

УДК 541.66;547.32

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА. III. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**© 2010 **Е.Л. Красных****ГОУВПО Самарский государственный технический университет**Статья поступила 20 апреля 2009 г.*

Проведен расчет энтальпии испарения моно- и дикарбоновых кислот различного строения при нормальных условиях с использованием модифицированного метода Рандича и энергии водородных связей. Полученные результаты показали хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных.

Ключевые слова: энтальпия испарения, топологический индекс, индекс связанности, карбоновые кислоты, энергия водородных связей, QSPR-методы.

Карбоновые кислоты широко используются в химической промышленности как основа для получения пластификаторов, синтетических моторных масел, парфюмерно-косметических веществ. Однако, несмотря на широкий спектр использования кислот, данных об их термодинамических свойствах, в частности об энтальпии испарения, крайне мало и относятся они в основном к кислотам линейного строения. К тому же эти данные плохо согласуются между собой. Поэтому целью работы явился критический анализ имеющихся экспериментальных данных и разработка метода прогнозирования энтальпии испарения карбоновых кислот при нормальных условиях.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При расчетах энтальпии испарения за основу было принято уравнение, полученное 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 ${}^{0-3}\chi = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4}$; ${}^0\chi = \sum_1^n 1/\ln(\delta_i)$ — 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

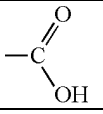
связанности третьего порядка; δ — кодовые числа (дескрипторы). Для углеродных атомов значения дескрипторов были взяты из работы [1] и приведены в табл. 1.

В качестве дескриптора кислотной составляющей взята карбоксильная группа (—COOH). Значение дескриптора (см. табл. 1) получено обработкой суммарных индексов кислот и их экспериментальных значений методом наименьших квадратов [1]. В качестве тренировочного набора взяты предварительно проанализированные данные по линейным кислотам C₂—C₈ [2—6].

* E-mail: kinterm@samgtu.ru

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— 	
Значение дескриптора	1,4773	1,6201	2,3685	7,5949	1,0422

Анализ данных основывался на том, что энтальпия испарения линейно зависит от количества углеродных атомов в гомологическом ряду однотипного строения [7, 8]. Было получено следующее уравнение (N — число атомов углерода в кислоте):

$$\Delta H_v, 298 \text{ K} = 4,5073 \cdot N + 41,307) \quad (r^2 = 0,9945), \quad (2)$$

которое показало, что значения энтальпии испарения, приведенные в [4] для гексановой кислоты и в работах [3, 4, 6] для октановой кислоты, являются некорректными, и, как следствие, они были исключены из обработки. Полученные результаты расчета по уравнениям (1) и (2) приведены в табл. 2 и показывают хорошую сходимость расчетных данных с экспериментальными, причем точность прогнозирования не уступает значениям, полученным методами Марреро [9] и Дюкро [10].

Т а б л и ц а 2

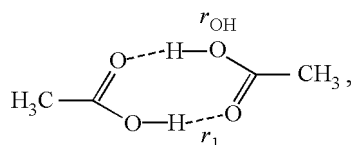
Экспериментальные данные по энтальпии испарения и результаты расчета для тренировочного набора карбоновых кислот

Кислота	Лит.	$\Delta H_v, 298 \text{ K}$ эксп., кДж/моль	χ_{0-3}^{HB}	$\Delta H_v, 298 \text{ K}$ ур-ние (1), кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	$\Delta H_v, 298 \text{ K}$ ур-ние (2), кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	$\Delta H_v, 298 \text{ K}$ Марреро [9], кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	$\Delta H_v, 298 \text{ K}$ Дюкро [10], кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль
Этановая	2	51,5±1,5	8,54	49,2	2,3	50,3	1,2	48,3	3,2	53,3	-1,8
	3	50,3±0,5	8,54	49,2	1,1	50,3	0,0	48,3	2,0	53,3	-3,0
Пропановая	2	55,0±2,0	11,38	53,9	1,1	54,8	0,2	55,0	0,0	56,3	-1,3
	3	54,4±0,5	11,38	53,9	0,5	54,8	-0,4	55,0	-0,6	56,3	-1,9
Бутановая	3	58,2±0,3	14,35	59,0	-0,8	59,3	-1,1	59,9	-1,7	61,3	-3,1
Пentanовая	3	63,0±0,5	17,30	63,9	-0,9	63,8	-0,8	64,8	-1,8	66,3	-3,3
	4	64,2±2,0	17,30	63,9	0,3	63,8	0,4	64,8	-0,6	66,3	-2,1
	5	63,5±0,3	17,30	63,9	-0,4	63,8	-0,3	64,8	-1,3	66,3	-2,8
Гексановая	4	74,1±1,0	20,25	68,9	5,2	68,4	5,7	69,7	4,4	71,3	2,8
	3	69,2±0,7	20,25	68,9	0,3	68,4	0,8	69,7	-0,5	71,3	-2,1
Гептановая	3	72,9±0,8	23,20	73,9	-1,0	72,9	0,0	74,6	-1,7	76,2	-3,3
	4	72,5±1,0	23,20	73,9	-1,4	72,9	-0,4	74,6	-2,1	76,2	-3,7
Октановая	3	81,0±0,6	26,15	78,9	2,1	77,4	3,6	79,5	1,5	81,2	-0,2
	4	82,9±0,6	26,15	78,9	4,0	77,4	5,5	79,5	3,4	81,2	1,7
	6	91,9	26,15	78,9	13,0	77,4	14,5	79,5	12,4	81,2	10,7
	5	77,9±0,4	26,15	78,9	-1,0	77,4	0,5	79,5	-1,6	81,2	-3,3
s				1,1		0,6		1,6		2,7	
$ \Delta _{\text{max}}$				2,3		1,2		3,2		3,7	

Примечание. $\Delta \Delta H_v$ — отклонение расчетного значения энтальпии испарения от экспериментального; s — среднеквадратичное отклонение; $|\Delta|_{\text{max}}$ — максимальное по модулю отклонение результатов расчета от экспериментальных данных, кДж/моль. Курсивом выделены данные, не вошедшие в обработку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокарбоновые кислоты. Как известно, в жидкой фазе монокарбоновые кислоты существуют в виде димеров за счет образования двух водородных связей [11]:



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

Выполненный расчет энергии димеризации кислот и некоторых геометрических параметров (WinGamess [12], DFT метод, базис B3LYP/6-311++G(d,p)), представленный в табл. 3, показал, что значение суммарной длины связей Н—О—Н составляет 2,67—2,69 Å, что соответствует литературным данным [13]. Среднее значение энергии димеризации составило $65,0 \pm 0,9$ кДж/моль, что в пределах погрешности соответствует имеющимся литературным данным [12—14]. Следовательно, энергия одной водородной связи (ΔH^{HB}) не зависит от строения кислоты и составляет $32,5 \pm 0,9$ кДж/моль.

Однако исследования показывают, что в газовой фазе кислоты существуют как в виде димеров, так и мономеров, причем доля димеров при нормальных условиях составляет практически 100 % [14]. Таким образом, считая, что кислоты в газовой фазе находятся в виде димеров, экспериментально определенное значение энтальпии испарения можно выразить уравнением:

$$2\Delta_f H_g^0 + 2\Delta H^{\text{HB}} - (2\Delta_f H_l^0 + 2\Delta H^{\text{HB}}) = 2(\Delta_f H_g^0 - \Delta_f H_l^0) = 2\Delta_v H_{298}^0, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_g^0$ — энтальпия образования мономера кислоты в газовой фазе; $\Delta_f H_l^0$ — энтальпия образования мономера кислоты в жидкой фазе; $\Delta_v H_{298}^0$ — энтальпия испарения мономера кислоты. То есть экспериментальное значение энтальпии испарения включает в себя энтальпию испарения двух молекул кислоты, а энергия водородных связей не оказывает на нее никакого влияния. Следовательно, в дескриптор (—COOH) нет необходимости вносить поправки на водородные связи, как это было сделано в работе [15], и уравнение (1) остается без изменений.

Корректность предлагаемого подхода была проверена на тестовом наборе, представленном в табл. 4, куда вошли имеющиеся в литературе данные по энтальпии испарения монокарбоновых кислот, не вошедших в тренировочный набор.

В первую очередь обращает на себя внимание значительное расхождение расчетных и экспериментальных данных для 3-метилбутановой кислоты [16] и для 2,2-диметилпропановой кислоты [4]. Первое из них явно занижено, поскольку значение энтальпии испарения составляет $46,9 \pm 0,2$ кДж/моль, что меньше даже энтальпии испарения этановой кислоты ($50,3 \pm$

Т а б л и ц а 3

Результаты квантово-химических расчетов некоторых геометрических параметров и энергии димеризации ряда карбоновых кислот

Кислота	r_{OH}	r_1	E^{D}	Кислота	r_{OH}	r_1	E^{D}
Метановая [2]	0,97	1,701	63,01	2-Метилпропановая	0,99985	1,67678	66,24
Этановая	0,99813	1,68424	65,51	2,2-Диметилпропановая	0,99827	1,68086	65,59
Пропановая	0,99771	1,68567	64,89	Пропандионовая	0,99773	1,68816	65,94
Бутановая [2]	0,99700	1,68900	64,68				

Примечание. r_{OH} — длина связи кислород—водород в молекуле кислоты, Å; r_1 — длина связи кислород—водород между молекулами (длина водородной связи), Å; E^{D} — энергия димеризации, кДж/моль.

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные данные по энтальпии испарения
и результаты расчета для тестового набора карбоновых кислот

Кислота	Лит.	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	$0-3, \chi_{\text{НВ}}$	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К Марреро [9], кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К Дюкро [10], кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль
2-Метилпропа- новая	3	55,5±0,3	13,34	57,0	-1,5	54,6	0,9	59,5	-4,0
	5	54,8±0,2	13,34	57,0	-2,2	54,6	0,2	59,5	-4,7
	4	56,7±2,0	13,34	57,0	-0,3	54,6	2,1	59,5	-2,8
2-Метилбутановая	3	62±0,4	35,78	62,5	-0,5	59,6	2,4	64,4	-2,4
3-Метилбутановая	4	59,6±1,0	35,57	62,1	-2,5	62,7	-3,1	65,0	-5,4
	3	61,2±0,3	35,57	62,1	-0,9	62,7	-1,5	65,0	-3,8
	16	46,9±0,2	35,57	62,1	-15,2	62,7	-15,8	65,0	-18,1
	4	60,7±0,2	35,57	62,1	-1,4	62,7	-2,0	65,0	-4,3
2,2-Диметилпропа- новая	4	78,4±2,0	33,92	59,5	18,9	56,0	22,4	—	—
	17	59,4±0,3	33,92	59,5	-0,1	56,0	3,4	—	—
	3	59,7±0,6	33,92	59,5	0,2	56,0	3,7	—	—
(±)2-Этилгекса- новая	18	76,3±0,9	44,42	77,2	-0,9	74,3	2,0	79,4	-3,1
	3	75,6±0,4	44,42	77,2	-1,6	74,3	1,3	79,4	-3,8
2,2-Диметилбута- новая	19	65,7±0,4	36,90	64,5	1,2	62,5	3,2	—	—
3,3-Диметилбута- новая	3	64,0±0,6	37,23	65,0	-1,0	65,5	-1,5	67,6	-3,6
Нонановая	3	82,4±0,4	48,37	83,9	-1,5	84,4	-2,0	86,2	-3,8
Декановая	6	101,8	51,32	88,8	13,0	89,3	12,5	91,2	10,6
	3	89,4±2,4	51,32	88,8	0,6	89,3	0,1	91,2	-1,8
Тридекановая	3	103,3±2,7	60,17	103,8	-0,5	104,1	-0,8	106,1	-2,8
Пентадекановая	3	112,8±4,6	66,08	113,8	-1,0	113,9	-1,1	116,1	-3,3
Нонадекановая	3	131,1±5,7	77,88	133,7	-2,6	133,5	-2,4	136,0	-4,9
<i>s</i>				1,3		2,1		3,8	
$ \Delta _{\text{max}}$				2,6		3,7		5,4	

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

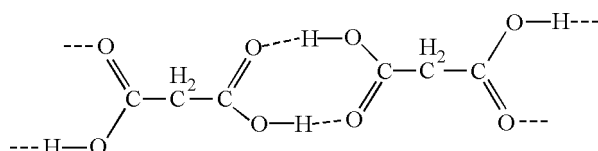
±0,5 кДж/моль), а второе явно завышено (78,4±2,0 кДж/моль), поскольку превышает значение пентановой кислоты (64,2±2,0 кДж/моль). Таким образом, эти значения, значительно отклоняющиеся не только от расчетных, но и от значений, полученных другими авторами, следует считать некорректными.

Также систематически отклоняются от расчетных и экспериментальных данных других авторов результаты, представленные в работе [6]. Вероятнее всего, ошибка связана с методом получения энтальпии испарения, поскольку он основан на давлении пара вещества только при одной температуре (298,15 К). Остальные экспериментальные и расчетные данные достаточно хорошо согласуются друг с другом, и отклонение расчетных данных от экспериментальных в большинстве случаев не превышает погрешности эксперимента.

Результаты расчета показывают значительно лучшую прогностическую способность предлагаемого метода по сравнению с методами Марреро [9] и Дюкро [10] (см. табл. 4). Так, среднеквадратичное отклонение (s) составляет 1,8 против 4,6 для метода Марреро и 14,1 для метода Дюкро, максимальное отклонение составляет соответственно 2,6 кДж/моль против 3,7 кДж/моль и 5,4 кДж/моль. Следует также отметить, что метод Дюкро дает систематически заниженные значения энтальпии испарения на величину порядка 3—4 кДж/моль.

Дикарбоновые кислоты. Результаты расчета энтальпии испарения дикарбоновых кислот, выполненные по уравнению (1), представлены в табл. 5 вместе с имеющимися экспериментальными данными. Сразу обращает на себя внимание значительное отклонение литературных данных друг от друга, причем их можно разделить на две группы: данные, в пределах погрешности совпадающие с расчетными величинами, и данные, превышающие расчетные величины в среднем на 37 кДж/моль, что практически эквивалентно энергии одной водородной связи. В первом случае можно говорить о том, что испарение дикарбоновых кислот аналогично испарению монокарбоновых и происходит без изменения числа водородных связей, а во втором — испарение происходит с разрывом одной водородной связи. Какой же вариант предпочтительнее?

В работе [20] показано, что в твердой фазе дикарбоновые кислоты реализуются в линейном виде за счет образования четырех водородных связей для каждой молекулы:

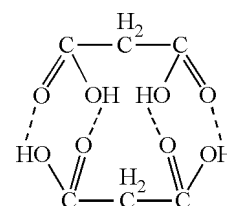
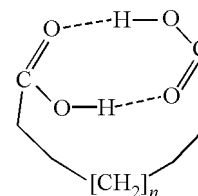


Т а б л и ц а 5

Экспериментальные данные по энтальпиям испарения и результаты расчета для дикарбоновых кислот

Кислота	Лит.	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	$0-3, \chi_{\text{НВ}}$	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль
Пропандионовая	22	122,1±24,8	52,94	91,5	30,6
	23	92±15	52,94	91,5	0,5
Бутандионовая	21	94,4±3,6	55,84	96,4	-2,0
	22	104,3±21,1	56,08	96,4	7,9
	23	138±11	56,32	96,4	41,6
Пентандионовая	21	103,3	58,76	101,3	2,0
	23	91±7	58,76	101,3	-10,3
	24	106,1±23,2	58,76	101,3	4,8
	25	103±8	58,76	101,3	1,7
Гександионовая	21	103,3	58,76	101,3	2,0
	21	105,2±2,2	61,71	106,3	-1,1
	24	135±13	61,71	106,3	28,7
	22	113,2±21,8	61,71	106,3	6,9
Гептандионовая	23	154±6	61,71	106,3	47,7
	24	149±10	64,66	111,2	37,8
	23	147±11	64,66	111,2	35,8
Октандионовая	21	118,1	64,66	111,2	6,9
	23	184±12	67,61	116,2	67,8
	21	116,6	67,61	116,2	0,4
Нонандионовая	23	153±24	70,56	121,2	31,8
	21	119,7	70,56	121,2	-1,5
Декандионовая	21	124,8±3	73,51	126,2	-1,4

С другой стороны, в газовой фазе молекула, предположительно, реализуется в виде цикла с образованием двух внутримолекулярных водородных связей [21]. Таким образом, если предположить, что в жидкой фазе молекулы кислоты реализуются в линейном виде, то превышение экспериментальных значений энтальпии испарения над расчетными составляло бы 65 кДж/моль (четыре водородных связи разрываются и две образуются). Если молекулы кислоты в жидкой фазе реализуются в виде цикла, то экспериментальные данные должны совпадать с расчетными. Также по аналогии с монокарбоновыми кислотами в жидкой фазе теоретически возможно образование димера дикарбоновой кислоты с четырьмя водородными связями, что при испарении ведет к разрыву двух водородных связей. То есть в любом из вариантов переход из жидкой фазы в газовую сопровождается либо изменением числа водородных связей (на две связи), либо число связей остается неизменным. Предложить вариант перехода из жидкой фазы в газовую с разрывом только одной водородной связи не представляется возможным. Следовательно, испарение дикарбоновых кислот, вероятнее всего, происходит без изменения числа водородных связей, и их энтальпия испарения может быть рассчитана аналогично монокарбоновым кислотам, т.е. с использованием уравнения (1).



В работе описан анализ имеющихся литературных данных по энтальпии испарения одно- и двухосновных кислот различного строения и представлен QSPR-метод прогнозирования энтальпии испарения одно- и двухосновных кислот при 298,15 К на основе модифицированного метода Рандича. Проведено сравнение предложенного метода с методами Марреро и Дюкро, которое показало, что предлагаемый метод дает лучшие результаты с меньшей погрешностью и может быть использован при прогнозировании энтальпии испарения карбоновых кислот различного строения.

Работа выполнена в рамках ФЦП НК-149П "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009—2013 гг.)".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
2. Konicek J., Wadso I. // Acta Chem. Scand. – 1970. – **24**. – P. 2612.
3. Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. – 2000. – **45**. – P. 953.
4. Kruif C.G., Onk H.A.J. // J. Chem. Thermodyn. – 1979. – N 11. – P. 287.
5. Ambrose D., Ghiassee N.B. // Ibid. – 1987. – **19**. – P. 505.
6. Cappa C.D., Lovejoy E.R., Ravishankara A.R. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**. – P. 3959.
7. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasil'tsova T.V., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – **48**. – P. 591.
8. Linn C.B., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 12. – С. 2250.
9. Marrero J., Gani R. // Fluid Phase Equil. – 2001. – P. 183.
10. Ducros M., Gruson J.F., Sannier H. // Thermochim. Acta. – 1980. – **36**. – P. 39.
11. Hintze P.E., Aloisio S., Vaida V. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **343**. – P. 159.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
13. Gilli P., Pretto L., Bertolasi V., Gilli G. // Acc. Chem. Res. – 2009. – **42**, N 1. – P. 33.
14. Vawdrey A.C., Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V. // Fluid Phase Equil. – 2004. – P. 222.
15. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 557.
16. McDougall L.A., Kilpatrick J.E. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 2307.
17. Steele W.V., Chirico R.D., Cowell A.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47** (4). – P. 700.
18. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. // Ibid. – 1997. – **42**. – P. 1021.
19. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. // Ibid. – 2002. – **47**. – P. 648.
20. Wojcik M.J. // J. Mol. Struct. – 2005. – P. 225.
21. Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S. // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – **37**. – P. 941.
22. Riipinen I., Koponen I.K., Frank G.P. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**. – P. 12995.
23. Bilde M., Svenningsson B., Mnster J., Rosenrn T. // Environ. Sci. Technol. – 2003. – **37**. – P. 1371.
24. Saleha R., Walkerb J., Khlystova A. // Aerosol Science. – 2008. – **39**. – P. 876.
25. Steele W.V., Chirico R.D., Cowell A.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**. – P. 725.