

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОДНОАТОМНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПО ИХ ИК СПЕКТРАМ

© 2005 В. В. Важев *

*Костанайский государственный педагогический институт, Казахстан**Статья поступила 25 ноября 2004 г.*

Исследована возможность применения преобразованных ИК спектров в качестве дескрипторов молекулярной структуры при прогнозировании температуры плавления алифатических спиртов. Использован набор из 80 веществ, качество прогнозирования характеризуется коэффициентом корреляции 0,988 и стандартным отклонением 7,72 °С.

Ключевые слова: QSPR, прогнозирование, температура плавления, спирты, ИК спектры.

Температура плавления (ТП) и температура кипения (ТК) являются важнейшими физическими константами органических соединений. Обычно они определяются в первую очередь среди других физико-химических свойств при синтезе новых соединений и широко привлекаются для их идентификации и контроля степени чистоты. Экспериментальное определение этих величин во многих случаях осложняется низкой термической устойчивостью веществ, а также требует наработки достаточно большого количества образцов высокой степени очистки, поэтому прогнозированию и приближенной оценке ТП и ТК уже давно уделяется должное внимание.

В настоящее время лидирующим методом оценки самых различных физико-химических свойств считается метод QSPR (Quantitative Structure-Property Relationships), основанный на поиске корреляционных уравнений, связывающих целевое свойство и определенные молекулярные характеристики (топологические, электронные и т.д.) соединений некоторой выборки. Полученные уравнения затем используются для оценки свойств других соединений, не входящих в исходную выборку. Чаще всего в качестве молекулярных характеристик используют топологические индексы, являющиеся инвариантами матриц графа, отражающего структуру молекулы. Качество прогнозирования характеризуется коэффициентом корреляции R между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства и стандартным отклонением s . Прогнозированию ТК посвящены сотни работ, а точность уже приближается к точности экспериментального определения. Модель ТК алканов, полученная в работе Эспинозы и др. [1], имеет стандартное отклонение $s = 1,26$ К и максимальную абсолютную ошибку 3,3 К. Модель ТК алифатических спиртов, полученная Реном [2], характеризуется $R = 0,9970$ и $s = 3,162$ °С.

Успехи в прогнозировании ТП гораздо более скромные как по количеству опубликованных работ [3–12], так и по качеству моделей. Одной из причин такого состояния является низкая в некоторых случаях точность экспериментальных значений, используемых в тренировочных выборках моделей, иногда небольшие примеси могут существенно снижать ТП. Оба свойства — и ТК, и ТП, — зависят в основном от действия сил трех типов: сил ван-дер-ваальсова притяжения, межмолекулярных сил притяжения или отталкивания, возникающих за счет общей полярности молекулы, и водородной связи. Температура плавления зависит также и от строения решетки твердого вещества. Чем плотнее упаковка решетки, тем выше ТП. Если для ТК наблюдается тенденция ее повышения по мере увеличения молекулярной массы, то для ТП она часто

* E-mail: vazhev@ok.kz

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные [15—19] и рассчитанные по ИК спектрам значения температуры плавления спиртов (°С)

№	Соединение	Экспе- римент	Расчет	Раз- ность	Ис- точ- ник	№	Соединение	Экспе- римент	Расчет	Раз- ность	Ис- точ- ник
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2-Бутанол	-115,0	-109,6	-5,4	[16]	37	2,3-Диметил-2-бута- нол	-10,4	-10,5	0,1	[16]
2	4-Октанол	-39,0	-18,2	-20,8	[16]	38	5-Метил-2-гептанол	-61,0	-58,7	-2,3	[16]
3	2,2,3-Триметил-3- пентанол	-6,1	-6,0	-0,1	[16]	39	5-Деканол	8,7	1,5	7,2	[16]
4	3-Пентанол	-8,0	-17,6	9,6	[16]	40	2,6-Диметил-4-геп- танол	-65,0	-58,4	-6,6	[16]
5	5-Метил-1-гептанол	-104,0	-97,1	-6,9	[16]	41	5-Нонанол	5,0	-14,0	19,0	[16]
6	2-Нонанол	-35,0	-25,5	-9,5	[16]	42	2-Метил-2-гептанол	-50,4	-53,3	2,9	[16]
7	4-Метил-2-пентанол	-60,0	-66,6	6,6	[16]	43	4-Метил-1-пентанол	0,8	-3,1	3,9	[16]
8	6-Метил-1-гептанол	-106,0	-112,5	6,5	[17]	44	1-Гексадеканол	49,3	28,9	20,4	[17]
9	2-Метил-2-пропанол	25,3	25,8	-0,5	[16]	45	2,2-Диметил-3-пен- танол	-5,0	-5,0	-0,0	[16]
10	2-Метил-2-бутанол	-8,4	-10,1	1,7	[16]	46	3-Тридеканол	32,0	33,5	-1,5	[16]
11	2-Метил-1-бутанол	-70,0	-70,8	0,8	[16]	47	4-Гептанол	-42,0	-57,9	15,9	[18]
12	3,3-Диметил-2-бута- нол	5,5	3,4	2,1	[16]	48	1-Эйкозанол	64,9	72,1	-7,2	[15]
13	2-Метил-2-пентанол	-107,0	-103,6	-3,4	[16]	49	2,2,5,5-Тетраметил гексанол	52,5	49,6	2,9	[16]
14	1-Гептанол	-35,0	-38,8	3,8	[16]	50	2,2,4-Триметил-3- пентанол	-13,0	-8,8	-4,2	[17]
15	5-Ундеканол	-3,5	3,7	-7,2	[15]	51	2-Ундеканол	2,0	4,3	-2,3	[16]
16	(S)-(+)-2-пентанол	-50,0	-52,7	2,7	[16]	52	3-Октанол	-45,0	-53,2	8,2	[16]
17	2,4-Диметил-3- пентанол	-70,0	-72,0	2,0	[16]	53	5-Метил-3-гептанол	-91,2	-77,3	-13,9	[17]
18	2-Метил-1-пропанол	-108,0	-107,1	-0,9	[16]	54	6-Метил-2-гептанол	-105,0	-101,6	-3,4	[16]
19	1-Бутанол	-89,0	-83,4	-5,6	[16]	55	3,5,5-Триметил-1- гексанол	-70,0	-58,8	-11,2	[16]
20	3,3-Диметил-1-бута- нол	-60,0	-55,8	-4,2	[16]	56	1-Октадеканол	59,5	61,9	-2,4	[17]
21	3-Этил-3-пентанол	-11,9	-12,1	0,2	[16]	57	2-Тридеканол	23,0	22,3	0,7	[16]
22	1-Пропанол	-127,0	-127,7	0,7	[16]	58	1-Додеканол	23,0	16,9	6,1	[16]
23	2-Этил-1-бутанол	-15,0	-14,4	-0,6	[19]	59	1-Ундеканол	14,0	22,0	-8,0	[16]
24	1-Нонанол	-7,0	5,2	-12,2	[16]	60	2-Метил-3-гептанол	-85,0	-96,8	11,8	[16]
25	3-Метил-3-пентанол	-24,0	-25,8	1,8	[19]	61	4-Метил-4-гептанол	-82,0	-82,5	0,5	[17]
26	2-Этил-1-гексанол	-76,0	-81,5	5,5	[16]	62	3-Деканол	-5,0	-14,9	9,9	[15]
27	4-Деканол	-11,0	-20,7	9,7	[16]	63	1-Пентадеканол	42,5	43,4	-0,9	[16]
28	2,2,4-Триметил-1- пентанол	-70,0	-68,4	-1,6	[18]	64	3-Тетрадеканол	31,5	31,9	-0,4	[16]
29	3-Метил-3-гептанол	-83,0	-78,6	-4,4	[17]	65	2-Метил-1-бутанол	-70,0	-75,1	5,1	[16]
30	2-Гексанол	-23,0	-25,0	2,0	[16]	66	1-Гексанол	-52,0	-41,6	-10,4	[16]
31	3-Нонанол	-22,0	-1,3	-20,7	[16]	67	2-Гексадеканол	44,0	42,1	1,9	[17]
32	2-Пентанол	-50,0	-46,5	-3,5	[16]	68	1-Тридеканол	31,5	15,8	15,7	[16]
33	Этанол	-117,0	-118,3	1,3	[16]	69	1-Деканол	6,0	12,4	-6,4	[16]
34	1-Тетрадеканол	38,0	38,8	-0,8	[16]	70	1-Пентанол	-79,0	-82,3	3,3	[16]
35	3-Гептанол	-70,0	-68,9	-1,1	[16]	71	1-Нонадеканол	63,3	63,2	0,1	[17]
36	2-Пропанол	-89,5	-91,2	1,7	[16]						

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
72	2-Деканол	-5,0	-16,6	11,6	[16]	76	3-Додеканол	25,0	14,5	10,5	[16]
73	2-Тетрадеканол	34,0	21,7	12,3	[16]	77	1-Октанол	-16,0	-13,1	-2,9	[16]
74	2-Пентадеканол	35,0	45,3	-10,3	[17]	78	3-Метил-1-бутанол	-117,0	-102,7	-14,3	[16]
75	2-Додеканол	17,5	15,9	1,6	[16]	79	2-Октанол	-39,0	-41,6	2,6	[16]
						80	1-Гептадеканол	58,0	48,4	9,6	[18]

П р и м е ч а н и е. Вещества с 1 по 50 составляют тренировочную выборку, с 51 по 80 — контрольную.

и существенно нарушается. Для спиртов с молекулярной массой выше 158 (табл. 1) наблюдается корреляция с ТП, для более низкомолекулярных она практически отсутствует. В конечном счете, ТП все же является функцией строения, но в настоящее время пока нет достаточно общих и точных методов предсказания ТП, исходя из строения молекул. Обычно используемые дескрипторы молекулярной структуры не в состоянии отразить многообразие факторов, определяющих ТП.

В настоящей работе исследована возможность прогнозирования ТП предельных одноатомных спиртов с использованием ИК спектров как дескрипторов структуры молекул. В предыдущих работах нами было показано, что ИК спектры могут быть успешно применены при прогнозировании хроматографических индексов удерживания набора веществ разных классов, в том числе и спиртов [13], и нормальной температуры кипения алканов [14].

Использованы ИК спектры пропускания веществ в газовой фазе 80 алифатических спиртов, имеющиеся на сервере Национального Института Стандартов (NIST, США) [15]. Значения ТП взяты на сайтах: университета Akron (США) [16], баз данных PhysProp [17], Organic Compounds Database [18], ChemFinder [19] и [15].

Для получения рабочих значений дескрипторов ИК спектры перед расчетами были предварительно преобразованы по формуле

$$d_{ij} = \frac{h_{ij}}{\sum_{k=1}^{k=n} h_{ik}}, \quad (1)$$

где d_{ij} — нормированные ординаты пропускания в спектре вещества i в точке j ; h_{ij} — соответствующие исходные ординаты пропускания; $n = 813$ — количество точек в ИК спектре. Использован участок спектров в интервале $550\text{—}3798\text{ см}^{-1}$, в этой области спектр линейно интерполирован с шагом 4 см^{-1} . Элементы d_{ij} формируют матрицу дескрипторов \mathbf{D} , состоящую из субматриц дескрипторов \mathbf{A} — тренировочной и \mathbf{C} — контрольной выборки. Расчеты выполнены с помощью разработанной нами [13, 14] компьютерной программы PROGROC (PROGram RObustness Calculation) по уравнению

$$\mathbf{p} = \mathbf{C} \mathbf{V}_r \mathbf{\Gamma}_r^{-1} \mathbf{U}_r^T \mathbf{b}, \quad (2)$$

где \mathbf{p} — искомый вектор значений свойства контрольной выборки; \mathbf{b} — вектор значений свойства тренировочной выборки веществ; \mathbf{U} — матрица, состоящая из собственных векторов матрицы $\mathbf{A} \mathbf{A}^T$; \mathbf{V} — матрица, состоящая из собственных векторов матрицы $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$; $\mathbf{\Gamma}$ — диагональная матрица из ненулевых сингулярных чисел, совпадающих для обоих матричных произведений. Нижний индекс является оценкой ранга субматрицы дескрипторов $r(\mathbf{A})$ и означает, что используются r наибольших собственных чисел и соответствующих им собственных векторов. Для сравнения наших результатов с литературными данными субматрицу дескрипторов \mathbf{C} в уравнении (2) достраивали субматрицей тренировочной выборки \mathbf{A} , соответственно вектор \mathbf{b} достраивался вектором \mathbf{p} . Тренировочная выборка состояла из 50, а контрольная — из 30 веществ.

Результаты прогнозирования ТП спиртов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Полученным результатам соответствует ранг матрицы дескрипторов $r(\mathbf{A}) = 47$.

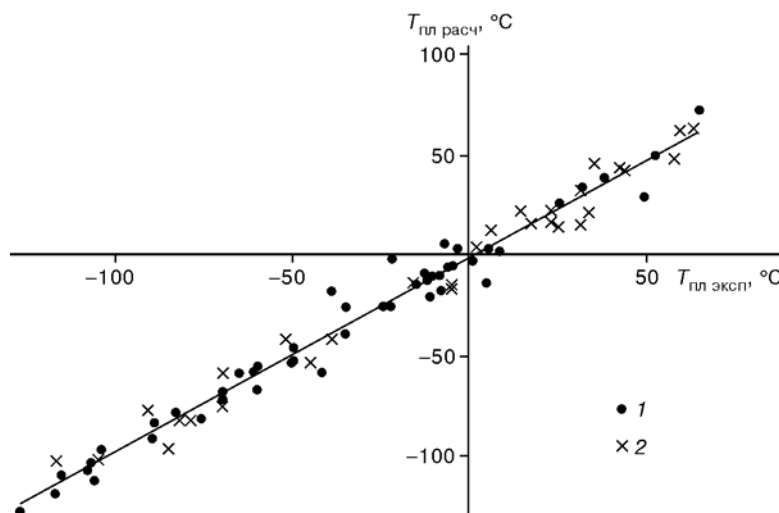


Рис. 1. Корреляция между экспериментальными значениями температуры плавления спиртов и вычисленными по ИК спектрам: 1 — тренировочная выборка, 2 — контрольная выборка

Приведенная на рис. 2 гистограмма распределения частот ошибок прогнозирования близка к нормальному распределению.

Количественные показатели корреляционных зависимостей между экспериментальными и вычисленными значениями ТП приведены в табл. 2.

Работы, относящиеся к прогнозированию ТП только спиртов методами QSPR, в литературе отсутствуют, поэтому оценку наших результатов выполним сравнительно с данными по другим классам соединений.

В работе [3] приведены результаты нейросетевого моделирования ТП 90 алканов (тренировочная выборка 81, контрольная — 9 веществ). С использованием 12 топологических индексов получена модель, характеризующаяся $R = 0,976$, $s = 13,8$. Лукич и др. [4] для набора из 74 алканов построили четырехпараметрическую модель, но со значительно худшими характеристиками: $R = 0,7632$, $s = 22,14$. Исследуя набор из 366 замещенных алканов Чартон и Чартон [5], получили для ТП регрессионное уравнение с 11 дескрипторами, имеющее $R = 0,9584$ и $s = 17,9$ К. Катрицким и др. [6—8] было предпринято моделирование ТП циклических соединений. Для ТП набора из 443 производных бензола [6] ими выведено корреляционное уравнение с девятью дескрипторами, характеризующееся $R = 0,9150$, $s = 30,19$ К. В работе [7] была построена шестидескрипторная модель ТП для 126 бромидов различных производных пиридина, характеризующаяся $R = 0,888$. В следующей работе [8] те же авторы для 104 бромидов производных имидазола и бензимидазола получили несколько моделей ТП, лучшая из которых имела $R = 0,9712$. Граматика и др. [9] применили генетические алгоритмы для предсказания ТП 209 полихлорбифенилов. Используя четыре дескриптора, связанных с размером и симметрией молекул, для контрольной выборки из 82 веществ авторы получили $R = 0,9055$. Для небольшого набора из 42 анилинов в [10] получена модель с $R = 0,941$ и $s = 24,6$. Козелом [11] построена модель ТП для набора из 150 органических сульфидов с использованием нейросетей и топологических индексов. Перекрестная проверка модели доказала достаточно высокое ее качество: $R = 0,9381$, $s = 21,93$. Для набора из 226 сульфонов соответствующие характеристики были несколько ниже: $R = 0,8911$, $s = 23,66$. С использованием электронных и топологических дескрипторов в работе [12] получена модель QSPR для набора из 72 производных 1,2,3-дiazоборина, характеризующаяся $R = 0,925$ и $s = 16,787$.

В заключение можно сказать, что точность полученных нами результатов по прогнозированию температуры плавления

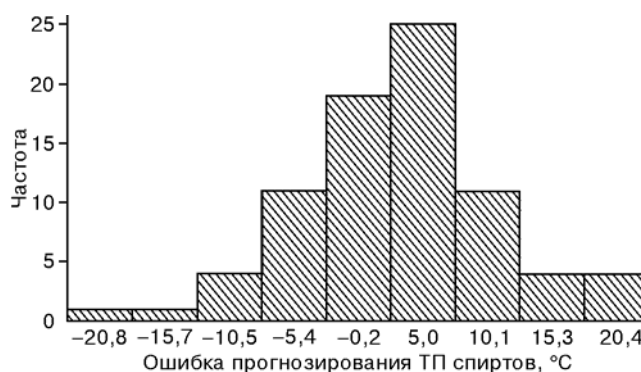


Рис. 2. Гистограмма распределения частот ошибок прогнозирования температуры плавления спиртов

Т а б л и ц а 2

Показатели корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями ТП спиртов

Показатели корреляции	Весь набор	Тренировочная выборка	Контрольная выборка
R	0,988	0,987	0,989
s	7,72	7,68	8,01
Абсолют. средняя ошибка	5,8	5,24	6,61

спиртов соизмерима с точностью прогнозирования ТК спиртов и превосходит точность прогнозирования ТП веществ разных классов соединений. Другое преимущество разрабатываемого нами подхода состоит в том, что для прогнозирования свойства достаточно иметь лишь ИК спектр вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Espinosa G., Yaffé D., Cohen Y. et al. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2000. – **40**, N 3. – P. 859 – 879.
2. Ren B. // Comput. Chem. – 2002. – **26**. – P. 223 – 235.
3. Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефиоров Н.С. // Докл. РАН. – 1993. – **332**, № 6. – С. 713 – 716.
4. Lucic B., Milicevic A., Nikolic S., Trinajstić N. // Croatica Chem. Acta. – 2002. – **75**, N 4. – P. 847 – 868.
5. Charton M., Charton B. // J. Phys. Org. Chem. – 1994. – N 7. – P. 196 – 206.
6. Katritzky A.R., Maran U., Karelson M., Lobanov V.S. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1997. – **37**. – P. 913 – 919.
7. Katritzky A.R., Lomaka A., Petrukhin R. et al. // Ibid. – 2002. – **42**, N 1. – P. 71 – 74.
8. Katritzky A.R., Jain R., Lomaka A. et al. // Ibid. – N 2. – P. 225 – 231.
9. Gramatica P., Navas N., Todeschini R. // Chemometr. Intell. Lab. – 1998. – **40**. – P. 53 – 63.
10. Dearden J.C. // J. Sci. Total. Environ. – 1991. – **109—110**. – P. 59 – 68.
11. Koziol J. // Internet Electron. J. Mol. Des. – 2002. – N 1. – P. 80 – 93.
12. Johnson-Restrepo B., Pacheco-Londono L., Olivero-Verbel J. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2003. – **43**, N 5. – P. 1513 – 1519.
13. Важев В.В. // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – 2003. – № 3 (31). – С. 86 – 91.
14. Важев В.В. // Нефть и газ. – 2003. – № 4. – С. 74 – 82.
15. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 — November 1998 Release. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
16. <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/index.html>
17. <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm>
18. <http://www.colby.edu/chemistry/cmp/cmp.html>
19. <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>