

УДК 539.192

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА

*Е.А.Беляева, Е.С.Фомина, Ю.Б.Высоцкий,
Донецкий национальный технический университет*

Введение

В настоящее время существует большое количество различных справочников и баз данных, в которых приведены термодинамические величины различных классов соединений, в частности замещенных алканов (см., например, [1-3]). Стремительное развитие компьютерных технологий позволяет проводить расчеты термодинамических параметров с применением пакетов квантово-химических программ; так для данных целей могут быть использованы молекулярная механика [4], молекулярная динамика [4], методы *ab initio* [4, 5] и полуэмпирические методы [6-11]. Широкое применение всех вышеперечисленных методов (в том числе и экспериментальных) позволило накопить большой массив термодинамических характеристик для различных классов соединений.

В данной работе мы развиваем предложенный ранее для молекул и радикалов с сопряженными связями [12, 13] суперпозиционно-аддитивный подход, применяя его к насыщенным системам. При этом, обобщая рассчитанные нами ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ и имеющиеся экспериментальные термодинамические характеристики образования алканов, жирных спиртов, карбоновых кислот, тиоспиртов, аминов, цианоалканов, простых эфиров и *цис*-моноеновых карбоновых кислот, мы описываем на основе различных суперпозиционно-аддитивных схем термодинамические параметры образования мономеров (а также их абсолютные энтропии) как в пределах одного гомологического ряда, так и используя характеристики двух различных классов замещенных алканов.

Теоретические предпосылки суперпозиционно-аддитивного подхода

Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного метода является постулат о существовании атомов в молекулах [14]. Каждый атом (или группировка атомов) обладает специфическими свойствами. Эти свойства остаются практически неизменными независимо от молекулярного окружения рассматриваемого атома или группы атомов при условии сохранения их идентичности, что говорит о трансферабельности их свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами [14].

В работе [12] отмечалось, что суперпозиционно-аддитивный подход позволяет достаточно точно описать и электронную структуру соединений, и их физико-химические свойства. Так было показано, что предложенный подход применим для расчетов энтальпии образования и атомизации, дипольных электрических поляризуемостей, молекулярных диамагнитных восприимчивостей и π -электронных вкладов в них, π -электронных кольцевых токов.

Существование явлений трансферабельности и аддитивности атомных свойств приводит к тому, что взаимное наложение (суперпозиция) двух молекул не меняет свойств атомов. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул из четырех, и, используя ту или иную суперпозиционно-аддитивную схему, рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы. Более наглядно этот принцип проиллюстрирован на рис.1.

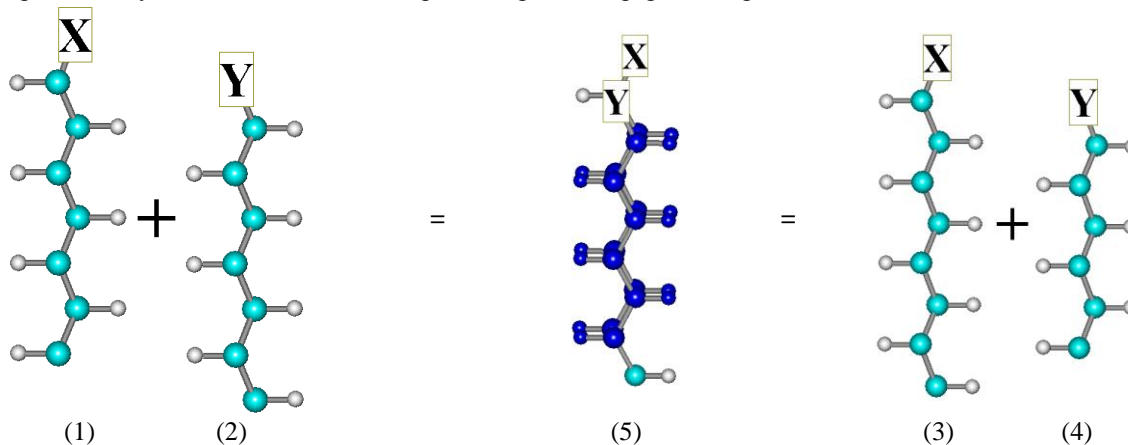


Рис.1. Принципиальная схема суперпозиционно-аддитивного подхода

Структуры (1), (2), (4) и (5) представляют собой молекулы, содержащие углеводородный радикал и функциональные группы X и Y, которые могут быть как одинаковы, так и различны. Структура (3) представляет собой результат взаимного наложения структур (1) и (2), и одновременно она же является результатом взаимного наложения структур (4) и (5). Так как результаты этих взаимных наложений тождественны, тогда свойства любой из приведенных четырех структур могут быть выражены как алгебраическая сумма соответствующих свойств трех оставшихся структур. Именно в этом и заключается основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода.

Отметим, что в качестве физико-химических характеристик, используемых в суперпозиционно-аддитивном подходе для описания свойств исследуемой молекулы, можно брать как рассчитанные в рамках того или иного подхода, так и экспериментальные данные. В настоящей работе будут использованы оба варианта.

Мономеры

Ранее было показано [11,12], что возможно корректное использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшие результаты дают схемы, содержащие максимальное пересечение молекулярных графов. Поэтому в данной работе была использована следующая схема (см. рис.1), отвечающая максимальному наложению углеводородных радикалов ($C_{n-2}H_{2n-4}$).

$$\text{Схема 1: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Y) \quad (1)$$

где A – термодинамический параметр (абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования соединений из простых веществ); n – число атомов углерода в углеводородной цепи; X и Y – схематическое обозначение функциональной группы (X(Y) = H для алканов, X(Y) = OH для спиртов, X(Y) = COOH для карбоновых кислот, X(Y) = SH для тиоспиртов, X(Y) = NH₂ для аминов, X(Y) = OCH₃ для простых эфиров).

Апробацию подхода начнем с простейшего варианта: схема 1 (X=Y), то есть расчет ведется с использованием параметров одного класса соединений. Из выражения (1) видно, что для расчета параметров того или иного мономера брали соответствующие параметры двух предшествующих ему членов гомологического ряда. В расчете использовали имеющиеся экспериментальные значения энтальпии образования, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования [1-3] и аналогичные параметры, рассчитанных ранее полуэмпирическим методом РМЗ [6-11].

Оценка термодинамических параметров проводилась по схеме 1(X=Y) для спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных карбоновых кислот, *цис*-моноеновых карбоновых кислот, цианоалканов и простых эфиров муравьиной кислоты. В качестве иллюстрации в табл.1 приведены результаты подобных расчетов для мономеров спиртов. Причем, в столбце «Схема1(расч)» представлены значения, рассчитанные по схеме 1(X=Y) с использованием значений, рассчитанных ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ, соответствующих параметров, в столбце «Расчет» – результаты прямого расчета в рамках полуэмпирического метода РМЗ, в столбце «Схема1(экспер)» – значения рассчитанные по схеме 1(X=Y) с использованием имеющихся экспериментальных значений, в столбце «Эксперимент» – соответствующие экспериментальные данные. Все остальные таблицы организованы подобным образом. Кроме того, были рассчитаны стандартные отклонения (S_0) параметров, рассчитанных в рамках схемы 1, от соответствующих теоретических (рассчитанных с помощью полуэмпирического метода РМЗ) – второй столбец; либо от экспериментальных параметров – четвертый столбец; а также отклонения между рассчитанными РМЗ методом и экспериментальными значениями – третий столбец.

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=Y=OH) энтальпий образования (ΔH_{298}^0 , кДж/моль), абсолютных энтропий (S_{298}^0 , Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования (ΔG_{298}^0 , кДж/моль) мономеров спиртов с рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

Система	ΔH_{298}^0 , кДж/моль			
	Схема 1 (расч)	Расчет	Схема 1 (экспер)	Эксперимент
C ₆ H ₁₃ OH				-316.73
C ₇ H ₁₅ OH		-358.61		-334.85
C ₈ H ₁₇ OH		-381.30	-352.97	-357.10
C ₉ H ₁₉ OH	-403.99	-403.96	-379.35	-386.89
C ₁₀ H ₂₁ OH	-426.62	-426.60	-416.68	-403.30
C ₁₁ H ₂₃ OH	-449.24	-449.32	-419.71	-422.21
C ₁₂ H ₂₅ OH	-472.04	-472.00	-441.12	-442.80
C ₁₃ H ₂₇ OH	-494.68	-494.68	-463.39	-463.46
C ₁₄ H ₂₉ OH	-517.36	-517.40	-484.12	-484.10

Продолжение таблицы 1.

C ₁₅ H ₃₁ OH	-540.12	-540.00	-504.74	-504.67
C ₁₆ H ₃₃ OH	-562.60	-562.70	-525.24	-525.30
S ₀	0.07		28.81	5.40
S_{298}^0 , Дж/моль·К				
C ₆ H ₁₃ OH				440.10
C ₇ H ₁₅ OH		480.45		480.65
C ₈ H ₁₇ OH		519.40	520.80	520.49
C ₉ H ₁₉ OH	558.35	558.35	560.33	558.50
C ₁₀ H ₂₁ OH	597.30	597.31	596.51	597.48
C ₁₁ H ₂₃ OH	636.27	636.26	636.46	635.92
C ₁₂ H ₂₅ OH	675.21	675.21	674.36	675.30
C ₁₃ H ₂₇ OH	714.16	712.83	714.68	713.58
C ₁₄ H ₂₉ OH	750.45	751.78	751.86	752.28
C ₁₅ H ₃₁ OH	790.73	790.73	790.98	789.80
C ₁₆ H ₃₃ OH	829.68	829.69	827.32	828.85
S ₀	1.15		0.78	0.62
ΔG_{298}^0 , кДж/моль				
C ₆ H ₁₃ OH				-134.40
C ₇ H ₁₅ OH		-117.61		-93.79
C ₈ H ₁₇ OH		-111.57	-53.18	-87.04
C ₉ H ₁₉ OH	-105.52	-104.95	-80.29	-87.83
C ₁₀ H ₂₁ OH	-98.33	-98.60	-88.62	-75.25
C ₁₁ H ₂₃ OH	-92.25	-92.17	-62.66	-65.16
C ₁₂ H ₂₅ OH	-85.74	-85.98	-55.07	-56.75
C ₁₃ H ₂₇ OH	-79.79	-79.46	-48.34	-48.02
C ₁₄ H ₂₉ OH	-72.94	-73.11	-39.28	-39.66
C ₁₅ H ₃₁ OH	-66.75	-66.28	-31.30	-31.23
C ₁₆ H ₃₃ OH	-59.46	-60.01	-22.80	-22.86
S ₀	0.38		12.44	28.83

Из табл.1 видим, что схема 1 хорошо воспроизводит как теоретически рассчитанные значения, так и экспериментальные. Стандартные отклонения между значениями, рассчитанные методом РМЗ, и соответствующими экспериментальными данными значительно превышают стандартные отклонения значений, рассчитанных по суперпозиционно-аддитивной схеме, от соответствующих теоретических или экспериментальных данных. Это, видимо, связано с недостатками параметризации РМЗ метода.

Следующим этапом стало рассмотрение возможности использования в расчетах термодинамических параметров по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 соединений, относящихся к двум разным классам ($X \neq Y$). То есть, на основе соответствующих (экспериментальных или расчетных) данных для одного класса соединений оцениваем термодинамические параметры другого класса соединений.

Кроме того, для оценки влияния размера области пересечения молекулярных графов на точность описания суперпозиционно-аддитивного подхода, мы рассмотрели еще две суперпозиционно-аддитивные схемы, где $X \neq Y$. Их отличия заключаются в том, что схема 2 использует в расчетах не два ближайших члена гомологического ряда с длиной углеводородного радикала меньшей, чем у рассматриваемого мономера, как в схеме 1, а три. В схеме же 3 расчеты проводятся с использованием соединений с длиной углеводородного радикала большей, чем у рассматриваемого на один и два атома углерода. Тогда схему 2 и схему 3 можно представить следующим образом:

$$\text{Схема 2: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n-1} H_{2n-1} X) + A(C_{n-2} H_{2n-3} Y) - A(C_{n-3} H_{2n-5} Y) \quad (2)$$

$$\text{Схема 3: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n+1} H_{2n+3} X) + A(C_{n+1} H_{2n+3} Y) - A(C_{n+2} H_{2n+5} Y) \quad (3)$$

Отметим, что расчет по схеме 1 ($X \neq Y$) был проведен для всех вышеперечисленных классов соединений. Кроме того, для карбоновых кислот расчет велся также по схеме 2, а для спиртов – по схеме 3. Во всех перечисленных случаях одной из систем, использованных в расчетах, были алканы ($Y=H$). Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 2 и табл.3.

Во втором и третьем столбцах представлены отклонения значений термодинамических параметров, рассчитанных по схеме 1 ($X \neq Y$) и схеме 2 на основе термодинамических параметров, рассчитанных в рамках РМЗ метода, от соответствующих теоретических значений; в четвертом и пятом – отклонения термодинамических параметров, рассчитанных по схеме 1 ($X \neq Y$) и схеме 2 на основе экспериментальных параметров, от соответствующих экспериментальных величин.

Таблица 2. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=COOH, Y=H; и схема 2: X=COOH, Y=H) энтальпий образования (ΔH_{298}^0 , кДж/моль), абсолютных энтропий (S_{298}^0 , Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования (ΔG_{298}^0 , кДж/моль) мономеров жирных карбоновых кислот с рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

ΔH_{298}^0 , кДж/моль						
Система	Схема 1 (расч) (X ≠ Y)	Схема 2 (расч)	Расчет	Схема 1 (экпер) (X ≠ Y)	Схема 2 (экпер)	Эксперимент
CH ₃ COOH						-432.80
C ₂ H ₅ COOH						-453.50
C ₃ H ₇ COOH				-462.80		-475.80
C ₄ H ₉ COOH				-496.66	-483.66	-490.10
C ₅ H ₁₁ COOH				-511.21	-517.77	-511.90
C ₆ H ₁₃ COOH			-535.49	-532.87	-532.18	-536.20
C ₇ H ₁₅ COOH	-558.17		-558.15	-556.38	-553.05	-556.00
C ₈ H ₁₇ COOH	-580.84	-580.85	-580.81	-576.71	-577.09	-577.30
C ₉ H ₁₉ COOH	-603.50	-603.52	-603.49	-598.40	-597.81	-594.30
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-626.17	-626.18	-626.16	-614.29	-618.39	-614.60
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-648.84	-648.85	-648.73	-635.32	-635.01	-640.00
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-671.41	-671.53	-671.50	-660.97	-656.29	-660.20
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-694.18	-694.09	-694.19	-680.49	-681.26	-683.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-716.87	-716.87	-716.83	-704.05	-701.54	-699.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-739.52	-739.56	-739.49	-719.67	-724.72	-723.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH				-743.67	-740.34	-743.00
C ₁₇ H ₃₅ COOH				-764.06	-764.73	-764.00
C ₁₈ H ₃₇ COOH				-784.28	-784.34	-785.30
C ₁₉ H ₃₉ COOH				-805.97	-804.95	-812.40
S ₀	0.01	0.02		4.40		3.76
S_{298}^0 , Дж/моль·К						
CH ₃ COOH						282.50
C ₂ H ₅ COOH						323.00
C ₃ H ₇ COOH				365.85		362.00
C ₄ H ₉ COOH				403.08	406.93	402.00
C ₅ H ₁₁ COOH				441.71	442.79	441.00
C ₆ H ₁₃ COOH			456.25	480.54	481.25	480.00
C ₇ H ₁₅ COOH	520.33		487.94	519.29	519.83	520.00
C ₈ H ₁₇ COOH	552.51	521.14	520.01	559.24	558.53	559.00
C ₉ H ₁₉ COOH	583.43	552.73	551.14	598.25	598.49	599.00
C ₁₀ H ₂₁ COOH	616.58	584.94	583.94	638.17	637.42	638.00
C ₁₁ H ₂₃ COOH	645.23	615.49	613.51	677.30	677.47	677.40
C ₁₂ H ₂₅ COOH	680.08	648.58	647.16	716.63	716.53	717.00
C ₁₃ H ₂₇ COOH	708.39	677.95	676.88	756.22	755.85	754.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	742.59	711.10	710.16	793.22	795.44	796.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	771.85	740.91	740.25	835.22	832.44	833.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH				872.22	874.44	874.00
C ₁₇ H ₃₅ COOH				913.21	911.43	913.90
C ₁₈ H ₃₇ COOH				953.11	952.42	953.30
C ₁₉ H ₃₉ COOH				992.52	992.33	993.00
S ₀	32.23 (0.47)	1.64		1.51		1.60
ΔG_{298}^0 , кДж/моль						
CH ₃ COOH						-374.60
C ₂ H ₅ COOH						-366.70
C ₃ H ₇ COOH				-348.13		-360.00
C ₄ H ₉ COOH				-352.47	-340.60	-345.60
C ₅ H ₁₁ COOH				-337.91	-344.78	-338.00
C ₆ H ₁₃ COOH			-266.72	-330.11	-330.02	-334.00
C ₇ H ₁₅ COOH	-258.44		-258.22	-325.25	-321.37	-325.00
C ₈ H ₁₇ COOH	-249.98	-250.20	-249.84	-316.77	-317.02	-317.00
C ₉ H ₁₉ COOH	-241.54	-241.69	-241.18	-309.17	-308.93	-305.00

Продолжение таблицы 2.

C ₁₀ H ₂₁ COOH	-232.98	-233.34	-233.02	-296.02	-300.19	-296.63
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-224.55	-224.51	-223.79	-288.43	-287.82	-293.10
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-215.68	-216.44	-215.99	-285.12	-280.45	-284.50
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-207.46	-207.15	-206.93	-275.85	-276.47	-278.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-198.67	-199.20	-198.88	-270.10	-267.95	-266.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-190.38	-190.17	-189.91	-257.72	-261.82	-260.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH				-251.73	-249.45	-252.00
C ₁₇ H ₃₅ COOH				-244.10	-243.83	-243.80
C ₁₈ H ₃₇ COOH				-235.13	-235.43	-236.20
C ₁₉ H ₃₉ COOH				-227.93	-226.86	-234.50
S ₀	0.39	0.51		4.18	3.80	

Видим, что в рассчитанных для карбоновых кислот параметрах энтропии содержится систематическая погрешность, ее учет снижает величину стандартного отклонения с 32.23 Дж/моль·К до 0.47 Дж/моль·К (значения стандартных отклонений с учетом систематических отклонений здесь и далее представлены в скобках). Природа этой систематической погрешности не вполне ясна, но наиболее вероятно она вызвана существенными изменениями в структуре углеводородного радикала, вызываемыми кислотной группой (наиболее объемной из всех функциональных групп рассмотренных в данной работе).

Таблица 3 организована аналогично таблице 2. В данном случае расчеты проводились по схеме 1 (X ≠ Y) и схеме 3, с использованием термодинамических параметров образования мономеров алканов и спиртов.

Таблица 3. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=ОН, Y=Н; и схема 3: X=ОН, Y=Н) энтальпий образования (ΔH_{298}^0 , кДж/моль), абсолютных энтропий (S_{298}^0 , J/mol·K) и энергий Гиббса образования (ΔG_{298}^0 , кДж/моль) мономеров жирных спиртов с рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

ΔH_{298}^0 , кДж/моль						
Система	Схема 1 (cal) (X ≠ Y)	Схема 3 (cal)	Calculation	Схема 1 (exp) (X ≠ Y)	Схема 3 (exp)	Experiment
C ₆ H ₁₃ OH					-312.16	-316.73
C ₇ H ₁₅ OH		-358.62	-358.61	-339.41	-334.42	-334.85
C ₈ H ₁₇ OH	-381.29	-381.28	-381.30	-357.53	-364.21	-357.10
C ₉ H ₁₉ OH	-403.99	-403.91	-403.96	-379.79	-380.61	-386.89
C ₁₀ H ₂₁ OH	-426.64	-426.64	-426.60	-409.57	-399.53	-403.30
C ₁₁ H ₂₃ OH	-449.28	-449.32	-449.32	-425.98	-420.12	-422.21
C ₁₂ H ₂₅ OH	-472.01	-471.99	-472.00	-444.90	-440.77	-442.80
C ₁₃ H ₂₇ OH	-494.68	-494.72	-494.68	-465.48	-461.42	-463.46
C ₁₄ H ₂₉ OH	-517.36	-517.31	-517.40	-486.14	-481.98	-484.10
C ₁₅ H ₃₁ OH	-540.09		-540.00	-506.79		-504.67
C ₁₆ H ₃₃ OH	-562.68		-562.7	-527.35		-525.30
S ₀	0.04	0.04		3.83	3.98	
S_{298}^0 , J/mol·K						
C ₆ H ₁₃ OH					448.16	440.10
C ₇ H ₁₅ OH		487.85	480.65	472.49	486.76	480.45
C ₈ H ₁₇ OH	513.15	526.78	520.49	512.95	526.63	519.40
C ₉ H ₁₉ OH	552.78	564.56	558.50	551.69	564.39	558.35
C ₁₀ H ₂₁ OH	591.14	604.41	597.48	590.99	604.75	597.31
C ₁₁ H ₂₃ OH	629.20	642.87	635.92	629.03	642.78	636.26
C ₁₂ H ₂₅ OH	668.84	681.98	675.30	669.18	681.23	675.21
C ₁₃ H ₂₇ OH	706.81	719.66	713.58	706.72	719.16	712.83
C ₁₄ H ₂₉ OH	746.01	759.18	752.28	745.26	760.11	751.78
C ₁₅ H ₃₁ OH	783.88		789.80	783.38		790.73
C ₁₆ H ₃₃ OH	822.42		828.85	823.35		829.69
S ₀	6.46	6.65		6.72	6.97	
ΔG_{298}^0 , кДж/моль						
C ₆ H ₁₃ OH					-102.09	-134.40
C ₇ H ₁₅ OH		-119.76	-117.61	-126.13	-95.24	-93.79

Продолжение таблицы 3.

C ₈ H ₁₇ OH	-109.37	-113.42	-111.57	-85.55	-96.30	-87.04
C ₉ H ₁₉ OH	-103.27	-106.71	-104.95	-78.74	-83.36	-87.83
C ₁₀ H ₂₁ OH	-96.75	-100.70	-98.60	-79.63	-73.69	-75.25
C ₁₁ H ₂₃ OH	-90.12	-94.24	-92.17	-66.77	-65.01	-65.16
C ₁₂ H ₂₅ OH	-84.06	-87.96	-85.98	-57.05	-56.52	-56.75
C ₁₃ H ₂₇ OH	-77.44	-81.31	-79.46	-48.22	-47.86	-48.02
C ₁₄ H ₂₉ OH	-71.20	-75.08	-73.11	-39.76	-40.02	-39.66
C ₁₅ H ₃₁ OH	-64.60		-66.28	-31.15		-31.23
C ₁₆ H ₃₃ OH	-58.08		-60.01	-23.02		-22.86
S ₀	1.91	1.97		10.74	11.33	

Видим, что величины стандартных отклонений термодинамических характеристик, рассчитанных по схеме 1, схеме 2 и схеме 3 практически совпадают. Это связано с тем, что области перекрытия во всех трех случаях достаточно велика. Поэтому, в дальнейшем при расчетах термодинамических параметров образования и кластеризации ассоциатов различной структуры следует использовать схему 1 с максимальной областью перекрытия.

Выводы

В данной работе с помощью суперпозиционно-аддитивного подхода были описаны энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса образования спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных карбоновых кислот, *цис*-моноеновых карбоновых кислот, цианоалканов и простых эфиров муравьиной кислоты. В рамках данного подхода были реализованы три схемы, различающиеся степенью перекрытия молекулярных графов и выбором классов соединений, участвующих в расчетах.

Было показано, что все три предложенные схемы корректно воспроизводят как экспериментальные, так и рассчитанные ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ данные [6-11]. Причем хорошо воспроизводятся значения термодинамических параметров и в случае использования параметров только одного класса соединений (схема 1 ($X=Y$)), и в случае использования характеристик друг различных гомологических рядов (схема 1 ($X \neq Y$), схема 2 ($X \neq Y$) и схема 3 ($X \neq Y$)).

Таким образом, суперпозиционно-аддитивный подход пригоден для достаточно точного описания термодинамических параметров образования мономеров замещенных алканов как экспериментальных, так и рассчитанных в рамках квантово-химических методов. Наиболее корректно использовать аддитивные схемы с максимальным перекрытием молекулярных структур.

В дальнейшем данный подход может быть использован в расчетах параметров образования и кластеризации ассоциатов спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных карбоновых кислот, *цис*-моноеновых карбоновых кислот, цианоалканов и простых эфиров муравьиной кислоты различной структуры.

РЕЗЮМЕ

Запропонований раніше для молекул і радикалів зі зчепленими зв'язками суперпозиційно-аддитивний підхід адаптований до опису термодинамічних характеристик (ентальпії утворення, абсолютної ентропії й енергії Гіббса утворення) насичених заміщених вуглеводнів. Підхід апробований на прикладі восьми гомологічних рядів (222 сполук). Показано, що точність опису в рамках трьох запропонованих суперпозиційно-аддитивних схем становить менш 3.7 кДж/моль для ентальпії утворення, 5.2 Дж/моль·К для абсолютної ентропії, 5.7 кДж/моль для енергії Гіббса утворення, що істотно вище, ніж точність опису експериментальних величин у рамках напівемпіричного методу РМЗ. Найкраща узгодженість моделі досягається в схемах при максимальному накладенні молекулярних графів.

SUMMARY

Superposition-additive approach offered earlier for molecules and radicals with conjugate bonds is adapted for description of the thermodynamic parameters (enthalpy of formation, absolute entropy and Gibbs energy of formation) fatty substituted hydrocarbons. The approach was approved on an example of eight homologous series (222 compounds). It was shown, that the precision of description within the framework of three offered superposition-additive schemes is less than 3.7 kJ/mol for enthalpy of formation, 5.2 J/mol·K for absolute entropy, 5.7 kJ/mol for the Gibbs energy of formation and it is much higher, than precision of description of experimental quantities within the framework of a semiempirical method РМЗ. The best agreement is reached in the schemes with maximal superimposition of the molecular graphs.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Daubert T. E., Danner R. P., Sibul H. M., Stebbins C. C. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Part 1 – Part 5; Taylor & Francis: Pennsylvania, 1998. – 9860 p.

2. Stull D. R., Westrum E. F. Jr, Sinke G.C. The chemical thermodynamics of organic compounds. John Wiley and Sons, N.-Y, 1969 – 536 p.
3. Alberty R.A., Gehrig C.A.. Standard chemical thermodynamic properties of alkane isomer groups // J. Phys. Chem Ref. Data, 1985. – V.14(3). – P. 803-816.
4. Tomasi J.; Mennucci B.; Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev., 2005. – V. 105. – P. 2999 – 3093.
5. Mundy C. J.; Kuo I-Feng W. First-Principles Approaches to the Structure and Reactivity of Atmospherically Relevant Aqueous // InterfacesChem.Rev., 2006. – V. 106. – P. 1282 -1304.
6. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd n-Alcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2002. – V. 106. – P. 11285-11294..
7. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S, Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface // Phys. Chem. B, 2002. – V. 106. – P. 121-131.
8. Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Fainerman V. B.; Vollhardt D.; Miller R. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Thioalcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C, 2007. – V.111. – 5374-5381.
9. Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Fainerman V. B.; Aksenenko E.V.; Vollhardt D.; Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C, 2007. – V. 111. – 15342-15349.
10. Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Vollhardt D.; Aksenenko E.V.; Miller R. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface // J. Colloid and Interface Science, 2008. – V.326. P. 339–346.
11. Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Vollhardt D.; Aksenenko E.V.; Miller, R. Thermodynamics of the Clusterization Process of *cis*-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface // в печати
12. Высоцкий Ю. Б.; Зайковская Я. В.; Солонский И. Н. Квантово-химическая трактовка реакций циклизации и рециклизации. Суперпозиционно-аддитивный подход // Журнал органической химии, 2001. – Т. 37. – С. 111-118.
13. Yu.B. Vysotsky, V.S. Bryantsev. Calculation of thermo-chemical properties of conjugated radicals // International Journal of Quantum Chemistry, 2004. – V.96(2). – P. 123-135
14. Bader R. F. W. Atoms in molecules. A quantum theory; Clarendon Press: Oxford; 2001, 532 p.

Надійшла до редакції 29.10.2008 р.