

УДК 535.015

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.16

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТОХАСТИЧЕСКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДЕСКРИПТОРАМ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

© М. М. Доломатова^{1,2*}, Р. З. Бахтизин¹

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

*Email: milana.1992@mail.ru

В работе рассматриваются новый класс физических величин: интегральные спектроскопические дескрипторы. Интегральные спектроскопические дескрипторы представляют собой численные характеристики электронных спектров в УФ- и видимой области поглощения электромагнитного излучения. В качестве дескрипторов могут быть использованы интегральные силы осцилляторов, автокорреляционные параметры спектров, интегральные коэффициенты преломления. Применение дескрипторов, согласно принципу «спектр-свойства», позволяет проводить прогноз физико-химических свойств не только молекулярных, но и сложных стохастических систем, состоящих из смесей молекул различной химической природы. Например, возможно определить потенциал ионизации и сродства к электрону, которые невозможно получить никакими другими методами.

Ключевые слова: модели «структура-свойство», многокомпонентные системы с хаосом состава, электронная спектроскопия, интегральные спектроскопические дескрипторы.

С начала 1970-х гг. активно развивается направление моделирования «структура-свойство» в различных областях науки: химии, физики, нанотехнологии для прогнозирования физико-химических свойств веществ.

В основе моделирования «структура – свойство» (QSPR-Quantitative Structure- Property Relationships) лежит поиск связи между структурой объектов и их свойствами (физико-химическими свойствами, биологическими и т.д.). Впервые такая связь была установлена А. М. Бутлеровым и Д. И. Менделеевым, который показал связь структуры веществ с их строением и атомными весами [1].

В 1937 г. Л. Гамметтом впервые удалось математически описать модель «структура – свойство», применив ее для связи между кислотностью замещенных бензолов и константой заместителя, которая выступала в качестве структурной характеристики химических соединений [1].

Регрессионные модели QSPR используют числовые характеристики, от которых зависят физико-химические свойства веществ, которые называются дескрипторы. Известно, что дескриптор – это числовая характеристика, отображающая информацию о структуре объекта [1]. Существует несколько классификаций дескрипторов. В зависимости от происхождения они разделяются на вычисляемые дескрипторы и экспериментальные. Вычисляемые молекулярные дескрипторы исходят из представлений о молекулярной структуре объекта и могут быть определены только для простых веществ. Структуру же сложных многокомпонентных систем досконально описать практически невозможно, т.к. для них характерен хаос химического состава и

межмолекулярное взаимодействие. Поэтому такие системы предложено классифицировать как многокомпонентные стохастические [2]. К подобным многокомпонентным системам относятся биологические жидкости, гумусы, нефти и нефтяные фракции и др.

К исследованию свойств таким веществам широко применяют экспериментальные методы, в том числе, оптические и спектроскопические исследования. Для электронных спектров поглощения простых веществ характерны отдельные интенсивные полосы в спектрах. В свою очередь, для сложных многокомпонентных веществ спектры состоят из хаотичного наложения и пересечения различных функциональных групп и молекул. Поэтому актуален поиск спектральных дескрипторов, описывающих структуру и свойства таких сложных веществ.

Впервые такие исследования были предприняты в работах М. Норриса, И. Мархасина, З. Ф. Кузьминой, М. Ю. Доломатова, Г. Р. Мукаевой и др. [3–7]. Так, для углеводородных систем были обнаружены зависимости между дискретными характеристиками поглощения оптических спектров и некоторыми физико-химическими свойствами: коксуемостью по Конрадсону, молярной массой, нагарообразующей способностью тяжелых топлив и др [3]. М. Ю. Доломатовым предложен феноменологический подход к изучению электронных спектров поглощения многокомпонентных веществ, которое рассматривает вещество как целостный континуум, без выделения характерных полос для отдельных функциональных групп и выделения в веществе отдельных компонентов, обозначенная как электронная феноменологическая спектроскопия [2]. В работах этого

же автора [2; 8] эти зависимости были обобщены и предложен принцип «спектр-свойство». Авторами исследования [9] предложено использовать широкополосные интегральные характеристики спектра как спектроскопические дескрипторы. В качестве дескриптора используется интегральная сила осциллятора (ИСО) и интегральный параметр автокорреляционной функции (ИАКП), которые отражают электронную структуру сложных веществ, что подтверждает серия опытов по выявлению связи между ИСО, ИАКП и электронными характеристиками веществ (потенциалом ионизации, сродством к электрону, шириной запрещенной зоны) [10–15]. Эффекты связи «спектр – свойство» имеют фундаментальную теоретическую основу, т.к. свидетельствуют о взаимодействии всех уровней энергий между собой, что, по-видимому, обусловлено квантовой запутанности электронных состояний в атомно-молекулярном масштабе [10–12].

На рис. 1 показан спектр многокомпонентной системы фракции Ашальчинской нефти. Как видно во всей области поглощения спектр имеет непрерывный характер в результате перекрывания полос, которые характерны для $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоров соединений тиофенового, тиолового ряда и азотсодержащих бензоидных структур и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, характерных для полициклических ароматических углеводородов, характерных для полициклических углеводородов и асфальтосмолистых веществ. ИСО для области поглощения спектров, включающей несколько полос описывается выражением (1) [8].

$$\theta = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_n f(\lambda, n) d\lambda dn, \quad (1)$$

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

где θ – интегральная сила осциллятора; $f(\lambda, n)$ – плотность распределения спектральной интенсивности поглощенного излучения; λ_1 и λ_2 – верхняя и нижняя граница спектрального диапазона, нм; n – количество пиков в спектре.

Интеграл (1) вычисляется численным методом трапеций. Другой спектроскопический дескриптор имеет не аддитивное, а мультипликативное представление спектра и определяется выражением (3).

$$A_c = \int_n \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} f(\lambda, n) \cdot f(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda dn, \quad (3)$$

где $f(\lambda, n)$, $f(\lambda + \Delta\lambda)$ – плотность функции распределения интенсивностей поглощения излучения в видимом или УФ спектре при длинах волн λ и $\lambda + \Delta\lambda$, соответственно, сдвинутых друг от друга с шагом $\Delta\lambda=1$ нм.

Данный дескриптор обозначен как ИАКП. Важной особенностью этого дескриптора является его связь со множеством резонансных состояний в спектре. Это следует из теоремы Винера-Хинчина:

$$A_c = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega} dF(\omega), \quad (4)$$

где $F(\omega)$ – спектр резонансных электронных состояний.

На рис. 2 показано процедура вычисления ИАКП для углеводородного дистиллята Ашальчинской нефти с температурой кипения 300–320 °С.

В качестве оптического дескриптора можно рассматривать коэффициент преломления. Так как, согласно теореме Кронинга-Краммерса, между коэффициентом поглощения и преломления в оптическом диапазоне существует связь, которая задана прямым и обратным уравнением (5) и (6).

$$n(v_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{vK(v)}{v^2 - v_0^2} dv, \quad (5)$$

$$K(v_0) = -\frac{2v_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(v)-1}{v-v_0^2} dv, \quad (6)$$

где $n(v_0)$ – показатель преломления для любой фиксированной частоты v_0 ; $k(v)$ – коэффициент поглощения; n – коэффициент преломления.

Эти уравнения означают, что интегральные уравнения поглощения и преломления связаны между собой и являются оптическими дескрипторами. Многочисленные исследования показывают, что показатель преломления несет информацию о ФХС молекул и многокомпонентных углеводородных системах [16].

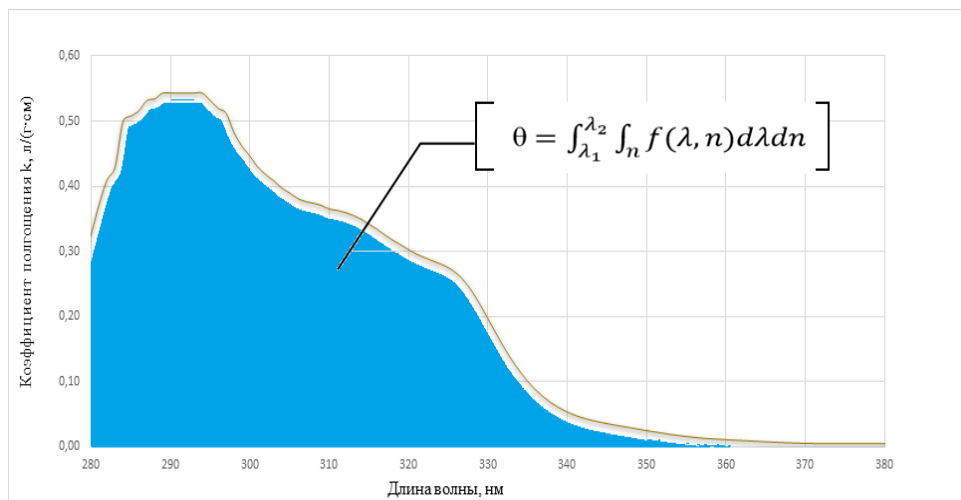


Рис. 1. Электронный спектр поглощения нефтяного дистиллята Ашальчинской нефти.

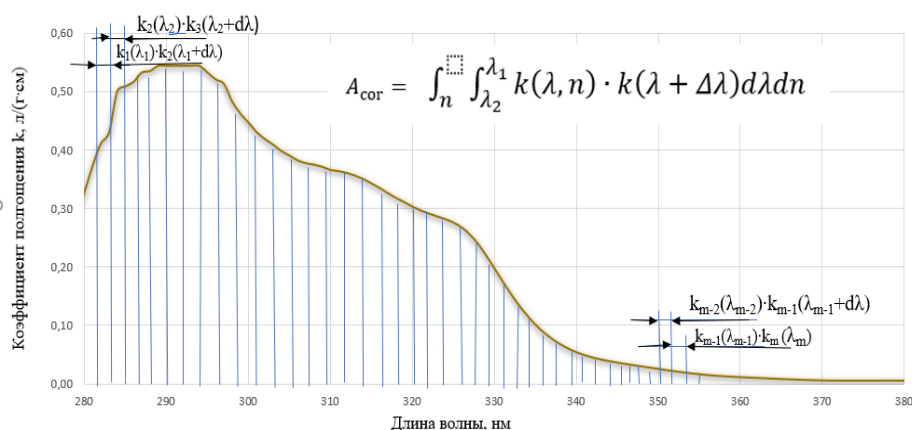


Рис. 2. Электронный спектр поглощения углеводородного дистиллята Ашальчинской нефти с температурой кипения 300–320 °С.

В работах [3; 13] обнаружен ряд зависимостей для высококипящих нефтяных фракций между ИСО и потенциалом ионизации, средством к электрону, а также шириной запрещенной зоны, которые позволяют определять донорно-акцепторные свойства. В работах [14] эти зависимости найдены для азот- и кислород содержащих соединений, кроме этого обнаружена закономерности по дескриптору – ИАКП для этих же соединений. Для полициклических углеводородов в исследованиях [15] обнаружены закономерности между донорно-акцепторных свойств и спектроскопическими дескрипторами – ИАКП.

Важной особенностью применения этих дескрипторов является возможность получения информации о средних характеристиках электронной структуры аморфных органических полупроводников и диэлектриков. В табл. приведены данные по средним средствам к электрону и потенциалам ионизации многокомпонентных углеводородных систем.

Таблица

Значения средних потенциалов ионизации (ПИ), средства к электрону (СЭ) для компонентов нефтяных систем

Многокомпонентные системы	Средний ПИ, эВ	Среднее СЭ, эВ
Фракции с температурой кипения 180–200 °С	9.5–10.5	0.1–0.2
Мальтены нефти	8.5–9.0	0.1–0.5
Фракция полициклических углеводородов нефти	8.0–8.5	0.0–0.5
Легкие нефтяные смолы	7.5–8.0	1–2
Тяжелые нефтяные смолы	6.0–7.5	2–3
Асфальтены	4.7–6.9	1.2–3.5
Гудроны	6.15–6.57	1.3–1.41

В исследованиях [13] обнаружены зависимости и представлены примеры расчета для ароматических соединений различных физико-химических свойств (Коксуемость по Конрадсону, средняя мо-

лекулярная масса, относительная плотность и др.) по дескриптору ИСО.

В работах [17–19] приведены примеры определения фракционного состава и структурных параметров (количество ароматических, нафтеновых и парафиновых структур) для сложных углеводородных систем по ИСО. В исследовании по изучению возможности определения фракционного состава для фракций Кубинской нефти [20] найдена полиномиальная зависимость между температурами начала и конца кипения и спектроскопическими дескрипторами, включающая, помимо ИСО, дескриптор – батохромный сдвиг λ_R , который характеризует границу смещенности спектра поглощения в инфракрасную область.

Таким образом, представленные спектроскопические дескрипторы наилучшим образом подходят для изучения многокомпонентных углеводородных систем и хорошо коррелируют с их физико-химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Баскин И. И., Маджидов Т. И., Варнек А. А. Введение в хемоинформатику: уч. пособие. Ч. 3. Моделирование «структура-свойство». Казань: изд-во Казан. ун-та, 2015. С. 304.
- Доломатов М. Ю. Фрагменты теории реального вещества. От углеводородных систем до галактик. М.: Химия, 2005. 207 с.
- Мукаева Г. Р. Прогнозирование физико-химических, технологических свойств индивидуальных углеводородов и нефтяных дисперсных систем с помощью электронной абсорбционной спектроскопии: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск: Ин-т химии нефти, 1997. 25 с.
- Кузьмина З. Ф. Разработка спектральных методики исследование дистиллятных и остаточных нефтепродуктов, как сырья термических процессов: дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: УНИ, 1980. 203 с.
- Котгесхал Н. Д., Норрис М. С. Способ определения остатка при коксовании углеводородных масел // Патент 1259606 ФРГ, МПК 01п. Заявл. 20.12.63; опубл. 08.08.68. Б.И. №4. 14.
- Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1974.
- Доломатов М. Ю. Некоторые физико-химические аспекты прогнозирования свойств многокомпонентных систем в условиях экстремальных воздействий // Журнал всеоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1991. Т. 32. №5. С. 632–639.

8. Доломатов М. Ю. Исследования сложных углеводородных систем. Neftegaz.ru. 2018. №3. С. 26–32.
9. Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф., Доломатова М. М., Ярмухаметова Г. У., Паймурзина Н. Х. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. №1. С. 1–14.
10. Доломатов М. Ю., Бахтизин Р. З., Доломатова М. М. Физико-химия наночастиц: 2-е изд., пер. и доп. Учеб. пособие для вузов. 2020 г. 285 с. ISBN: 978-5-534-13077-5.
11. Латыпов К. Ф. Статистическая корреляционная взаимосвязь энергий электронных состояний в атомных системах // Вестник БашГУ, сер. физика. 2014. Т. 19. №1. С. 19–23.
12. Латыпов К. Ф., Доломатов М. Ю. Взаимосвязь первых потенциалов ионизации и интегральных сил осцилляторов электронных спектров для азотосодержащих природных соединений // Башкирский хим. журнал, 2011. Т. 18. №3. С. 143–146.
13. Шуляковская Д. О. Разработка и применение оптических методов определения физико-химических свойств высококипящих нефтяных фракций: дисс. ... канд. техн. наук. Уфа. УГНТУ, 2015. 184 с.
14. Латыпов К. Ф. Прогноз потенциалов ионизации и средства к электрону на основе интегральных спектроскопических дескрипторов для ряда азот- и кислородсодержащих соединений: дисс. ... канд. хим. наук. Казань. ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 2020. 224 с.
15. Доломатов М. Ю., Паймурзина Н. Х., Ковалева Э. А., Хлебникова Т. Д. Определение электронодонорных свойств полициклических ароматических углеводородов по интегральным спектроскопическим и структурным дескрипторам // Башкирский хим. журнал. 2019. Т. 26. №3 С. 38–46.
16. К. ван Нес, Х. ван Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ. М., ИЛ, 1954. 463 с.
17. Доломатова М. М., Хайрудинов Р. И., Хайрудинов И. Р., Манапов Р. С., Доломатов М. Ю. О возможности прогнозирования фракционного состава высоковязких нефтей по интегральным характеристикам оптических спектров // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 60. №12. С. 43–48.
18. Доломатова М. М., Хайрудинов Р. И., Хайрудинов И. Р., Доломатов М. Ю., Кузьмина З. Ф. Взаимосвязь количества ароматических и нафтеновых углеводородов фракций высоковязких нефтей с интегральными характеристиками оптических спектров // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. №1. С. 46–52.
19. Доломатова М. М., Манапов Р. С., Сидоров Г. М., Доломатов М. Ю., Бадертдинов А. Л. Взаимосвязь температуры начала кипения и интегральной характеристики спектров оптического поглощения фракций газоконденсата // Башкирский хим. журнал. 2018. Т. 25. №3. С. 80–83.
20. Доломатова М. М., Кастанедо Д. Г., Сидоров Г. М., Лапшин И. Г., Доломатов М. Ю. Особенности оптических спектров высокосернистых кубинских нефтей месторождения Варадеро // Башкирский хим. журнал. 2020.

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

**PREDICTION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES
OF STOCHASTIC MULTICOMPONENT MOLECULAR SYSTEMS
BY SPECTROSCOPIC DESCRIPTORS IN THE UV AND VISIBLE REGIONS**

© M. M. Dolomatova^{1,2*}, R. Z. Bakhtizin¹

¹*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: milana.1992@mail.ru

Modeling the physical and chemical properties of molecules has been of increasing interest to researchers in recent years. QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) mathematical models use numerical parameters that characterize molecules. These parameters are characteristics of the structure or any chemical or physical properties of the molecules. These properties are denoted by descriptors. In chemical computer science terms, these properties are called descriptors. This study shows a new type of physical values of integral spectroscopy descriptors. Integral spectroscopy descriptors are numeric characteristics of electron spectrum for electromagnetic radiation absorption. The following parameters can be used as descriptors: the integral force of oscillators, the integral autocorrelation spectral parameter, the refractive coefficient. In accordance with the Kronig-Kramers theorem, it is proved that the integral spectral parameter of radiation absorption is related to the refractive index. Therefore, the absorption coefficient can be considered as a descriptor too. According to the principle “spectrum-properties”, the application of descriptors allows defining of physico-chemical properties of simple molecular systems and multicomponent stochastic systems, which contain chaos mix of molecules. For example, it is possible to define ionization potential and electron affinities of complex hydrocarbon systems.

Keywords: model “structure-properties”, multicomponent systems with chaos of compounds, electron spectroscopy, integral spectroscopy descriptors.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Baskin I. I., Madzhidov T. I., Varnek A. A. Vvedenie v khemoinformatiku: uch. posobie. Ch. 3. Modelirovanie «struktura-svoystvo» [Introduction to chemoinformatics: textbook. Pt. 3. “Structure-property” modeling]. Kazan': izd-vo Kazan. un-ta, 2015. Pp. 304.
2. Dolomatov M. Yu. Fragmentsy teorii real'nogo veshchestva. Ot uglevodorodnykh sistem do galaktik [Fragments of the theory of real matter. From hydrocarbon systems to galaxies]. Moscow: Khimiya, 2005.
3. Mukaeva G. R. Prognozirovaniye fiziko-khimicheskikh, tekhnologicheskikh svoystv individual'nykh uglevodorodov i neftyanykh dispersnykh sistem s pomoshch'yu elektronnoi absorptsionnoi spektroskopii: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Tomsk: In-t khimii nef'ti, 1997.
4. Kuz'mina Z. F. Razrabotka spektral'nykh metodiki issledovaniye distillyatnykh i ostatochnykh nefteproduktov, kak syr'ya termicheskikh protsessov: diss. ... kand. tekhn. nauk. Ufa: UNI, 1980.
5. Koggeskhal N. D., Norris M. S. Patent 1259606 FRG, MPK 01p. Zayavl. 20.12.63; opubl. 08.08.68. B.I No. 4. 14.
6. Markhasin I. L. Fiziko-khimicheskaya mekhanika neftyanogo plasta [Physicochemical mechanics of an oil reservoir]. Moscow: Nedra, 1974.
7. Dolomatov M. Yu. Zhurnal vsesoyuz. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva. 1991. Vol. 32. No. 5. Pp. 632–639.
8. Dolomatov M. Yu. Issledovaniya slozhnykh uglevodorodnykh sistem. Neftegaz.ru. 2018. No. 3. Pp. 26–32.
9. Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F., Dolomatova M. M. Butlerovskie soobshcheniya. 2019. Vol. 57. No. 1. Pp. 1–14.
10. Dolomatov M. Yu., Bakhtizin R. Z., Dolomatova M. M. Fiziko-khimiya nanochastits: 2 ed., per. i dop. Ucheb. posobie dlya vuzov [Physicochemistry of nanoparticles: 2nd ed., rev. and ext. Textbook for universities]. 2020 g. 285 pp. ISBN: 978-5-534-13077-5.
11. Latypov K. F. Vestnik BashGU, ser. fizika. 2014. Vol. 19. No. 1. Pp. 19–23.
12. Latypov K. F., Dolomatov M. Yu. Bashkirskii khim. zhurnal, 2011. Vol. 18. No. 3. Pp. 143–146.
13. Shulyakovskaya D. O. Razrabotka i primeneniye opticheskikh metodov opredeleniya fiziko-khimicheskikh svoystv vysokokipyashchikh neftyanykh fraktsii: diss. ... kand. tekhn. nauk. Ufa. UGNTU, 2015.

14. Latypov K. F. Prognoz potentsialov ionizatsii i srodstva k elektronu na osnove integral'nykh spektroskopicheskikh deskriptorov dlya ryada azot- i kislorodsoderzhashchikh soedinenii: diss. ... kand. khim. nauk. Kazan'. IOFKh im. A. E. Arbuzova, 2020.
15. Dolomatov M. Yu., Paimurzina N. Kh., Kovaleva E. A., Khlebnikova T. D. Bashkirskii khim. zhurnal. 2019. Vol. 26. No. 3 Pp. 38–46.
16. K. van Ness, H. van Westen. Sostav maslyanykh fraktsii nefi i ikh analiz [The composition of oil fractions and their analysis]. Moscow, IL, 1954.
17. Dolomatova M. M., Khairudinov R. I., Khairudinov I. R., Manapov R. S., Dolomatov M. Yu. Butlerovskie soobshcheniya. 2019. Vol. 60. No. 12. Pp. 43–48.
18. Dolomatova M. M., Khairudinov R. I., Khairudinov I. R., Dolomatov M. Yu., Kuz'mina Z. F. Butlerovskie soobshcheniya. 2018. Vol. 53. No. 1. Pp. 46–52.
19. Dolomatova M. M., Manapov R. S., Sidorov G. M., Dolomatov M. Yu., Badertdinov A. L. Bashkirskii khim. zhurnal. 2018. Vol. 25. No. 3. Pp. 80–83.
20. Dolomatova M. M., Kastanedo D. G., Sidorov G. M., Lapshin I. G., Dolomatov M. Yu. Bashkirskii khim. zhurnal. 2020.

Received 24.09.2020.