

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ  
И ОКТАНОВЫМИ ЧИСЛАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ

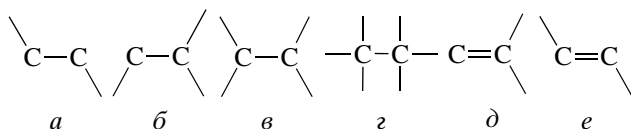
© 2004 г. Е. А. Смоленский, Г. В. Власова, член-корреспондент РАН А. Л. Лапидус

Поступило 23.03.2004 г.

Решению проблемы установления закономерностей, связывающих физико-химические свойства соединений с их строением, посвящено множество работ, хотя такое свойство, как октановое число (характеристика антидетонационных свойств топлив) для углеводородов различных классов, рассматривалось практически очень редко. Некоторые описанные в литературе регрессионные модели содержат значительное количество дескрипторов [1], в других работах рассмотрено небольшое количество соединений, например изомеры одного октана [2].

В настоящем сообщении мы приводим результаты анализа взаимосвязи октановых чисел углеводородов со строением молекул углеводородов. В качестве объекта исследования была взята база данных, содержащая 145 соединений (42 алкана, 72 алкена и 31 циклоалкан) с известными значениями октановых чисел, рассмотренная в [1]. Получены корреляционные уравнения, связывающие структуру молекулы с октановыми числами различных классов углеводородов. Прогностическая способность полученных уравнений оценена методом сплошной проверки (cross validation) [3].

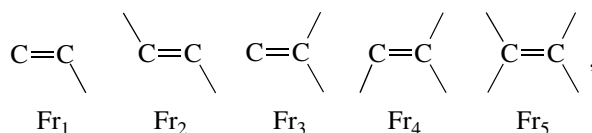
В качестве молекулярных дескрипторов рассмотрены следующие фрагменты *a–e*:



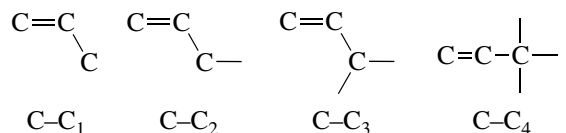
и некоторые топологические индексы (индекс Винера  $W$  [4, 5], центрический индекс Балабана  $B$  и его разновидности: нормированный  $B'$  и бино-

мированный  $B''$  [6, 7]). Однако они не дают удовлетворительной точности расчета, поэтому для расчета октановых чисел мы использовали аналоги индекса Винера  $W^1$ ,  $W^2$  [8], число углеродных атомов  $n$  и структурные дескрипторы, которые включали цепочки, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, циклические и разветвленные фрагменты типа *a–e*. Атомы в этих структурах классифицировались с учетом числа неводородных атомов ближайшего окружения.

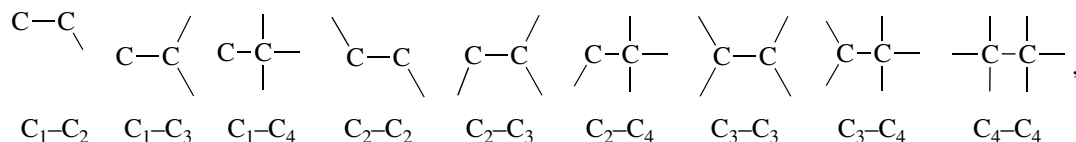
Для расчета октановых чисел алкенов использовали фрагменты, характеризующие положение двойной связи в молекуле:



а также параметры, учитывающие взаимодействие первичных, вторичных, третичных и четвертичных углеродных атомов с атомом углерода  $C$ , находящимся при двойной связи в состоянии  $sp^2$ :



Для алканов применяли аналоги индекса Винера  $W^1$ ,  $W^2$  [8] и число вторичных и четвертичных углеродных атомов. При определении октановых чисел циклоалканов были использованы фиксированные структурные элементы, такие, как



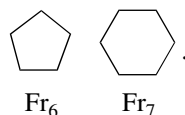
**Таблица 1.** Коэффициенты для уравнений (1)–(3)

| Класс соединений |    | $A_0$  | $A_1$  | $A_2$  | $A_3$  | $A_4$ | $A_5$ | $A_6$ | $A_7$ | $A_8$ |
|------------------|----|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Алканы           | ММ | 99.77  | –15.69 | –35.27 | 14.39  | 33.26 | 0.05  | –3.65 | 4.97  | 6.22  |
|                  | ИМ | 113.64 | –20.17 | –7.32  | 14.02  | 9.86  | 0.08  | –3.74 | 1.86  | 4.76  |
| Алкены           | ММ | 75.55  | 5.08   | –1.96  | –9.04  | –0.91 | 1.33  | 4.30  |       |       |
|                  | ИМ | 90.65  | 3.41   | –3.04  | –13.32 | –0.80 | 1.84  | 4.90  |       |       |
| Циклоалканы      | ММ | 47.38  | –26.31 | –29.31 | 5.66   | 30.37 | 24.56 | 8.70  | 8.63  |       |
|                  | ИМ | 54.05  | –27.36 | –19.64 | 5.36   | 30.45 | 20.37 | –4.52 | –6.84 |       |

**Таблица 2.** Статистические характеристики уравнений зависимости октановых чисел от строения молекул

| Класс соединений | Дескрипторы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | $R^2$ |       | $S$ |     | $R_{c.v.}^2$ |       | $S_{c.v.}$ |      |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----|-----|--------------|-------|------------|------|
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | ММ    | ИМ    | ММ  | ИМ  | ММ           | ИМ    | ММ         | ИМ   |
| Алкены           | Fr <sub>1</sub> –Fr <sub>5</sub> , C–C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> –C <sub>4</sub> | 0.997 | 0.997 | 4.2 | 5.0 | 0.996        | 0.995 | 5.0        | 5.5  |
| Циклоалканы      | Fr <sub>6</sub> , Fr <sub>7</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> –C <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> –C <sub>4</sub>                   | 0.993 | 0.992 | 5.9 | 6.4 | 0.986        | 0.967 | 7.2        | 11.4 |
| Алканы           | C–C <sub>2</sub> –C, C–C <sub>4</sub> –C, W <sup>1</sup> , W <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.951 | 0.942 | 5.8 | 7.4 | 0.900        | 0.925 | 10.7       | 8.4  |

а также фрагменты, характеризующие наличие в молекуле углеводорода пяти- и шестичленных циклов:



Ниже мы приводим окончательные уравнения для расчета октановых чисел углеводородов различных классов, которые представляются оптимальными с учетом точности  $R^2$  и прогностичности  $R_{c.v.}^2$  (квадрат коэффициента корреляции для cross validation). Имеем уравнения:

для алканов:

$$P = A_0 + A_1 n_2 + A_2 n_4 + A_3 \sqrt{n_2} + A_4 \sqrt{n_4} + A_5 (W^1 + W^2) + A_6 \sqrt{W^1} + A_4 \sqrt[3]{W^2} + A_8 n_2 n_4, \quad (1)$$

для алкенов:

$$P = A_0 + A_1 ([Fr_1] + [Fr_2] + [Fr_3]) + A_2 ([Fr_4] + [C_2-C_3] + [C_2-C_3] + [C_2-C_4]) + A_3 ([Fr_5] + [C_2-C_2]) + A_4 ([C_3-C_4] + [C_1-C_3]) + A_5 ([C_1-C_2] + [C_1-C_4] + [C-C_2] + [C-C_4]) + A_6 ([C-C_1] + [C-C_3]), \quad (2)$$

для циклоалканов:

$$P = A_0 + A_1 [C_2-C_2] + A_2 [C_2-C_3] + A_3 ([C_2-C_4] + [C_3-C_3]) + A_4 ([C_3-C_4] + [C_1-C_2] + [C_1-C_3]) + A_5 ([C_1-C_4] + [Fr_6]) + A_6 [Fr_7] + A_7 \sqrt{[C_2-C_3]}. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) в квадратных скобках – числа соответствующих фрагментов в молекуле.

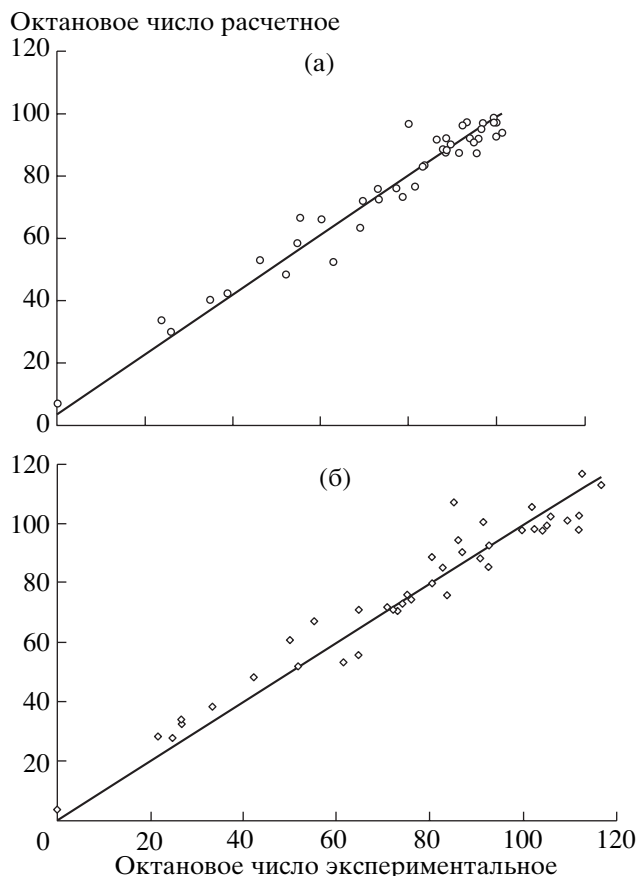
В зависимости от метода определения октановых чисел углеводородов – моторного (ММ) или исследовательского (ИМ), которые отличаются

**Таблица 3.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных октановых чисел предельных углеводородов

| Соединения               | Моторный метод |        | Исследовательский метод |        |
|--------------------------|----------------|--------|-------------------------|--------|
|                          | эксперимент    | расчет | эксперимент             | расчет |
| 1                        | 2              | 3      | 4                       | 5      |
| 2-Метилпропан            | 97.00          | 97.08  | 102.10                  | 105.48 |
| <i>n</i> -Пентан         | 63.20          | 52.46  | 61.80                   | 53.17  |
| 2-Метилбутан             | 89.70          | 90.16  | 93.00                   | 92.58  |
| 2,2-Диметилпропан        | 80.20          | 96.70  | 85.50                   | 107.01 |
| <i>n</i> -Гексан         | 26.00          | 29.88  | 24.80                   | 27.79  |
| 3-Метилпентан            | 73.30          | 75.94  | 74.50                   | 72.94  |
| 2-Метилпентан            | 73.50          | 72.50  | 73.40                   | 70.45  |
| 2,3-Диметилбутан         | 94.20          | 92.37  | 104.30                  | 97.63  |
| 2,2-Диметилбутан         | 93.40          | 97.35  | 91.80                   | 100.48 |
| <i>n</i> -Гептан         | 0.00           | 6.99   | 0.00                    | 3.66   |
| 2-Этилпентан             | 69.30          | 63.47  | 65.00                   | 55.62  |
| 3-Метилгексан            | 55.00          | 58.31  | 52.00                   | 51.82  |
| 2-Метилгексан            | 46.40          | 52.93  | 42.40                   | 48.10  |
| 2,3-Диметилпентан        | 88.50          | 87.62  | 91.10                   | 88.23  |
| 2,4-Диметилпентан        | 83.80          | 83.37  | 83.10                   | 84.98  |
| 3,3-Диметилпентан        | 86.60          | 91.75  | 80.80                   | 88.65  |
| 2,2-Диметилпентан        | 95.60          | 87.36  | 92.80                   | 85.19  |
| 2,2,3-Триметилбутан      | 101.30         | 93.97  | 112.10                  | 102.59 |
| <i>n</i> -Октан          | 0.00           | -14.81 | 0.00                    | -17.21 |
| 3-Этилгексан             | 52.40          | 48.32  | 33.50                   | 38.22  |
| 3-Метилгептан            | 35.00          | 40.17  | 26.80                   | 32.49  |
| 4-Метилгептан            | 39.00          | 42.23  | 26.70                   | 33.90  |
| 2-Метилгептан            | 23.80          | 33.62  | 21.70                   | 28.27  |
| 3,4-Диметилгексан        | 81.70          | 76.72  | 76.30                   | 74.32  |
| 2-Метил-3-этилпентан     | 88.10          | 88.56  | 87.30                   | 90.31  |
| 3-Метил-3-этилпентан     | 88.70          | 88.04  | 80.80                   | 79.86  |
| 2,3-Диметилгексан        | 78.90          | 73.28  | 71.30                   | 71.75  |
| 2,4-Диметилгексан        | 69.90          | 71.93  | 65.20                   | 70.78  |
| 2,5-Диметилгексан        | 55.70          | 66.52  | 55.50                   | 66.93  |
| 3,3-Диметилгексан        | 83.40          | 82.97  | 75.50                   | 75.94  |
| 2,2-Диметилгексан        | 77.40          | 76.08  | 72.50                   | 70.84  |
| 2,3,4-Триметилпентан     | 95.90          | 92.06  | 102.70                  | 98.10  |
| 2,3,3-Триметилпентан     | 99.40          | 98.80  | 106.10                  | 102.24 |
| 2,2,5-Триметилпентан     | 99.90          | 97.25  | 109.60                  | 101.01 |
| 2,2,4-Триметилпентан     | 100.00         | 92.80  | 100.00                  | 97.57  |
| 3,3-Диэтилпентан         | 91.60          | 87.47  | 84.00                   | 75.78  |
| 2,4-Диметил-3-этилпентан | 96.60          | 95.25  | 105.30                  | 99.21  |
| 2,2-Диметилгептан        | 60.50          | 66.05  | 50.30                   | 60.65  |
| 2,2-Диметил-3-этилпентан | 99.50          | 97.42  | 112.10                  | 97.92  |
| 2,2,3,3-Тетраметилпентан | 95.00          | 91.05  | 116.80                  | 112.97 |
| 3,3,5-Триметилгептан     | 88.70          | 92.18  | 86.40                   | 94.29  |
| 2,2,3,3-Тетраметилгексан | 92.40          | 96.35  | 112.80                  | 116.74 |

**Таблица 4.** Прогноз значений октановых чисел изомеров углеводорода  $C_9H_{20}$ 

| Соединения               | Параметры           |                     |                |                | MON    | RON    |
|--------------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|--------|--------|
|                          | C–C <sub>2</sub> –C | C–C <sub>4</sub> –C | W <sup>1</sup> | W <sup>2</sup> |        |        |
| n-Нонан                  | 7                   |                     | 840            | 0              | –33.99 | –32.57 |
| 2-Метилоктан             | 5                   |                     | 732            | 66             | 16.41  | 13.49  |
| 3-Метилоктан             | 5                   |                     | 660            | 110            | 23.66  | 17.78  |
| 4-Метилоктан             | 5                   |                     | 624            | 132            | 27.01  | 19.88  |
| 3-Этилгептан             | 4                   |                     | 552            | 176            | 45.81  | 41.04  |
| 4-Этилгептан             | 4                   |                     | 516            | 198            | 49.04  | 43.26  |
| 2,3-Диметилгептан        | 3                   |                     | 532            | 182            | 58.80  | 58.07  |
| 2,4-Диметилгептан        | 3                   |                     | 528            | 186            | 59.32  | 58.48  |
| 2,5-Диметилгептан        | 3                   |                     | 560            | 168            | 56.60  | 56.66  |
| 2,6-Диметилгептан        | 3                   |                     | 628            | 128            | 50.59  | 52.77  |
| 4,4-Диметилгептан        | 3                   |                     | 732            | 66             | 51.58  | 51.98  |
| 3,3-Диметилгептан        | 4                   | 1                   | 476            | 210            | 74.31  | 66.22  |
| 3,4-Диметилгептан        | 4                   | 1                   | 468            | 218            | 64.31  | 61.87  |
| 3,5-Диметилгептан        | 3                   |                     | 496            | 204            | 62.06  | 60.34  |
| 2-Метил-3-этилгексан     | 3                   |                     | 432            | 240            | 67.66  | 64.30  |
| 3-Метил-3-этилгексан     | 4                   |                     | 384            | 260            | 59.53  | 50.43  |
| 3-Метил-4-этилгексан     | 3                   |                     | 404            | 254            | 70.01  | 65.98  |
| 2-Метил-4-этилгексан     | 3                   |                     | 460            | 226            | 65.35  | 62.70  |
| 2,2,3-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 392            | 252            | 91.85  | 93.76  |
| 2,2,4-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 416            | 242            | 89.98  | 92.47  |
| 2,2,5-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 476            | 210            | 84.82  | 88.83  |
| 2,3,3-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 364            | 266            | 94.32  | 95.56  |
| 2,3,4-Триметилгексан     | 1                   |                     | 384            | 260            | 92.22  | 96.93  |
| 2,3,5-Триметилгексан     | 1                   |                     | 440            | 232            | 87.46  | 93.54  |
| 2,4,4-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 388            | 256            | 92.38  | 94.19  |
| 3,3,4-Триметилгексан     | 2                   | 1                   | 336            | 280            | 96.87  | 97.46  |
| 2,3-Диметил-3-этилпентан | 2                   | 1                   | 308            | 294            | 99.52  | 99.47  |
| 2,2,3,4-Тетраметилпентан |                     | 1                   | 312            | 290            | 97.55  | 109.98 |
| 2,3,3,4-Тетраметилпентан |                     | 1                   | 288            | 300            | 99.72  | 111.60 |
| 2,2,4,4-Тетраметилпентан |                     | 2                   | 340            | 276            | 73.41  | 104.75 |



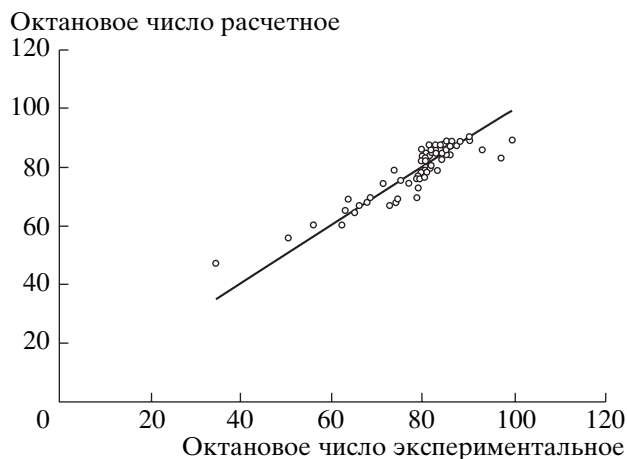
**Рис. 1.** Диаграмма разброса значений рассчитанных октановых чисел алканов (а – моторный метод, б – исследовательский метод).

друг от друга условиями проведения опыта, численные коэффициенты  $A_i$  в предлагаемых уравнениях будут различны. Их значения приведены в табл. 1.

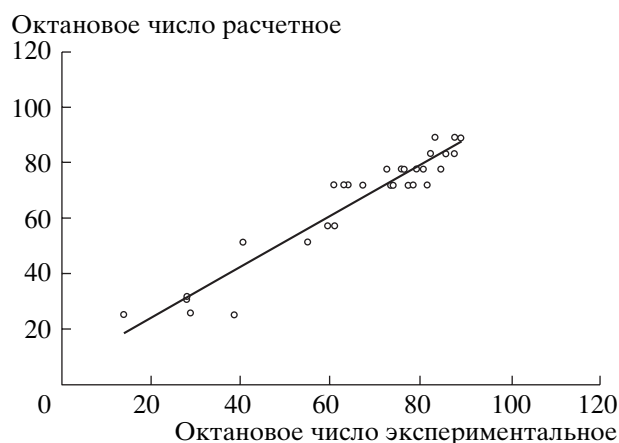
Статистические характеристики (квадрат коэффициента корреляции  $R^2$ , среднее отклонение  $S$ ) и прогностическая оценка ( $R_{c.v.}^2$ ) полученных формул для расчета октановых чисел различных классов углеводородов представлены в табл. 2.

Диаграммы разброса значений рассчитанных октановых чисел относительно экспериментальных значений для алканов изображены на рис. 1, для алкенов на рис. 2 и для циклоалканов на рис. 3. Сравнение расчетных октановых чисел предельных углеводородов с экспериментальными данными приведено в табл. 3.

В результате проведенных нами исследований по изучению зависимости октановых чисел углеводородов от строения молекулы были спрогнозированы значения октановых чисел 30 изомеров углеводорода  $C_9H_{20}$ , для которых эксперимен-



**Рис. 2.** Диаграмма разброса значений рассчитанных октановых чисел алкенов (моторный метод).



**Рис. 3.** Диаграмма разброса значений рассчитанных октановых чисел циклоалканов (моторный метод).

тальные значения октановых чисел не были до сих пор известны. Рассчитанные по формуле (1) октановые числа для изомеров  $C_9H_{20}$  представлены в табл. 4.

Таким образом, в работе исследована связь различных топологических индексов и структурных фрагментов с величинами октановых чисел различных классов органических соединений и получены корреляционные уравнения для базы данных из 145 соединений, дающие хорошее согласие с экспериментальными данными. Полученные уравнения позволяют проводить расчеты октановых чисел большого числа соединений рассмотренных классов (алканы, алкены, циклоалканы), для которых экспериментальные данные отсутствуют.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидорова А.В., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефи-  
ров Н.С. // ДАН. 1996. Т. 350. № 5. С. 642–646.
2. Randic M. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997. V. 37.  
№ 4. P. 672–685.
3. Шариф М.А., Иламен Д.А., Ковальский Б.Р. Хе-  
мометрика. Л.: Химия, 1989. 269 с.
4. Wiener H. // J. Chem. Phys. 1947. № 15. P. 766.
5. Wiener H. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. № 69. P. 17.
6. Balaban A.T. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1985. V. 25.  
№ 3. P. 34–343.
7. Bonchev D., Balaban A.T., Mekenan O. // J. Chem. Inf.  
Comput. Sci. 1980. V. 20. P. 106–113.
8. Smolenskii E.A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci.  
In press.