

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ
РАНДИЧА. I. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

© 2009 Е.Л. Красных*

Самарский государственный технический университет

Статья поступила 15 июля 2008 г.

Проведен расчет энтальпии испарения одноатомных спиртов различного строения при нормальных условиях с использованием модифицированного метода Рандича с погрешностью, сопоставимой с экспериментальной. Определена энергия водородных связей в спиртах и показано, что она является величиной постоянной и не зависит от строения спирта.

Ключевые слова: энтальпия испарения, топологический индекс, индекс связанности, спирты, энергия водородных связей, QSPR.

В предыдущей работе [1] был предложен метод прогнозирования энтальпии испарения алканов при температуре 298,15 К с использованием модифицированных индексов Рандича. Но возможно ли использование данного метода для соединений других классов, в частности, для соединений, образующих водородные связи, представителями которых являются спирты. В литературе представлено не так много работ, позволяющих прогнозировать энтальпию испарения спиртов. Это работы, основанные на аддитивных и аддитивно-корреляционных методах [2–5] и на основе QSPR-подхода [6]. Причем в последней работе приведена только оценка величин энергий водородных связей для спиртов различного строения.

В связи с вышесказанным, целью данной работы явилась попытка применить предложенный ранее метод прогнозирования энтальпии испарения для алканов к спиртам.

Методика расчета. Расчет энтальпии испарения одноатомных спиртов проводили по уравнению, полученному в работе [1]:

$$\Delta H_{\text{в}}^0, 298,15 \text{ К} = 1,6883 \cdot {}^{0-3}\chi + 2,0781, \quad (1)$$

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

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

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

связанности третьего порядка; δ — кодовые числа (дескрипторы). Для углеродных атомов они были взяты из работы [1], а для гидроксильной группы дескриптор был получен путем обработки линейной корреляцией суммарных индексов спиртов и их энтальпии испарения при нормальных условиях ($\Delta H_{\text{в}}^0, 298,15 \text{ К}$) с помощью метода наименьших квадратов.

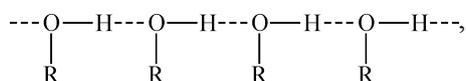
* E-mail: kinterm@samgtu.ru

В качестве тренировочного набора были использованы значения энтальпии испарения 12 линейных спиртов C_5 — C_{16} и 15 спиртов разветвленного строения [7, 8]. Если были доступны сведения об энтальпии испарения при температурах, отличных от 298,15 К, то проводился их пересчет к температуре 298,15 К по методике, предложенной в работе [8].

Результаты и их обсуждение. Полученное значение дескриптора для гидроксильной группы приведено в табл. 1 вместе с дескрипторами углеродных атомов. Экспериментальные данные об энтальпии испарения, суммарные индексы и расчетные значения энтальпий испарения для тренировочного набора приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены и данные по опубликованным за последние годы аддитивно-корреляционным и аддитивным методам расчета энтальпии испарения, предложенным Далмаццоне [2] и Дюкро [3]. Из недостатков этих методов следует отметить то, что они дают одинаковые значения энтальпии испарения для структур с подобными скелетами, поскольку используют лишь первичное окружение атомов. Например, для гексанола-2 и гексанола-3 метод Далмаццоне [2] дает значение энтальпии испарения, равное 58,8 кДж/моль, тогда как экспериментальные данные составляют 58,3 и 58,6 кДж/моль соответственно.

В целом, как видно из табл. 2, предлагаемый в работе метод дает лучшие результаты. Для проверки был использован тестовый набор из 27 спиртов различного строения, энтальпии испарения которых также были взяты из работ [7, 8]. Результаты расчета приведены в табл. 3, из которой видно, что предлагаемый метод имеет более точную прогностическую способность по сравнению с методами Далмаццоне и Дюкро.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что вклад в энтальпию испарения энергии водородных связей в одноатомных спиртах — величина постоянная и не зависит от строения спирта. Этот вывод подтверждается данными, приведенными в работах [9—11], согласно которым энергия водородных связей составляет: 22,0 кДж/моль [9] для октанола-1 и октанола-2; 15,8 кДж/моль для пропанола-1 и пропанола-2 [10]; 21,5 кДж/моль для метанола [11]. При этом, вероятнее всего, спирты существуют в виде линейного ассоциата



что согласуется с расчетными данными по наличию двух водородных связей у каждой молекулы этанола [12]. Это предположение также подтверждается в работах [13—15], где на примере метанола, этанола и пропанола-1 показано, что в случае образования димера энергия водородных связей составляет 14,6—15,5 кДж/моль, тогда как при образовании циклических структур с тремя и более молекулами спирта она превышает 32,6 кДж/моль. Таким образом, энергия водородных связей в спиртах составляет $19,8 \pm 3,9$ кДж/моль (среднее значение из работ [9—11]) для двух водородных связей, и, соответственно, $9,9 \pm 3,9$ кДж/моль приходится на энергию одной водородной связи.

Исходя из вышесказанного, можно определить вклад гидроксильной группы в энтальпию испарения без учета энергии водородных связей. Разница между энтальпией испарения спиртов ($R-OH$) и соответствующих алканов ($R-H$) — величина постоянная, составляет в среднем $28,8 \pm 0,5$ кДж/моль и включает в себя вклад в энтальпию испарения гидроксильной группы

Т а б л и ц а 1

Дескрипторы для различных типов углеродных атомов и гидроксильной группы

$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$	$-\text{C}-$	$-\text{OH}$	$-\text{OH}^{\text{HB}}$
1,4773	1,6201	2,3685	7,5949	1,0632	1,2313

Примечание. $-\text{OH}$ — дескриптор гидроксильной группы, определенный для уравнения (1), $-\text{OH}^{\text{HB}}$ — дескриптор гидроксильной группы, определенный для уравнения (2).

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные значения энтальпии испарения для тренировочного набора спиртов

Соединение	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	Предлагаемый метод				Метод Далмашоне [2]		Метод Дюкро [3]	
		$0-3, \chi$	$0-3, \chi_{\text{НВ}}$	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль
2-Метил-пропанол-2	46,6	26,0921	14,5450	46,1	0,5	45,1	1,5	46,9	-0,3
Бутанол-1*	50,8±0,6	28,7268	16,9671	50,6	0,2	51,9	-1,1	52,0	-1,2
2-Метил-бутанол-2	51,5±0,3	29,0767	17,5261	51,2	0,3	50,4	1,1	51,9	-0,4
2,2-Диметил-пропанол-1	51,8	29,3685	17,6452	51,7	0,1	53,7	-1,9	53,3	-1,5
2-Метил-бутанол-1	54,1	30,5000	18,8744	53,6	0,5	55,6	-1,5	55,7	-1,6
Пентанол-2	53	30,6177	18,9771	53,8	-0,8	54,0	-1,0	55,0	-2,0
Пентанол-3	52,9	30,7205	19,0506	53,9	-1,0	54,0	-1,1	55,0	-2,1
3-Метил-бутанол-1	54,3	30,8051	19,0716	54,1	0,2	55,6	-1,3	55,7	-1,4
2,3-Диметил-бутанол-2	54	31,2846	19,7365	54,9	-0,9	54,4	-0,4	55,6	-1,6
Пентанол-1*	56±0,8	31,6775	19,9178	55,6	0,4	56,9	-0,9	57,0	-1,0
3-Метил-пентанол-3	55,7	32,0574	20,5033	56,2	-0,5	55,6	0,1	56,9	-1,2
3,3-Диметил-бутанол-1	58	32,3163	20,5675	56,6	1,4	58,7	-0,7	58,3	-0,3
Гексанол-2	58,3	33,5704	21,9298	58,8	-0,5	58,8	-0,5	60,0	-1,7
Гексанол-3	58,6	33,6491	22,0011	58,9	-0,3	58,8	-0,2	60,0	-1,4
4-Метил-пентанол-1	60,5	33,7679	22,0082	59,1	1,4	60,5	0	60,7	-0,2
2-Метил-пентанол-1	59,4	33,8086	22,0618	59,2	0,2	60,5	-1,1	60,7	-1,3
2-Этил-бутанол-1	60,3	33,8829	22,1370	59,3	1,0	60,5	-0,2	60,7	-0,4
Гексанол-1	61,1±0,2	34,6282	22,8685	60,5	0,6	61,9	-0,8	62,0	-0,9
Гептанол-1	66,8±0,3	37,5790	25,8193	65,5	1,3	66,7	0,1	66,9	-0,1
Октанол-1	70,1±1,1	40,5297	28,7700	70,5	-0,4	71,5	-1,4	71,9	-1,8
Нонанол-1*	75,4±2,0	43,4804	31,7207	75,5	-0,1	76,2	-0,8	76,9	-1,5
Деканол-1	80,9	46,4311	34,6714	80,5	0,4	80,9	0	81,9	-1,0
Ундеканол-1	85,4±0,6	49,3818	37,6221	85,4	0,0	85,5	-0,1	86,9	-1,5
Додеканол-1	90±0,6	52,3325	40,5728	90,4	-0,4	90,1	-0,1	91,8	-1,8
Тридеканол-1	95,8±0,2	55,2833	43,5236	95,4	0,4	94,7	1,1	96,8	-1,0
Тетрадеканол-1	98,7±0,6	58,2340	46,4743	100,4	-1,7	99,1	-0,4	101,8	-3,1
Пентадеканол-1*	104,5±2,7	61,1847	49,4250	105,4	-0,9	103,6	0,9	106,8	-2,3
Гексадеканол-1*	108,8±4,7	64,1354	52,3757	110,4	-1,6	108,0	0,8	111,8	-3,0
R^2			0,9984						
s			0,6			0,8		2,4	
$ \Delta _{\text{max}}$			1,7			1,9		3,1	

* Среднее значение из всех имеющихся данных [7, 8]; $\Delta \Delta H_v$ — отклонение расчетного значения энтальпии испарения от экспериментального; R^2 — коэффициент детерминированности; s — среднеквадратичное отклонение; $|\Delta|_{\text{max}}$ — максимальное по модулю отклонение результатов расчета от экспериментальных данных, кДж/моль.

и энергию водородных связей. Исключая энергию двух водородных связей, получаем вклад гидроксильной группы, равный $10,0 \pm 3,9$ кДж/моль.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения энтальпии испарения и суммарные индексы связанности для тестового набора спиртов

Соединение	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	Предлагаемый метод				Метод Далмацоне [2]		Метод Дюкро [3]	
		$^{0-3}\chi$	$^{0-3}\chi^{HB}$	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta\Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta\Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta\Delta H_v$, кДж/моль
Бутанол-2	49,7	27,6895	16,0479	48,9	0,8	48,8	0,9	49,7	0,0
2-Метил-пропанол-1	50,8±0,8	27,8646	16,1168	49,1	1,7	49,1	1,7	50,8	0,0
3-Метил-бутанол-2	51,6	29,7816	18,1515	52,5	-0,9	52,4	-0,8	53,7	-2,1
3,3-Диметилбутанол-2	53,8±0,3	31,3378	19,7207	55,1	-1,3	55,0	-1,2	56,4	-2,6
2-Метилпентанол-2	54,8	31,9772	20,4268	56,3	-1,5	56,1	-1,3	60,7	-5,9
4-Метил-пентанол-2	57,3	32,4946	20,8568	57,1	0,2	56,9	0,4	58,7	-1,4
2-Метил-пентанол-3	56±0,5	32,7091	21,0643	57,4	-1,4	57,3	-1,3	58,7	-2,7
3-Метил-пентанол-2	58,2	32,8952	21,2584	57,7	0,5	57,6	0,6	58,7	-0,5
3-Метил-пентанол-1	61,7±0,3	33,8277	22,0722	59,1	2,6	59,2	2,5	60,7	1,0
Гептанол-2	63,0	36,4084	24,7678	63,7	-0,7	63,5	-0,5	60,0	3,0
Гептанол-4	63,0	36,5777	24,9307	63,9	-0,9	63,8	-0,8	60,0	3,0
Гептанол-3	63,8	36,6018	24,9538	64,0	-0,2	63,9	-0,1	60,0	3,8
(dl) 2,4,4-Триметилпентанол-1	63,2	37,3636	25,6168	65,1	-1,9	65,2	-2,0	69,0	-5,8
2,2,3,4-Тетраметилпентанол-3	65	38,5064	26,9546	67,4	-2,4	67,1	-2,1	70,7	-5,7
Октанол-2	68,0	39,3591	27,7185	68,6	-0,6	68,5	-0,5	70,0	-2,0
2-Метил-октанол-2	69,9	40,7620	29,2116	71,2	-1,3	70,9	-1,0	71,8	-1,9
Нонанол-2	76,6	42,3098	30,6692	73,6	3,0	73,5	3,1	74,9	1,7
Нонанол-3	73,5	42,5033	30,8553	73,9	-0,4	73,8	-0,3	74,9	-1,4
Додеканол-2	88,2	51,1619	39,5213	88,6	-0,4	88,5	-0,3	89,9	-1,7
Октадеканол-1	121,7	70,0368	39,6883	120,2	1,5	120,3	1,4	121,7	0,0
<i>s</i>				2,1		1,9		8,45	
$ \Delta _{\max}$				3,0		3,1		5,9	

* $\Delta\Delta H_v$ — отклонение расчетного значения энтальпии испарения от экспериментального, кДж/моль; *s* — среднеквадратичное отклонение; $|\Delta|_{\max}$ — максимальное по модулю отклонение результатов расчета от экспериментальных данных, кДж/моль.

Энергия водородных связей была вынесена в отдельное слагаемое в уравнении (1). В результате было получено уравнение вида

$$\Delta H_v^0, 298,15 \text{ К} = 1,6883 \cdot ^{0-3}\chi^{HB} + 2,0781 + n \cdot \Delta H^{HB}, \quad (2)$$

где ΔH^{HB} — энергия водородной связи, равная $9,9 \pm 3,9$ кДж/моль; *n* — число водородных связей, образующихся в молекуле (*n* = 2 для одноатомных спиртов). В этом уравнении для расчета суммарного индекса был определен дескриптор —ОН^{HB} (см. табл. 1) путем вычитания из экспериментальных значений энтальпии испарения спиртов энергии двух водородных связей с последующей корреляцией полученных данных с суммарными индексами спиртов методом наименьших квадратов. Результаты расчета по уравнению (2) полностью аналогичны результатам, полученным по уравнению (1).

Преимущество уравнения (2) в том, что оно может быть использовано для расчета энтальпии испарения многоатомных спиртов, в которых имеются не только межмолекулярные, но и внутримолекулярные водородные связи.

Выводы. В работе предложен метод расчета энтальпии испарения одноатомных спиртов на основе модифицированных индексов Рандича, при этом погрешность расчета не превышает экспериментальную. На основании экспериментальных и расчетных данных показано, что молекулы спирта образуют линейный ассоциат с двумя водородными связями, энергия которых для всех одноатомных спиртов является величиной постоянной ($19,8 \pm 3,9$ кДж/моль) и не зависит от строения спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
2. Далмацоне D., Salmon A., Guella S. // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – **242**. – P. 29.
3. Дюкро М., Gruson J.F., Sannier H. // Thermochim. Acta. – 1980. – **36**. – P. 39.
4. Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – N 47. – P. 1071.
5. Smith D.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – N 94. – P. 3087.
6. Антипин И.С., Коновалов А.И. // Журн. общей химии. – 1996. – **66**, № 3. – С. 389.
7. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase Equilibria. – 2001. – **192**. – P. 187.
8. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2003. – **32**, N 2. – P. 519.
9. Palombo F., Sassi P., Paolantoni M. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 18017.
10. Sun Li, Wick C.D., Siepmann J.I., Schure M.R. // Ibid. – 2005. – **109**. – P. 15118.
11. Fileti E.E., Chaudhuri P., Canuto S. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **400**. – P. 494.
12. Zhang Y., Yang J., Yu Y.-X., Li Y.-G. // J. Supercritical Fluids. – 2005. – **36**. – P. 145.
13. Pogorelov V., Yevglevsky A., Doroshenko I. et al. // Superlat. Microstruct. – 2008. – **4-5**. – P. 571.
doi:10.1016/j.spmi.2008.01.014.
14. van der Spoel D., van Maaren P.J., Larsson P., Tîmneanu N. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 4393.
15. Sum A.K., Sandler S.I. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 1121.