

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

© 2012 Е.Л. Красных*, С.В. Портнова

ГОУВПО Самарский государственный технический университет

Статья поступила 12 мая 2011 г.

Предложен метод для прогнозирования энтальпий испарения простых эфиров различного строения при нормальных условиях с использованием модифицированного метода Рандича.

Ключевые слова: энтальпия испарения, топологический индекс, индекс связанности, простые эфиры.

В предыдущих работах [1—4] был предложен метод прогнозирования энтальпий испарения алканов, спиртов и кислот при нормальных условиях с использованием модифицированных индексов Рандича. В данной работе проведено дальнейшее развитие избранного метода прогнозирования. В предлагаемую схему включены простые эфиры, как одноатомных, так и многоатомных спиртов.

Методика расчета. Расчет энтальпий испарения для одноатомных спиртов проводили по уравнению, представленному в работе [1]:

$$\Delta H_v, 298 \text{ K} = 1,6883 \cdot {}^{0-3}\chi + 2,0781, \quad (1)$$

где ${}^{0-3}\chi$ — суммарный индекс ${}^{0-3}\chi = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4}$; ${}^0\chi = \sum_1^n 1 / \text{Ln}(\delta_i)$ — индекс связанности

нулевого порядка; ${}^1\chi = \sum_1^m 1 / \text{Ln}(\delta_i \delta_j)$ — индекс связанности первого порядка;

${}^2\chi = \sum_1^p 1 / \text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k)$ — индекс связанности второго порядка; ${}^3\chi = \sum_1^r 1 / \text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k \delta_l)$ — индекс

связанности третьего порядка; δ — кодовые числа (дескрипторы).

Значения кодовых чисел для углеродных атомов были взяты из работы [1]. Для эфирной группы значение дескриптора было получено путем обработки линейной корреляцией суммарных индексов эфиров тренировочного ряда и их энтальпий испарения при нормальных условиях ($\Delta H_v^0, 298 \text{ K}$) с помощью метода наименьших квадратов (табл. 1). В качестве тренировочно-

Т а б л и ц а 1

Дескрипторы для различных типов углеродных атомов и гидроксильной группы

Тип атома	—CH ₃	—CH ₂ —	—CH— 	—C— 	—O—
Значение дескриптора	1,4773	1,6201	2,3685	7,5949	1,6056

* E-mail:

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для тренировочного набора простых эфиров

Простые эфиры	Литература	$\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ эксп., кДж/моль	Методы прогнозирования							
			Топологический			Аддитивный				Аддитивно-корреляционный
			$0-3 \chi$	$\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ кДж/моль	Δ	[5] Δ	[6] Δ	[7] Δ	[8] Δ	[9] Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Метилпропиловый	[8]	27,6±0,2	14,6097	26,7	0,9	0,0	-0,5	—	0,4	1,6
	[8]	27,6±0,2	14,6097	26,7	0,8	0,0	-0,5	—	0,4	1,5
	[8]	27,5	14,6097	26,7	0,8	-0,1	-0,6	—	0,3	1,4
Метилбутиловый	[8]	32,3	17,5602	31,7	0,6	0,1	-0,9	—	0,1	1,2
	[8]	32,4±0,2	17,5602	31,7	0,7	0,2	-0,8	—	0,2	1,3
	[8]	32,4	17,5602	31,7	0,7	0,2	-0,8	—	0,2	1,3
Метиламиловый	[8]	36,9	20,5110	36,7	0,2	0,1	-1,4	—	-0,3	0,9
Метилгексиловый	[8]	42,4	23,4617	41,7	0,7	1,0	-1,0	—	0,3	1,5
Метилдециловый	[8]	62,6	35,2645	61,6	1,0	2,8	-1,2	—	0,5	2,6
	[8]	62,3	35,2645	61,6	0,7	2,5	-1,5	—	0,2	2,3
	[8]	30±0,2	15,2444	27,8	2,2	2,0	-9,4	—	0,2	6,5
Метил-трет-бутиловый	[8]	29,6	15,2444	27,8	1,8	1,6	-9,8	—	-0,2	6,1
	[8]	30,2±0,1	15,2444	27,8	2,4	2,2	-9,2	—	0,4	6,7
	[8]	29,8±0,2	15,2444	27,8	2,0	1,8	-9,6	—	0,0	6,3
	[8]	32,3±0,2	18,2128	32,8	-0,5	-2,4	-2,5	—	-1,1	-0,4
Метил-трет-амиловый	[8]	35,3	18,2128	32,8	2,5	0,6	0,5	—	2,0	2,6
	[8]	35,3±0,4	18,2128	32,8	2,5	0,6	0,5	—	2,0	2,6
	[8]	27,2	14,6115	26,7	0,5	0,0	1,3	0,5	1,8	2,4
Диэтиловый	[8]	27,09	14,6115	26,7	0,3	-0,1	1,2	0,4	1,7	2,3
	[8]	27,2±0,2	14,6115	26,7	0,5	0,0	1,3	0,5	1,8	2,4
	[8]	31,2±0,1	17,5635	31,7	-0,5	-0,6	0,2	-0,3	0,8	1,3
Этилпропиловый	[8]	31,4±0,2	17,5635	31,7	-0,3	-0,4	0,4	-0,1	1,0	1,5
	[8]	31,4	17,5635	31,7	-0,3	-0,4	0,4	-0,1	1,0	1,5
	[8]	36,8	20,5140	36,7	0,1	0,4	0,7	0,6	1,4	1,8
Этиламиловый	[8]	41,1	23,4647	41,7	-0,6	0,1	-0,1	0,1	0,7	1,2
Этилизопропиловый	[8]	30	16,6915	30,3	-0,3	0,1	0,2	1,1	1,6	2,1
Этил-трет-бутиловый	[10]	33,0±0,2	18,2243	32,8	0,2	-1,2	-9,3	1,3	0,0	6,0
	[8]	33,7	18,2989	33,0	0,7	-0,5	-8,6	2,0	0,7	6,7
	[10]	38,2±0,2	21,1906	37,9	0,3	-0,7	0,6	1,1	1,6	1,6
Этил-трет-амиловый	[8]	39,2±0,2	21,1906	37,9	1,3	0,3	1,6	2,1	2,6	2,6
	[8]	37,8	21,1906	37,9	-0,1	-1,1	0,1	0,7	1,2	1,2
	[8]	35,7	20,5155	36,7	-1,0	-0,7	-0,4	-0,5	0,3	0,7
Дипропиловый	[8]	35,7	20,5155	36,7	-1,0	-0,7	-0,4	-0,5	0,3	0,7
	[8]	32,0	18,7691	33,8	-1,8	-0,6	-1,7	1,0	0,6	1,4
Диизопропиловый	[8]	32,0	18,7691	33,8	-1,8	-0,6	-1,7	1,0	0,6	1,4
	[10]	32,3±0,2	18,7691	33,8	-1,5	-0,3	-1,4	1,3	0,9	1,7
Пропил-трет-бутиловый	[10]	36,6±0,2	21,1810	37,8	-1,2	-2,2	-10,8	0,1	-1,4	4,2
	[8]	38,3±0,6	21,1810	37,8	0,5	-0,5	-9,1	1,8	0,3	5,9

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Изопропил- <i>трет</i> -бутиловый	[10]	36,2	20,3115	36,4	-0,2	-0,7	-10,0	2,3	0,2	6,1
	[8]	34,5±0,2	20,3115	36,4	-1,9	-2,4	-11,7	0,6	-1,5	4,4
	[8]	34,7	20,3115	36,4	-1,7	-2,2	-11,5	0,8	-1,3	4,6
Пропил- <i>трет</i> -амиловый	[8]	43,8±0,7	24,1474	42,8	1,0	0,3	1,1	2,0	2,3	2,2
	Дибутиловый	[8]	45,0±0,1	26,4166	46,7	-1,7	-0,6	-1,3	-0,8	-0,4
[8]		44,7	26,4166	46,7	-2,0	-0,9	-1,6	-1,1	-0,6	-0,1
<i>трет</i> -Бутилбутиловый	[8]	43,2±0,3	24,1316	42,8	0,4	-0,2	-9,3	1,9	0,2	5,6
	[10]	41,6±0,2	24,1316	42,8	-1,2	-1,8	-10,9	0,3	-1,4	4,0
<i>трет</i> -Бутилизобутиловый	[8]	41,2±0,3	23,2845	41,4	-0,2	0,1	-9,9	2,0	-0,4	4,8
	[10]	39,1±0,2	23,2845	41,4	-2,3	-2,0	-12,0	-0,1	-2,5	2,7
<i>трет</i> -Бутилвторбутиловый	[8]	41,3	23,2137	41,3	0,0	-2,2	-10,0	2,6	0,3	6,2
	[8]	40,3±0,2	23,2137	41,3	-1,0	-3,2	-11,0	1,6	-0,7	5,2
	[8]	37,3±0,3	21,9074	39,1	-1,8	-5,9	-21,3	0,6	-3,4	7,3
Ди- <i>трет</i> -бутиловый	[8]	37,3±0,3	21,9074	39,1	-1,8	-5,9	-21,3	0,6	-3,4	7,3
Диамиловый	[11]	55,4	32,3180	56,6	-1,2	0,6	-1,1	0,1	0,1	0,9
СКО					1,5	2,3	43,0	1,4	1,4	12,8
$ \Delta _{\max}$					2,5	5,9	21,3	2,6	3,4	7,3

го набора были использованы значения энтальпий испарения 25 наиболее хорошо исследованных простых эфиров.

Результаты и их обсуждение. Для оценки качества прогноза энтальпий испарения было проведено сравнение результатов расчета, полученных предлагаемым методом и другими имеющимися в литературе расчетными схемами [5—9] (табл. 2).

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что предлагаемый метод по своей точности сравним с аддитивными схемами Коэна [5], Лебедева [7] и Веревкина [8] (среднеквадратичные отклонения составляют 1,5; 2,3; 1,4 и 1,4 соответственно). При этом аддитивный метод Домальски [6] и аддитивно-корреляционный метод Долмаццоне [9] явно не справляются с прогнозом, особенно для структур с *трет*-бутильным фрагментом. При этом первый из них дает заниженные данные, а второй завышенные. Так, для ди-*трет*-бутилового эфира отклонения экспериментальных значений энтальпий испарения от расчетных составляют -21,3 и 7,3 кДж/моль соответственно.

Для проверки имеющихся методик расчета был использован тестовый ряд из 17 простых эфиров (табл. 3). Предлагаемый метод, а также аддитивные схемы Коэна, Лебедева и Веревкина могут быть использованы для прогнозирования энтальпий испарения простых эфиров; методы Домальски и Долмаццоне имеют значительные погрешности и не могут быть рекомендованы для прогноза.

При переходе к энтальпиям испарения эфиров с несколькими эфирными группами (табл. 4) ситуация складывается следующим образом: методы Домальски и Долмаццоне дают значительные погрешности, так же как и для эфиров с одной эфирной группой. Расчетные схемы Коэна и Лебедева не имеют вкладов, учитывающих геминальные эфирные группы. Таким образом, прогноз энтальпий испарения простых эфиров, содержащих несколько эфирных групп, возможен при использовании предлагаемой методики или аддитивной схемы Веревкина.

Предложен метод расчета энтальпий испарения простых эфиров с различным числом эфирных групп на основе модифицированных индексов Рандича. Показано, что для прогнозирования энтальпий испарения простых эфиров, содержащих несколько эфирных групп, наиболее предпочтительными являются предлагаемый метод и аддитивная схема Веревкина.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (2009—2013 гг.) НК-149П, ГК-П1660.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для тестового набора простых эфиров

Простые эфиры	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ эксп., кДж/моль	Методы прогнозирования							
			Топологический			Аддитивный				Аддитивно-корреляционный
			$0-3\chi$	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ кДж/моль	Δ	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Пропилизобутиловый	[8]	38,3	22,6043	40,2	-1,9	-0,4	-1,6	-0,7	-1,0	-0,5
Этилизобутиловый	[8]	34,1	19,6523	35,3	-1,2	0,0	-0,7	-0,1	-0,2	0,2
Пропилбутиловый	[8]	40,3	23,4660	41,7	-1,4	-0,7	-0,9	-0,7	-0,3	0,4
Пропиламиловый	[11]	42,8	26,4168	46,7	-3,9	-2,8	-3,5	-3,0	-2,7	-2,0
Пропилизопропиловый	[8]	34,0	19,6456	35,2	-1,2	-0,5	-0,9	0,4	0,3	1,2
Диизобутиловый	[10]	40,9±0,2	24,2873	43,1	-2,2	-0,1	-2,8	-0,9	-2,0	-1,7
	[8]	43,1	24,2873	43,1	0,0	2,1	-0,6	1,3	0,2	0,5
Изопропил-трет-амиловый	[8]	41,6	23,2782	41,4	0,2	0,0	0,0	2,4	1,6	2,3
Амил-трет-бутиловый	[8]	46,9±1,0	26,9698	47,6	-0,7	-1,1	-10,7	0,9	-1,4	4,3
	[8]	48,3	26,9698	47,6	0,7	0,3	-9,3	2,3	0,0	5,7
Гексил-трет-бутиловый	[8]	53,2	29,9205	52,6	0,6	0,6	-9,5	2,4	-0,1	5,7
Гептил-трет-бутиловый	[8]	56,6	32,8712	57,6	-1,0	-0,6	-11,2	1,0	-1,7	4,3
Октил-трет-бутиловый	[8]	61,4	35,8219	62,6	-1,2	-0,4	-11,5	1,1	-1,9	4,3
Дигексиловый	[8]	64,1	38,2194	66,6	-2,5	0,1	-2,6	-0,8	-1,4	0,1
Бутил-трет-амиловый	[8]	48,3±0,6	25,9769	45,9	2,4	0,2	0,4	1,7	1,4	1,8
Изобутил-трет-амиловый	[8]	46,3	26,1984	46,3	0,0	0,5	-0,2	1,7	0,7	1,0
Вторбутил-трет-амиловый	[8]	46,8	27,2931	48,2	-1,4	-0,4	0,1	2,8	1,8	2,7
Амил-трет-амиловый	[8]	54,2±0,2	30,1056	52,9	1,3	1,5	1,3	2,8	2,3	2,8
Гексил-трет-амиловый	[8]	58,6	33,0563	57,9	0,7	1,3	0,5	2,5	1,8	2,4
СКО					2,5	1,0	30,4	3,2	2,1	22,1
$ \Delta _{\text{max}}$					3,9	2,8	11,5	3,0	2,7	5,7

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для простых эфиров с несколькими эфирными группами

Простые эфиры	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ эксп., кДж/моль	Методы прогнозирования							
			Топологический			Аддитивный				Аддитивно-корреляционный
			$0-3\chi$	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ кДж/моль	Δ	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Диметиловый эфир этандиола	[11]	36,8±0,2	17,6498	31,9	4,9	4,2	1,5		3,5	1,2
Диэтиловый эфир этандиола	[11]	43,2±0,6	23,5574	41,8	1,4	2,2	2,1	2,5	3,3	
Дипропиловый эфир этандиола	[11]	50,6±0,1	29,4614	51,8	-1,2	0,4	-0,7	0,4	0,7	

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Дибутиловый эфир этандиола	[11]	58,8±0,1	35,3624	61,8	-3,0	-0,6	-2,7	-0,9	-1,0	-5,2
Метил этиловый эфир этандиола	[11]	39,8±0,1	20,6036	36,9	2,9	3,0	1,6		3,2	
Метил пропиловый этандиола	[11]	43,7±0,1	23,5556	41,8	1,9	2,3	0,4		2,1	-3,9
Метил бутиловый этандиола	[11]	47,8±0,1	25,9879	46,0	1,8	1,8	-0,6		1,2	-2,0
Этил пропиловый эфир этандиола	[11]	46,8±0,1	26,5094	46,8	0,0	1,2	0,6	1,4	1,9	
Этил бутиловый эфир этандиола	[11]	50,9±0,1	29,4599	51,8	-0,9	0,7	-0,4	0,7	1,0	
Пропил бутиловый эфир этандиола	[11]	54,7±0,1	32,4119	56,8	-2,1	-0,1	-1,7	-0,3	-0,2	-6,4
Диизобутиловый эфир этандиола	[11]	51,8	31,3195	55,0	-3,2	-3,0	-7,1	-3,9	-5,4	-10,3
1,3-Диэтоксипропан	[11]	45,9±0,2	26,5080	46,8	-0,9	0,3	-0,3	0,5	1,0	
2,2-Диметоксипропан	[8]	37,6±0,4	18,3560	33,1	4,5	3,3	-1,7		1,2	-0,2
	[8]	35,7±0,8	18,3560	33,1	2,6	1,4	-3,6		-0,7	-2,1
1,1-Диэтоксиметан	[8]	39,1±0,3	22,7228	40,4	-1,3	-1,4	-3,1	-0,6	-0,7	
1,1-Диметоксибутан	[8]	41,7	22,7962	40,6	1,1	2,4	-4,9		-0,6	
2,2-Диэтоксипропан	[8]	43,2±0,4	24,1626	42,9	0,3	-2,6	-11,5	0,6	-1,3	
Диметоксиметан	[8]	28,9±0,2	14,5593	26,7	2,2				-0,8	
Диэтоксиметан	[8]	35,7±0,2	20,6069	36,9	-1,2				-0,4	
Дибутоксиметан	[8]	57,2	32,4120	56,8	0,4				1,2	
1,1-Диметоксиэтан	[8]	32,6	16,8568	30,5	2,1				0,3	
Триметоксиметан	[8]	37,1±1,5	19,9484	35,8	1,3				-1,1	
Триэтоксиметан	[8]	47,8±0,1	26,3425	46,6	1,2				0,0	
СКО					4,9	4,6	14,9	2,6	3,6	24,8
$ \Delta _{\max}$					4,9	4,2	11,5	3,9	3,5	10,3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
2. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 557.
3. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 631.
4. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 557.
5. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – **25**, N 6. – P. 1411.
6. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. – **22**, N 4. – P. 816.
7. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. – М.: Наука, 1981.
8. Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**. – P. 1071.
9. Dalmazzone D., Salmon A., Guella S. // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – **242**, N 1. – P. 29.
10. Efimova A.A., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – **54**. – P. 2457.
11. Chickos J., Acree W. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. – 2003. – **23**, N 2. – P. 519.