

УДК 541.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА. II. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

© 2009 Е.Л. Красных*

ГОУВПО Самарский государственный технический университет

Статья поступила 29 июля 2008 г.

Проведен расчет энтальпии испарения многоатомных спиртов различного строения при нормальных условиях с использованием модифицированного метода Рандича. Показано, что энтальпия испарения многоатомных спиртов в значительной степени зависит от числа водородных связей, которые образуют спирты.

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

В настоящее время в литературе практически нет данных об энтальпии испарения многоатомных спиртов, хотя они достаточно широко применяются в парфюмерной промышленности, при синтезе полимеров и композиционных материалов. Соответственно и нет методов прогнозирования энтальпии испарения подобных соединений, несмотря на то, что их качественное исследование позволит понять, как зависит энтальпия испарения от структуры молекулы, места расположения гидроксильных групп, энергии водородных связей.

В данной работе сделана попытка объяснить все эти зависимости и предложен метод расчета энтальпии испарения многоатомных спиртов, основанный на модифицированных индексах Рандича.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчет энтальпии испарения многоатомных спиртов проводили по уравнению, полученному ранее в работах [1, 2]:

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

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), взятые из работы [2] и приведенные в табл. 1. Для гидроксильной группы был использован дескриптор —ОН, включающий в себя энергию водородных связей. Таким образом, расчетные значения энтальпии испарения (табл. 2) представляют собой идеальный вариант перехода из жидкой фазы в газовую, когда в жидкой фазе спирты образуют $2N$ водородных связей (N — число гидроксильных

* 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— 	—OH*	—OH ^{HB}
Значение дескриптора	1,4773	1,6201	2,3685	7,5949	1,0632	1,2313

* —OH — дескриптор гидроксильной группы, определенный для уравнения (1), —OH^{HB} — дескриптор гидроксильной группы, определенный для уравнения (2).

Т а б л и ц а 2

Энтальпия испарения и расчетные данные об энергии и числе водородных связей для многоатомных спиртов

Соединение	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	$^{0-3}\chi$	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta\Delta H_v$, кДж/моль	$^{0-3}\chi^{HB}$	ΔH_v^{HB} , кДж/моль	n
	Уравнение (1)				Уравнение (2)		
1,2-Диолы							
1,2-Этандиол*	67,3±1,9	40,0109	69,6	-2,2	16,4720	36,1	4
1,2-Пропандиол*	63,7±1,6	41,8854	72,8	-9,2	18,4887	31,2	3
1,2-Бутандиол*	71,0±4,6	44,5428	77,3	-6,3	21,1396	32,6	3
1,2-Пентандиол	74,6±0,3	47,8432	82,9	-8,3	24,4410	31,3	3
1,2-Гександиол	78,7±0,3	50,7959	87,8	-9,1	27,3937	30,4	3
(dl)-2,3-Бутандиол	60,5	40,0109	69,6	-15,7	20,6271	23,6	2
2,3-Диметил-2,3-бутандиол	64,2	41,8854	72,8	-17,0	23,7871	22,0	2
1,3-Диолы							
1,3-Пропандиол*	70,5±0,8	42,9336	74,5	-4,0	19,4142	35,6	4
2-Метил-1,3-пропандиол	73,6±0,2	45,0625	78,2	-4,6	21,5688	35,1	3,5
2,2-Диметил-1,3-пропандиол	75,7	46,4791	80,5	-4,8	23,0330	34,7	3,5
2,2-Диэтил-1,3-пропандиол	80,2±0,2	52,2483	90,3	-10,1	28,8106	29,5	3
2-Этил-2-бутил-1,3-пропандиол	87,7±1,2	58,1049	100,2	-13,9	34,6672	27,5	3
1,3-Бутандиол*	68,9±3,7	44,8144	77,7	-5,1	21,4193	30,7	3
2-Метил-1,3-бутандиол	66,9	47,0982	81,6	-14,7	23,7142	24,8	2,5
1,4- и 1,5-диолы							
1,4-Бутандиол	79,3	45,8843	79,5	-0,2	22,3649	39,5	4
1,5-Пентандиол	86,8	48,8350	84,5	2,3	25,3156	42,0	4
3-Метил-1,5-бутандиол	87,2	50,9482	88,1	-0,9	27,4391	38,8	4
Триолы							
Глицерин	91,7	58,8439	101,4	-9,7	23,7056	49,6	5
2,3,4-Пентантриол	91,6	60,6202	104,4	-28,9	28,1871	41,9	4
1,2,6-Гексантриол	108,1	67,9534	116,8	-8,7	32,7915	50,7	5

n — среднее число водородных связей в молекуле.

* Значения энтальпии испарения, полученные в результате статистической обработки всех имеющихся данных.

групп) [2], а в газовой не образуют внутримолекулярных водородных связей. Соответственно, разница между экспериментальными и расчетными данными ($\Delta\Delta H_v$, см. табл. 2) дает нам возможность определения уменьшения энергии водородных связей, а следовательно, и их числа.

Общее количество водородных связей и их суммарную энергию определяли по уравнению

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

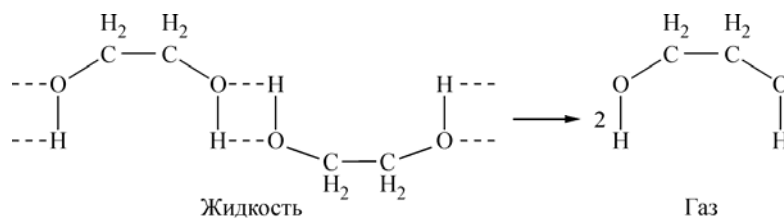
Энергия одной водородной связи была принята равной $9,9 \pm 3,9$ кДж/моль [2]. Результаты расчета также приведены в табл. 2.

Суммарный индекс связанности $^{0-3} \chi^{\text{HB}}$ рассчитывали аналогично $^{0-3} \chi$ в уравнении (1), но в качестве дескриптора гидроксильной группы использовали дескриптор —OH^{HB} (см. табл. 1).

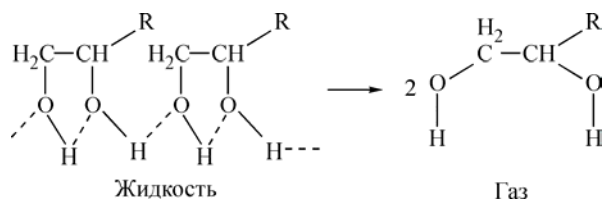
Значения энтальпии испарения многоатомных спиртов были взяты из работ [3—5]; если были доступны сведения об энтальпии испарения при температурах, отличных от 298,15 К, то проводили их пересчет к температуре 298,15 К по методике, предложенной в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1,2-Диолы. Первым представителем в ряду диолов является 1,2-этандиол. Имеется значительное количество литературных данных по энтальпии его испарения [3]. Среднее значение из всех приведенных данных составляет $67,3 \pm 1,9$ кДж/моль, расчет по уравнению (1) дает значение $69,5$ кДж/моль. То есть можно говорить о том, что 1,2-этандиол в жидкой фазе имеет четыре межмолекулярных водородных связи и, следовательно, не может образовывать внутримолекулярных связей как в газовой, так и в жидкой фазах. Наличие четырех водородных связей подтверждается расчетом по уравнению (2). Таким образом, схема перехода из жидкой фазы в газовую, вероятнее всего, будет выглядеть так:



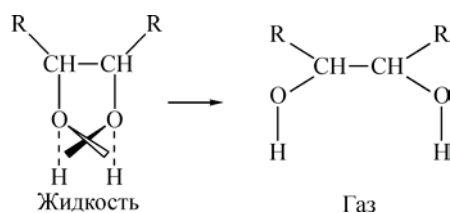
1,2-Пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,2-пентандиол и 1,2-гександиол имеют одну общую особенность: алкильный заместитель у одного из атомов углерода, соединенного с гидроксильной группой. Расчеты по уравнениям (1) и (2) показывают разрыв трех водородных связей при переходе жидкость—газ. Исходя из этого факта, схему этого перехода можно представить следующим образом:



Согласно этой схеме алкильный радикал экранирует атом кислорода, не давая тому образовывать межмолекулярную связь. Однако атом кислорода имеет возможность образовывать внутримолекулярную связь, что и реализуется в молекуле. Уменьшение на одну водородную связь в 1,2-пропандиоле по сравнению с 1,2-этандиолом и объясняет, почему энтальпия испарения 1,2-пропандиола меньше, чем у 1,2-этандиола, хотя у него на один атом углерода больше.

Проводя аналогию с предыдущим вариантом, отметим, что наличие алкильных заместителей у каждого из углеродных атомов, соединенных с гидроксильной группой, должно привести к экранированию обеих гидроксильных групп. Расчет (dl)-2,3-бутандиола и 2,3-диметил-2,3-

бутандиола показывает разрыв только двух водородных связей при переходе из жидкой фазы в газовую, причем количество алкильных заместителей у атомов углерода, соединенных с гидроксильной группой, не играет роли. Разрыв только двух водородных связей возможен в том случае, если молекулы (dl)-2,3-бутандиола и 2,3-диметил-2,3-бутандиола в жидкой фазе реализуются с образованием двух внутримолекулярных связей, а в газовой не образуют водородных связей. Уменьшение числа разрываемых водородных связей и объясняет тот факт, что энтальпия испарения 1,2-бутандиола больше на 10,5 кДж/моль, чем у 2,3-бутандиола. Эта разница составляет энергию одной водородной связи. Схема перехода, вероятнее всего, будет выглядеть следующим образом:



Суммируя все вышесказанное, можно вывести уравнение для расчета энтальпии испарения 1,2-диолов:

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

где N — число гидроксильных групп в молекуле; k — наличие алкильных заместителей у атомов углерода соединенных с гидроксильной группой (2 — имеются заместители у обоих углеродных атомов, 1 — имеются заместители у одного углеродного атома, 0 — нет заместителей). Результаты расчета 1,2-диолов по уравнению (3) приведены в табл. 3, где также приведены данные по расчету энтальпии испарения методами Далмацоне [6] и Дюкро [7]. Анализ результатов показывает следующее. Метод Дюкро дает лучшие результаты для незамещенных 1,2-диолов, что связано с наличием вклада гидроксильной группы для гликолей. При переходе к замещенным гликолям оба метода дают неудовлетворительные результаты прогноза с погрешностью более чем 6 кДж/моль. Расчет по уравнению (3) дает максимальную погрешность в 3,8 кДж/моль и, следовательно, данное уравнение предпочтительнее при расчете энтальпии испарения 1,2-диолов.

1,3-Диолы. Исходя из литературных данных [5], можно заключить, что 1,3-диолы также способны образовывать внутримолекулярные связи. Однако, в отличие от 1,2-диолов, у них имеется атом углерода, расположенный между углеродными атомами, связанными с гидроксильными группами, который может оказывать влияние на образование водородных связей. Также у этого атома могут быть заместители, которые, в свою очередь, могут влиять на образование водородных связей. Первым представителем является 1,3-пропандиол, для которого имеется значительное количество литературных данных об энтальпии испарения [4, 5]. Исходя из этих данных, среднее значение составляет $70,5 \pm 1,6$ кДж/моль. Расчет по уравнениям (1) и (2) показывает наличие четырех водородных связей (см. табл. 2), следовательно, переход из жидкой фазы в газовую аналогичен переходу для 1,2-этандиола, что вполне логично, учитывая отсутствие заместителей у углеродных атомов, которые могли бы блокировать образование водородной связи.

Появление заместителей у второго атома углерода ведет к изменению энергии водородных связей. Наличие метильных заместителей приводит к уменьшению энергии водородных связей на 5 кДж/моль, а этильных и бутильных заместителей в среднем на 11 кДж/моль, т.е. метильные заместители частично блокируют образование одной из межмолекулярных связей, а этильные и более тяжелые заместители полностью блокируют образование связи. При этом, вероятнее всего, образуется внутримолекулярная водородная связь, и переход жидкость—газ аналогичен переходу для 1,2-пропандиола.

Т а б л и ц а 3

Сравнение экспериментальных и расчетных данных об энтальпии испарения для многоатомных спиртов

Соединение	ΔH_v , 298 К эксп., кДж/моль	$\chi_{\text{НВ}}^{0-3}$	k	l	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	ΔH_v , кДж/моль	ΔH_v , 298 К расч., кДж/моль	$\Delta \Delta H_v$, кДж/моль
	Уравнение (4)				Дюкро			Далмацоне		
1,2-Диолы										
1,2-Этандиол*	67,3±1,9	16,4720	0		69,5	-2,2	67,4	-0,1	71,1	-3,8
1,2-Пропандиол*	63,7±1,6	18,4887	1		63,0	0,7	63,6	0,1	72,4	-8,7
1,2-Бутандиол*	71,0±4,6	21,1396	1		67,5	2,9	68,5	1,9	77,0	-6,6
1,2-Пентандиол	74,6±0,3	24,4410	1		73,0	1,6	73,5	1,1	81,5	-6,9
1,2-Гександиол	78,7±0,3	27,3937	1		78,0	0,7	78,5	0,2	86,0	-7,3
(dl)-2,3-Бутандиол	60,5	20,6271	2		56,7	3,8	66,6	-6,1	73,2	-12,7
2,3-Диметил-2,3-бутандиол	64,2	23,7871	2		62,0	2,2	77,9	-13,7	77,0	-12,8
1,3-Диолы										
1,3-Пропандиол*	70,5±0,8	19,4142	0		74,5	-4,0	72,4	-1,9	76,0	-5,5
2-Метил-1,3-пропандиол	73,6±0,2	21,5688	0	0,5	73,1	0,5	76,1	-2,5	79,5	-5,9
2,2-Диметил-1,3-пропандиол	75,7	23,0330	0	0,5	75,6	0,1	78,7	-3,0	83,0	-7,3
2,2-Диэтил-1,3-пропандиол	80,2±0,2	28,8106	0	1,0	80,4	-0,2	88,7	-8,5	92,3	-12,1
2-Этил-2-бутил-1,3-пропандиол	87,7±1,2	34,4444	0	1,0	89,9	-2,2	93,4	-5,7	101,4	-13,7
1,3-Бутандиол*	68,9±3,7	21,4193	1		67,9	1,0	71,2	-2,3	77,0	-8,1
2-Метил-1,3-бутандиол	66,9	23,7142	1	0,5	66,9	0,0	67,9	-1,0	80,3	-13,4
3-Метил-1,3-бутандиол*	70,0	22,8632	1		70,4	-0,4	74,9	-4,9	-	-
2-Этил-2-бутил-1,3-бутандиол*	82,2	36,8834	1	1,0	84,1	-1,9	94,8	-12,6	101,6	-19,4
2-Этил-1,3-Гександиол	79,5	31,9834	1	1,0	75,9	3,6	87,2	-7,7	93,6	-14,1
2,2,4-Триметил-1,3-пентандиол	75,3±0,5	30,3830	1	0,5	78,1	-2,8	83,5	-8,2	91,6	-16,3
3,5-Октандиол	77,7	32,4056	2		76,6	1,1	79,6	-1,9	90,7	-13,0
2,4-Пентандиол	72,5±0,3	23,4256	2		61,4	11,1	69,9	2,6	77,7	-5,2
2-Метил-2,4-пентандиол	65,6	24,8821	2		63,9	1,7	70,3	-4,7	79,4	-13,8
3-Метил-2,4- пентандиол	72,5	25,8127	2	0,5	60,5	12,0	68,3	4,2	80,9	-8,4
1,4- и 1,5-Диолы										
1,4-Бутандиол	79,3	22,3649	0		79,4	-0,1	77,4	1,9	80,7	-1,4
1,5-Пентандиол	86,8	25,3156	0		84,4	2,4	82,4	4,4	85,4	1,4
3-Метил-1,5-бутандиол	87,2	27,4391	0		88,0	-0,8	86,1	1,1	88,7	-1,5
Триолы										
Глицерин	91,7	23,7056	1		91,6	0,1	91,6	0,1	97,9	-6,2
2,3,4-Пентантриол	91,6	28,1871	2		89,3	2,3	83,8	7,8	96,7	-5,1
1,2,6-Гексантриол	108,1	32,7915	1		106,9	1,2	106,6	1,5	110,6	-2,5

* Значения энтальпии испарения, полученные в результате статистической обработки всех имеющихся данных.

Для 1,3-бутандиола число водородных связей равно трем, что, вероятнее всего, аналогично переходу жидкость—газ для 1,2-пропандиола (наличие заместителя у атома углерода, соединенного с гидроксильной группой). Наличие метильного заместителя у второго углеродного атома ведет к уменьшению энергии на 5 кДж/моль, как и в случае 2-метилпропандиола-1,3 и 2,2-диметилпропандиола-1,3.

Исходя из вышесказанного, для 1,3-диолов уравнение (3) было дополнено вкладом на влияние заместителей второго углеродного атома и стало выглядеть следующим образом:

$$\Delta H_{\nu}, 298 \text{ K} = 1,6883 \cdot 10^{-3} \chi^{\text{HB}} + 2,0781 + (2N - (k + 0,5l))\Delta H^{\text{HB}}, \quad (4)$$

где l — наличие заместителей у второго углеродного атома (1 — метильные заместители, 2 — этильные или более тяжелые заместители).

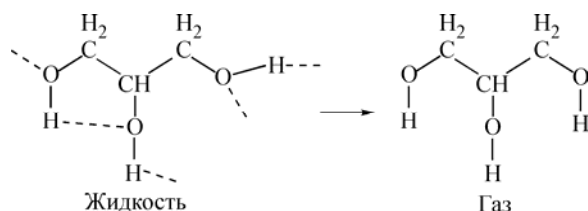
Поясним методику расчета на примере 2-метил-1,3-бутандиола. $\chi^{\text{HB}} = 21,7142$ находим согласно методике расчета. У третьего углеродного атома есть заместитель, следовательно, согласно уравнению (3), $k = 1$. У второго углеродного атома также есть заместитель, причем метильный, следовательно, $l = 0,5$. Число гидроксильных групп равно двум, следовательно, $N = 2$. Подставляя все данные в уравнение (4), получаем: $\Delta H_{\nu}, 298 \text{ K} = 1,6883 \cdot 23,71142 + 2,0781 + (4 - (1 + 0,5 \cdot 1))9,9 = 66,9$, кДж/моль, что полностью соответствует экспериментально найденной величине энтальпии испарения (см. табл. 3).

Полученное уравнение (4) было протестировано на имеющихся в литературе экспериментальных данных по 1,3-, 2,4- и 3,5-диолам. Результаты расчета представлены в табл. 3, из которой видно, что данное уравнение достаточно корректно описывает энтальпии испарения диолов, превышая по точности методы Далмацоне и Дюкро. Исключение составляют 2,4-пентадиол и 3-метил-2,4-пентадиол, для которых отклонение экспериментальных данных от расчетных превышает 10 кДж/моль. Это может быть связано как с неточностью расчетного метода, так и с ошибкой в экспериментальном определении энтальпии испарения. При этом необходимо отметить, что для 2-метил-2,4-пентадиола уравнение (4) дает значение энтальпии испарения, сопоставимое с экспериментальным.

1,4- и 1,5-диолы. В подобных соединениях гидроксильные группы достаточно далеко удалены друг от друга, и образование внутримолекулярных водородных связей маловероятно. Результаты расчета 1,4-бутандиола, 1,5-пентадиола и 3-метил-1,5-пентадиола, представленные в табл. 2, подтверждают это предположение. Изменение числа водородных связей при переходе из жидкой в газовую фазу равно четырем. То есть подобные соединения не образуют внутримолекулярные водородные связи ни в одной из фаз, и для расчета их энтальпии испарения применимо уравнение (4). Результаты расчета представлены в табл. 3.

Триолы. Для триолов экспериментальных данных в литературе практически нет. Имеются данные только по глицерину, 2,3,4-пентантриолу и 1,2,6-гексантриолу [4].

В случае глицерина расчет по уравнению (2) дает отклонение экспериментального значения энтальпии испарения от расчетного, равное $-9,7$ кДж/моль, что соответствует энергии одной водородной связи. Вероятнее всего, переход из жидкой фазы в газовую будет выглядеть следующим образом:



Это полностью аналогично переходу жидкость—газ для 1,2-диолов при наличии одного заместителя. Таким образом, применяя уравнение (4) для триолов и рассматривая их как геминальные диолы с заместителями, получаем: для глицерина $k = 1$ (есть заместитель у одного атома, соединенного с гидроксильной группой), для 2,3,4-пентантриола $k = 2$ (есть заместители у двух углеродных атомов), для 1,2,6-гексантриола $k = 1$ (есть заместитель у одного атома). Рассчи-

таные значения энтальпии испарения триолов, приведенные в табл. 3, полностью подтверждают это предположение, и, следовательно, уравнение (4) может быть использовано для расчета триолов.

В работе представлен QSPR-метод прогнозирования энтальпии испарения многоатомных спиртов при 298,15 К на основе модифицированного метода Рандича и проведено его сравнение с методами Далмацоне и Дюкро. Результаты расчетов показали, что предлагаемый метод дает лучшие результаты и может быть использован при прогнозировании энтальпии испарения многоатомных спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Красных Е.Л.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026 – 1032.
2. *Красных Е.Л.* // Там же. – 2009. – **50**, № 3. – С. 577 – 581.
3. *Verevkin S.P.* // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – **224**. – P. 23.
4. *Chickos J.S., Acree W.E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2003. – **32**, N 2. – P. 519.
5. *Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – **52**. – P. 301.
6. *Dalmazzone D., Salmon A., Guella S.* // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – **242**. – P. 29.
7. *Ducros M., Gruson J.F., Sannier H.* // Thermochem. Acta. – 1980. – **36**. – P. 39.