

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Е.Л. Красных

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Статья поступила 3 сентября 2012 г.

С доработки — 25 октября 2012 г.

Предложен метод для прогнозирования энтальпий испарения альдегидов и кетонов различного строения при нормальных условиях с использованием модифицированного метода Рандича.

Ключевые слова: энтальпия испарения, топологический индекс, индекс связанности, альдегиды, кетоны.

Ранее в работах [1, 2] был предложен метод прогнозирования энтальпий испарения ($\Delta H_{v,298\text{ K}}$) алканов и простых эфиров на основе модифицированных индексов Рандича. В продолжение исследований данный метод был рассмотрен для прогнозирования энтальпий испарения альдегидов и кетонов.

Методика расчета. Расчет $\Delta H_{v,298\text{ K}}$ 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 ${}^{0-3}\chi = {}^3\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4}$; ${}^0\chi = \sum_1^n 1 / \ln(\delta_i)$ — 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).

Значения кодовых чисел для углеродных атомов также взяты из работы [1] и составили: CH_3 -группа — 1,4773; CH_2 — 1,6201; $-\text{CH}-$ — 2,3685; $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ — 7,5949.

Альдегиды. Для альдегидов в литературе имеется не так много экспериментальных значений для $\Delta H_{v,298\text{ K}}$ и относятся они в основном к линейным альдегидам (табл. 1, 2), причем разброс в значениях $\Delta H_{v,298\text{ K}}$ может достигать 5—6 кДж/моль, вследствие чего возникает вопрос, а какие данные можно привлечь для тренировочного набора с целью определения дескриптора альдегидной группы. Критерием взаимной согласованности данных может служить линейность зависимости $\Delta H_{v,298\text{ K}}$ соединений подобной структуры одного гомологического ряда от числа углеродных атомов [3, 4]. Из имеющихся литературных данных по $\Delta H_{v,298\text{ K}}$ альдегидов достаточно хорошо согласованы энтальпии испарения линейных альдегидов в работе [13] $\Delta H_{v,298\text{ K}} = 4,57N + 15,3$ ($r^2 = 0,9971$). Предлагаемый метод [1, 2] удовлетворительно описы-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения
для тренировочного набора альдегидов и кетонов

Соединение	Литера- тура	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ эксп., кДж/моль	Метод прогнозирования							
			Топологический			Аддитивный				Аддитивно- корреля- ционный
			$0-3\chi$	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$, кДж/моль	Δ^*	[5]	[6]	[7]	[8]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Альдегиды										
Бутаналь	[10]	33,7±0,4	17,3828	31,4	2,3	2,4	0,9	0,4	0,1	—
	[11]**	38,1±0,1	17,3828	31,4	6,7	6,8	5,3	4,8	4,5	—
	[12]	38,6	17,3828	31,4	7,2	7,3	5,8	5,3	5,0	—
Пентаналь	[11]	38,1±0,1	20,3646	36,5	1,6	2,2	0,2	-0,2	-0,3	—
	[12]	38,6	20,3646	36,5	2,1	2,7	0,7	0,3	0,2	—
Гексаналь	[13]	42,5±0,4	23,3153	41,4	1,1	2,0	-0,5	-0,8	-0,6	—
	[11]	42,3±0,1	23,3153	41,4	0,9	1,8	-0,7	-1,0	-0,8	—
Гептаналь	[14]	48,0±1,3	26,2660	46,4	1,6	2,9	-0,1	-0,3	0,1	—
	[11]	47,3±0,1	26,2660	46,4	0,9	2,2	-0,8	-1,0	-0,6	—
	[15]	52,0	26,2660	46,4	5,6	6,9	3,9	3,7	4,1	—
Нонаналь	[13]	55,3±0,3	32,1675	56,4	-1,1	1,0	-3,0	-2,9	-2,2	—
	[11]	56,3±0,2	32,1675	56,4	-0,1	2,0	-2,0	-1,9	-1,2	—
	[15]	57,1	32,1675	56,4	0,7	2,8	-1,2	-1,1	-0,4	—
Ундеканаль	[13]	64,6±0,5	38,0689	66,3	-1,7	1,1	-3,9	-3,6	-2,4	—
	[15]	64,9	38,0689	66,3	-1,4	1,4	-3,6	-3,3	-2,1	—
Додеканаль	[13]	70,1±0,9	41,0196	71,3	-1,2	0,2	-5,3	-4,9	-3,5	—
	[15]	71,9	41,0196	71,3	0,6	3,8	-1,7	-1,3	0,1	—
Тридеканаль	[13]	73,3±0,4	43,9704	76,3	-3,0	0,6	-5,4	-4,9	-3,2	—
Тетрадеканаль	[13]	79,0±0,4	46,9211	81,3	-2,3	0,1	-6,4	-5,7	-3,9	—
	[15]	80,5±0,4	46,9211	81,3	-0,8	3,2	-3,3	-2,6	-0,8	—
СКО					3,4	4,7	9,3	7,6	3,3	—
$ \Delta _{\text{max}}$, кДж/моль					3,0	3,8	6,4	5,7	3,9	—
Кетоны										
Бутанон-2	[16]	34,7±0,2	13,8155	30,4	4,3	2,4	1,6	—	0,9	-0,1
	[17]	34,7	13,8155	30,4	4,3	2,4	1,6	—	0,9	-0,1
	[18]	35,5±0,1	16,7970	30,4	5,1	3,2	2,4	—	1,7	0,7
	[19]	31,8	16,7970	30,4	1,4	-0,5	-1,3	—	-2,0	-3,0
Пентанон-2	[17]	38,2	16,7970	35,4	2,8	1,3	0,0	—	-0,3	-1,5
Гексанон-2	[17]	43	16,7970	40,4	2,6	1,5	-0,3	—	-0,3	-1,6
	[20]	42,2±0,1	19,7620	40,4	1,8	0,7	-1,1	—	-1,1	-2,4
Гептанон-2	[16]	47,4±0,3	22,7096	45,4	2,1	1,3	-1,0	—	-0,7	-2,0
	[18]	47,2±0,1	22,7096	45,4	1,8	1,1	-1,2	—	-0,9	-2,2
Октанон-2	[21]	39,8±0,2	25,6604	50,4	-10,6	-10,9	-13,7	—	-13,0	-14,4
	[22]	62,4±0,2	25,6604	50,4	12,0	11,7	8,9	—	9,6	8,2
	[23]	51,9±4,1	28,6111	50,4	1,5	1,2	-1,6	—	-0,9	-2,3

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нонанон-2	[24]	56,4±0,1	28,6111	55,4	1,0	1,1	-2,2	—	-1,2	-2,6
	[16]	56,6±0,4	28,6111	55,4	1,3	1,3	-2,0	—	-1,0	-2,4
Деканон-2	[25]	60,9±0,5	31,5618	60,3	0,6	-1,0	-1,8	—	-1,5	-2,8
Ундеканон-2	[18]	67,0±0,4	31,5618	65,1	1,9	2,5	-1,8	—	-0,2	-1,4
Додеканон-2	[24]	71,8±0,6	34,5125	70,1	1,7	2,7	-2,1	—	-0,1	-1,3
2,2,4-Триметил- пентанон-3	[26]	43,3±0,2	37,4632	44,3	-1,0	-6,3	-4,3	—	-1,3	-2,9
Нонанон-5	[20]	53,3±0,1	40,4139	55,4	-2,1	2,6	-2,5	—	-2,5	-4,6
	[16]	54,9±0,4	24,9976	55,4	-0,5	4,2	-0,9	—	-0,9	-3,0
2,6-Диметил- гептанон-4	[27]	50,9±0,1	31,5900	52,4	-1,5	5,8	17,0	—	-0,8	-4,3
Ундеканон-6	[20]	60,7±0,5	31,5900	65,4	-4,7	0,8	-5,3	—	-4,6	-6,6
2,2,6,6-Тетраметил- гептанон-4	[28]	52,9±0,2	29,8221	55,8	-2,9	-0,8	-5,3	—	-13,9	-7,9
СКО					4,3	7,0	22,1	—	13,1	12,3
$ \Delta _{\max}$, кДж/моль					4,7	6,3	17,0	—	13,9	7,9

* $\Delta = \Delta H_{v,298 K_{\text{экср}}} - \Delta H_{v,298 K_{\text{расч}}}$.

** Курсивом выделены значения энтальпий, не вошедшие в обработку.

вает углеродный скелет молекулы, поэтому для определения дескриптора альдегидной группы достаточно данных по $\Delta H_{v,298 K}$ линейных альдегидов.

Значение дескриптора альдегидной группы было получено путем обработки МНК суммарных индексов альдегидов тренировочного ряда и их энтальпий испарения при нормальных условиях (9 соединений). Полученное значение дескриптора равно 1,1319.

Кетоны. Для определения дескриптора кетогруппы в качестве базового ряда был использован в основном ряд кетонов-2. Анализ литературных данных был проведен аналогично альдегидам с получением уравнения вида $\Delta H_{v,298 K} = 4,84N + 13,2$ ($r^2 = 0,9978$). Для тренировочного ряда было использовано 14 кетонов. Значение дескриптора для кетогруппы составило 1,1664.

Результаты и их обсуждение. Для оценки качества прогноза энтальпий испарения было проведено сравнение результатов расчета, полученных предлагаемым методом, с аддитивными методами Коэна [5], Домальски [6], Дукроса [7], Лебедева [8] и аддитивно-корреляционным методом Долмацоне [9]. При этом необходимо отметить, что метод Долмацоне нельзя использовать для альдегидов, а метод Дукроса для кетонов.

В случае альдегидов наибольшие отклонения дают методы [6] и [7], причем метод [6] дает наибольшие отклонения для разветвленных структур. Для всех остальных методов отклонения сопоставимы, но предлагаемый метод дает лучшие результаты на тестовом наборе, несмотря на его небольшую выборку.

Для кетонов методы [5—9] дают значительные отклонения вне зависимости от того, разветвленная структура или линейная. Предлагаемый метод дает наилучший результат.

Выводы. В работе предложен метод расчета энтальпий испарения альдегидов и кетонов различного строения на основе модифицированных индексов Рандича. Показано, что предлагаемый метод для прогнозирования энтальпий испарения альдегидов и кетонов является наиболее точным.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения
для тестового набора альдегидов и кетонов

Соединение	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$ эксп., кДж/моль	Метод прогнозирования							
			Топологический			Аддитивный				Аддитивно-корреляционный
			$0-3\chi$	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}$, кДж/моль	Δ^*	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
			Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ		
Альдегиды										
Октаналь	[13]	51,0±0,3	29,2168	51,3	-0,3	1,3	-2,2	-2,3	-1,7	—
	[11]	51,3±0,2	29,2168	51,3	0,0	1,6	-1,9	-2,0	-1,4	—
	[15]	45,3**	29,2168	51,3	-6,0	-4,4	-7,9	-8,0	-7,4	—
Деканаль	[13]	59,5±0,4	35,1182	61,3	-1,8	0,6	-3,9	-3,7	-2,7	—
	[15]	58,5	35,1182	61,3	-2,8	-0,4	-4,9	-4,7	-3,7	—
	[15]	60,2	35,1182	61,3	-1,1	1,3	-3,2	-3,0	-2,0	—
	[15]	65,0	35,1182	61,3	3,7	6,1	1,6	1,8	2,8	—
3-Метилгексаналь	[25]	45,1	25,4611	45,0	0,1	3,3	7,7	-1,9	-0,8	—
3,4-Диметилпентаналь	[25]	45,0	24,4985	43,3	1,7	2,3	6,1	0,3	1,0	—
СКО					2,1	3,2	22,1	8,3	4,5	—
 \Delta _{max}, кДж/моль					2,8	3,3	7,7	4,7	3,7	—
Кетоны										
Тетрадеканон-2	[23]	82,1	46,3154	80,3	2,1	3,8	-2,0	—	0,6	-0,1
Пентадеканон-2	[23]	84,5	49,2661	85,3	-0,5	1,6	-4,7	—	-1,7	-2,3
Пентанон-3	[17]	38,5	19,7623	35,4	3,1	6,2	3,12	—	1,8	-0,3
Гексанон-3	[17]	42,5	22,7285	40,5	2,1	5,6	2	—	1,1	-1,1
	[25]	41,9±0,2	22,7285	40,5	1,5	5,0	1,4	—	0,5	-1,7
4-Метилпентанон-2	[17]	40,6	21,8223	38,9	1,7	1,4	8,3	—	-0,7	-2,6
3,3-Диметилбутанон-2	[20]	37,9±0,1	20,1359	36,1	1,8	-1,1	-0,9	—	-0,9	-0,8
	[29]	38	20,1359	36,1	1,9	-1,0	-0,8	—	-0,8	-0,7
3-Метилпентанон-2	[29]	40,6	21,7733	38,8	1,8	-2,8	-4,1	—	-0,8	-2,1
	[23]	41,2±4,1	21,7733	38,8	2,4	-2,2	-3,5	—	-0,2	-1,5
2-Метилпентанон-3	[27]	39,8±0,2	21,6864	38,7	1,1	1,0	-2,1	—	0,3	-2,0
Гептанон-4	[22]	60,7±0,1	25,6947	45,5	15,3	19,2	15,1	—	14,5	12,3
	[16]	46,7±0,4	25,6947	45,5	1,3	5,2	1,1	—	0,5	-1,7
2,4-Диметилпентанон-3	[27]	41,6±0,1	23,6190	42,0	-0,3	-3,7	-6,9	—	-0,8	-3,3
	[26]	41,5±0,1	23,6190	42,0	-0,4	-3,8	-7,0	—	-0,9	-3,4
2,2-Диметилпентанон-3	[26]	42,3±0,1	23,2954	41,4	0,9	3,3	1,3	—	0,6	-0,7
Октанон-3	[21]	44,4±0,2	28,6269	50,4	-6,0	-3,7	-6,3	—	-6,6	-8,8
Октанон-4	[21]	37,1±0,2	28,4120	50,0	-12,9	-11,0	-13,6	—	-13,9	-16,1
2,2,4,4-Тетраметилпентанон-3	[16]	45,4±0,1	26,4528	46,7	-1,4	-2,4	-1,0	—	-1,4	-1,9
	[26]	45,4±0,1	26,4528	46,7	-1,3	-2,4	-1,0	—	-1,4	-1,9
2,2,5,5-Тетраметилгексанон-3	[27]	48,8±0,2	29,0081	51,1	-2,2	0,1	-3,7	—	-8,0	-6,6
СКО					4,6	11,7	15,8	—	6,6	9,6
 \Delta _{max}, кДж/моль					6,0	5,2	7,0	—	8,0	6,6

* $\Delta = \Delta H_{v,298} K_{\text{экс}} - \Delta H_{v,298} K_{\text{расч}}$.

** Курсивом выделены значения энтальпий не вошедшие в обработку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
2. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 399.
3. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N., Nikitin E.D., Popov A.P. // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – **51**(5). – P. 1896.
4. Лунт С.В., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 12. – С. 2250.
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 Equil. – 2006. – **242**, N 1. – P. 29.
10. Buckley E., Cox J.D. // Trans. Faraday Soc. – 1967. – **63**. – P. 895.
11. Дьякова Г.Н., Коричев Г.Л., Корхов А.Д., Васильева Т.Ф., Васильев И.А. // Журн. прикл. химии. – 1981. – **54**. – С. 1644.
12. Antosik M., Fras Z., Malanowski S.K. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**. – P. 757.
13. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasil'tsova T.V., Koutek B., Doubsky J., Heintz A. // Fluid Phase Equil. – 2003. – **206**. – P. 331.
14. Nicholson G.R. // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 2377.
15. Steffenson R.M., Malanowski S. Handbook of the thermodynamics of organic compounds. – New York: Elsevier, 1987.
16. Richard Fuchs, Alan Peacock L., Camalendu Das. / Canad. J. Chem. – 1980. – **58**, N 22. – P. 2301.
17. Uchytlova V., Majer V., Svoboda V., Hunek V. // J. Chem. Thermodyn. – 1983. – **15**. – P. 853.
18. Sunner S., Svensson Ch., Zelepuga A.S. // J. Chem. Thermodyn. – 1979. – **11**. – P. 491.
19. Takashi Minamihonoki, Hideo Ogawa, Sachio Murakami, Hiroyasu Nomura // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**. – P. 1254.
20. Harrop D., Head A.J., Lewis G.B. // J. Chem. Thermodyn. – 1970. – **2**. – P. 203.
21. Geiseler V.G., Ratzsch M. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. – 1965. – **69**. – P. 485.
22. Stull D.R. // Ind. Eng. Chem. – 1947. – **39**. – P. 517.
23. Damian J.G. Marino, Pablo J. Peruzzo, German Krenkel, Eduardo A. Castro // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **369**. – P. 325.
24. Sellers P. // J. Chem. Thermodyn. – 1977. – **9**. – P. 139.
25. Chickos J., Acree W. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. – 2003. – **23**, N 2. – P. 519.
26. Wadso I. // Acta Chem. Scand. – 1966. – **20**. – P. 544.
27. Sella P. // J. Chem. Thermodyn. – 1970. – **2**. – P. 211.
28. Sella P. // Acta Chem. Scand. – 1971. – **25**. – P. 2099.
29. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.