

МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ АЦИКЛИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.А. Красных, доцент

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия
 @ Автор для переписки, e-mail: kinterm@samgtu.ru

В работе проанализированы прогностические возможности известных полуэмпирических методов (аддитивных, аддитивно-корреляционных, QSPR-методов), используемых для оценки энтальпий испарения (298.2K) ациклических кислородсодержащих соединений. На основе литературной информации и собственных экспериментальных исследований автором, в развитие концепции молекулярной связанности, основанной на индексном подходе, предложен QSPR-метод для расчета энтальпий испарения (298.2K) с высокой точностью для простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов, спиртов и карбоновых кислот.

Ключевые слова: энтальпия испарения, прогнозирование, аддитивные методы, QSPR-методы, аддитивно-корреляционные методы, кислородсодержащие соединения.

THE METHODS OF PREDICTION OF VAPORIZATION ENTHALPY FOR ACYCLIC OXYGEN CONTAINING COMPOUNDS

E.L. Krasnykh@

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia
 @ Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru

In this paper were analyzed the prognostic opportunity of some semi-empirical methods (additive, additive-correlation, QSPR-methods) used to calculate enthalpies of vaporization (298.2K) acyclic oxygen-containing compounds. Used literature data and our own experimental research by the author in the development of the concept of molecular connectivity based on the index approach is proposed QSPR-method for the calculation of enthalpies of vaporization (298.2K) with high accuracy for the esters and ethers, aldehydes, ketones, alcohols and carboxylic acids.

Keywords: enthalpy of vaporization, prediction, additivity methods, QSPR-methods, additive-correlation methods, oxygen containing compounds.

Кислородсодержащие соединения (простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты) являются важными и крупнотоннажными продуктами органического синтеза. На их основе производятся оксигенаты, пластифицирующие композиции, полимеры, различные лекарственные препараты и другие продукты. С развитием технологий происходит усложнение структур соединений, вовлекаемых в производство, что требует получения для них новых надежных физико-химических и термодинамических данных, экспериментальное получение которых в большинстве случаев представляет собой сложную и дорогостоящую задачу.

Альтернативой экспериментальным исследованиям являются прогностические методы. Используемые в настоящее время методы прогнозирования условно делятся на аддитивные, аддитивно-корре-

ляционные и QSPR-методы (Quantitative Structure – Property Relationship).

1. Аддитивные методы основаны на линейности изменения свойства при изменении количества однотипных фрагментов в молекуле. В качестве фрагмента молекулы, вносящего определенный парциальный вклад в искомую величину, могут использоваться атомы, группы атомов или связи. Наиболее широко используемая аддитивная схема была предложена Бенсоном [1]. Структурной единицей метода Бенсона явился атом с его первым окружением. Отклонение от аддитивного изменения свойства компенсировалось рядом вводимых поправок. Расчетная схема, разработанная Бенсоном, не предполагала расчет энтальпии испарения органических соединений, но она легла в основу ряда методов, используемых для расчета термодинамических функций. Так, подход, предложенный Бенсоном, исполь-

зуется в расчетных методах, описанных в работах следующих авторов: Дукрос и др. [2]; Коэн [3]; Лебедев, Мирошниченко [4]; Домальски, Хэринг [5]; Веревкин и др. [6–8].

Основным достоинством метода Бенсона является его универсальность. Недостаток состоит в том, что по мере усложнения молекулы, увеличивается число поправок; это приводит к значительным затруднениям при расчете, при этом точность прогноза в ряде случаев оставляет желать лучшего (например для сложных эфиров дикарбоновых кислот).

2. Аддитивно-корреляционные методы учитывают не только зависимость исследуемого свойства от строения молекул вещества, но и его изменение в гомологической группе. Анализ прогностических способностей аддитивно-корреляционных методов с использованием принципа соответственных состояний представлен в работе [9]. Недостатком большинства таких методов является наличие в корреляционных уравнениях приведенных параметров, для определения их необходимы критические свойства, данные по которым весьма ограничены.

Представителями аддитивно-корреляционных схем оценки привлеченных к анализу, являются методы Далмацоне и др. [10], Марерро и Гани [11].

Метод Далмацоне использует принцип соответственных состояний, однако определение критической температуры оптимизировано совместно с расчетом энтальпии испарения, что дает возможность непосредственно использовать метод.

Метод Марерро использует корреляцию энтальпий испарений с суммой аддитивных вкладов первого и второго порядков. Группы первого порядка учитывают парциальные вклады простых структурных единиц молекулы, присутствующих в большинстве органических соединений; группы второго порядка вносят вклады, характеризующие полифункциональные соединения и различные изомеры.

3. QSPR-методы (количественные соотношения структура–свойство) прогнозирования свойств соединений основаны на теории графов и топологических индексах. Наиболее распространенной расчетной схемой данного типа является методика, использующая индексы молекулярной связности (ИМС). Известно, что в концепции данного метода ИМС определяются на основании кодовых чисел атомов и учитывают вклад в свойство атомов (ИМС нулевого порядка), двух валентно-связанных атомов (ИМС I порядка), трех и более последовательно расположенных атомов (ИМС II и последующих порядков). Кодовые числа постоянны для каждой разновидности атомов и не зависят от прогнозируемого свойства.

Так, в методе Рандича [12,13] для углеводородов кодовые числа приняты равными 1, 2, 3 и 4, соответственно, для первичного, вторичного, третичного и четвертичного атома углерода. Искомое

свойство соединения оценивается по корреляции с суммарным индексом молекулярной связности.

Развитием метода Рандича является подход, предложенный в монографии Нестеровой и Нестерова [14], в которой представлена модификация метода индексов молекулярной связности, основанная на настраивании кодовых чисел по исследуемому свойству соединений. Расчет суммарного ИМС проводился аналогично методу Рандича.

На текущий момент также предложен ряд QSPR методов основанных на топологических индексах, таких как индексы Винера [15], Лу [16], Балабана [17], Зефирова Н.С. с сотр. [18–22].

В применении к энтальпиям испарения предложен ряд методов, основанных на сольватационном индексе [23], индексах молекулярных орбиталей [24–26], Хи-индексах [27], фрагментарных индексах [22] и трехмерных молекулярных топологических индексах [28], однако практически все они предназначены только для алканов, за исключением метода Жоховой [22].

Ниже приведены методики расчетов всеми рассматриваемыми методами.

Методики расчета

Аддитивные методы

Расчет по всем аддитивным методам проводится по уравнению (1):

$$\Delta H_{vap}(298.2) = \sum n_i \times H_{vi} + \sum m \times H_{vcorr} \quad (1)$$

где H_{vi} – вклад атома или группы атомов в энтальпию испарения; n_i – число соответствующих атомов или групп; H_{vcorr} – поправки на какое-либо взаимодействие в молекуле; m – количество поправок.

Различие в методах состоит в значениях групповых вкладов и значениях поправок на различные взаимодействия (табл. 1).

Аддитивно-корреляционные методы расчета

Аддитивно-корреляционный метод Далмацоне [10] включает расчет критической температуры (T_c) на основе групповых вкладов A и B , связанных уравнением (2):

$$T_c = 5.926A \times [0.5503 \ln B + 0.6B^2]^{-1} \quad (2)$$

где $A = \sum N_i A_i$ и $B = \sum N_i B_i$ – групповые вклады в свойство.

Энтальпия испарения в данном методе находится как функция приведенной температуры по уравнению (3):

$$\Delta H_{vap}(T) = \alpha(1 - T_r)^{\beta - \beta \times T_r + \beta \times T_r^2} \quad (3)$$

где $\alpha = \sum N_i \alpha_i$ и $\beta = \sum N_i \beta_i$ – групповые вклады в свойство. Групповые вклады приведены в табл. 2.

Таблица 1. Групповые вклады для расчета аддитивными методами

Вклад группы атомов	Значение вклада, кДж/моль					
	Домальски [5]	Коэн [3]	Дукрос [2]	Лебедев [4]	Веревкин	
					прост. эфиры [6]	сл. эфиры, спирты [7,8]
C – (C)(H) ₃	5.35	6.7	5.65	7.36	5.65	6.33
C – (C) ₂ (H) ₂	5.1	4.6	4.99	5.52	4.99	4.52
C – (C) ₃ (H)	3.6	-0.8	3.01	1.36	3.01	1.24
C – (C) ₄	1.21	-3.7	0.00	-2.71	0.00	-2.69
C – (CO)(H) ₃	5.35	6.7	5.65	-		
C – (C)(O)(H) ₂	2.9	4.2	4.60	3.10	3.21	3.13 сл.эф
O – (C)(CO)	7.15	5.9	8.37	-		
CO – (C)(O)	12.13	12.1	9.83	-		
CO – (H)(C)	18.03	20.5	19.75	-		
CO – (C) ₂	20.09	18.9	-	18.24		
O – (H)(C)	32.17	31.8	31.8	32.38		31.8
O – (C) ₂	9.41	5.1	-	7.78	7.89	
C – (O)(C) ₃	8.71(эфиры)	-4.2	-1.8	-4.6		-3.76
C – (H)(O)(C) ₂	1.54(эфиры)	0.8	1.97	-1.26		-0.15 сл. эф., 1.9 спирты
C – (O)(C) ₃	-2.37(спирты)	-4.2	-1.8	-4.6	-0.30	-6.01 сл.эф
C – (H)(O)(C) ₂	1.50(спирты)	0.8	1.97	-1.26	0.62	1.9
O – (CO)(H)	31.34	35.2	37.87	-		
C – (O)(H) ₃	5.35	6.7	5.65	-	5.65	
C – (C)(CO)(H) ₂	2.30	0.0	2.97	2.43		
C – (C) ₂ (CO)(H)	3.64	-1.2	0.46	-1.10		
C – (C) ₃ (CO)	-2.22	-8.7	-	-5.23		
CO – (C)(O) + O – (CO)(H)				45.57		
CO – (C)(O) + O – (CO)(C)				18.16		
C – (O) ₂ (H) ₂					2.57	
C – (O) ₃ (H)					-2.48	
C – (O) ₃ (C)					-7.01	
(CO) ₂ –(C) ₂						18.82
C – (C)(CO) ₂ (H) ₂						4.38
C – (C) ₂ (CO) ₂ (H)						1.56
C – (C) ₃ (CO) ₂						-0.53
C – (C)(H) ₂ (OH)						6.9
поправки						
-CH ₃ (трет.)	-0.08					
-CH ₃ (четв.)	-0.17					
-CH ₃ (трет./четв.)	-0.03					
Гош на эфирную группу		0.4				
Ди-четв. эфир		1.6			-4.0	
Ди-четв. кетон		5.1				
Гош в алканах		1.0				
1-5 взаимодействие		-2.0				
(C-C) ₁₋₄						0.26
(C-CO) ₁₋₄						-1.57
(C-C _{эфир}) ₁₋₄						-0.27
(C-OH) ₁₋₄						-1,63
Диэфир диолов						48.7

Таблица 2. Групповые вклады для расчета критических температур и энтальпий испарения по методу Далмацоне

Вклад группы атомов	Значения вкладов, кДж/моль			
	A	B	α	β
C – (C)(H) ₃	730.873	3.316	2.424	0.070
C – (C) ₂ (H) ₂	340.890	0.177	1.391	0.009
C – (C) ₃ (H)	-44.589	-2.939	-0.172	-0.065
C – (C) ₄	-749.784	-6.481	-2.033	-0.138
C – (CO)(H) ₃	1269.769	37.171	5.357	-0.009
C – (C)(O)(H) ₂	854.575	28.673	3.240	0.603
O – (C)(CO)	522.799	-1152.038	1.453	-0.560
CO – (C)(O)	103.668	1090.864	-1.128	0.098
CO – (H)(C)	2564.958	4.910	6.253	0.141
CO – (C) ₂	361.191	-66.905	-0.074	0.248
O – (H)(C)	1573.153	-24.241	9.104	-0.411
O – (C) ₂	-599.800	-56.697	-3.540	-1.298
C – (O)(C) ₃	-446.042	22.197	1.327	0.622
C – (H)(O)(C) ₂	811.799	26.103	1.991	-0.194
C – (O)(H) ₃	1582.092	32.132	4.913	0.690
C – (C)(CO)(H) ₂	1056.664	34.251	3.748	-0.104
C – (C) ₂ (CO)(H)	824.074	31.372	1.991	-0.194
C – (C) ₃ (CO)	-1039.185	26.630	-0.037	-0.233

Метод расчета энтальпии испарения Марреро и Гани [11] включает сумму групповых вкладов первого и второго порядков, связанных уравнением (4):

$$\Delta H_{\text{vap}}(298.2) - H_{\text{vap}0} = \sum N_i H_{v1i} + \sum M_j H_{v2j} \quad (4)$$

где $H_{\text{vap}0} = 11.733$ кДж/моль – настраиваемый параметр (константа), $\sum N_i H_{v1i}$ – суммарный вклад первого порядка, $\sum M_j H_{v2j}$ – суммарный вклад второго порядка.

Значения вкладов первого и второго окружения представлены соответственно в табл. 3 и 4.

QSPR-методы

В QSPR-методе, предложенном Жоховой [22] и др., расчет ведется по уравнению (5) с использованием следующих фрагментарных дескрипторов: fr_1 – Cl; fr_2 – NH₂; fr_3 – =O; fr_4 – OH; fr_5 – общее число неводородных атомов в молекуле. Авторский QSPR-метод разработан с привлечением значительного объема экспериментальных данных и является развитием концепции молекулярной связанности, основанной на индексном подходе [29–34]:

$$\Delta H_{\text{vap}}(298,2) = 3.73 + 5.24 \cdot fr_1 + 7.91 \cdot fr_2 + 5.68 \cdot fr_3 + 23.93 \cdot fr_4 + 4.79 \cdot fr_5 \quad (5)$$

Расчет $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298.2)$ проводится по уравнению (6) с использованием суммарного индекса молекулярной связанности, рассчитываемого для каждого соединения:

$$\Delta H_{\text{vap}}(298.2) = 1.6883 \cdot \chi^{0-3} + 2.08 + q \cdot \Delta H^{HB} \quad (6)$$

ΔH^{HB} – энергия водородной связи, равная

18.7 ± 1.1 кДж/моль; q – число гидроксильных групп (для одноосновных спиртов и α - ω -диолов).

Суммарный индекс связанности находился по уравнению (7):

$$\chi^{0-3} = \chi_f^{0-3} + \chi_{MM} \quad (7)$$

где χ_f^{0-3} – суммарный индекс молекулярной связанности, описывающий структуру молекулы (уравнение (8)); χ_{MM} – суммарный индекс молекулярной связанности, описывающий межмолекулярные взаимодействия в сложных эфирах (уравнение (9)).

$$\chi_f^{0-3} = \chi^0 + \frac{1}{2} \chi^1 + \frac{2}{3} \chi^2 + \frac{3}{4} \chi^3 \quad (8)$$

$$\chi_{MM} = (-3.249 \cdot \ln(m \cdot \chi_{alk}^{0-3}) + 14.806) \cdot (n-1) \quad (9)$$

n – число сложноэфирных групп в молекуле сложного эфира; χ_{MM} – суммарный индекс остатка, в виде алкана в молекуле сложного эфира (в случае эфиров многоатомных спиртов это алкан, соответствующий кислоте, например, для диэтаната этиленгликоля это этан, для эфиров дикарбоновых кислот – это алкан, соответствующий спирту).

Индекс связанности нулевого порядка рассчитывался по уравнению (10):

$$\chi^0 = \sum_1^n 1 / \ln(\delta_i) \quad (10)$$

и определяет вклад атомов или групп атомов в энтальпию испарения, δ – дескриптор соответствующего атома или группы атомов; индекс первого порядка (уравнение (11)):

$$\chi^1 = \sum_1^m 1 / \ln(\delta_i \delta_j) \quad (11)$$

Таблица 3. Групповые вклады первого окружения для расчета энтальпий испарения по методу Марреро и Гани

Вклад группы атомов	Значения вкладов, кДж/моль	Вклад группы атомов	Значения вкладов, кДж/моль
CH ₃	0.217	CH ₃ COO (сл. эфир)	19.342
CH ₂	4.910	CH ₂ COO (сл. эфир)	21.100
CH	7.962	CHCOO (сл. эфир)	24.937
C	10.730	CCOO (сл. эфир)	23.739
OH	24.214	HCOO (формиат)	15.422
COOH	17.002	CH ₃ O (простой эфир)	5.783
CH ₃ CO (кетон)	15.195	CH ₂ O (простой эфир)	9.997
CH ₂ CO (кетон)	19.392	CH-O (простой эфир)	14.620
CHCO (кетон)	20.350	C-O (простой эфир)	13.850
CHO (альдегид)	12.370		

Таблица 4. Групповые вклады второго окружения для расчета энтальпий испарения по методу Марреро и Гани

Вклад группы атомов	Значения вкладов, кДж/моль	Вклад группы атомов	Значения вкладов, кДж/моль
(CH ₃) ₂ CH	-0.399	CH ₃ COCH ₂ (кетон)	-0.403
(CH ₃) ₃ C	-0.417	CH ₃ COCH и CH ₃ COCH (кетон)	0.723
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	0.532	CHCOOH и CCOOH (кислота)	7.422
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂	0.623	CH ₃ COOCH и CH ₃ COOC (ацетат)	-1.871
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	5.086	CHON (вторичный спирт)	-0.206
CHCHO и CCHO (альдегид)	-0.550	COH (третичный спирт)	-1.579

определяет вклад двух валентносвязанных атомов в энтальпию испарения; индекс второго порядка (уравнение (12)):

$${}^2\chi = \sum_1^n 1 / \text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k) \quad (12)$$

определяет вклад в энтальпию испарения трех последовательно расположенных атомов; индекс третьего порядка (уравнение (13)):

$${}^3\chi = \sum_1^r 1 / \text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k \delta_l) \quad (13)$$

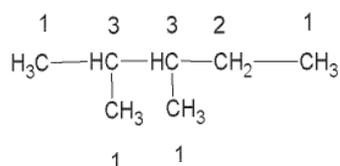
определяет вклад в энтальпию испарения четырех последовательно расположенных атомов и позволяет учесть взаимодействия двух расположенных рядом четвертичных атомов углерода.

Значения дескрипторов для расчета приведены в табл. 5.

Например, для 2,3-диметилпентана расчет суммарного индекса производится следующим образом:

Таблица 5. Значения дескрипторов для прогнозирования $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298.2)$

Дескриптор	Значение	Дескриптор	Значение
—CH ₃	1.4773		1.1664
—CH ₂ —	1.6201		1.1319
	2.3685		1.1467
	7.5949	—OH	1.2115
—O—	1.6062		1.0425



Имеется 4 первичных атома углерода, 1 – вторичный и 2 – третичных. Суммарный индекс будет складываться из следующих связей атомов:

$${}^0\chi = 4 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_2) + 2 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_3)$$

$${}^1\chi = 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_2) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_2\delta_3) + 3 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_3) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_3\delta_3)$$

$${}^2\chi = 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_3\delta_1) + 3 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_3\delta_3) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_2\delta_3\delta_3) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_2\delta_3)$$

$${}^3\chi = 2 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_3\delta_3\delta_1) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_2\delta_3\delta_3) + 1 \cdot 1 / \text{Ln}(\delta_1\delta_2\delta_3\delta_1)$$

Результаты и их обсуждение

При анализе результатов расчета всеми рассматриваемыми методами оценка точности прогноза оценивалась среднеквадратичным отклонением (СКО) как наиболее интегральной характеристикой. Для каждого класса соединений приведены выборки по результатам расчета.

Алканы

Для алканов в литературе имеется наибольшее количество данных по $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298.2)$. Автором использовалась выборка из 66 алканов различного строения [29].

Анализ методов прогнозирования показывает следующее (рис. 1):

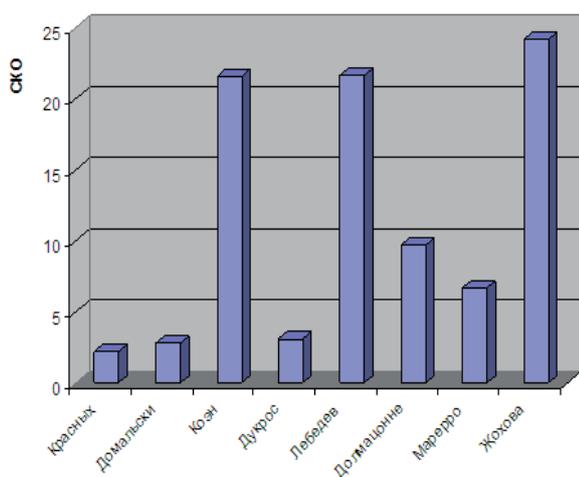


Рис. 1. Значения СКО используемых методов для алканов при расчете $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298.2)$.

Неудовлетворительные результаты были получены при использовании QSPR-метода Жоховой; СКО составило 24.2, а максимальное отклонение

составило 13.9 кДж/моль. Метод абсолютно не учитывает разветвленность и основан на усреднении всех данных. Соответственно для разветвленных алканов метод дает завышенные значения, а для линейных – заниженные.

Аддитивные методы Лебедева и Коэна также имеют высокие значения СКО – 21.7 и 21.6 соответственно. И если с методом Лебедева это не вызывает особых нареканий, поскольку в методе отсутствует учет вкладов в энтальпию испарения на взаимодействие соседних заместителей в молекуле, и сами авторы не рекомендуют использовать метод для сильно разветвленных алканов, то в методе Коэна эти взаимодействия вроде как учитываются за счет гош-корректировок. Однако, по приведенному анализу видно, что такая корректировка не улучшает общей картины прогноза, тем более что подсчет числа гош-взаимодействий представляет собой весьма трудоемкую задачу.

Аддитивно-корреляционные методы Долмацоне и Марреро гораздо лучше справляются с прогнозом, чем рассматриваемые ранее методы. СКО равно 9.7 и 6.7 соответственно. Они достаточно просты в использовании и не требуют учета никаких поправок. Лучший прогноз метода Марреро объясняется учетом второго окружения при расчете.

Хороший результат показал аддитивный метод Домальски. Для тестового ряда СКО составило всего 2.8, что значительно лучше остальных методов. Метод имеет всего четыре корректирующих поправки и расчет по нему не представляет никаких трудностей.

Предлагаемый автором метод имеет наименьшее значение СКО при расчете и не требует никаких поправок.

Некоторые результаты расчета приведены в табл. 6.

Простые эфиры

Сравнительный анализ рассматриваемых методов прогнозирования энтальпий испарения простых эфиров (выборка простых эфиров – 71 соединение различного строения и с различным числом эфирных групп [30]) позволяет сделать следующие выводы:

Аддитивно-корреляционный метод Долмацоне явно не справляется с прогнозом, особенно для структур с трет-бутильным фрагментом, выдавая значительно завышенные результаты, и не может провести расчет для ряда соединений с несколькими эфирными группами.

Аддитивный метод Домальски в первом приближении также дал значительные отклонения, однако более тщательный анализ работы выявил ошибку: в статье перепутаны вклады С-С₃-О для спиртов и эфиров. После замены вкладов результаты стали удовлетворительными. Для геминальных эфирных групп вклады не предусмотрены.

Аддитивный метод Лебедева, несмотря на неплохие результаты, не всегда применим для прогноза из-за отсутствия вклада $\text{CH}_3\text{-O}$ и вклада на геминальные эфирные группы. Аналогичная ситуация и при использовании метода Коэна.

Результаты расчета методом Дукроса с модификацией Веревкина показывают хорошие результаты и может быть рекомендован для прогнозирования. Однако при этом в схему вводятся еще дополнительные вклады на взаимодействие атома углерода с двумя, тремя и четырьмя атомами кислорода и вклад на взаимодействие двух третичных атомов углерода через эфирный мостик. Таким образом, для прогнозирования эфиров этим методом может понадобиться учет до 16 различных вкладов, что затрудняет расчет.

Метод Марреро дает хорошие результаты прогноза и может рекомендоваться для прогнозирования энтальпий испарения.

Авторский метод также дает хорошие результаты и требует для расчета энтальпий испарения эфиров значения всего пяти дескрипторов и не требует поправок.

Итоговые результаты по прогнозированию энтальпий испарения при 298.15 К для простых эфиров приведены на рис. 2, а результаты расчета некоторых эфиров – в табл. 7.

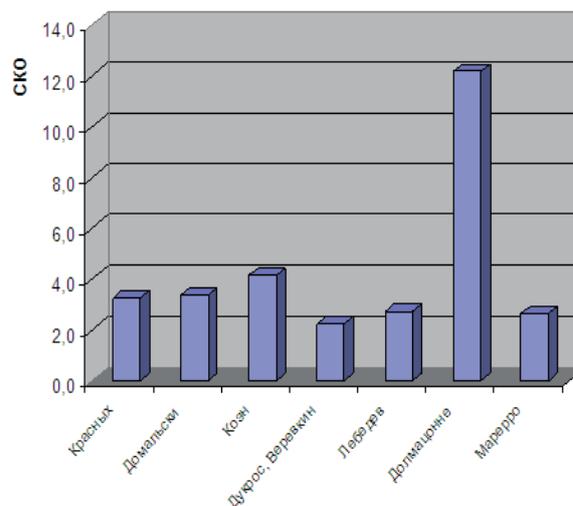


Рис. 2. Значения СКО рассматриваемых методов для простых эфиров.

Таблица 6. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения некоторых алканов

Соединение	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)_{\text{эксп.}} - \Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)_{\text{расч.}}$, кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования								
		Авторский метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR
		$^{0-3}\chi$		Домальски [5]	Коэн [3]	Дукрос [2]	Лебедев [4]	Долмацоне [10]	Марреро [11]	Жохова [22]
4-Метилгептан	39.7±0.1	22.5547	-0.5	-0.3	0.0	-0.2	0.4	-0.5	-0.3	-2.4
3-Метилгептан	39.8±0.2	22.4641	-0.2	-0.2	0.1	-0.1	0.5	-0.4	-0.2	-2.3
2,3,4-Триметилпентан	37.7±0.1	21.0842	0.0	0.4	0.6	0.4	2.4	0.3	0.7	-4.3
3-Этилгептан	44.5	25.2888	-0.3	-0.6	0.2	-0.4	0.4	-0.7	-0.4	-2.3
3,3-Диметилгексан	37,5±0,1	20,7641	0,4	-0,2	-3,4	0,0	-4,6	-0,3	-0,6	-4,6
3-Этил-2-Метилпентан	38.5±0.1	21.4720	0.2	0.8	-4.4	1.0	-3.6	0.7	0.4	-3.6
3-Метил-3-этилпентан	38.0±0.1	20.9875	0.5	0.3	-2.9	0.5	-4.1	0.2	-0.1	-4.1
3,3-Диэтилпентан	42.6±0.3	23.9166	0.1	-0.2	-2.9	0.1	-4.3	-0.3	0.0	-4.2
2,3-Диметил-3-этилпентан	42.7	23.4064	1.1	1.2	-0.5	1.5	-2.2	1.2	1.2	-4.1
2,2,4,6,6-Пентаметилгептан	49.0±0.2	29.8455	-2.3	-4.3	-3.9	-3.5	-10.9	-3.9	-2.7	-12.2
5-Этил-5-метилдекан	61.4±1.8	34.9193	0.4	-1.8	-3.5	-1.0	-4.5	-1.3	-1.2	-4.6
2,4-Диметилундекан	61.6	36.0717	-1.4	-2.5	1.2	-1.9	0.4	-1.6	-0.9	-4.4
3,3,4,4-Тетраэтилгексан	63.9±1.2	35.8853	1.2	-0.9	-2.5	0.1	-7.6	-0.3	-0.1	-6.9
2,2,3,3,4,4,5,5-Октамтилгексан	56.9±0.7	32.2606	0.4	-0.8	-3.3	0.4	-16.1	0.0	-14.3	-13.9
3,3,6,6-Тетраэтилоктан	72.3±1.9	41.3447	0.4	-2.7	-5.3	-1.4	-8.7	-1.6	-1.5	-8.1
2,2,4,4,6,8,8-Гептамтилнонан	71.1	39.3477	2.6	1.0	-1.1	2.3	-8.6	2.1	3.4	-9.3
4,4-Дипропилундекан	78.0±1.8	46.4608	-2.5	-5.6	-4.3	-4.3	-7.0	-3.9	-4.3	-7.2
2-Метилгептадекан	93.2	52.0190	3.3	2.2	8.5	3.5	6.2	5.1	4.5	3.3
3-Метилгептадекан	90.8	52.0841	0.8	-0.2	5.1	1.1	3.8	2.7	1.7	0.8
4,9-Диизопропил-додекан	83.1	49.0539	-1.8	-3.5	5.3	-2.7	2.1	-0.9	-1.1	-6.9
Нонадекан	96.4	55.8301	0.1	-0.9	4.8	0.5	2.6	2.4	0.8	1.7
Эйкозан	101.8±2.0	58.7808	0.5	-0.6	5.6	0.9	3.2	3.3	1.3	2.3
Генэйкозан	107.1±2.6	61.7315	0.8	-0.4	6.3	1.2	3.8	4.1	1.6	2.8
Докозан	112.1±0.3	64.6822	0.8	-0.5	6.7	1.2	4.0	4.6	1.7	3.0

Таблица 7. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для ряда простых эфиров

Соединение	$\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ эксп. – $\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ расч., кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования							
		Авторский метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные	
		$\sigma\text{-}^3\chi$		Домальски [5]	Коэн [3]	Веревкин [6]	Лебедев [4]	Долмацоне [10]	Марерро [11]
Этилизобутиловый	34.1	19.7461	-1.3	-0.7	0.0	-0.2	-0.1	0.2	-0.8
Пропилбутиловый	40.3	23.5599	-1.6	-0.9	-0.7	-0.2	-0.7	0.4	-1.5
Пропилизопропиловый	34.0	19.7394	-1.4	-0.9	-0.5	0.4	0.4	1.2	-0.9
Диизобутиловый	43.1	24.3811	-0.1	-0.6	2.1	0.2	-0.5	0.5	0.5
Изопропилтретиловый	41.6	23.3721	0.1	0.0	0.0	0.2	2.4	2.3	-1.1
Амилтретиловый	46.9±1.0	27.0636	-0.9	0.3	-1.1	-1.4	0.9	4.3	-0.7
	48.3	27.0636	0.5	1.7	0.3	0.0	2.3	5.7	0.7
Гексилтретиловый	53.2	30.0143	0.4	1.5	0.6	-0.1	2.4	5.7	0.6
Гептилтретиловый	56.6	32.9651	-1.1	-0.2	-0.6	0.0	1.0	4.3	-0.9
Октилтретиловый	61.4	35.9158	-1.3	-0.5	-0.4	0.0	1.1	4.3	-1.0
Бутилтретиловый	48.3±0.6	26.0707	2.2	0.4	0.2	0.0	1.7	1.8	0.7
Изобутилтретиловый	46.3	26.2922	-0.2	-0.2	0.5	-0.7	1.7	1.0	-0.1
Вторбутилтретиловый	46.8	27.3869	-1.5	0.1	-0.4	1.4	2.8	2.7	-0.8
Амилтретиловый	54.2±0.2	30.1994	1.1	1.3	1.5	0.7	2.8	2.8	1.6
Гексилтретиловый	58.6	33.1501	0.6	0.5	1.3	0.0	2.5	2.4	1.1
Метил-1,1,3,3-тетра-метилбутиловый эфир	45.3±0.3	24.9831	1.0	0.0	-1.0	-1.2		4.5	0.7
Этил-1,1,3,3-тетра-метилбутиловый эфир	47.0±0.4	27.8864	-2.2	-1.2	-5.5	-2.7	0.1	2.6	-2.0
1,2-Дипропоксизтан	50.6±0.1	29.2563	-0.9	-0.7	0.4	0.9	0.4		-1.2
1-Метокси-2-этоксизтан	39.8±0.1	20.4044	3.3	1.6	3.0	3.3			2.3
1-Метокси-2-пропоксизтан	43.7±0.1	23.3551	2.2	0.4	2.3	2.2		-3.9	1.2
1-Метокси-2-бутоксизтан	47.8±0.1	25.7876	2.2	-0.6	1.8	1.3		-2.0	0.4

Альдегиды

Сравнение результатов расчета энтальпий испарения альдегидов (выборка из 13 соединений [31]) показывает следующее:

В методе Долмацоне нет вкладов для прогнозирования энтальпий испарения альдегидов и соответственно он не может быть использован.

Метод Домальски дает отклонения, систематически увеличивающиеся с увеличением длины углеродной цепи и кроме того при прогнозировании разветвленных альдегидов ошибка достигает практически 20%, что является неприемлемым.

Методы Коэна и Лебедева неплохо справляются с прогнозированием энтальпий испарения альдегидов и могут быть использованы для расчетов.

Методы Марерро и Дукроса систематически дают заниженные значения для всех альдегидов и не рекомендуется к использованию.

Метод Жоховой дает достаточно большие отклонения, что не позволяет рекомендовать данный метод.

Результаты авторского метода являются наилучшими по сравнению с конкурентами (рис. 3, табл. 8), поэтому метод может быть рекомендован для расчета энтальпий испарения альдегидов.

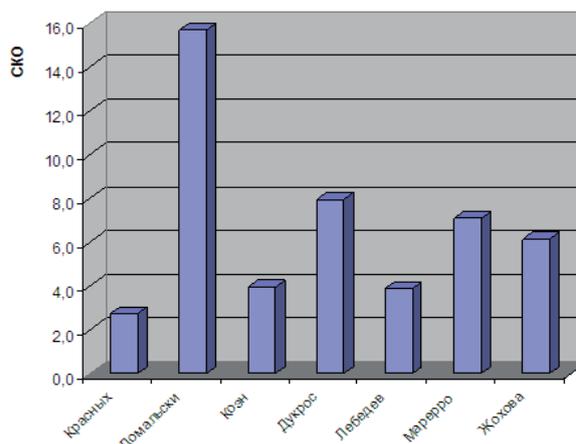


Рис. 3. Значения СКО рассматриваемых методов для альдегидов.

Кетоны

Проводя сравнение предлагаемого метода с альтернативными, можно выявить следующие закономерности (выборка из 29 кетонов различного строения [31]):

Аддитивные методы дают значительные отклонения вне зависимости от того, разветвленная структура или линейная, и не могут быть рекомендованы для прогнозирования.

Из аддитивно-корреляционных методов хорошие результаты дает метод Марерро, который может быть использован для прогнозирования энтальпий испарения.

QSPR-метод Жоховой дает значительные отклонения, особенно для разветвленных кетонов,

и не может быть рекомендован. Тем более что для данного метода расчет одинаков как для кетонов, так и для альдегидов.

Предлагаемый автором метод дает наилучшие результаты (рис. 4, табл. 9) и рекомендуется для осуществления прогноза энтальпий испарения кетонов.

Таблица 8. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для альдегидов

Соединение	$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)_{\text{эксп.}} - \Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)_{\text{расч.}}$, кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования							
		Авторский метод		Аддитивные		Адд.-корр.		QSPR	
		$\theta\text{-}3\chi$		Домальски [5]	Коэн [3]	Дукрос [2]	Лебедев [4]	Марерро [11]	Жохова [22]
Бутаналь	33.7±0.4	17.3828	2.3	0.9	2.4	0.4	0.1	-0.4	0.3
Пентаналь	38.1±0.1	20.3646	1.6	0.2	2.2	-0.2	-0.3	-1.0	-0.1
	38.6	20.3646	2.1	0.7	2.7	0.3	0.2	-0.5	0.4
Гексаналь	42.5±0.4	23.3153	1.1	-0.5	2.0	-0.8	-0.6	-1.5	-0.4
	42.3±0.1	23.3153	0.9	-0.7	1.8	-1.0	-0.8	-1.7	-0.6
Гептаналь	48.0±1.3	26.2660	1.6	-0.1	2.9	-0.3	0.1	-0.9	0.3
	47.3±0.1	26.2660	0.9	-0.8	2.2	-1.0	-0.6	-1.6	-0.4
Нонаналь	55.3±0.3	32.1675	-1.1	-3.0	1.0	-2.9	-2.2	-3.4	-2.0
	56.3±0.2	32.1675	-0.1	-2.0	2.0	-1.9	-1.2	-2.4	-1.0
	57.1	32.1675	0.7	-1.2	2.8	-1.1	-0.4	-1.6	-0.2
Ундеканаль	64.6±0.5	38.0689	-1.7	-3.9	1.1	-3.6	-2.4	-3.9	-2.3
	64.9	38.0689	-1.4	-3.6	1.4	-3.3	-2.1	-3.6	-2.0
Додеканаль	70.1±0.9	41.0196	-1.2	-5.3	0.2	-4.9	-3.5	-5.1	-3.4
	71.9	41.0196	0.6	-1.7	3.8	-1.3	0.1	-1.5	0.2
Тридеканаль	73.3±0.4	43.9704	-3.0	-5.4	0.6	-4.9	-3.2	-5.0	-3.2
Тетрадеканаль	79.0±0.4	46.9211	-2.3	-6.4	0.1	-5.7	-3.9	-5.8	-3.9
	80.5±0.4	46.9211	-0.8	-3.3	3.2	-2.6	-0.8	-2.7	-0.8
Октаналь	51.0±0.3	29.2168	-0.3	-2.2	1.3	-2.3	-1.7	-1.5	-2.8
	51.3±0.2	29.2168	0.0	-1.9	1.6	-2.0	-1.4	-1.2	-2.5
Деканаль	59.5±0.4	35.1182	-1.8	-3.9	0.6	-3.7	-2.7	-2.6	-4.1
	58.5	35.1182	-2.8	-4.9	-0.4	-4.7	-3.7	-3.6	-5.1
	60.2	35.1182	-1.1	-3.2	1.3	-3.0	-2.0	-1.9	-3.4
3-Метилгексаналь	45.1	25.4611	0.1	7.7	3.3	-1.9	-0.8	-2.6	-2.1
3,4-Диметилпентаналь,	45.0	24.4985	1.7	6.1	2.3	0.3	1.0	-2.7	-0.6

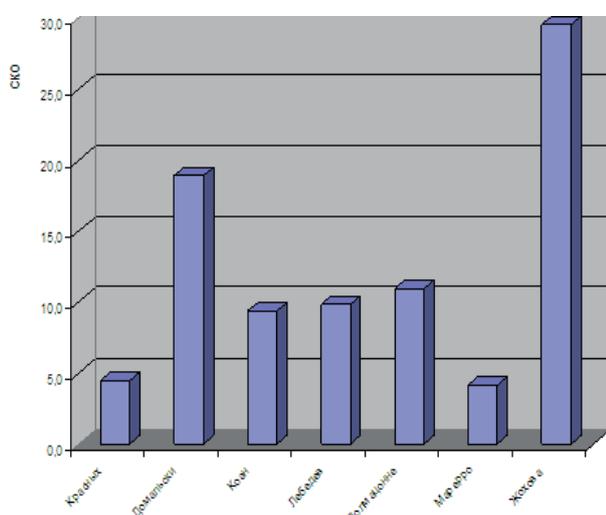


Рис. 4. Значения SKO рассматриваемых методов для кетонов.

Сложные эфиры

Эфиры с одной сложноэфирной группой

В расчете использовалась выборка из 49 эфиров. По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

QSPR-метод Жоховой и аддитивный метод Коэна имеют значительные отклонения по результатам прогноза и не могут быть рекомендованы для прогнозирования (рис. 5);

Аддитивно-корреляционный метод Марерро и аддитивные методы Домальски и Вережкина имеют меньшие значения SKO, однако их значения не позволяют рекомендовать эти методы для прогнозирования; Авторский QSPR-метод, аддитивный метод Лебедева и аддитивно-корреляционный метод Долмацонне являются наиболее точными и могут быть рекомендованы для прогнозирования (рис. 5, табл. 10).

Таблица 9. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для ряда кетонов

Соединение	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)_{\text{эксп.}} - \Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)_{\text{расч.}}$, кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования							
		Авторский метод [31]		Аддитивные			Аддитивно-корреляционные		QSPR
		$\theta\text{-}\chi$		Домальски [5]	Козн [3]	Лебедев [4]	Долмацоне [10]	Марерро [11]	Жохова [22]
Тетрадеканон-2	82.1	46.3154	2.1	-2.0	3.8	0.6	-0.1	0.9	0.8
Пентадеканон-2	84.5	49.2661	-0.5	-4.7	1.6	-1.7	-2.3	-1.6	-1.6
Пентанон-3	38.5	19.7623	3.1	3.1	6.2	1.8	-0.3	2.0	0.4
Гексанон-3	42.5	22.7285	2.1	2	5.6	1.1	-1.1	1.1	-0.4
	41.9±0.2	22.7285	1.5	1.4	5.0	0.5	-1.7	0.5	-1.0
4-Метилпентанон-2	40.6	21.8223	1.7	8.3	1.4	-0.7	-2.6	0.9	-2.3
3,3-Диметилбутанон-2	37.9±0.1	20.1359	1.8	-0.9	-1.1	-0.9	-0.8	-0.3	-5.0
	38	20.1359	1.9	-0.8	-1.0	-0.8	-0.7	-0.2	-4.9
3-Метилпентанон-2	40.6	21.7733	1.8	-4.1	-2.8	-0.8	-2.1	-0.4	-2.3
	41.2±4.1	21.7733	2.4	-3.5	-2.2	-0.2	-1.5	0.2	-1.7
2-Метил-пентанон-3	39.8±0.2	21.6864	1.1	-2.1	1.0	0.3	-2.0	0.5	-3.1
Гептанон-4	46.7±0.4	25.6947	1.3	1.1	5.2	0.5	-1.7	4.6	-1.0
2,4-Диметил-пентанон-3	41.6±0.1	23.6190	-0.3	-6.9	-3.7	-0.8	-3.3	1.5	-6.1
	41.5±0.1	23.6190	-0.4	-7.0	-3.8	-0.9	-3.4	1.4	-6.2
2,2-Диметил-пентанон-3	42.3±0.1	23.2954	0.9	1.3	3.3	0.6	-0.7	0.0	-5.4
Октанон-3	44.4±0.2	28.6269	-6.0	-6.3	-3.7	-6.6	-8.8	-2.6	-8.1
2,2,4,4-Тетраметил-пентанон-3	45.4±0.1	26.4528	-1.4	-1.0	-2.4	-1.4	-1.9	-	-12.0
2,2,5,5-Тетраметил-гексанон-3	48.8±0.2	29.0081	-2.2	-3.7	0.1	-8.0	-6.6	-4.3	-13.3
2,2,6,6-Тетраметил-гептанон-4	52.9±0.2	29.8221	-2.9	-5.3	-0.8	-13.9	-7.9	-5.9	-14.0

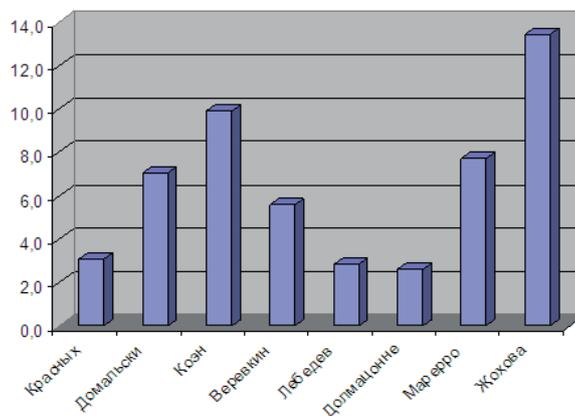


Рис 5. Значения СКО рассматриваемых методов для сложных эфиров с одной эфирной группой.

Эфиры с несколькими сложноэфирными группами

Переход от эфиров с одной эфирной группой к эфирам с двумя или тремя эфирными группами резко меняет картину прогноза $\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ и не в лучшую сторону. Полученные для всех методов, кроме предлагаемого автором, результаты показывают значительные отклонения в прогнозах рассматриваемых литературных методов, которые достигают 20 кДж/моль и более, что неприемлемо для прогноза. Попытки ввести поправки на наличие нескольких сложноэфирных групп, например в работе [63], не приводят к радикальному улучшению результата, а улучшает-

ся только результаты индивидуальных соединений, по которым была выполнена настройка метода.

Наличие таких отклонений вряд ли вызвано ошибкой в определении экспериментальных значений $\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$, а вероятнее всего вызвано наличием межмолекулярных взаимодействий, изменяющихся в зависимости от строения молекулы.

Это подтверждается сопоставлением энтальпий испарения *n*-алканов и соединений линейного строения других классов, представленным на рис. 6.

Видно, что для спиртов и эфиров уксусной кислоты зависимость энтальпии испарения от энтальпии испарения *n*-алканов является линейной, что

говорит о постоянстве вклада одной гидроксильной или одной сложноэфирной группы в энтальпию испарения. Аналогичные зависимости для этиленгликоля и глицерина носят нелинейный характер, что

свидетельствует о появлении неаддитивных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных двумя и тремя сложноэфирными группами.

Таблица 10. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для ряда сложных эфиров

Соединение	$\Delta H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	Лит.	$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(298.2)_{\text{эксп.}} - \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(298.2)_{\text{расч.}}$, кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования									
			Авторский метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR	
			$0-3\chi$		Домальски [5]	Козн [11]	Веревкин [7]	Лебедев [4]	Долмацоне [10]	Марерро [11]	Жохова [22]	
Пропилпропионат	43.7±0.1	35	23.5861	1.8	1.2	4.3	-	0.9	-0.5	0.6	0.8	
Этил-2-метилбутаноат	43.1±0.1	36	23.6033	1.2	2.8	4.1	-0.4	1.9	0.1	0.0	0.2	
Бутилпропионат	44.3±0.3	37	25.5748	-1.0	-2.7	-1.4	-1.4	0.3	-1.7	-2.8	-3.4	
Метил-3,3-диметилбутаноат	49.1	36	26.5508	2.2	3.7	5.5	1.1	3.2	1.3	1.1	1.4	
	44.4±0.2	37	23.7719	2.2	0.2	4.5	-	-1.0	-1.2	0.0	-3.3	
Пентилацетат	43.9±0.2	38	23.6441	1.0	-0.3	4.0	0.4	-1.5	-1.7	-0.5	-4.9	
2-Метилпропил-2-метилпропаноат	48.6±0.4	39	26.5368	1.7	0.4	-0.8	0.2	0.3	-0.1	-2.3	0.9	
1,1-Диметилпропилпропионат	48.5±0.2	38	24.1855	-0.2	-2.2	1.5	-1.3	1.7	-0.9	-1.1	-3.8	
Метилоктаноат	45.3±0.1	38	29.4875	-1.8	-0.6	1.3	-2.0	-0.9	-2.0	-1.8	-0.7	
Бутил-2-метилбутаноат	56.9	40	26.6600	0.1	-0.9	3.7	-	-0.3	-1.4	-0.9	-7.2	
Метилнаноат	54.4±0.3	38	32.4382	-0.8	-2.8	-0.5	-0.3	0.8	-1.0	2.3	-0.4	
2,2-Диметилпропил-2,2-диметилпропионат	61.6	40	31.4928	-0.2	-1.3	3.8	-	-0.3	-1.3	-1.1	-2.9	
Октилацетат	48.9±0.5	37	35.3890	-4.4	-6.6	-1.1	-6.7	-4.6	-5.0	-5.7	-0.5	
Метилдеcanoат	60.7±0.4	42	30.3424	-1.1	-2.8	-2.5	-2.1	-1.9	-2.3	-5.0	-13.2	
Нонилацетат	66.1	40	35.3890	-0.7	-1.9	3.7	-	-0.6	-1.3	-1.5	-1.4	
Децилацетат	66.2±0.2	42	38.3397	-0.6	-2.4	-1.6	-1.3	-1.2	-1.4	-4.6	-0.8	
Ундецилацетат	70.2±0.3	42	38.3397	-1.6	-3.5	-2.2	-2.1	-1.9	-2.1	-5.5	-0.7	
Метилундеcanoат	75.1±0.3	42	41.2904	-1.7	-3.7	-1.9	-2.0	-1.8	-1.8	-5.5	-0.9	
Метилдодеcanoат	70.8	40	41.2904	-1.0	-	-1.5	-1.2	-2.3	-1.7	-1.5	-1.5	
1,1-Диметилпропилацетат	76.6	40	44.2411	-1.2	-1.6	5.0	-	0.4	0.1	-0.9	-0.9	
Метил-2,2-диметилпропионат	42.8±0.3	36	23.8740	0.4	-0.8	-2.4	-0.1	-1.0	-0.8	1.6	-7.4	
Метилгексаноат	39.0±0.5	36	20.9837	1.5	-1.7	2.9	-	0.6	0.1	3.1	-3.9	
Этил-2,2-диметилпропионат	48.4±0.2	41	26.5368	1.5	0.8	4.4	-	0.8	-0.5	0.8	0.7	
	41.4±0.2	36	23.8883	-1.0	-2.2	1.1	-5.3	-0.1	-1.0	0.6	-6.3	

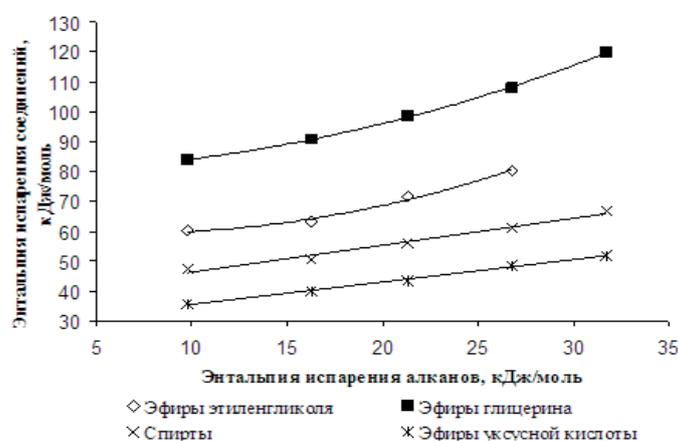


Рис. 6. Зависимость между энтальпиями испарения *n*-алканов и линейных соединений других классов.

Методы прогнозирования энтальпий испарения ациклических ... соединений

В связи с этим в метод, предлагаемый автором, включен учет межмолекулярных взаимодействий, уравнение (9).

На рис. 7 представлены результаты расчета всеми рассматриваемыми методами выборки из 59 сложных диэфиров дикарбоновых кислот, этиленгликоля

и триэфиров глицерина, а в табл. 11 – результаты расчета для некоторых соединений. Анализ результатов показывает, что ни один из рассматриваемых методов не может быть использован для прогнозирования, за исключением авторского QSPR-метода.

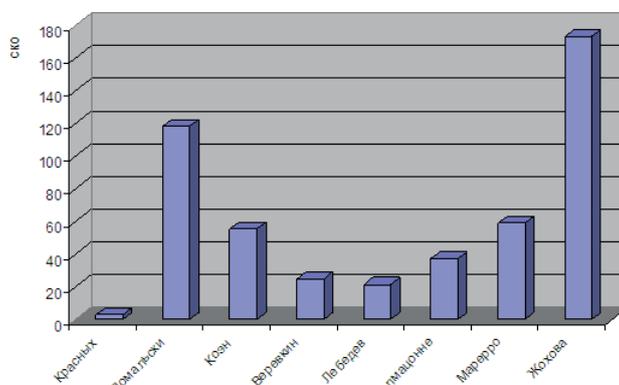


Рис. 7. Значения СКО рассматриваемых методов для сложных эфиров с несколькими эфирными группами.

Таблица 11. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для тестового ряда сложных эфиров с несколькими сложноэфирными группами

Эфир	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	Лит.	$\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ эксп. – $\Delta_{\text{вар}} H^{\circ}(298.2)$ расч., кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования									
			Предлагаемый метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR	
			θ -3X		Д о - мальски [5]	Коэн [3]	Веревкин [7]	Лебедев [4]	Д о л - мацоне [10]	Марерро [11]	Жохова [22]	
Диметилвый эфир этандиовой кислоты	54.7±0.3	43	24.7046	-1.1	30.6	11.1	3.3				3.4	1.3
Диметилвый эфир пропандиовой кислоты	57.5±0.3	43	26.8612	-0.7	15.9	11.4	2.0				4.0	-0.7
Диэтиловый эфир бутандиовой кислоты	65.1±0.3	44	35.6466	-1.0	5.4	7.3	2.7	0.3	5.5	12.6		-7.5
Дипропиловый эфир этандиовой кислоты	61.4±0.5	44	36.5730	-4.1	21.3	0.2	-4.7	-3.4			1.4	-11.2
Дибутиловый эфир бутандиовой кислоты	79.1±0.3	44	47.4755	-1.0	-1.0	2.9	-1.4	-4.7	2.3	7.0		-12.6
Дипропаноат этиленгликоля	63.1±1.0	45	35.6466	-0.6	3.4	7.7	-7.0	3.0	0.6	-1.1		-9.5
Пентаноат	80.1±1.0	45	47.4755	1.6	0.0	6.4	-5.9	1.0	-0.2	-3.6		-11.5
Ди(2-метилпропаноат) этиленгликоля	66.6±1.3	45	39.4715	-1.1	-6.4	-2.2	-10.5	0.8	-1.5	-4.9		-15.6
Ди(3-метилбутаноат) этиленгликоля	72.6±1.1	45	45.7038	-3.2	-5.0	5.4	-13.0	-2.5	-1.4	-7.1		-19.1
Ди(2,2-диметилпропаноат) этиленгликоля	70.6±0.6	45	42.1652	0.1	-1.4	3.4	-13.5	0.4	-2.6	1.1		-21.1
Трипропаноат глицерина	90.7±0.4	46	52.3589	1.9	2.6	7.6	-4.3	4.8	5.4	-2.8		-10.61
Трибуаноат глицерина	98.5±0.8	46	60.3558	2.0	-4.9	0.0	-6.2	-1.7	22.2	-9.7		-17.18
Трипентаноат глицерина	107.9±0.6	46	69.1982	1.1	-10.8	-2.8	-11.1	-6.7	-1.4	-15.0		-22.15

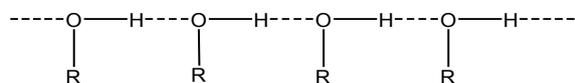
Спирты (одноосновные и α , ω -спирты)

Спирты, благодаря наличию в них водородных связей, являются весьма привлекательными объектами для изучения их термодинамических свойств, в том числе и энтальпий испарения. Основные вопросы, возникающие при этом, заключаются в сле-

дующем: какова энергия водородной связи; происходит ли изменение энергии водородной связи в зависимости от длины углеродного скелета и его строения.

Расчеты проведенные квантово-химическими методами разными авторами для различных спир-

тов показывают, что энергия водородной связи изменяется от 12.6 кДж/моль для метанола [47] до 22.4 кДж/моль [48] для октанола-1. Все авторы отмечают, что наиболее стабильными является димеры спиртов, то есть вероятнее всего в жидкой фазе рассмотренные спирты существуют в виде линейного ассоциата:



С другой стороны, зависимость $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ линейных спиртов от $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ *n*-алканов (рис. 6) является линейной, с приращением энтальпии испарения на CH_2 -группу, равным 4.7 кДж/моль, что говорит о постоянстве энергии водородной связи, по крайней мере, в линейных спиртах. Совместной

обработкой значений энтальпий испарения одноосновных спиртов и α,ω -спиртов, автором получена величина энергии водородной связи, равная 18.7 ± 1.1 кДж/моль.

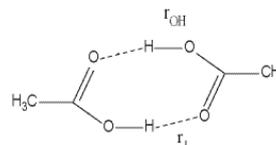
Анализ прогностических способностей рассматриваемых методов проводили на выборке из 56 спиртов различного строения. Результат анализа представлен на рис. 8, из которого видно, что предлагаемый автором метод дает наилучший результат. При этом необходимо отметить, что метод Веревкина дает значительные отклонения в расчете разветвленных структур, что связано с использованием поправок на 1,4- и 1,5-взаимодействия углеродных атомов и 1,4-взаимодействия С–ОН. Если не учитывать эти поправки, то в ряде случаев результаты расчета становятся гораздо точнее. Для ряда спиртов расчет $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ представлен в табл. 12.

Таблица 12. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для ряда спиртов

Спирт	$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ эксп., кДж/моль	Лит.	$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ эксп. – $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298.2)$ расч., кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования									
			Предлагаемый метод		Аддитивные					Аддитивно-корреляционные		QSPR
			$0-3\chi$		Домальски [135]	Коэн [11]	Дукрос [10]	Лебедев [12]	Веревкин [27]	Долматоне [138]	Мареппо [139]	Жохова [157]
Бутанол-1	50.8±0.6	33	17.7579	0.4	0.2	-1.1	-1.2	-0.6	-1.6	-1.1	-0.1	-0.8
Пентанол-1	56.0±0.8	33	20.7086	0.7	0.3	-0.5	-1.0	-0.1	-1.5	-0.9	0.2	-0.4
Гексанол-1	61.1±0.2	33	23.6593	0.8	0.3	0.0	-0.9	0.2	-0.3	-0.8	0.4	-0.1
Октанол-1	71.0±0.4	33	29.5607	0.7	0.0	0.7	-0.9	0.5	0.9	-0.5	0.5	0.2
Ундеканол-1	85.1±0.9	33	38.4129	-0.1	-1.2	1.0	-1.8	0.3	1.9	-0.4	-0.2	0.0
Пентанол-2	54.2±0.3	33	19.7503	0.5	-0.4	0.6	-0.8	0.6	-0.1	0.2	0.0	-2.2
Гексанол-2	57.9±0.2	33	22.5947	-0.6	-1.8	-0.3	-2.1	-0.4	-0.8	-0.9	-1.2	-3.3
Нонанол-2	72.9±0.6	33	31.4469	-0.6	-2.1	0.9	-2.0	0.3	1.2	0.0	-0.9	-2.7
2-Метил-2-пропанол	46.6±0.1	33	15.3024	0.4	0.8	-1.1	-0.3	-0.3	-0.4	1.5	-0.7	-5.0
2-Метил-2-бутанол	51.5±0.3	33	18.2841	0.2	0.4	-1.0	-0.6	-0.3	-0.3	0.9	-0.9	-5.1
2-Метил-2-пентанол	54.8±0.3	33	21.1848	-1.4	-1.3	-2.1	-2.1	-1.6	0.4	-0.8	-2.3	-6.4
2,2-Диметил-1-пропанол	51.8±0.1	33	18.4298	0.3	1.2	-4.3	-1.5	-2.8	-1.0		1.6	0.2
2-Метил-1-бутанол	54.1±0.1	33	19.6450	0.5	-0.3	0.9	-1.6	0.0	-1.5	-1.5	1.9	-2.3
3-Метил-1-бутанол	54.3±0.1	33	19.8405	0.4	0.0	1.1	-1.4	0.2	-1.3	-1.3	0.5	-2.1
Пентанол-3	55.1±0.1	33	19.8463	1.2	0.5	1.5	0.1	1.5	2.9	1.1	1.1	-1.3
2,3-Диметил-2-бутанол	54.0	33	20.4941	-1.0	-0.5	0.4	-1.6	-0.4	0.0	-0.4	0.5	-7.2
1,3-Пропандиол	72.4±0.5	49	20.9957	-1.7	-2.8	-4.2	0.0	-3.3	-6.3	-3.6	4.1	-3.1
1,4-Бутандиол	77.1±0.5	36	23.9464	-2.0	-3.2	-4.1	-0.3	-3.4	-6.3	-3.6	3.9	-3.2
1,5-Пентандиол	83.0±0.3	50	26.8971	-1.1	-2.4	-2.8	0.6	-2.3	-4.8	-2.4	4.9	-2.1
1,6-Гександиол	90.2±0.3	50	29.8478	1.1	-0.3	-0.2	2.8	0.2	-2.0	0.2	7.2	0.3
1,7-Гександиол	96.6±0.6	51	32.7986	2.5	-5.4	-4.8	-2.1	-4.6	-6.3	-4.4	2.3	-4.5

Монокарбоновые кислоты

Из литературных данных известно, что монокарбоновые кислоты в жидкой фазе существуют в виде димеров за счет образования двух водородных связей [52]:



где r_{OH} – длина связи кислород–водород в молекуле, r_1 – длина связи кислород–водород между молекулами (длина водородной связи).

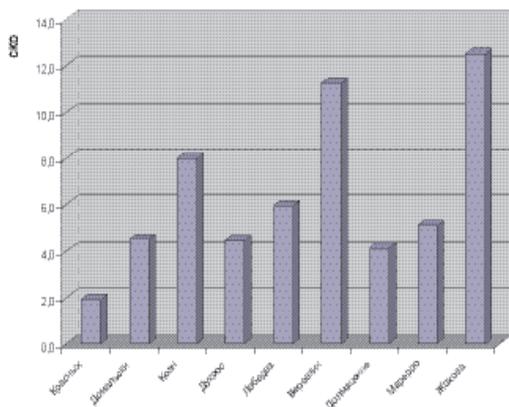


Рис. 8. Значения SKO рассматриваемых методов для спиртов различного строения.

Однако, в то же время исследования показывают, что в газовой фазе кислоты существуют как в виде димеров, так и в виде мономеров, причем доля димеров при нормальных условиях составляет практически 100% [53], то есть энергия водородных связей не оказывает на энтальпию никакого влияния.

Расчет энтальпии испарения всеми рассматриваемыми методами был выполнен для выборки из 18 монокарбоновых кислот (табл. 13) [32]. Результат расчета по среднеквадратичному отклонению представлен на рис. 9.

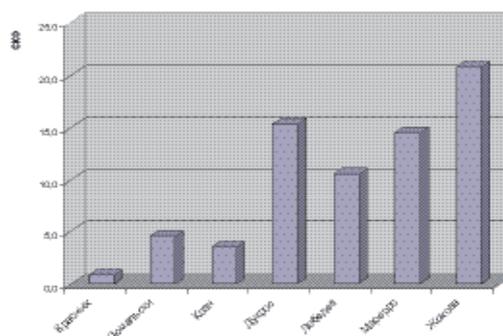


Рис. 9. Значения SKO рассматриваемых методов для кислот различного строения.

Оценивая результаты расчета, можно сказать, что: - предлагаемый метод дает гораздо лучший результат по сравнению с остальными рассматриваемыми методами;

- методы Дукроса, Лебедева, Марерро и Жоховой не рекомендуется использовать для прогнозирования $\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ одноосновных кислот;

- методы Домальски и Коэна могут быть ограничено, применимы для прогнозирования.

Заключение

В табл. 14 представлены результаты проведенного анализа рассматриваемых методов прогнозирования $\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$. Видно, что предлагаемый метод дает наилучшие результаты из всех методов и может быть рекомендован для прогнозирования энтальпий испарения алканов и кислородсодержащих соединений.

Таблица 13. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения для ряда кислот

Кислота	$\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ эксп. – $\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.2)$ расч., кДж/моль при расчете различными методами прогнозирования							
		Авторский метод [32]		Аддитивные				Адд.-кор.	QSPR
		<i>o-z, \chi</i>		Домальски [5]	Коэн [3]	Дукрос [2]	Лебедев [4]	Марерро [10]	Жохова [22]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пропановая	54.4±0.5	30.5863	0.8	3.3	0.4	-1.9	-2.0	4.3	-2.9
Бутановая	58.2±0.3	33.5687	-0.5	2.0	-0.4	-3.1	-2.9	3.2	-3.9
Пentanовая	64.2±2.0	36.5149	0.6	2.9	1.0	-2.1	-1.7	4.3	-2.7
	63.5±0.3	36.5149	-0.1	2.2	0.3	-2.8	-2.4	3.6	-3.4
Гексановая	69.2±0.7	39.4656	0.6	2.8	1.4	-2.1	-1.5	4.4	-2.5
Гептановая	72.9±0.8	42.4163	-0.7	1.4	0.5	-3.3	-2.5	3.2	-3.5
Октановая	77.9±0.4	45.3670	-0.7	1.3	0.9	-3.3	-2.3	3.3	-3.3
2-Метилпропановая	55.5±0.3	32.3556	-1.2	-2.3	-4.0	-6.5	-3.7	-5.7	-6.6
	54.8±0.2	32.3556	-1.9	-3.0	-4.7	-7.2	-4.4	-6.4	-7.3
	56.7±2.0	32.3556	0.0	-1.1	-2.8	-5.3	-2.5	-4.5	-5.4
2-Метилбутановая	62.0±0.4	35.5993	-0.2	-0.9	-2.1	-4.9	-2.0	2.9	-4.9
3-Метилбутановая	61.2±0.3	35.3893	-0.6	1.1	1.3	-3.8	-2.7	3.4	-5.7
	60.7±0.2	35.3893	-1.1	0.6	0.8	-4.3	-3.2	2.9	-6.2
2,2-Диметилпропановая	59.4±0.3	33.8066	0.2	2.1	0.7	-5.2	-7.3	-0.7	-7.5
	59.7±0.6	33.8066	0.5	2.4	1.0	-4.9	-7.0	-0.4	-7.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-Этилгексановая	76.3±0.9	44.3097	-0.6	-1.9	-1.6	-5.6	-2.0	-4.9	-4.9
	75.6±0.4	44.3097	-1.3	-2.6	-2.3	-6.3	-2.7	-5.6	-5.6
2,2-Диметилбутановая	65.7±0.4	36.7841	1.5	3.3	2.4	-3.9	-5.7	0.2	-6.0
3,3-Диметилбутановая	64.0±0.6	37.1151	-0.7	1.0	0.3	-3.6	-7.4	3.2	-7.7
Нонановая	82.4±0.4	48.2594	-1.2	0.7	0.8	-3.8	-2.6	2.9	-3.6
Декановая	89.4±2.4	51.2102	0.9	2.6	3.2	-1.8	-0.3	5.0	-1.4
Тридекановая	103.3±2.7	60.0623	-0.2	1.2	3.3	-2.8	-0.8	4.1	-1.9
Пентадекановая	112.8±4.6	65.9638	-0.6	0.5	3.6	-3.3	-0.8	3.8	-2.0
Нонандекановая	131.1±5.7	77.7666	-2.3	-1.6	3.5	-4.9	-1.6	2.5	-2.8

Таблица 14. Результаты расчета энтальпий испарения (по среднеквадратичному отклонению) для всех рассмотренных в работе методов

	Красных	Домальски	Козн	Дукрос	Веревкин	Лебедев	Долмацонне	Марерро	Жохова
Алканы	2.2*	2.8	21.6	3.1	-	21.7	9.7	6.7	24.2
Простые эфиры	3.2	3.4	4.1	-	2.2	2.7	12.2	2.6	-
Альдегиды	2.8	15.7	4.0	8.0	-	3.9	-	7.1	6.2
Кетоны	4.5	19.0	9.4	-	-	9.9	11.0	4.2	29.6
Сложные эфиры с одной эфирной группой	3.1	7.1	9.9	-	5.6	2.9	2.6	7.7	13.5
Сложные ди- и три-эфиры	3.1	118.2	55.4	-	25.0	21.4	37.1	59.0	173.2
Спирты (одноатомные и диолы)	1.9	4.5	8.0	4.5	11.3	6.0	4.2	5.1	12.5
Одноосновные кислоты	0.9	4.6	3.5	15.4	-	10.6	-	14.5	20.8

* жирным шрифтом выделены методы, которые рекомендуются для использования.

Список литературы:

1. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 306 с.
2. Ducros M., Gruson J. F., Sannier, H. // *Thermochim. Acta*. 1980. V. 36. P. 39–65.
3. Cohen N. // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1996. V. 25. P. 1411–1481.
4. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М: Наука, 1981. 217 с.
5. Domalski E.S., Hearing E.D. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1993. V. 22. № 4. P. 816–829.
6. Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data* 2002. V. 47. P. 1071–1097.
7. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Toktonov A.V., Leolko A.S., Duwensee J., Kragl U., Sarge S.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 7388–7399.
8. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Diky V., Muzny C.D., Chirico R.D., Frenkel M. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2013. V. 42. № 3. P. 033102-1–033102-33.
9. Jovanovi J.D., Grozdanic D.K. // *Korean J. Chem. Eng.* 2008. V. 25(6). P. 1499–1508.
10. Dalmazzone D., Salmon A., Guella S. // *Fluid Phase Equilibria*. 2006. V. 242. № 1. P. 29–42.
11. Marrero J., Gani R. // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. № 183-184. P. 183–208.
12. Kier L.B., Hall L.H., Murray W.J., Randic M. // *J. Pharm. Sci.* 1975. V. 64. №. 12. P. 1971–1974.
13. Kier L.B., Hall L.H. *Molecular connectivity in structure–activity analysis*. NY: Research Studies Press, 1986. 262 p.
14. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния и развитие методов прогнозирования. Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2009. 580 с.
15. Wiener H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 17–20.
16. Lu C., Guo W., Hu X., Wang Y., Yin C. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 417. P. 11–15.
17. Balaban A.T. // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 89. P. 399–404.
18. Скворцова М.И., Федяев К.С., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 8. С. 1527–1535.
19. Иванова А.А., Палюлин В.А., Зефирова А.Н., Зефирова Н.С. // *Журн. орган. химии*. 2004. № 40. Вып. 5. P. 675–680.
20. Скворцова М.И., Федяев К.С., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // *Доклады АН*. 2002. Т. 382. № 5. С. 645–648.
21. Скворцова М.И., Станкевич И.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 11. С. 1074–1093.
22. Жохова Н.И., Палюлин В.А., Баскин И.И., Зефирова А.Н., Зефирова Н.С. // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 1. С. 15–18.

23. Антипин И.С., Коновалов А.И. // Журн. общей химии. 1996. Т. 66. № 3. С. 389–401.
24. Galvez J., Garcia-Domonech R. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 449. № 1-3. P. 249–254.
25. Торопов А.А., Торопова А.Р. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. V. 637. № 1-3. P. 1–10.
26. Торопов А.А., Торопова А.Р., Nesterova A.I., Nabiev O.M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 357–363.
27. Ren B. // Computers Chem. 2002. V. 26. № 4. P. 357–369.
28. Малышева Ю.А., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Ботов А.Б., Смоляков В.М. // Журн. структ. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 484–492.
29. Красных Е.Л. // Журн. структ. химии. 2008. Т. 49. № 6. С. 1026–1033.
30. Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журн. структ. химии. 2012. Т. 53. № 2. С. 399–403.
31. Красных Е.Л. // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54. № 4. С. 746–750.
32. Красных Е.Л. // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51. № 3. С. 557–561.
33. Красных Е.Л. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 557–561.
34. Красных Е.Л. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 4. С. 631–637.
35. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N. // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 266. P. 64–75.
36. Acree W.Jr., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. V. 39. № 4. P. 043101–942.
37. Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 1240–1244.
38. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N. // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 266. P. 64–75.
39. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. // Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 1255–1268.
40. Chickos J.S., Zhao H., Nichols G. // Thermochim. Acta. 2004. V. 424. P. 111–121.
41. Verevkin S.P., Beckhaus H.D., Belen'kaja R.S., Rakus K., Ruchardt C. // Thermochim. Acta. 1996. V. 279. P. 47–64.
42. Krasnykh E.L., Verevkin S.P., Koutek B., Doubsky J. // J. Chem. Therm. 2006. V. 38. № I.6. P. 717–723.
43. Verevkin S.P., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N., Nikitin E.D., Popov A.P., Krasnykh E.L. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51(5). P. 1896–1905.
44. Lipp S.V., Krasnykh E.L., Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 800–810.
45. Маслакова А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1822–1827.
46. Маслакова А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 214–219.
47. Van der Spoel D., Van Maaren P. J., Larsson P., Timneanu N. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4393–4398.
48. Palombo F., Sassi P., Paolantoni M., Morresi A., Sergio R. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 36. P. 18017–18025.
49. Knauth P., Sabbah R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1988. V. 5. P. 834–836.
50. Umnahanant P., Kweskin S., Nichols G., Dunn M.J., Smart-Ebinne H., Chickos J.S. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 2246–2254.
51. Knauth S.R. // Can. J. Chem. 1990. V. 68. P. 731–734.
52. Hintze P.E., Aloisio S., Vaida V. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 343. P. 159–165.
53. Vawdrey A.C., Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V. // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 222. P. 239–245.