

УДК 541.6

Важев, В.В.,
доктор химических наук, профессор,
КСТУ им. академика З.Алдамжар
Мунарбаева, Б.Г.,
кандидат педагогических наук, доцент,
КСТУ им. академика З.Алдамжар
Важева, Н.В.,
кандидат педагогических наук, доцент, КГПУ
Губенко, М.А.,
магистр, старший преподаватель, КГПУ
Ергалиева, Э.М.,
магистр, старший преподаватель КГПУ,
г. Костанай, Казахстан

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКАНОВ

Аннотация

Статья посвящена прогнозированию значений стандартной теплоты образования алканов. Экспериментальное нахождение теплот образования органических веществ сопряжено со значительными трудностями, чаще всего осуществляется путем пересчета из теплот сгорания, при этом ошибки могут достигать десятки процентов. Исследована возможность применения QSPR метода для прогнозирования теплоты образования алканов. Использовано 295 дескрипторов, генерируемых программой Dragon 7. Вычисления были проведены с помощью компьютерной программы PROGROC. Полученные модели характеризуются высоким коэффициентом корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями. Для набора из 187 алканов получен коэффициент корреляции $R = 0,9993$, стандартное отклонение – 2,67 кДж/моль.

Ключевые слова: алканы, теплота образования, QSPR, прогнозирование.

1. Введение

Термодинамические характеристики веществ используются для описания состояния и процессов в термодинамических системах. К основополагающим характеристикам относятся стандартные теплоты образования (энтальпии образования), стандартные энергии Гиббса образования некоторых неорганических и органических веществ и их стандартные энтропии, а также некоторые другие.

Энтальпия образования (enthalpy of formation), $\Delta_f H^0$ (кДж/моль) позволяет вычислить тепловые эффекты исследуемых реакций, что необходимо при оценке адиабатического перепада температур в зоне реакции, формировании требований к конструкции реактора и технологическим особенностям химического процесса, определении теоретической степени конверсии реагентов, выборе условий проведения химического превращения и т.п. Сами же значения энтальпии широко используются в энергетике, при разработке энергоемкого горючего для автомобильных, авиационных и ракетных двигателей, в экологических, медицинских исследованиях.

В настоящий момент энтальпии образования пересчитываются из теплот сгорания, так как их экспериментальное определение для органических веществ связано со значительными техническими трудностями. При пересчёте значений теплот образования из теплот сгорания ошибки могут достигать десятки процентов.

С 30-х годов XX века применяются расчётные аддитивные схемы для нахождения теплот образования органических соединений путем установления корреляций с различными дескрипторами (описателями) молекулярной структуры.

В качестве дескрипторов использовались виды атомов, связей, группы атомов и другие параметры, характеризующие состав, а главное – структуру соединения. Обзоры подобных схем имеются в [2]. Общий принцип для них – представление физико-химического свойства в виде суммы парциальных свойств, приходящихся на отдельные фрагменты. Для гомологических рядов отдельных классов соединений точность оценки в некоторых случаях приближается к точности эксперимента.

Наиболее привлекательным и последовательным представляется расчет энтальпии образования с помощью квантовохимических методов из «первых принципов», *ab initio*, без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Они не привязаны к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов (в частности, стереохимических и конформационных), которые не могут быть рассмотрены в явном виде при эмпирических методах расчета. Однако, они обладают пока значительной погрешностью на уровне 10-50 кДж/моль, в отдельных случаях, особенно для малых молекул, точность расчетов сопоставима с экспериментальной.

Альтернативой квантовохимическим методам являются расчетные методы QSPR – Quantitative Structure-Property Relationship. Свойства вещества рассматриваются как функция от его структуры, которая отображается числовыми параметрами – дескрипторами структуры, вычисляемыми с помощью компьютерных программ ADAPT, Dragon, Codessa и др.

Возможность применения такого подхода исследована в работе Меркадера и др. [5]. Используя 13 топологических индексов (Винера, Харари, Рандича и др.) для небольшого набора из 60 алканов и ароматических углеводородов авторами построен ряд моделей, характеризующихся $R=0,77724 \div 0,99959$ и $s=73,35 \div 3,89$ кДж/моль.

Ряд исследований посвящен моделированию теплоты образования алканов, приведём краткое описание результатов.

В работе [7] использованы топологические, квантово-химические и другие описатели для серии из 39 гомологов алканов. Лучшая из полученных моделей характеризовалась значением коэффициента корреляции R^2 между экспериментальными и вычисленными значениями 0,9274 и стандартным отклонением $s=2,2$. Бончев [3], используя полный индекс Винера и вектор молекулярной электроотрицательности, для набора из 54 алканов получил результаты с $R^2=0,9920$ и $s=2,58$. Меркадер и др. [5] для 60 углеводородов получили регрессионные модели с двумя наборами пяти параметров, которые показали низкие средние абсолютные отклонения 0.76 и 0.62 Ккал/моль, соответственно, при ошибке экспериментального определения в 2 Ккал/моль. Авторы [4] разрабатывали новые квантовые топологические индексы подобия и использовали их в корреляции с теплотой образования 60 алканов. Их модель множественной линейной регрессии с четырьмя описателями показала $R^2=0,990$ для тренировочной выборки и $R^2=0,988$ для контрольной. Топологические индексы, основанные на матрице расстояний (индексы Sh) были коррелированы [6] с теплотой образования 54 алканов и дали $R^2=0,906$ и $s=9,08$. Двумерная регрессия улучшила корреляцию до $R^2=0,9873$ и $s=3,51$.

Моделирование свойства свидетельствует лишь о наличии корреляции между описателями структуры и свойством, что имеет в основном теоретическое значение, и указывает на принципиальную возможность прогнозирования в данной системе данных. Практические возможности используемых технологий для осуществления собственно прогнозирования, технического расчета свойств новых соединений, максимально выявляются при моделировании с «перекрестной проверкой» – *leave-one-out* (удаление одного из) или скользящего контроля. Из исследуемого набора поочередно удаляется каждое соединение, модель строится по оставшимся объектам с контролем свойства извлеченного вещества.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе представлен вычислительный эксперимент, целью которого было прогнозирование значений стандартной теплоты образования алканов с использованием дескрипторов, генерируемых программой Dragon. Экспериментальные значения свойства взяты из справочника [9]. Всего было использовано 295 дескрипторов, в том числе индексы топологические, связности, информационные, геометрические дескрипторы.

Вычисления были проведены с использованием разработанной нами компьютерной программы PROGROC [1, 8]. Программа основана на алгоритмах, позволяющих использовать число дескрипторов, превышающее количество веществ без их предварительного отбора.

Для уменьшения размаха значений столбцы j элементов матрицы дескрипторов были приведены к единичной длине по формуле

$$d_{ij} \rightarrow \frac{d_{ij}}{\sqrt{\sum_{k=1}^{k=m} d_{ik}^2}}$$

где i - номер соединения, m - их количество. Такое преобразование не меняет условия прогнозирования, но повышает его устойчивость за счет выравнивания диапазона собственных чисел матричных моментов.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты выполненного нами моделирования теплот образования с проверкой в режиме скользящего контроля для всего набора из 187 алканов приведены на рисунке 1.

Характеристики моделирования теплоты образования выгодно отличаются по качеству от данных, приведенных в цитированных источниках, что указывает на информативность использованных дескрипторов и эффективность программы PROGROC.

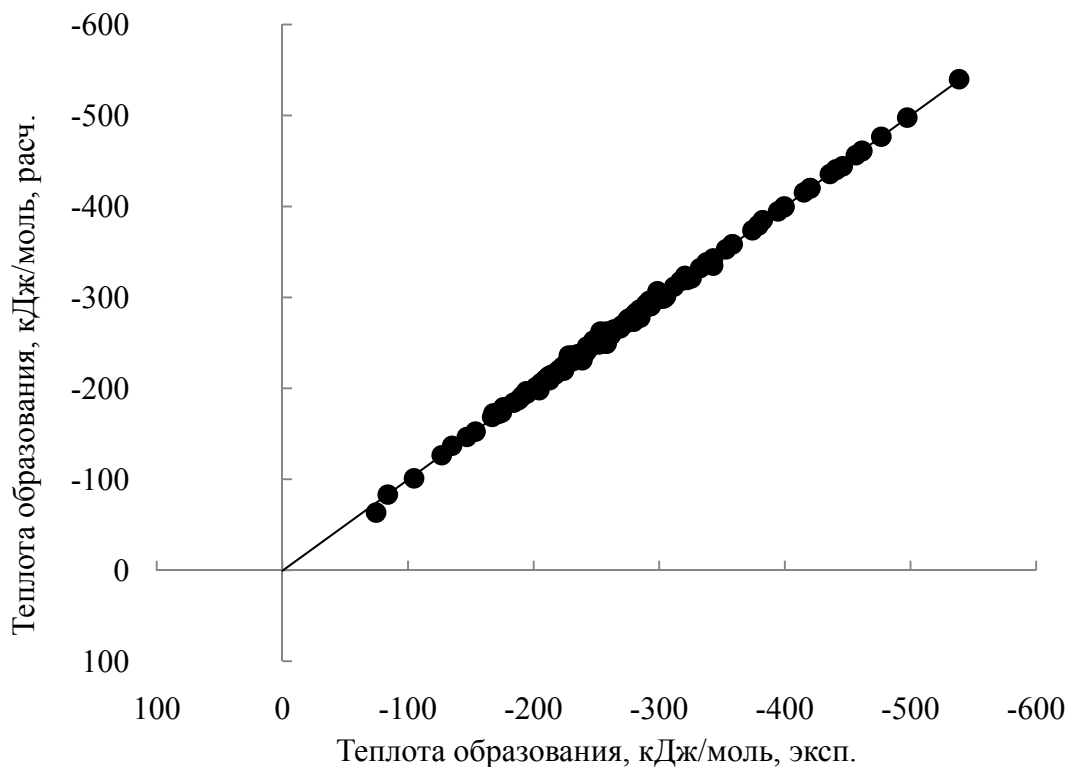


Рисунок 1 – Корреляция между экспериментальными и вычисленными значениями теплоты образования алканов

Коэффициент корреляции равен 0,9993, стандартное отклонение – 2,67 кДж/моль. Распределение частот ошибок приведено на рисунке 2.

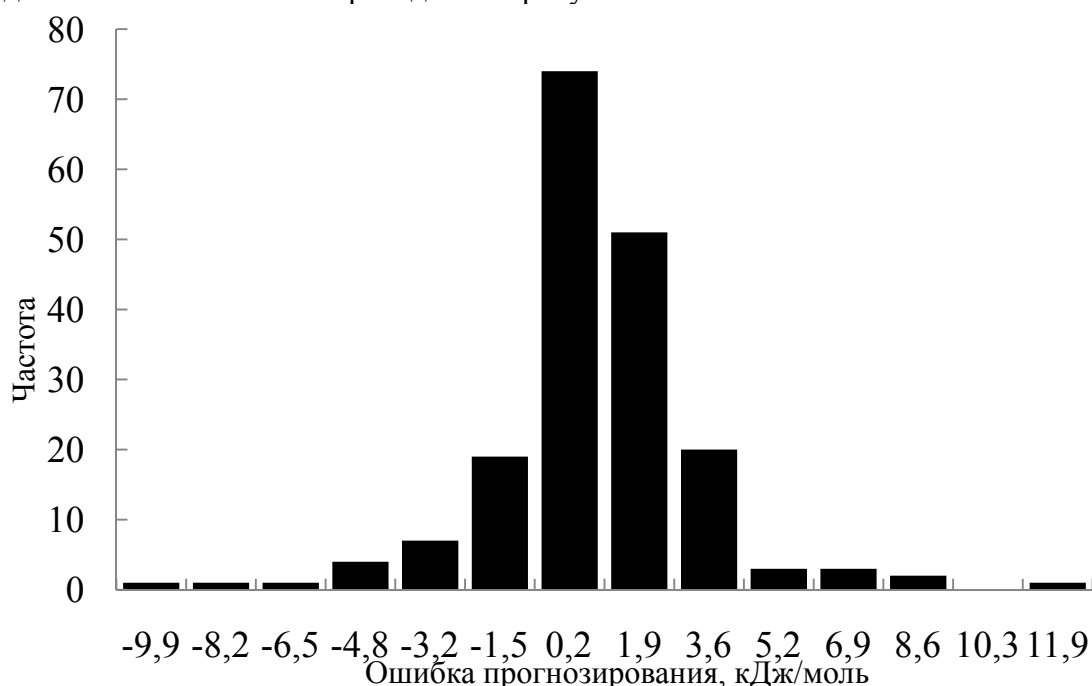


Рисунок 2 – Гистограмма распределения частот ошибок прогнозирования теплоты образования

Можно видеть, что точность прогнозирования и в этом случае не уступает по качеству лучшим моделям и сопоставима с точностью эксперимента, что позволяет давать обоснованные оценки свойства неизученных веществ. В таблице 1 приведены результаты прогнозирования теплоты образования алканов, для которых не имеется надежных экспериментальных данных.

Таблица 1 – Оценка значений $\Delta_f H^0$ (кДж/моль) теплоты образования для алканов

№	Соединение	CASRN	$\Delta_f H^0$
1.	Гексан, 3-метил- (S)-	6131-24-4	-191.76
2.	Гептан, 3,3-диметил-	4032-86-4	-239.83
3.	Ундекан, 2-метил-	7045-71-8	-296.36
4.	Нонан, 5-бутил-	17312-63-9	-311.39
5.	Гептан, 4,4-дипропил-	17312-72-0	-312.26
6.	Декан, 5-метил-5-этил-	17312-74-2	-313.08
7.	Нонана, 3-метил-5-пропил-	31081-18-2	-313.58
8.	Додекан, 5-метил-	17453-93-9	-316.27
9.	Ундекан, 5,6-диметил-	17615-91-7	-316.3
10.	Додекан, 6-метил-	6044-71-9	-316.67
11.	Додекан, 4-метил-	6117-97-1	-316.83
12.	Ундекан, 5,5-диметил-	17312-73-1	-317.02
13.	Ундекан, 5-этил-	17453-94-0	-317.14
14.	Ундекан, 4,6-диметил-	17312-82-2	-317.49
15.	Ундекан, 5,7-диметил-	17312-83-3	-317.71
16.	Ундекан, 4,4-диметил-	17312-68-4	-317.94
17.	Ундекан, 4,5-диметил-	17312-79-7	-318.24
18.	Декан, 2,3,4-триметил-	62238-15-7	-318.31
19.	Ундекан, 3,5-диметил-	17312-81-1	-318.35
20.	Ундекан, 6,6-диметил-	17312-76-4	-318.58

21.	Ундекан, 3,4-диметил-	17312-78-6	-319.66
22.	Декан, 2,4,6-триметил	62108-27-4	-320.43
23.	Декан, 2,3,5-триметил-	62238-11-3	-320.5
24.	Ундекан, 3,3-диметил-	17312-65-1	-321.22
25.	Декан, 6-этил-2-метил-	62108-21-8	-321.8
26.	Декан, 2,6,7-триметил-	62108-25-2	-323.14
27.	Декан, 2,2,3-триметил	62338-09-4	-325.86
28.	Декан, 2,5,9-триметил-	62108-22-9	-328.08
29.	Декан, 2,2,8-триметил-	62238-01-1	-331.49
30.	Тридекан, 7-метил-	26730-14-3	-336.09
31.	Тридекан, 6-метил-	13287-21-3	-337.25
32.	Тридекан, 5-метил-	25117-31-1	-337.43
33.	Тридекан, 4-метил-	26730-12-1	-337.63
34.	Додекан, 4,6-диметил-	61141-72-8	-338.2
35.	Додекан, 2,5-диметил-	56292-65-0	-340.24
36.	Тетрадекан, 5-метил-	25117-32-2	-358.08
37.	Тетрадекан, 4-метил-	25117-24-2	-358.32
38.	Тридекан, 4,8-диметил-	55030-62-1	-359.3
39.	Тридекан, 3-этил-	13286-73-2	-360.13
40.	Тридекан, 2,5-диметил-	56292-66-1	-361.29
41.	Додекан, 2,6,11-триметил-	31295-56-4	-365.98
42.	Додекан, 2,6,10-триметил-	3891-98-3	-367.17
43.	Гептадекан, 9-метил-	18869-72-2	-422.56
44.	Трикозан, 2-метил-	1928-30-9	-543.65

4. Выводы

В целом, полученные нами результаты свидетельствуют об удачном выборе условий вычислительного эксперимента, поскольку показывают не только высокое качество моделирования, но и позволяют надежно рассчитывать значения свойств новых соединений, а также выполнять экспертизу справочных данных.

Список литературы

The Overall Wiener Index A New Tool for Characterization of Molecular Topology [Текст] / Bonchev, D. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2001. – V. 41(3). – P. 582–592.

Topological Quantum Similarity Indices Based on Fitted Densities: Theoretical Background and QSPR Application [Текст] / Gallegos, A. // J. Chem. Inf. Model. – 2005. – V. 45(2). – P. 321–326.

Maximum Topological Distances Based Indices as Molecular Descriptors for QSPR. 4. Modeling the Enthalpy of Formation of Hydrocarbons from Elements [Текст] / Mercader, A. // Int. J. Mol. Sci. – 2001. – V. 2(2). – P. 121–132.

Highly Correlating Distance-Connectivity-Based Topological Indices. 2: Prediction of 15 Properties of a Large Set of Alkanes Using a Stepwise Factor Selection-Based PCR Analysis [Текст] / Shamsipur, M. // QSAR Comb. Sci. – 2004. – V. 23. – P. 734–753.

Application of quantum chemical descriptor in quantitative structure activity and structure property relationship [Текст] / Thanikaivelan, P. // Chemical Physics Letters. – 2000. – V. 323. – № 1-2. – P. 59-70.

Estimation of Flash Points and Molecular Masses of Alkanes from Their IR Spectra [Текст] / Vazhev, V.V. // Petroleum Chemistry. – 2006. – V. 46. – № 2. – P. 136-139.

Yaws, C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds [Текст] / C.L. Yaws – New York: Norwich, 2003. – 779 p.

Важев, В.В. Использование ИК и масс-спектров в QSAR/QSPR- исследованиях [Текст] / В.В. Важев. – Костанай: Изд-во КГУ, 2003. – 114 с.

Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. испр. и доп. [Текст] / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

Материал поступил в редакцию: 05.05.2018

**ВАЖЕВ, В.В., МУНАРБАЕВА, Б.Г. ВАЖЕВА, Н.В., ГУБЕНКО, М.А., ЕРГАЛИЕВА, Э.М.
АЛКАНДАРДЫҢ ТҮЗІЛУ ЖЫЛУЫН ЕСЕПТЕУ АРҚЫЛЫ БАҒАЛАУ**

Мақала алкандардың стандартты түзілу жылуы мәндерін болжауға арналған. Органикалық заттардың түзілу жылуларын эксперименттік анықтау едәуір қиыншылықтар тудырады, көбінесе жану жылулары негізінде қайта есептеу арқылы жүзеге асырылады және бұл кезде кететін қателер ондаған пайыздарға жетуі мүмкін. Алкандардың түзілу жылуын болжау үшін QSPR әдісін қолдану мүмкіндігі зерттелген. Dragon 7 бағдарламасы генерациялайтын 295 дескрипторлар жиынтығы қолданылды. Есептеулер PROGROC компьютерлік бағдарламасы көмегімен жүргізілді. Алынған модельдер есептеу мен эксперимент арасындағы корреляцияның жоғары болуымен сипатталады. Жүз сексен жеті алканнан тұратын топтама үшін корреляция коэффициенті $R = 0,9993$ және стандартты ауытқу – 2,67 кДж/моль болды.

Мақаланың мәнін ашатын сөздер: алкандар, түзілу жылуы, QSPR, болжау.

**VAZHEV, V.V., MUNARBAEVA, B.G., VAZHEVA, N.V., GUBENKO, M.A., ERGALIEVA, E.M.
ESTIMATES OF THE HEATS OF FORMATION ALKANES**

The article is devoted to predicting the values of the standard heat of formation of alkanes. Experimental determination of the heats of formation of organic substances is associated with considerable difficulties, most often carried out by conversion of the heat of combustion, at this error may be as high as tens of percent. The possibility of using QSPR methods for predicting the heat of formation of alkanes. To describe the structure of molecules, a set of 295 descriptors generated by the Dragon 7 program was used. The calculations were carried out using computer program PROGROC. The obtained models are characterized by high correlation coefficients between the calculated and experimental values. For a set of 187 alkanes, the correlation coefficient was $R = 0.9993$, the standard deviation was 2.67 kJ / mol.

Keywords: alkanes, heat of formation, QSPR, prediction.