

ارائه مدلی جدید برای پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی

ترکیبات نیتروآروماتیک پراورزی

نرگس زهری^{۱*}، فاطمه ابریشمی^۱، رقیه بهاروند^۲

۱- استادیار، ۲- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۷/۷، تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۶)

چکیده

در این تحقیق، مدل ساده، جدید و قابل اطمینانی برای پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک پراورزی ارائه شده است. نتایج تحقیق نشان داده که ترکیب عنصری و برخی عوامل ساختاری دیگر از مهم‌ترین توصیف‌گرهایی هستند که در مدل ارائه شده اثرگذارند. ضریب تعیین مدل استخراج شده که به کمک روش رگرسیون خطی چندگانه برای ۲۹ ترکیب نیتروآروماتیک (مجموعه آموزشی) استخراج شده ۰/۹۴۰ و مقدار انحراف ریشه میانگین مربعات و متوسط انحراف مطلق نتایج پیش‌بینی شده به ترتیب ۹/۹۰ و ۸/۴۴ بوده است. دمای تجزیه حرارتی ۷ ترکیب نیتروآروماتیک پراورزی دیگر با ساختارهای شیمیایی مختلف به‌عنوان مجموعه آزمایشی به‌وسیله مدل پیش‌بینی شده مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج حاکی از قدرت پیش‌بینی‌کنندگی بالای مدل ارائه شده است. همچنین اعتبار مدل به‌دست آمده با استفاده از روش اعتبارسنجی متقاطع مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر Q^2_{LMO} و Q^2_{LOO} برای مدل ارائه شده به ترتیب ۰/۹۴۳ و ۰/۹۴۶ به‌دست آمدند که نزدیکی این مقادیر به مقدار ضریب تعیین مدل ارائه شده، نمایانگر اعتبار بالای این مدل در پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک است. شناخت عوامل ساختار شیمیایی مؤثر در بروز پایداری حرارتی این مواد، می‌تواند به طراحی و سنتز ترکیبات جدید با پایداری حرارتی مناسب منجر شود.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات نیتروآروماتیک پراورزی، دمای تجزیه حرارتی، روش رگرسیون خطی چندگانه.

A New Model for Predicting Thermal Decomposition Temperature of Energetic Nitroaromatic Compounds

N. Zohari*, F. Abrishami, R. Baharvand

Malek Ashtar University of Technology Tehran

(Received: 9/29/2018, Accepted: 1/6/2019)

Abstract

In this study, a new simple model is proposed for predicting the thermal decomposition temperature of energetic nitroaromatic compounds. The results show that the elemental composition and several structural parameters have major effects on this model which is derived by multiple Linear Regression (MLR) approach. The determination coefficient of the model is 0.940 for 29 compounds as training set. Furthermore, the root mean square and absolute standard deviation of the proposed model are 9.90 and 8.44, respectively. The decomposition temperature of 7 energetic nitroaromatic with various chemical structure as test set, are predicted by the new model. The results show the high predicting ability of the model. The validation of the proposed model is investigated through cross validation method. The value of Q^2_{LOO} and Q^2_{LMO} as 0.943 and 0.946, respectively confirmed good validation of the model. The proposed model can also be applied for the design of novel energetic nitroaromatic compounds having appropriate thermal stability.

Keywords: Energetic Nitroaromatic Compounds, Thermal Decomposition Temperature, Multiple Linear Regression Method.

۱- مقدمه

ترکیب پزانرژی، گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱ (DSC)، آنالیز وزن سنجی حرارتی^۲ (TGA)، روش فشارسنجی روسی^۳ (SMM)، روش‌های گازسنجی و انفجار مورد استفاده قرار گرفته است [۸-۱۲].

این روش‌ها می‌توانند برای ارزیابی داده‌های سینتیکی تجزیه حرارتی یک ترکیب استفاده شوند.

کشاورز [۱۳] و همکاران رابطه میان دمای تجزیه حرارتی پلی‌نیتروآرن‌ها با سایر پارامترهای ساختاری موجود در این ترکیبات را مورد بررسی قرار دادند و مدلی ساده بدون نیاز به هیچ داده تجربی و با محاسباتی و فقط با استفاده از پارامتر ترکیب عنصری و دو پارامتر ساختاری دیگر به پیش‌بینی تجزیه حرارتی این ترکیبات پرداختند. در گزارش دیگری دمای اشتعال ترکیبات پزانرژی به کمک مدل ساده‌ای ارائه شده است [۱۴]. هم‌چنین مدل‌هایی برای بررسی پایداری حرارتی مایعات یونی پزانرژی بر پایه ایمیدازولیوم، آزیدهای آلی، مشتقات الیگومرهای پلی‌هدرال مکعبی سیلوکسان گزارش شده است [۱۷-۱۵]. مدلی نیز برای پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی کوکریستال‌های پزانرژی به کمک شبکه عصبی ارائه شده است [۱۸].

یکی از روش‌های تئوری برای پیش‌بینی ساختار، خواص و واکنش‌پذیری ترکیبات شیمیایی شیمی آماری یا شیمی سنجی^۴ (کومتریکس) است که کاربرد علوم آمار، رایانه و ریاضی برای درک بهتر داده‌های شیمی است. روش‌های کومتریکس در دهه اخیر پیشرفت‌های فراوانی نموده‌اند. در این دو دهه روش‌های کومتریکس متفاوتی توسط شیمی‌دان‌ها با کمک متخصصین علوم رایانه، ریاضی و آمار ارائه شده است [۱۹].

یکی از با اهمیت‌ترین زمینه‌های کاربرد کومتریکس مطالعاتی است که خواص مولکول‌ها را به ویژگی‌های ساختاری آن‌ها ارتباط می‌دهد. اساس این روش مبتنی بر این است که میان خواص شیمی فیزیکی یک ترکیب و ساختار مولکولی آن ارتباط وجود دارد. بنابراین آگاهی از ساختار مولکولی کلید فهم عملکرد و خصوصیات مولکول‌هاست. این مطالعات به بررسی کمی ارتباط ساختار با فعالیت^۵ (QSAR) و یا بررسی کمی ارتباط ساختار با ویژگی^۶ (QSPR) می‌پردازند. انتخاب توصیف‌کننده‌های مولکولی^۷ مناسب که به خاصیت یا فعالیت مورد بررسی وابستگی مناسبی داشته باشد یکی از مهم‌ترین مراحل بوده و پس از آن با استفاده از روش‌هایی مانند الگوریتم ژنتیکی^۸ شبکه‌های عصبی مصنوعی^۹، رگرسیون خطی چندگانه، رگرسیون کمترین مربعات جزئی^{۱۰} و غیره به بررسی ارتباط معنادار آماری میان ساختار و عملکرد پرداخته می‌شود [۲۰].

مواد پزانرژی، ترکیبات شیمیایی یا مخلوط‌هایی از ترکیبات شیمیایی هستند که بر اساس کاربرد، به سه دسته اصلی مواد منفجره، پیش‌رانه و پیروتکنیک‌ها تقسیم می‌شوند. این دسته از ترکیبات علاوه بر کاربردهای گسترده‌ای که برای اهداف نظامی، فضایی و سلاح‌های هسته‌ای دارند، کاربردهای مهمی نیز در حوزه‌های دیگر برای آن‌ها گزارش شده است [۱ و ۲]. به‌عنوان مثال، استفاده از نیتروگلیسرین برای تنظیم فشار خون از دیرباز در پزشکی رواج داشته است. هم‌چنین گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از مواد منفجره در شکستن سنگ‌های کلیه و مثانه نشان از کاربردهای این مواد در حوزه پزشکی دارد. استفاده از ترکیبات پیروتکنیک در ساخت کیسه‌های هوایی در اتومبیل‌ها از کاربردهای این مواد در صنایع اتومبیل‌سازی است. استفاده از مواد پزانرژی در اکتشاف و حفاری چاه‌های نفت و گاز از کاربردهای این مواد در صنایع نفت و گاز است [۳]. به همین خاطر سنتز این دسته از ترکیبات از مهم‌ترین مسائل دانشمندان و مهندسان در زمینه تحقیق و توسعه مواد است.

یکی از مشکلاتی که سنتز و بهینه‌سازی مواد پزانرژی دارد، هزینه‌های بالای سنتز این مواد است. به همین خاطر تلاش‌های بسیاری گزارش شده است که محققین کوشیده‌اند راه‌هایی برای پیش‌بینی خواص مواد پزانرژی قبل از اقدام به سنتز آن‌ها بیابند. روش‌های تئوری مختلفی مانند روش‌های مکانیک کوانتوم، روش‌های نیمه‌تجربی و استفاده از معادلات برای پیش‌بینی خواص مواد پزانرژی را می‌توان بیان نمود.

روش‌های تئوری مبتنی بر شیمی کوانتومی ظرف بیست سال اخیر توسط تعدادی از دانشمندان مورد استفاده قرار گرفته است تا به‌وسیله آن‌ها به بررسی پایداری حرارتی و مقاومت مواد پزانرژی در برابر محرک‌های بیرونی (حساسیت) پرداخته شود [۴].

ازجمله خواص قابل پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی (Td) است. این دما، نمایان‌گر بیشینه دمایی است که در آن یک ترکیب پیش‌ازاین که دچار تجزیه شیمیایی شود می‌تواند وجود داشته باشد. به عبارت دیگر، بیشینه دمای فرایند پذیری را نشان می‌دهد [۵].

تجزیه حرارتی یا ترمولیز معمولاً به‌عنوان یک واکنش شیمیایی گرماگیر است که در آن مواد شیمیایی به مواد شیمیایی کوچک‌تر تجزیه می‌شوند. مطالعه تجزیه حرارتی ترکیبات پزانرژی از نقطه نظر پایداری حرارتی بسیار مهم است [۶ و ۷]. دمای تجزیه ترکیبات پزانرژی می‌تواند پایداری حرارتی آن‌ها را نشان دهد. برای مطالعه پایداری حرارتی یک

1- Differential Scanning Calorimetry

2- Thermogravimetric Analysis

3- Soviet Manometric Method

4- Chemometrics

5- Quantitative Structure- Activity Relationship

6- Quantitative Structure-Property-Relationships

7- Molecular Descriptors

8- Genetic Algorithm (GA)

9- Artificial Neural Network (ANN)

10- Partial Least Square

گرفته می‌شود، به همین دلیل می‌توان این روش را یک روش نیمه تجربی قلمداد نمود. از روش رگرسیون که خود مبتنی بر آنالیز کمترین مربعات^۴ است، بهترین مدل که بیشترین انطباق با داده‌های تجربی دارد، استخراج می‌شود. در انتخاب متغیرهای مستقل یا همان توصیفگرها، بهترین متغیرهایی که بیشترین تأثیر روی متغیر وابسته دارند انتخاب می‌شوند. بدین منظور باید از شانس نبودن تأثیر یک متغیر در مدل نهایی مطمئن شد، که این کار با بررسی پارامتر مقدار احتمال^۵ برای هر متغیر ممکن می‌شود. در صورتی که مقدار این پارامتر پارامتر برای متغیری زیر ۰/۰۵ باشد، آن متغیر در رابطه استخراجی اثرگذار بوده و به درستی انتخاب شده است.

۳- بحث و نتایج

در این تحقیق یک رابطه جدید برای پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک مبتنی بر ساختار شیمیایی آن‌ها و با استفاده از مدل سازی QSPR و روش تحلیل رگرسیون خطی چند متغیره ارائه شده است. رابطه ارائه شده برای پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک شامل مجموعه‌ای ۳۶ عضوی از داده‌های دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک است که از منابع معتبر جمع‌آوری شده‌اند و این داده‌ها به ۲۹ عضو سری آموزشی (جدول (۱)) و یک مجموعه هفت عضوی سری آزمایشی (جدول (۳)) تقسیم شده‌اند.

۳-۱- انتخاب توصیف کننده‌های مؤثر بر دمای تجزیه شدن ترکیبات نیترو آروماتیک

انواع متفاوتی از توصیف کننده‌ها از قبیل توصیف کننده‌های جرم مولکولی، موازنه اکسیژن، درجه غیر اشباعی، انواع متفاوتی از گروه‌های عاملی، تقارن مولکولی، ترکیب عنصری، خصلت آروماتیکی، حلقوی بودن و غیره مورد آزمون قرار گرفتند و در نهایت از میان این توصیف کننده‌ها برای پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک، سه توصیف کننده ترکیب عنصری که بیشترین تأثیر را بر روی دمای تجزیه شدن این دسته از ترکیبات نیتروآروماتیک داشتند، انتخاب شدند. تعداد اتم‌های کربن، اکسیژن و نیتروژن به‌عنوان متغیرهای مستقلی که توصیف کننده ترکیب عنصری مواد هستند و هم‌چنین برخی پارامترهای ساختاری که در بخش (۳-۳) معرفی شده‌اند، بیشترین تأثیر را روی متغیر وابسته در این کار (دمای تجزیه حرارتی) داشتند. در انتخاب بهترین متغیرها یا همان توصیف کننده‌ها می‌بایست پارامترهای آماری بررسی شوند. از جمله مهم‌ترین این پارامترها که در بخش (۳-۴) نیز به معرفی آن‌ها پرداخته شده است، ضریب تعیین معادله، انحراف استاندارد ضرایب معادله و مقدار احتمال است.

اساس روش‌های مبتنی بر ارتباط کمی ساختار با فعالیت (QSAR) و یا ارتباط کمی ساختار با ویژگی (QSPR) بر این استوار است که ساختار یا صورت‌بندی مولکول^۱ مسئول فعالیت فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی است و این ارتباط در قالب توصیف کننده‌های عددی بیان می‌گردد. به عبارت دیگر اصل خواص یکسان^۲ بیان‌کننده این است که انتظار می‌رود ملکول‌های با ساختار مشابه، خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی یکسانی داشته باشند. برخلاف ظاهر ساده این اصل، مطالعه ارتباط کمی میان ساختار ملکول و خواص شیمی فیزیکی یا بیولوژیکی آن به دلیل روش‌های پیچیده عموماً کار دشواری است [۲۱]. با توجه به تعداد زیاد توصیف کننده‌های مولکولی، یکی از مهم‌ترین مسائل در مدل سازی QSAR انتخاب توصیف کننده‌هایی است که به ویژگی، خاصیت یا فعالیت مورد نظر وابستگی مناسبی داشته باشند و از آنجایی که با افزایش تعداد توصیف کننده‌ها در مدل، قدرت پیش‌بینی آن به دلیل امکان ورود اطلاعات غیر ضروری کاهش می‌یابد، با استفاده از روش‌هایی مانند آنالیز اجزای اصلی^۳ و یا حداقل مربعات جزئی، توصیف کننده‌های غیر ضروری را حذف می‌نمایند [۲۲].

پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک به دلیل پرهزینه بودن روش‌های تعیین دمای تجزیه، بالا بودن دمای تجزیه شدن برخی ترکیبات و خطرات روش‌های تجربی، بسیار اهمیت دارد. با توجه به تعداد محدود گزارش‌های منتشر شده در مورد دمای تجزیه حرارتی این دسته از ترکیبات، مطالعه در مورد تأثیر عوامل ساختاری روی پایداری حرارتی آن‌ها نیز بسیار کم است. از طرفی مدل ارائه شده در سال ۲۰۰۹ بر مبنای مجموعه داده کوچک‌تری از ترکیبات نیتروآروماتیک (۱۸ داده) است. در این تحقیق کوشش شده تا مدلی معتبر و ساده بر مبنای یک مجموعه داده ۳۶ تایی، برای پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک پراورژی به کمک روش‌های مبتنی بر QSPR ارائه شود.

۲- روش تحقیق

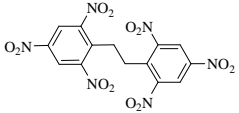
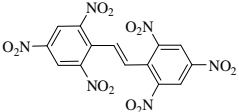
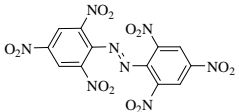
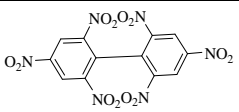
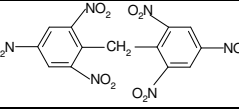
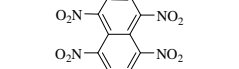
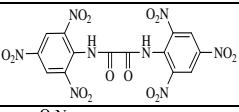
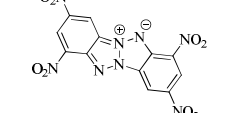
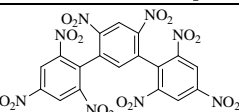
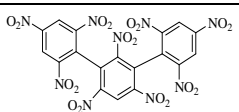
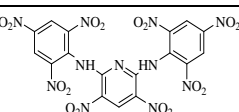
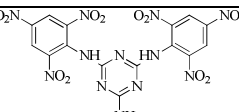
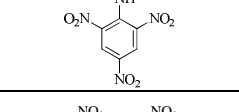
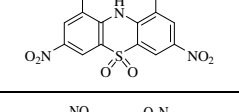
در این تحقیق به منظور استخراج مدل، از روش رگرسیون خطی چند متغیره استفاده شده تا ارتباط بین دمای تجزیه حرارتی و دیگر پارامترهای ساختاری به دست آید. بر اساس رویکردهای مبتنی بر مدل‌یابی، می‌توان رابطه علمی میان چند متغیر مستقل و وابسته را حتی زمانی که این روابط پیچیده باشند، بررسی کرد. متغیر وابسته پیش‌بینی شونده و متغیر مستقل پیش‌بینی کننده هستند. ابتدا دمای تجزیه حرارتی به‌عنوان یک متغیر وابسته در نظر گرفته شده و تأثیر عوامل ساختاری به‌عنوان متغیرهای مستقل بر روی متغیر وابسته بررسی شده است. از داده‌های تجربی برای استخراج مدل بهره

4- Least Square
5- P-Value

1- Molecular Conformation
2- Similar Property Principle
3- Principal Component Analysis (PCA)

جدول ۱- ساختار مولکولی و داده‌های مربوط به سری آموزشی برای مدل دمای تجزیه حرارتی.

ردیف	نام ترکیب	ساختار مولکولی	T _d (°C) تجربی	T _d (°C) پیش‌بینی شده	انحراف	T _d (°C) کشاورز و همکاران	انحراف	مراجع
۱	۴، ۲- دی‌نیتروتولون		۵۱۵/۴	۵۲۴/۳۲	-۸/۹۲	-	-	[۲۳]
۲	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروآنیزول		۴۴۹	۴۶۰/۹۸	-۱۱/۹۸	-	-	[۲۴]
۳	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروتولون		۵۲۶/۲	۵۱۱/۹۲	۱۴/۲۸	۵۱۸/۲	۸/۰	[۲۴]
۴	۵، ۳، ۱- تری‌نیتروبنزن		۵۲۳	۵۰۵/۰۹	۱۷/۹۱	۵۸۰/۸	-۵۷/۸	[۲۴] [۱۳]
۵	۴، ۲- دی‌متیل - ۳، ۱- تری‌نیتروبنزن		۵۲۱/۳	۵۱۸/۷۵	۲/۵۵	۵۰۶/۲	۱۵/۱	[۲۴]
۶	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروآنیلین		۵۱۴/۴	۵۱۸/۶۵	-۴/۲۵	۵۰۹/۴	۵/۰	[۲۴]
۷	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن - ۳، ۱- دی‌آمین		۵۲۶/۸	۵۳۲/۲۱	-۵/۴۱	-	-	[۲۴]
۸	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن - ۵، ۳، ۱- تری‌آمین		۵۶۱/۲	۵۴۵/۷۷	۱۵/۳۴	۵۶۴/۰	-۲/۸	[۲۴]
۹	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروفنول		۴۵۶	۴۵۴/۱۵	۱/۸۵	۴۸۷	-۳۱/۰	[۲۴] [۱۳]
۱۰	۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن - ۳، ۱- دی‌ال		۴۵۳	۴۴۱/۱۷	۱۱/۸۳	-	-	[۲۴]
۱۱	۱- کلرو - ۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن		۵۶۹/۳	۵۷۷/۰۴۵	-۷/۷۴۵	-	-	[۲۴]
۱۲	۳، ۱- دی‌کلرو - ۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن		۵۷۰/۲	۵۷۷/۰۴۵	-۶/۸۴۵	-	-	[۲۵]
۱۳	۶، ۴، ۲- تری‌متیل - ۱، ۵، ۳- تری‌نیتروبنزن		۵۱۴	۵۲۵/۵۸	-۱۱/۵۸	۴۹۴/۳	۱۹/۷	[۲۴] [۱۳]
۱۴	۳، ۳'- دی‌متیل - ۲، ۲'- هگزانیترو - ۱، ۱'- بی‌فنیل		۴۸۸	۴۸۴/۵۷	۳/۴۳	۵۰۷/۸	-۱۹/۸	[۲۴] [۱۳]
۱۵	۳-متیل - ۱- هیدروکسی - ۶، ۴، ۲- تری‌نیتروبنزن		۴۷۱	۴۶۰/۹۸	۱۰/۰۲	۴۷۵/۱	-۴/۱	[۲۵] [۱۳]

[۲۵]	۶/۷	۵۰۷/۸	-۸/۰۳	۵۲۲/۵۳	۵۱۴/۵		β , α -بیس (۲، ۴، ۶-تری‌نیتروفنیل) اتان	۱۶
[۲۴] [۱۳]	-۱۷/۴ -۶/۲	۵۵۰/۴	۱۰/۴۷ ۲۱/۶۷	۵۲۲/۵۳	۵۲۳ ۵۴۴/۲		(E)-۲، ۳، ۴، ۴'، ۶، ۶'-هگزانیترواستیلین	۱۷
[۲۴]	-	-	-۱۶/۰۵	۴۷۹/۰۵	۴۶۳		(E)-بیس (۲، ۴، ۶-تری‌نیتروفنیل) دی‌آزین	۱۸
[۲۴] [۱۳]	-۱۸/۷ ۲/۶	۵۳۱/۷	۴/۱۳ ۲۵/۴۳	۵۰۸/۸۷	۵۱۳ ۵۳۴/۳		۲، ۳، ۴، ۴'، ۶، ۶'-هگزانیترو-۱، ۱'-بی‌فنیل	۱۹
[۲۴]	-۷/۹	۴۶۹/۱	۲/۴۴	۴۵۸/۷۶	۴۶۱/۲		بیس (۲، ۴، ۶-تری‌نیتروفنیل) متان	۲۰
[۲۴]	۱/۱	۵۷۷/۷	۱۰/۸۲	۵۶۷/۹۸	۵۷۸/۸		۱، ۴، ۵، ۸-ترانیتروفتالین	۲۱
[۲۴] [۱۳]	-۲۶/۳ ۱۸/۶	۵۲۹/۳	-۲۰/۶۹ ۲۴/۳۱	۵۲۳/۶۹	۵۰۲ ۵۴۷/۹		(N', N-بیس (۲، ۴، ۶-تری‌نیتروفنیل) اکسامید	۲۲
[۲۴]	-	-	-۴/۹۱	۵۸۷/۹۱	۵۸۳		۱، ۳، ۷، ۹-ترانیترو-۱، ۳، ۵، ۷-تتراآزپنتالن	۲۳
[۲۴]	-	-	-۰/۰۲	۵۷۳/۰۲	۵۷۳		۲، ۳، ۳'، ۴، ۴'، ۶، ۶'-اکتانیترو-۱، ۱'، ۳، ۳'-تترافنیل	۲۴
[۲۴] [۱۳]	-۱۱/۹ -۶/۱	۵۸۳/۹	۱۱/۳۸ ۱۷/۱۸	۵۶۰/۶۲	۵۷۲ ۵۷۷/۸		۲، ۳، ۳'، ۴، ۴'، ۶، ۶'-نونانیترو-متری فنیل	۲۵
[۲۴]	-	-	۴/۱	۵۵۸/۹	۵۶۳		۲، ۴-بیس (تری‌نیتروفنیل آمینو) - ۳، ۵-دی‌نیتروپیریدین	۲۶
[۲۴]	-	-	۶/۱۲	۵۱۶/۸۸	۵۲۳		۲، ۴، ۶، ۶-تری‌س (۲، ۴، ۶-تری‌نیتروفنیل آمینو) - ۱، ۳، ۵-تری‌آزین	۲۷
[۲۴]	-	-	۱/۷۳	۵۲۱/۲۷	۵۲۳		۱، ۳، ۷، ۹-ترانیتروفتوتیازین-۵، ۵-دی‌اکسید	۲۸
[۲۴]	-	-	-۹/۹۱	۴۸۲/۹۱	۴۷۳		۲، ۳، ۴، ۴'، ۶، ۶'-هگزانیترودی‌فنیل سولفون	۲۹
			۸/۴۴	متوسط انحراف مطلق				
			۹/۹۰	انحراف ریشه میانگین مربعات				

جدول (۲) مشخص است مقادیری بسیار نزدیک به صفر دارند. دو ستون آخر جدول (۲)، حدود تغییرات ضرایب متغیرهای معادله (۱) را در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان می‌دهند. از طرفی ضریب تعیین معادله (۱)، ۰/۹۴۰ است که تأیید کننده قابلیت اطمینان بالای مدل است. نتایج یک مدل QSPR تا زمانی که با انواع آزمون‌های اعتبارسنجی آزموده نشود، قابل اتکا نخواهد بود. بنابراین اعتبارسنجی از اجزای جدایی‌ناپذیر فرآیند مدل‌سازی است. قابلیت اطمینان مدل ارائه شده در این تحقیق ابتدا به وسیله پارامترهای ضریب تعیین (R^2)، انحراف ریشه میانگین مربعات و میانگین انحراف مطلق نتایج پیش‌بینی شده، مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار ضریب تعیین برای مدل ارائه شده ۰/۹۴۰ به دست آمده است. در این تحقیق از دو روش اعتبارسنجی متقاطع جهت ارزیابی اعتبار مدل ارائه شده استفاده شده است [۲۶ و ۲۷].

الف- اعتبارسنجی متقاطع Leave One Out

اساس این روش به این صورت است که هر بار یک داده را از سری داده‌های آموزشی کنار گذاشته و سپس مدل جدید استخراج و ارزیابی می‌شود. سپس میانگین ضرایب تعیین که به تعداد داده‌های آموزشی است را به دست آورده و با ضرایب تعیین مدل ارائه شده مقایسه می‌شود. هر چه مقدار این ضرایب به یکدیگر نزدیک‌تر باشند، اعتبار مدل به دست آمده بیشتر است. برای مدل ارائه شده در این تحقیق پس از انجام محاسبات مربوط بر روی سری داده‌های آموزشی مقدار Q^2_{LOO} برابر با ۰/۹۴۳ به دست آمد که نزدیکی مقدار Q^2_{LOO} به مقدار ضریب تعیین برای مدل ارائه شده (۰/۹۴۰) نشان از قدرت پیش‌بینی بالا و اعتبار مدل ارائه شده است.

ب- اعتبار سنجی متقاطع Leave Many Out

در این روش مجموعه ۲۹ عضوی داده‌های سری آموزشی به پنج دسته، شامل چهار دسته شش عضوی و یک دسته پنج عضوی تقسیم شده‌اند که در هر بار آزمون، یک گروه حذف شده و مدل با استفاده از داده‌های باقی‌مانده استخراج می‌شود. نتایج این آزمون در جدول (۳) آورده شده است. میانگین ضرایب تعیین این پنج مرحله Q^2_{LMO} نامیده می‌شود که برای آزمون انجام شده بر روی داده‌های سری آموزشی مقدار آن ۰/۹۴۶ به دست آمده است. نزدیکی مقدار Q^2_{LMO} به دست آمده با ضرایب تعیین مدل ارائه شده، گواه دیگری بر اعتبار مدل ارائه شده است. مدل استخراجی برای پیش‌بینی دمای تجزیه حرارتی ۷ ترکیب نیتروآروماتیک پیرانرژی دیگر به عنوان مجموعه آزمون، به کار گرفته شد که نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است. مقایسه نتایج دمای تجزیه حرارتی پیش‌بینی شده با مقادیر تجربی، نشان از قدرت پیش‌بینی کنندگی بالای مدل پیشنهادی دارد.

۳-۲- مدل ارائه شده برای پیش‌بینی دمای تجزیه ترکیبات نیتروآروماتیک

با استفاده از داده‌های جمع‌آوری شده که در جدول (۱) آورده شده‌اند و توصیف کننده‌های انتخاب شده و هم‌چنین استفاده از روش تحلیل رگرسیون خطی چند متغیره، رابطه (۱) برای محاسبه دمای تجزیه ترکیبات نیتروآروماتیک به دست آمد [۲۶].

$$T_d = 501.31 - 12.98n_o + 13.56n_N + 6.83n_C + 47.97\theta^+ - 37.96\theta^- \quad (1)$$

که در این رابطه، T_d دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک بر حسب کلون است. در این رابطه، n_o و n_N و n_C به ترتیب تعداد اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و کربن هستند. عبارت‌های θ^+ و θ^- در رابطه (۱) به ترتیب نشان‌دهنده سهم کاهشی یا افزایشی پارامترهای ساختاری غیر افزایشی هستند. این پارامترها پس از مشاهده انحراف داده‌های تئوری محاسبه شده در مدل اولیه نسبت به داده‌های تجربی، استخراج شده و از آن‌ها برای اصلاح مدل اولیه به دست آمده، استفاده شده است.

۳-۳- تعاریف عبارت‌های θ^+ و θ^-

۱. اگر سه حلقه فنیل به‌طور مستقیم به یکدیگر متصل باشند، یا یک حلقه نفتالن در ترکیب حضور داشته باشد، $\theta^+ = 1$ است.
۲. اگر استخلاف کلر در تری‌نیتروفنیل (TNP) وارد شود، مقدار $\theta^+ = 1/5$ می‌شود.
۳. اگر استخلاف $O-H(CH_3)$ در تری‌نیتروفنیل (TNP) وجود داشته باشد، مقدار $\theta^+ = 1/10$ خواهد بود. هم‌چنین برای مولکول‌هایی که حاوی دو قطعه مولکولی تری‌نیتروفنیل با یک استخلاف $-CH_3$ در هر حلقه باشند، مقدار θ^+ برابر ۱/۱۰ است.
۴. اگر دو یا سه حلقه فنیل به‌وسیله یک پل کربن یا نیتروژن به یکدیگر متصل شوند، $\theta^- = 1/5$ است.

۳-۴- بررسی قابلیت اطمینان نتایج پیش‌بینی شده

مطابق با معادله (۱) مقدار متوسط انحراف مطلق^۱ و انحراف ریشه میانگین مربعات^۲ نتایج پیش‌بینی شده برای دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک به ترتیب ۸/۴۴ و ۹/۹۰ به دست آمده است. جدول (۲) پارامترهای آماری معادله (۱) را نشان می‌دهد. در این جدول ضرایب متغیرها تأثیر هر کدام از آن‌ها در مدل را نشان می‌دهد. انحراف استاندارد میزان دقت ضرایب تخمینی را نشان می‌دهد و می‌تواند دقت اندازه‌گیری‌های تکراری را نشان دهد. مقدار احتمال کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده آن است که متغیر انتخاب شده تأثیر چشمگیری در مدل یا رابطه استخراج شده دارد و به‌درستی انتخاب شده است. برای تمامی متغیرهای مدل پیشنهادی مقدار احتمال همان‌طور که از

1- Average Absolute Deviation

2- Root Mean Square Deviation

جدول ۲- پارامترهای آماری معادله محاسبه دمای تجزیه حرارتی ترکیبات نیتروآروماتیک.

متغیر	ضریب	خطای استاندارد	P-Value	حد پایینی (با سطح اطمینان ۹۵٪)	حد بالایی (با سطح اطمینان ۹۵٪)
عرض از مبدأ	۵۰/۱۳۰۹۹	۵/۶۳۶۵	۱/۰۸E-۳۰	۴۸۹/۶۴۹۹	۵۱۲/۹۶۹۹
n _O	-۱۲/۹۸۱۸	۱/۵۵۱۷	۱/۹۷E-۸	-۱۶/۱۹۱۷	-۹/۷۷۱۹
n _N	۱۳/۵۶۴۸	۱/۷۹۸۸	۱/۱۶E-۷	۹/۸۴۳۷	۱۷/۲۸۶۰
n _C	۶/۸۳۴۲	۱/۴۶۷۹	۱/۱E-۴	۳/۷۹۷۶	۹/۸۷۰۸
θ ⁺	۴۷/۹۶۸۷	۴/۷۳۳۱	۵/۹۴E-۱۰	۳۸/۱۷۷۵	۵۷/۷۵۹۸
θ ⁻	-۳۷/۹۵۹۴	۴/۱۲۱۳	۳/۵۲E-۹	-۴۶/۴۸۵۰	-۲۹/۴۳۳۸

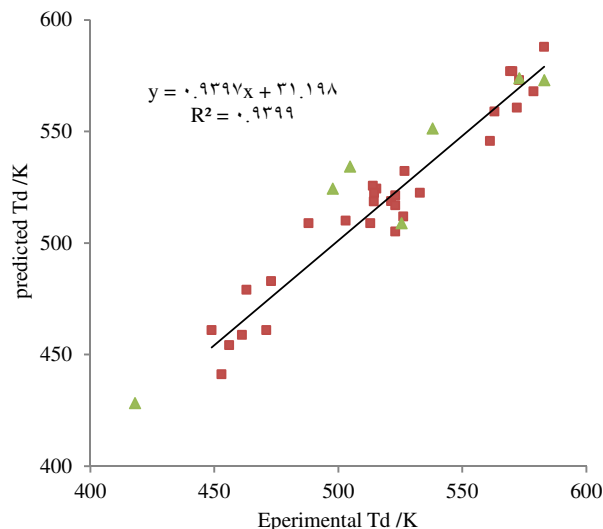
جدول ۳- ساختار مولکولی و داده‌های مربوط به سری آزمایشی برای مدل دمای تجزیه حرارتی.

ردیف	نام ترکیب	ساختار مولکولی	T _d (°C) تجربی	T _d (°C) پیش‌بینی شده	انحراف	T _d (°C) کشاورز و همکاران	انحراف	مرجع
۱	۶، ۲- دی‌نیترو تولوئن		۴۹۹/۷	۵۲۴/۳۲	-۲۶/۶۲	-	-	[۲۴]
۲	۶، ۴، ۲- تریس (۶، ۴، ۲- تری‌نیترو فنیل)- تری‌آزین		۵۷۳	۵۷۳/۸۲	-۰/۸۲	-	-	[۲۳]
۳	۱، ۳، ۷، ۹- تترانیترو فنوکسازین		۵۰۴/۷	۵۳۴/۲۵	-۲۹/۵۵	-	-	[۲۴]
۴	۶، ۲- دی‌آمینو-۳، ۵- دی‌نیترو پیریدین		۵۳۸	۵۵۱/۳۴	-۱۳/۳۴	-	-	[۲۴]
۵	۶، ۴، ۲- تری‌نیترو بنزن- ۱، ۳، ۵- تری‌ال		۴۱۸	۴۲۸/۱۹	-۱۰/۱۹	-	-	[۲۴]
۶	۲، ۲'، ۴، ۴'، ۶، ۶'- هگزانیترو دی‌سولفون		۵۲۵/۵	۵۰۸/۸۷	۱۶/۳۶	-	-	[۲۴]
۷	۳- (۶، ۴، ۲- تری‌نیترو فنیل آمینو)- آزول		۵۸۳	۵۷۲/۹۹	۱۰/۰۱	-	-	[۲۴]

مراجع

- [1] Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. "A Review of Energetic Materials Synthesis"; *Thermochim. Acta* 2002, 384, 187-204.
- [2] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics"; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- [3] Klapötke, T. M. "Chemistry of High-Energy Materials"; De Gruyter, Berlin, 2nd Ed., 2012.
- [4] Yan, Q. L.; Zeman, S. "Theoretical Evaluation of Sensitivity and Thermal Stability for High Explosives Based on Quantum Chemistry Methods: A Brief Review"; *Int. J. Quantum Chem.* 2013, 113, 1049-1061.
- [5] Gharagheizi, F.; Sattari, M.; Ilani-Kashkouli, P.; Mohammadi, A. H.; Ramjugernath, D.; Richon, D. "Quantitative Structure-Property Relationship for Thermal Decomposition Temperature of Ionic Liquids"; *Chem. Eng. Sci.* 2012, 84, 557-563.
- [6] Pant, C. S.; Wagh, R. M.; Nair, J. K.; Mukundan, T. "Dendritic Azido Ester: A Potential Energetic Additive for High Energy Material (HEM) Formulations"; *J. Energ. Mater.* 2006, 24, 333-339.
- [7] Pourmortazavi, S. M.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Kohsari, I.; Hajimirsadeghi, S. S. "Non-Isothermal Kinetic Studies on Thermal Decomposition of Energetic Materials"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 110, 857-863.
- [8] Zohari, N.; Keshavarz, M. H.; Seyedsadjadi, S. A. "A Link between Impact Sensitivity of Energetic Compounds and Their Activation Energies of Thermal Decomposition"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 117, 423-432.
- [9] Patil, D. G.; Brill T. B. "Thermal Decomposition of Energetic Materials 53. Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Hexanitrohexazaisowurtzitane"; *Combust. Flame* 1991, 87, 145-151.
- [10] Brill, T. B.; James, K. J. "Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives"; *Chem. Rev.* 1999, 3, 2667-2692.
- [11] Cusu, J. P.; Musuc, A. M.; Matache, M.; Oancea, D. "Kinetics of Exothermal Decomposition of Some Ketone-2,4-Dinitrophenyl Hydrazones"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 110, 1259-1266.
- [12] Lee, J. S.; Hsu, C. K.; Chang, C. L. "A Study on the Thermal Decomposition Behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX"; *Thermochim. Acta* 2002, 392-3, 173-176.
- [13] Keshavarz, M. H.; Pouretedal, H. R.; Semnani, A. "Relationship between Thermal Stability and Molecular Structure of Polynitro Arenes"; *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2009, 16, 61-64.
- [14] Keshavarz, M. H.; Moradi, S.; Saatluo, B. E.; Rahimi, H.; Madram, A. R. "A Simple Accurate Model for Prediction of Deflagration Temperature of Energetic Compounds"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013, 112, 1453-63.
- [15] Keshavarz, M. H.; Pouretedal, H. R.; Saberi, E. "A New Method for Predicting Decomposition Temperature of Imidazolium-based Energetic Ionic Liquids"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, 643, 171-9.
- [16] Keshavarz, M. H.; Mousaviazar, A.; Hayaty, M. "A Novel Approach for Assessment of Thermal Stability of Organic Azides through Prediction of Their Temperature of Maximum Mass Loss"; *J. Therm. Anal. Calorim. J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, 129, 1659-65.
- [17] Ghani, K.; Keshavarz, M. H.; Jafari, M.; Khademian, F. "A Novel Method for Predicting Decomposition Onset Temperature of Cubic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Derivatives"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 132, 761-70.
- [18] Fathollahi, M.; Sajady, H. "QSPR Modeling of Decomposition Temperature of Energetic Cocrystals Using Artificial Neural Network"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 133, 1663-1672.

نمودار شکل (۱) نشان‌دهنده رابطه میان دمای تجزیه حرارتی پیش‌بینی شده و تجربی ترکیبات پرنانرژی نیتروآروماتیکی است که در جدول‌های (۱ و ۳) آورده شده‌اند. وجود ضریب تعیین ۰/۹۴۰ میان مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده، تأیید دیگری بر اعتبار مدل ارائه شده است.



شکل ۱- رابطه میان دمای تجزیه حرارتی پیش‌بینی شده برای ترکیبات نیتروآروماتیک مورد مطالعه نسبت به مقادیر تجربی. داده‌های مشخص شده با Δ و \square به ترتیب مربوط به سری آموزشی و آزمایشی هستند.

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از روش مدل‌سازی QSPR مبتنی بر تحلیل رگرسیون خطی چند متغیره برای مدل‌سازی پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیترو آروماتیک استفاده شده است. پس از بررسی و مطالعه طیف وسیعی از انواع توصیف‌کننده‌ها، برای پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک تعداد سه توصیف‌کننده شامل توصیف‌کننده‌های تعداد اتم‌های اکسیژن، تعداد اتم‌های نیتروژن و تعداد اتم‌های کربن به‌عنوان تأثیرگذارترین توصیف‌کننده‌ها انتخاب گردیدند. پارامتر ضریب تعیین (R^2) برای این مدل (۰/۹۴۰) به‌دست آمد. همچنین اعتبار مدل به‌دست آمده با استفاده از روش‌های اعتبارسنجی خارجی و داخلی مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر Q^2_{LMO} و Q^2_{LOO} برای مدل ارائه شده به ترتیب ۰/۹۴۳ و ۰/۹۴۶ به‌دست آمدند که نزدیکی مقادیر این دو به مقدار ضریب تعیین مدل ارائه شده، نمایانگر قدرت بالای این مدل در پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک است. برتری مدل ارائه شده نسبت به سایر روش‌ها سادگی، سرعت بالا، نداشتن هزینه، ایجاد امکان پیش‌بینی دمای تجزیه شدن ترکیبات نیتروآروماتیک طراحی شده قبل از سنتز آن‌ها، دقت بالای محاسبه، مستقل بودن آن از سایر خواص تجربی و تنها مبتنی بر ساختار مولکولی است.

- [24] Zeman, S. "Thermal Stabilities of Polynitroaromatic Compounds and Their Derivatives"; *Thermochim. Acta* 1979, 31, 269-283.
- [25] Zeman, S. "The Relationship between Differential Thermal Analysis Data and the Detonation Characteristics of Polynitroaromatic Compounds"; *Thermochim. Acta* 1980, 41, 199-212.
- [26] Palm, W. J. "Introduction to Matlab for Engineers"; McGraw-Hill: New York, 2005.
- [27] Gramatica, P. "Principles of QSAR Models Validation: Internal and External"; *QSAR Comb. Sci.* 2007, 26, 694-701.
- [28] Tropsha, A. "Best Practices for QSAR Model Development, Validation, and Exploitation"; *Mol. Inf.* 2010, 29, 476-488.
- [19] Han van de Waterbeemd, H. (Ed.) "Chemometric Methods in Molecular Design"; Wiley-VCH, 1995.
- [20] Yamanishi, Y. "Chemoinformatics and Advanced Machine Learning Perspectives: Complex Computational Methods and Collaborative Techniques"; 1st Ed., Medical Inf. Sci. Ref., New York, 2010.
- [21] Todeschini, R.; Lasagni, M. "New Molecular Descriptors for 2D and 3D Structures. Theory"; *J. Chemometr* 1994, 8, 263-272.
- [22] Karcher, W.; Devillers, J. "Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology"; 1st Ed., Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1990.
- [23] Zeman, S. "Kinetic Compensation Effect and Thermolysis Mechanisms of Organic Polynitroso and Polynitro Compounds"; *Thermochim. Acta* 1997, 290, 199-217.