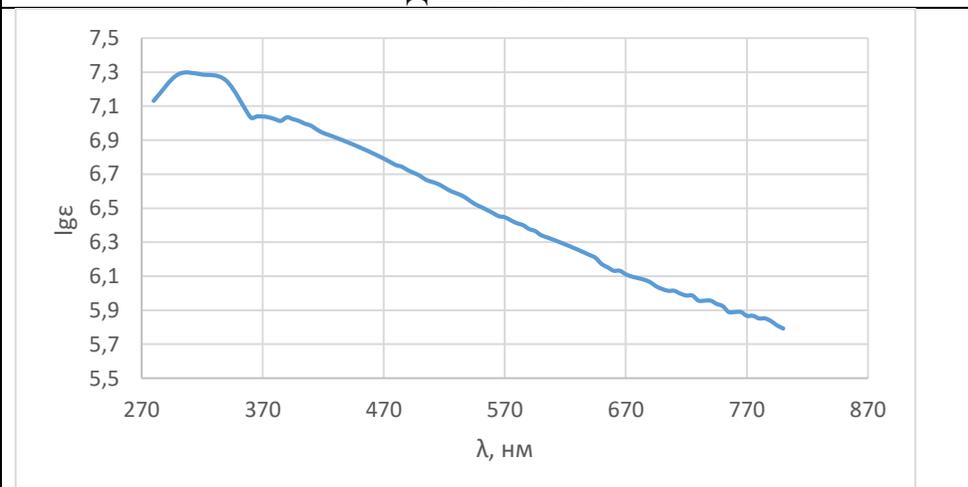


Рисунок В.16 – Спектр асфальтенов термокрекинга

Таблица В.1 – Интегральные спектроскопические дескрипторы для высших ПАУ

№	Полициклические ароматические углеводороды	Интегральные спектроскопические дескрипторы			
		$\theta_{lg\varepsilon}$ в УФ и вид. области, нм	$\theta_{lg\varepsilon}$ в вид. области, нм	μ - параметр	$m_{lg\varepsilon}$
углеводороды, содержащие два линейно-аннелированных бензольных кольца					
1.	гексагелицен	513,20	97,88	0,901	0,24
углеводороды, содержащие три линейно-аннелированных бензольных кольца					
2.	пентафен	527,05	116,75	0,875	0,28
3.	3,4-бензпентафен	551,38	140,25	0,815	0,34
4.	нафт[2',3':3,4]пентафен	650,88	198,88	0,744	0,44
5.	антрацено[2',1':1,2]антрацен	634,25	203,38	0,679	0,47
6.	2,3-бензпицен	518,25	118,38	0,811	0,30
7.	2,3-8,9-добензпицен	577,75	182,38	0,683	0,46
углеводороды, содержа четыре линейно-аннелированных бензольных кольца					
8.	тетрацен	658,50	358,50	0,626	1,20
9.	1,2-бензтетрацен	726,25	329,13	0,734	0,83

Продолжение таблицы В.1

10.	1,2-3,4-добензтетрацен	661,75	251,88	0,787	0,61
11.	1,2-7,8-добензтетрацен	669,63	256,75	0,655	0,62
12.	1,2-9,10-добензтетрацен	685,20	250,38	0,765	0,58
13.	1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен	631,98	200,25	0,823	0,46
14.	1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен	675,50	231,75	0,816	0,52
15.	гексафен	783,23	339,35	0,745	0,76
углеводороды, содержащие пять линейно-аннелированных бензольных колец					
16.	пентацен	1 104,00	731,00	0,404	1,96
17.	1,2-бензпентацен	1 045,35	596,35	0,503	1,33
18.	1,2-8,9-добензпентацен	1 017,68	544,18	0,428	1,15
19.	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензпентацен	1 014,00	518,63	0,600	1,05
углеводороды ряда пирена					
20.	1,2-бензперилен	926,38	574,25	0,485	1,63
21.	1,2-7,8-добензперилен	1 093,03	733,28	0,471	2,04
22.	1,2-10,11-добензперилен	998,53	595,63	0,412	1,48

Продолжение таблицы В.1

23.	1,2-11,12-добензперилен	1 104,90	693,88	0,378	1,69
24.	1,2-5,6-добензперилен	1 366,60	944,48	0,359	2,24
25.	2,3-8,9-добензперилен	703,25	319,63	0,538	0,83
26.	2,3-10,11-добензперилен	723,73	335,58	0,650	0,86
27.	1,12-2,3-добензперилен	562,00	132,25	0,807	0,31
28.	1,12-2,3-8,9-трибензперилен	632,78	185,75	0,697	0,42
29.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен	561,13	114,50	0,903	0,26
30.	1,12-0-фениленперилен	629,13	230,00	0,754	0,58
31.	антрацено[1',4':1,12]перилен	821,13	393,38	0,530	0,92
32.	1,12-0-фенилен-2,3-10,11-добензперилен	723,38	288,75	0,711	0,66
33.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен	632,75	175,25	0,854	0,38
34.	коронен	526,98	114,10	0,879	0,28
35.	1,2-бензкоронен	624,25	181,13	0,845	0,41
36.	1,2-5,6-добензкоронен	494,78	160,63	0,760	0,48
37.	1,2-7,8-добензкоронен	700,48	241,50	0,695	0,53

Продолжение таблицы В.1

38.	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен	759,18	302,88	0,751	0,66
39.	нафт[2',3':1,2]коронен	699,45	255,95	0,795	0,58
углеводороды ряда бисантена					
40.	бисантен	1 612,50	1 217,75	0,249	3,08
41.	1,14-бензбисантен	1 023,65	621,98	0,388	1,55
42.	овален	715,00	358,83	0,499	1,01
43.	3,4-11,12-дибензбисантен	790,50	351,75	0,583	0,80
44.	3,4-10,11-дибензбисантен	899,58	465,85	0,468	1,07
углеводороды ряда пирена					
45.	1,2-3,4-дибензпирен	786,75	371,50	0,692	0,89
46.	3,4-8,9-дибензпирен	733,60	357,88	0,669	0,95
47.	3,4-9,10-дибензпирен	640,13	207,50	0,796	0,48
48.	1,2-3,4-9,10-трибензпирен	717,50	280,25	0,647	0,64
49.	нафт[2',3':3,4]пирен	782,38	367,13	0,581	0,88
50.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]пирен	728,38	327,38	0,472	0,82

Продолжение таблицы В.1

51.	3,4-бензнафт[2'',3''':8,9]пирен	925,25	534,25	0,531	1,37
52.	3,4-бензнафт[2'',3''':9,10]пирен	882,50	435,38	0,653	0,97
53.	динафт[2',3':1,2]-[2'',3''':4,5]пирен	794,88	335,25	0,534	0,73
54.	1,2-бензнафт[2'',3''':4,5]-[2''',3''':8,9]пирен	1 012,40	549,53	0,765	1,19
55.	1,14-4,5-дибензпентацен	733,48	284,83	0,460	0,63
56.	нафт[1',7':2,14]пентацен	1054,80	639,48	0,775	1,54
57.	фенантрено[2',3':3,4]пирен	770,23	362,93	0,624	0,89
58.	1,2-бензфенантрено[9',10':6,7]пирен	718,25	285,13	0,753	0,66
59.	1,16-4,5-дибензгексацен	1049,85	587,48	0,256	1,27
60.	5,6-15,16-дибензгексацен	724,75	279,40	0,707	0,63
61.	нафт[1',7':2,16]гексацен	1320,50	969,28	0,686	2,76
62.	6,7-16,17-дибензгептацен	690,30	235,00	0,692	0,52
63.	7,8-17,18-дибензоктацен	725,53	269,43	0,669	0,59

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Примеры расчета топологических индексов ПАУ

1. Индекс Винера (W), отображающий степень связанности углеродных атомов в органических молекулах. Этот дескриптор определяется через матрицу расстояний по формуле вида:

$$W = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii}, \quad (\text{Г.1})$$

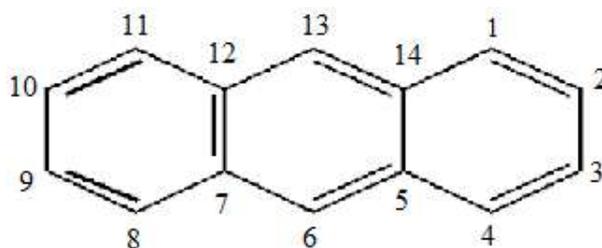
где $d_{ii} = 1 - 6/Z_i$; $d_{ij} = 1/b - 36/Z_i Z_j$;

Z_i и Z_j – количество электронов в оболочках атомов i и j ;

b – кратность связи между атомами;

d_{ij} – элементы матрицы топологических расстояний.

Ключевым для расчета индекса Винера служит понятие «матрица расстояний». Так называют матрицу, элементы которой показывают число ребер, разделяющих соответствующие вершины молекулярного графа. Построим матрицу расстояний для антрацена, где вершины графа нумерованы в количестве углеродов в молекуле:



Антрацен

Матрица расстояний для антрацена имеет вид:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0	0,5	1,5	2	2	2,5	3	4	4,5	4	3,5	2,5	1,5	1
2	0,5	0	1	1,5	2,5	3	3,5	4,5	5	4,5	4	3	2	1,5
3	1,5	1	0	0,5	1,5	2	3	4	4,5	5	4,5	3,5	3	2,5
4	2	1,5	0,5	0	1	1,5	2,5	3,5	4	4,5	4	3	2,5	2
5	2	2,5	1,5	1	0	0,5	1,5	2,5	3	3,5	3	2	1,5	1
6	2,5	3	2	1,5	0,5	0	1	2	2,5	3,0	2,5	1,5	2	1,5
7	3	3,5	3	2,5	1,5	1	0	1	1,5	2,0	1,5	0,5	1,5	2

8	4	4,5	4	3,5	2,5	2	1	0	0,5	1,5	2	1,5	2,5	3
9	4,5	5	4,5	4	3	2,5	1,5	0,5	0	1	1,5	2	3	3,5
10	4	4,5	5	4,5	3,5	3	2	1,5	1	0	0,5	1,5	2,5	3
11	3,5	4	4,5	4	3	2,5	1,5	2	1,5	0,5	0	1	2	2,5
12	2,5	3	3,5	3	2	1,5	0,5	1,5	2	1,5	1	0	1	1,5
13	1,5	2	3	2,5	1,5	2	1,5	2,5	3	2,5	2	1	0	0,5
14	1	1,5	2,5	2	1	1,5	2	3	3,5	3	2,5	1,5	0,5	0

Диагональные элементы матрицы расстояний для углеводородов равны 0. В данном углеводороде вершина 1 связана с вершиной 2 двумя ребрами, поэтому элемент матрицы $d_{12} = 0,5$. Аналогично, $d_{13} = 1,5$, $d_{14} = 2$ и т.д. Расстояние между вершинами не зависит от порядка их перечисления, поэтому матрицы расстояний симметричны относительно диагонали. Сложив все элементы матрицы и разделив на два, согласно формуле (Г.1), получаем индекс Винера для данного углеводорода, который равен 213,5.

2. Индекс Цветковича (L), который определен по формуле вида [168].

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

где λ_i – собственные значения матрицы смежности молекулярного графа.

Матрица смежности – это матрица смежных вершин. Матрица смежности для антрацена имеет вид:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
6	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0

9	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
14	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Сложив все элементы матрицы смежности согласно формуле (Г.2), получаем индекс Цветковича для антрацена, который равен 21,499.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Электронной структуры высших ПАУ

Таблица Д.1 – Характеристики электронной структуры высших ПАУ (по методу DFT)

№	Название	Молярная масса, г/моль	Потенциал ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ
Соединения, содержащие 2 линейно-аннелированных бензольных кольца				
1.	гексагелицен	278	7,51	0,67
Соединения, содержащие 3 линейно-аннелированных бензольных кольца				
2.	пентафен	328	7,54	0,59
3.	3,4-бензпентафен	328	7,49	0,64
4.	нафт[2',3':3,4]пентафен	378	7,35	0,74
5.	антрацено[2',1':1,2]антрацен	328	7,16	0,84
6.	2,3-бензпицен	328	7,42	0,68
7.	2,3-8,9-добензпицен	378	7,42	0,69
Соединения, содержащие 4 линейно-аннелированных бензольных кольца				
1.	тетрацен	228	7,01	0,90
2.	1,2-бензтетрацен	278	7,12	0,86
3.	1,2-3,4-добензтетрацен	328	7,20	0,83
4.	1,2-7,8-добензтетрацен	328	7,22	0,81
5.	1,2-9,10-добензтетрацен	328	7,22	0,81

Продолжение таблицы Д.1

6.	1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен	378	7,38	0,76
8.	1,2-3,4-7,8-9,10-тетрабензтетрацен	428	7,31	0,79
9.	гексафен	328	7,18	0,83
Соединения, содержащие 5 линейно-аннелированных бензольных колец				
10.	пентацен	278	6,71	1,12
11.	1,2-бензпентацен	328	6,80	1,07
12.	1,2-8,9-дибензпентацен	378	6,89	1,03
13.	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензпентацен	478	7,04	0,99
Соединения ряда перилена				
14.	1,2-бензперилен	302	6,84	1,05
15.	1,2-7,8-дибензперилен	352	6,66	1,18
16.	1,2-10,11-дибензперилен	352	6,85	1,06
17.	1,2-11,12-дибензперилен	352	6,62	1,19
18.	1,2-5,6-дибензперилен	352	6,47	1,28
19.	2,3-8,9-дибензперилен	352	7,16	0,86
20.	2,3-10,11-дибензперилен	352	7,18	0,86
21.	1,12-2,3-дибензперилен	326	7,37	0,75
22.	1,12-2,3-8,9-трибензперилен	376	7,25	0,83
23.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен	376	7,42	0,73

Продолжение таблицы Д.1

24.	1,12-0-фениленперилен	326	7,15	0,88
25.	антрацено[1',4':1,12]перилен	376	6,99	0,99
26.	1,12-0-фенилен-2,3-10,11-добензперилен	426	7,13	0,91
27.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен	450	7,41	0,77
28.	коронен	300	7,51	0,67
29.	1,2-бензкоронен	350	7,32	0,79
30.	1,2-5,6-добензкоронен	400	7,32	0,81
31.	1,2-7,8-добензкоронен	400	7,16	0,90
32.	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен	450	7,24	0,86
33.	нафт[2',3':1,2]коронен	400	7,14	0,91
34.	1,12-2,3-4,5-6,7-8,9-10,11-гексабензкоронен	524	7,22	0,91
Соединения ряда бисантена				
35.	бисантен	350	6,41	1,37
36.	1,14-бензбисантен	374	6,65	1,22
37.	овален	398	6,84	1,13
38.	3,4-11,12-добензбисантен	424	7,06	0,98
39.	3,4-10,11-добензбисантен	424	6,87	1,10
40.	циркумантрацен	496	6,36	1,46
41.	1,2-3,4-8,9-10,11-тетрабензбисантен	524	6,84	1,14

Соединения ряда пирена				
42.	1,2-3,4-дибензпирен	302	7,27	0,79
43.	3,4-8,9-дибензпирен	302	6,94	0,99
44.	3,4-9,10-дибензпирен	302	7,15	0,85
45.	1,2-3,4-9,10-трибензпирен	352	7,19	0,83
46.	нафт[2',3':3,4]пирен	302	6,99	0,95
47.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]пирен	352	7,09	0,91
48.	3,4-бензнафт[2'',3'':8,9]пирен	352	6,75	1,12
49.	3,4-бензнафт[2'',3'':9,10]пирен	352	7,01	0,95
50.	динафт[2',3':1,2]-[2'',3'':4,5]пирен	402	7,15	0,89
51.	1,2-бензнафт[2'',3'':4,5]-[2''',3''':8,9]пирен	452	7,07	0,95
52.	1,14-4,5-дибензпентацен	352	7,24	0,82
53.	нафт[1',7':2,14]пентацен	352	6,78	1,10
54.	фенантрено[2',3':3,4]пирен	352	7,05	0,94
55.	1,2-бензфенантрено[9',10':6,7]пирен	402	7,29	0,76
56.	1,16-4,5-дибензгексацен	402	6,89	1,05
57.	5,6-15,16-дибензгексацен	402	7,22	0,83
58.	нафт[1',7':2,16]гексацен	402	6,59	1,24
59.	6,7-16,17-дибензгептацен	452	7,22	0,85

Продолжение таблицы Д.1

60.	7,8-17,18-добензоктацен	508	7,15	0,90
Соединения ряда антантрена				
61.	антантрен	250	6,88	1,03
62.	1,2-7,8-добензантантрен	376	6,78	1,11
63.	2,3-4,5-добензантантрен	376	6,74	1,14
64.	2,3-8,9-добензантантрен	376	6,43	1,34

Приложение Е. Внедрение результатов диссертационного исследования

(Обязательное)



01.08.2023 № 063-105/31

На № _____ от _____

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Паймурзиной Н.Х.
«Прогноз физико – химических свойств полициклических ароматических
углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура – свойство» и
«спектр-свойство»

Результаты диссертационной работы Паймурзиной Н.Х. «Прогноз физико – химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура – свойство» и «спектр-свойство» внедрены в спектроскопическую методику оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса и используются для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти в лаборатории «Углеродных материалов» кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ:

1. Патент РФ 2794435 Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по интегральным параметрам оптических спектров поглощения// Долوماتов М.Ю., Запорин В.П., Паймурзина Н.Х., Долوماتова М.М., заявлено 28.11.2022, опуб. 18.04.2023, бюл. № 11.

2. Патент РФ 2798119 Способ оценки качества потенциального пригодного сырья для получения игольчатого кокса // Паймурзина Н.Х., Долوماتова М.М., Ковалева Э.А., Бурангулов Д.З., Осипенко Д.Ф., заявлено 07.11.2022, опуб. 15.06.2023 г., бюл. № 17.

Проректор по научной и
инновационной работе д.т.н., профессор

И.Г. Ибрагимов

Запорин В.П.
8(347)242-26-14
inftek@yandex.ru



01.09.2023 № 063-106/31

На № _____ от _____

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Паймурзиной Н.Х.
«Прогноз физико – химических свойств полициклических ароматических
углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура – свойство» и
«спектр-свойства»

Разработанные математические модели для прогноза физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов применяются студентами в учебном процессе по дисциплинам «Моделирование химико-технологических процессов с участием углерода» и «Физико-химические методы анализа углеродных материалов», курсовом и дипломном проектировании для направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология» магистерская программа: Химия и технология функциональных углеродных материалов.

Проректор по учебно-методической работе

А.И. Могучев

Ахметов А.Ф.
8(937)243-15-35
tngrusoil@mail.ru