

УДК 544.332.2.031:547-304:544.182.34

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТНОГО МЕТОДА G3MP2B3 ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

© Шайхлисламов Д. С., Хурсан С. Л.

Башкирский государственный университет
rNoname@yandex.ru

Составлен тестовый набор из 91 азотсодержащего органического соединения с надежными экспериментальными энтальпиями образования. По данному набору определена энтальпийная поправка (ЭП) атома азота для композитного метода G3MP2B3. Использование ЭП позволяет устранить присущую методу G3MP2B3 размерную несогласованность и приводит к снижению средней абсолютной погрешности при расчете энтальпии образования для тестового набора с 5.0 до 3.7 кДж/моль. Разработанный метод (G3MP2B3 + ЭП) использован для определения энтальпий образования азотсодержащих органических соединений различного строения.

MODIFICATION OF THE COMPOSITE G3MP2B3 METHOD FOR HIGH ACCURACY DETERMINATION OF ENTHALPIES OF FORMATION OF NITROGEN-CONTAINED ORGANIC MOLECULES

We have developed a test set incorporating reliable experimental enthalpies of formation of 91 nitrogen compound organic molecules. The enthalpic correction (EC) of nitrogen atom for composite G3MP2B3 method have been defined using this test set. Use of EC allows to remove size extensivity of G3MP2B3 theory and result in reducing of the mean absolute deviation at account of enthalpy of formation for the test set from 5.0 kJ/mol to 3.7 kJ/mol. The developed method (G3MP2B3 + EC) have been applied for definition of enthalpies of formation of nitrogen compound organic molecules of diverse constitution.

Существуют целые классы соединений, для которых экспериментальное изучение термодинамических характеристик (энтальпии образования, сгорания, атомизации, прочности химических связей и т.д.) затруднено или вообще невозможно. В связи с этим хорошей альтернативой эксперименту являются квантовохимические методы исследования. Однако увеличение числа электронов в молекуле приводит к возрастанию доли неучтенной корреляционной энергии, а значит и к уменьшению точности расчета. Нами предлагается методика для высокоточного определения энергетических характеристик органических соединений, содержащих атомы второго периода. Суть заключается в калибровочном подборе эмпирических поправок для атомов, названных нами энтальпийными поправками, ЭП (enthalpic corrections), по набору надежно определенных $\Delta_f H^\circ$ соединений, содержащих эти атомы. Ранее нами был выбран оптимальный с точки зрения точности и скорости расчета метод G3MP2B3 и определены энтальпийные поправки для атомов C и H [1]. Надежное определение $\Delta_f H^\circ$ азотсодержащих органических соединений является важной задачей. Анализ литературных данных об $\Delta_f H^\circ$, показывает, что надежные данные порой отсутствуют для целого класса соединений [2]. Так, для алифатических иминов экспериментальные $\Delta_f H^\circ$ разных авторов сильно противоречат друг другу. В связи с этим надежное определение ЭП для атома N для высокоточного расчета термохимических величин азотсодержащих соединений является

важной задачей.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все квантовохимические расчеты проводили с помощью программы Gaussian 98, Revision A.7 [3]. Для расчета энергетических характеристик исследуемых соединений использовали неэмпирический композитный квантовохимический метод расчета G3MP2B3 [4].

Расчитанные абсолютные энтальпии исследуемых соединений пересчитывали в энтальпии образования по формуле:

$$\Delta_f H^\circ(C_x H_y N_z) = x[\Delta_f H^\circ(C) - H^\circ_{298}(C)] + y[\Delta_f H^\circ(H) - H^\circ_{298}(H)] + z[\Delta_f H^\circ(N) - H^\circ_{298}(N)] + H^\circ_{298}(C_x H_y N_z) = x\Phi(C) + y\Phi(H) + z\Phi(N) + H^\circ_{298}(C_x H_y N_z), \quad (1)$$

где H°_{298} , Хартри - рассчитанные абсолютные энтальпии атомов C , H , N и соединения $C_x H_y N_z$, $\Delta_f H^\circ(C)$, $\Delta_f H^\circ(H)$ и $\Delta_f H^\circ(N)$ взяты из [2], Φ , Хартри – рассчитанные энтальпийные функции атомов: $\Phi(C) = 38.061390$, $\Phi(H) = 0.582812$ и $\Phi(N) = 54.704612$

Для нахождения ЭП уравнение (1) было трансформировано к следующему виду:

$$\Delta_f H^\circ(C_x H_y N_z) = x[\text{ЭП}(C) + \Phi(C)] + y[\text{ЭП}(H) + \Phi(H)] + z[\text{ЭП}(N) + \Phi(N)] + H^\circ_{298}(C_x H_y N_z), \quad (2)$$

где ЭП - энтальпийные поправки атомов. Величины ЭП для атомов C (2.33 кДж/моль) и H (-1.28 кДж/моль) взяты из [1].

Для нахождения энтальпийных поправок был составлен тестовый набор, первоначально состоящий из 98 азотсодержащих органических соединений (табл. 1). Для большинства молекул экспериментальные $\Delta_f H^\circ$ определены калориметрическими методами с указанной авторами погрешностью не более 2.0 кДж/моль [2].

Минимизацией функции $\text{MAD} = f(\text{ЭП}(N))$ найдено значение энтальпийной поправки атома N , соответствующее минимальному среднему абсолютному отклонению (MAD) рассчитанных значений от экспериментальных для тестового набора молекул.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отклонение рассчитанных значений $\Delta_f H^\circ$ по уравнению 2 от экспериментальных хорошо описывается распределением Гаусса (рис. 1). На основании этого значение дисперсии σ можно использовать в качестве характеристики точности предлагаемой нами модификации композитного метода. Найдено, что погрешность метода G3MP2B3 + ЭП равна 4.9 кДж/моль. По критерию 3σ [5] значения $\Delta_f H^\circ$ для 7 соединений квалифицированы как сомнительные (разница расчетных и экспериментальных энтальпий образования более 14.7 кДж/моль) и были исключены из тестового набора. На наш взгляд, причина столь больших отклонений заключается в ненадежности экспериментальных данных для этих соединений. Энтальпии образования «плохих» соединений приведены в табл. 1 (П1-П7). По набору экспериментальных $\Delta_f H^\circ$ для оставшихся азотсодержащих органических соединений найдено значение энтальпийной поправки атома N , равное -1.84 кДж/моль.

Расчет $\Delta_f H^\circ$ композитными методами с использованием ЭП по уравнению (2) приводит к снижению среднего абсолютного отклонения MAD рассчитанных значений от экспериментальных с 5.0 до 3.7 кДж/моль.

На гистограмме (рис. 2) видно, что методу G3MP2B3 присуща размерная несогласованность (*size extensity* [6]), проявляющаяся в увеличении ошибки расчета с

увеличением размера молекулы. Так, контрольный расчет $\Delta_f H^\circ$ для больших молекул методом G3MP2B3 приводит к значительному расхождению результатов с экспериментальными (табл. 1, соединения K1-K8). Величина MAD составляет 10.3 кДж/моль. Использование ЭП позволяет в заметной степени устранить размерную несогласованность метода G3MP2B3 (рис. 2), а также приводит к уменьшению MAD для контрольных соединений до 4.7 кДж/моль, что хорошо согласуется с найденной точностью используемого нами метода.

Имины. Имины являются проблемным для исследования классом органических соединений. Из табл. 2 видно, что для иминов литературные данные об энтальпиях образования настолько противоречивы, что пропадает всякий смысл сравнивать их с результатами расчетов. Невоспроизводимость $\Delta_f H^\circ$ по данным разных авторов, по-видимому, отражает крайне низкую стабильность низкомолекулярных иминов. Так, простейший имин $\text{CH}_2=\text{NH}$ быстро вступает в реакцию конденсации при температуре порядка -80°C и выше [7]. Однако, ситуация для ароматических иминов значительно лучше. Результаты, полученные методом G3MP2B3, прекрасно согласуются с экспериментальными данными (табл. 1, соединения 36, 37, 62, 64-66, 85-87). По этой причине они были включены в тестовый набор для определения ЭП. Сравнение результатов, полученных с помощью нашего подхода и методом CBS-APNO, требующим значительно больших вычислительных ресурсов [8], показывает, что величины $\Delta_f H^\circ$, полученные в разных приближениях хорошо согласуются.

Таким образом, значения $\Delta_f H^\circ$, полученные методом G3MP2B3 + ЭП для иминов (табл. 2), можно классифицировать как надежные, а сам метод – рекомендовать в качестве квантовохимического инструмента для определения термодимических данных иминов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что использование введенных нами энтальпийных поправок позволяет увеличить точность квантовохимического расчета энтальпий образования. Так, установлено, что для композитного метода G3MP2B3 присуще прогрессирующее понижение точности расчета при увеличении размера соединения. Использование энтальпийных поправок позволяет устранить этот недостаток.

Использование найденных нами энтальпийных поправок атомов *C*, *H* и *N* позволяет с высокой точностью рассчитывать $\Delta_f H^\circ$ азотсодержащих органических соединений самого разнообразного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайхлисламов Д. С., Хурсан С. Л., Монаков Ю. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 37-41.
2. Mallard W.G., Linstrom P.J. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, February 2000.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J., Daniels M.A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-

- Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98 (Revision A.7), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
4. Baboul A. G., Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K., J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 16. P. 7650-7657
 5. Зайдель А. Н. Погрешности измерений физических величин. Л.: Наука, 1985, 112 с.
 6. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester et al.: John Wiley & Sons, 1999, 429 p.
 7. Хурсан С. Л. Журн. Физ. Химии. 2002. Т. 76. Вып. 3. С. 405-411.
 8. Ochterski J. W., Petersson G. A., Montgomery J. A. Chem. Phys. 1996. V. 104. N 7. P. 2598-2619

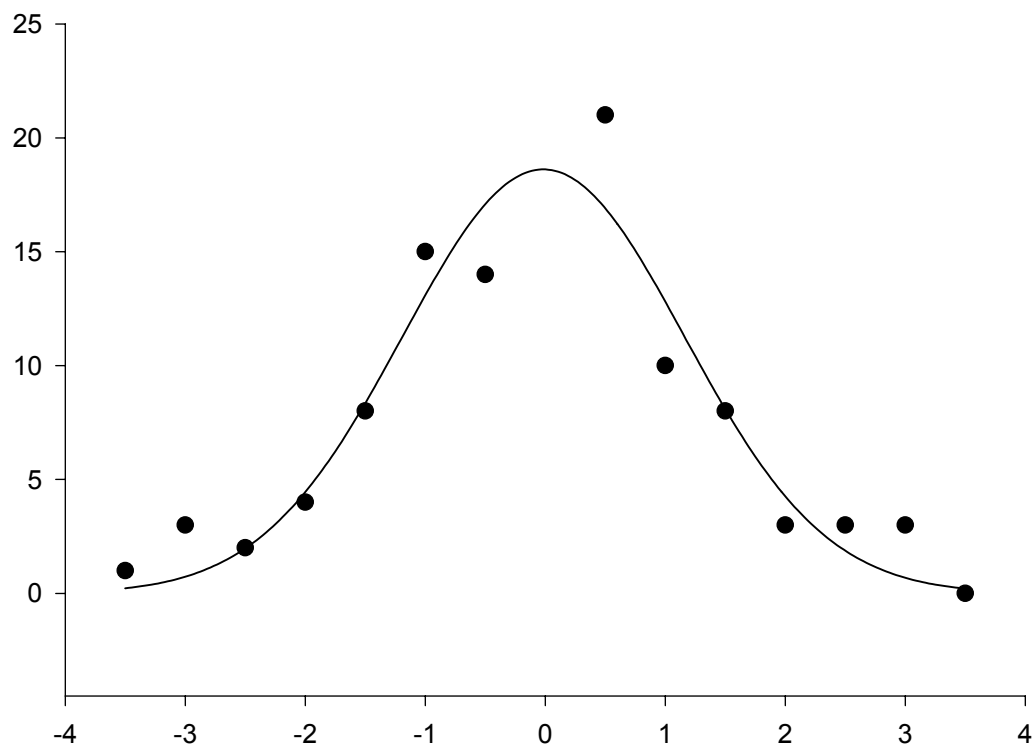


Рис. 1. Гауссово распределение отклонений $\Delta\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль), рассчитанных методом G3MP2B3 с использованием энтальпийных поправок.

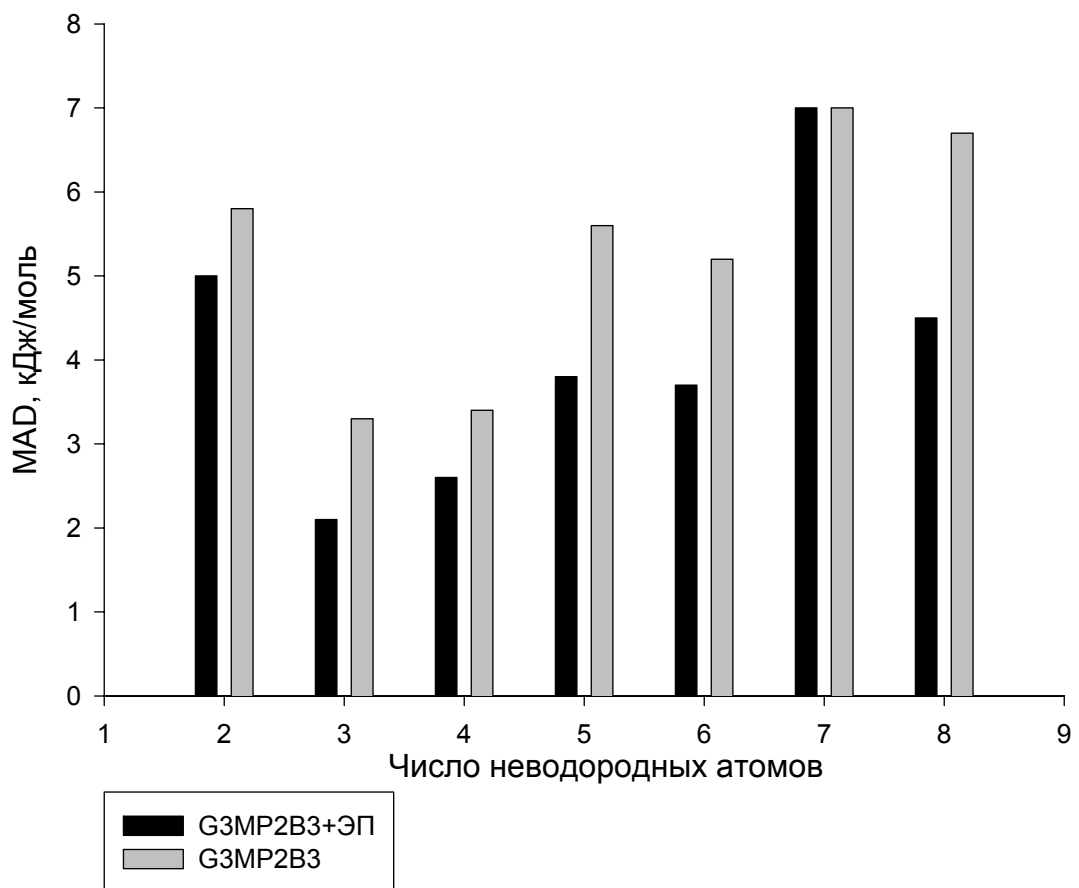


Рис.2. Гистограмма зависимости MAD рассчитанных методом G3MP2B3 энтальпий образования от размера молекул.

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования азотсодержащих органических соединений.

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Отклонение (рассч – эксп), кДж/моль	
			G3MP2B3	G3MP2B3 +ЭП
1	NH ₃	-45.9	3.5	-2.2
2	HCN	135.1	-7.0	-7.8
3	HNC	194.3	-5.3	-6.1
4	CH ₂ N ₄ (1H-тетразол)	320.0	20.1	12.5
5	CH ₃ NH ₂	-22.5	5.0	-0.9
6	C ₂ N ₂	309.0	-5.3	-4.3
7	CH ₃ CN	74.4	-1.2	-2.2
8	CH ₃ NC	171.5	3.0	1.9
9	C ₂ H ₃ N ₃ (1H-1,2,4-триазол)	192.7	4.8	0.1
10	C ₂ H ₄ N ₄ (1H-тетразол, 5-метил)	280.7	13.0	5.1
11	C ₂ H ₅ N ₅ (2H-тетразол, 5-амино-2-метил)	298.8	3.8	-7.2
12	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-47.5	2.3	-3.9
13	CH ₃ NHCH ₃	-19.0	6.6	0.5
14	H ₂ C(CN) ₂	266.3	-14.2	-13.4
15	C ₃ H ₃ N ₃ (1,3,5-триазин)	225.9	1.1	-1.2
16	C ₃ H ₄ N ₂ (1H-имидазол)	132.9	1.7	-0.2
17	C ₃ H ₄ N ₂ 1H-пиразол	179.4	1.1	-0.7
18	C ₂ H ₅ CN	51.5	3.5	2.2
19	C ₂ H ₅ NC	141.4	5.7	4.4
20	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CN	89.8	3.4	-1.0
21	C ₃ H ₆ N ₄ (2H-тетразол,2,5-диметил)	251.2	11.2	3.1
22	C ₃ H ₆ N ₄ (1H-тетразол,1,5-диметил)	273.2	1.8	-6.3
23	C ₃ H ₇ N (циклопропиламин)	77.1	3.9	0.1
24	C ₃ H ₇ N (азетидин)	100.4	3.5	-0.3
25	C ₃ H ₇ N (Азиридин,2-метил)	92.0	1.8	-2.1
26	C ₃ H ₇ N (Азиридин,1-метил)	125.5	0.1	-3.7
27	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-70.1	4.1	-2.3
28	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	-83.7	2.2	-4.2
29	(CH ₃) ₃ N	-23.7	2.5	-3.9
30	CH ₃ NHC ₂ H ₅	-46.0	5.0	-1.4
31	H ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)NH ₂	-53.6	8.4	-1.1
32	NCCCCN	533.5	-9.1	-3.4
33	NCCH=CHNC	340.0	-8.5	-5.4
34	C ₄ H ₄ N ₂ (сукциннитрил)	209.7	-3.2	-2.7
35	C ₄ H ₄ N ₂ (пиридазин)	278.4	1.0	1.5
36	C ₄ H ₄ N ₂ (1,3-диазин)	195.8	-9.3	-8.8
37	C ₄ H ₄ N ₂ (пиразин)	196.1	8.2	8.8
38	NCCH ₂ CH=CH ₂	157.7	3.2	4.3
39	C ₄ H ₅ N (пиррол)	108.3	1.2	2.3

40	CH ₃ CH=CHCN (<i>E</i>)	140.7	6.1	7.2
41	CH ₃ CH=CHCN (<i>Z</i>)	134.0	11.3	12.4
42	C ₄ H ₅ N (циклопропанкарбнитрил)	182.7	4.6	5.7
43	C ₄ H ₆ N ₂ (1H-имидазол, 2-метил)	89.8	2.7	0.7
44	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	31.2	2.0	0.6
45	(CH ₃) ₂ CHCN	24.3	3.9	2.4
46	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NC	123.4	2.5	1.0
47	C ₄ H ₇ N (2H-пиррол, 3,4-дигидро-)	63.0	7.7	6.2
48	C ₄ H ₈ N ₂ Ацетонитрил, (диметиламино)	114.4	1.9	-2.7
49	C ₄ H ₉ N (циклобутиламин)	41.0	8.8	4.7
50	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ NH ₂	20.9	1.5	-2.6
51	C ₄ H ₉ N (пирролидин)	-3.4	4.8	0.7
52	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-95.0	8.7	2.1
53	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)NH ₂	-106.0	4.6	-2.1
54	(CH ₃) ₃ CNH ₂	-120.9	3.2	-3.4
55	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ NH ₂	-98.6	4.3	-2.4
56	C ₂ H ₅ NHC ₂ H ₅	-72.8	3.3	-3.3
57	H ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ NH ₂	-90.3	10.0	0.3
58	H ₂ NCH ₂ CH(NH ₂)C ₂ H ₅	-73.6	8.4	-1.4
59	C(CN) ₄	672.8	4.8	9.1
60	NCCH=C(CN) ₂	520.4	-14.9	-10.1
61	HC(CN) ₃	422.5	-6.5	-4.2
62	C ₅ H ₅ N (пиридин)	140.2	-3.1	0.3
63	H ₃ CC(CN) ₂ CH ₃	197.2	-8.3	-8.1
64	C ₅ H ₆ N ₂ (2-пиридинамин)	118.1	0.0	0.3
65	C ₅ H ₆ N ₂ (3-пиридинамин)	144.2	0.7	1.0
66	C ₅ H ₆ N ₂ (4-пиридинамин)	129.9	3.3	3.6
67	CH ₃ CH=CHCH ₂ CN (<i>E</i>)	126.0	3.0	3.9
68	C ₂ H ₅ CH=CHCN (<i>Z</i>)	115.0	11.0	11.8
69	C ₂ H ₅ CH=CHCN (<i>E</i>)	119.7	7.6	8.4
70	C ₅ H ₈ N ₂ (1H-имидазол, 2-этил)	68.3	4.8	2.5
71	(CH ₃)(C ₂ H ₅)CHCN	2.4	6.2	4.5
72	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	11.1	1.2	-0.6
73	(CH ₃) ₃ CCN	-3.3	-1.6	-3.3
74	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NC	100.4	4.8	3.1
75	C ₅ H ₁₁ N (пиперидин)	-47.2	2.9	-1.4
76	C ₅ H ₁₁ N (циклопентиламин)	-54.9	6.1	1.8
77	C ₅ H ₁₁ N (пирролидин, 1-метил)	-2.1	2.8	-1.5
78	CH ₃ N=NC ₄ H ₉	78.9	11.4	4.0
79	(CH ₃) ₃ CCH ₂ NH ₂	-129.7	1.9	-5.0
80	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ NH ₂	-108.8	1.6	-5.3
81	C ₆ H ₄ N ₂ (2-пиридинкарбнитрил)	280.7	-3.6	1.5
82	C ₆ H ₄ N ₂ (3-пиридинкарбнитрил)	277.9	-4.3	0.8
83	C ₆ H ₄ N ₂ (4-пиридинкарбнитрил)	283.5	-7.6	-2.4
84	C ₆ H ₇ N (Анилин)	87.0	-1.6	1.6
85	C ₆ H ₇ N (пиридин, 2-метил)	99.0	-2.5	0.7
86	C ₆ H ₇ N (пиридин, 3-метил)	103.6	0.1	3.2

87	$C_6H_8N_2$ (пиразин, 2,3-диметил)	126.0	-5.1	-5.0
88	$C_6H_8N_2$ (фенилгидразин)	202.9	6.4	6.4
89	$C_6H_8N_2$ (гександинитрил)	149.0	5.4	5.4
90	C_6H_9N (1Н-пиррол, 2,5-диметил)	39.7	0.8	1.4
91	C_6H_9N (циклопентанкарбнитрил)	48.8	6.4	7.0
«Плохие» соединения				
П1	CH_2N_2 (3Н-диазирин)	332.0	-16.9	-20.2
П2	$C_2H_4N_4$ (2Н-тетразол, 2-метил)	328.4	-20.9	-27.6
П3	C_4H_9N (азиридин, 2,2-диметил)	66.9	-11.6	-15.4
П4	C_5H_7N (циклобутанкарбнитрил)	143.0	12.6	13.8
П5	$(C_2H_5)_2NCN$	63.5	19.2	14.9
П6	C_6H_7N (1-циклопентенкарбнитрил)	141.8	15.2	18.6
П7	C_6H_7N (2-циклопентенкарбнитрил)	156.4	12.8	16.3
Контрольные соединения				
К1	$C_4H_9NHC_4H_9$	-171.1	20.0	12.4
К2	$CH_3(CH_2)_7NH_2$	-173.5	3.7	-3.9
К3	$C_8H_4N_2$ (1,4-бензолдикарбнитрил)	357.1	-8.3	1.6
К4	$C_8H_4N_2$ (1,3-бензолдикарбнитрил)	362.7	-12.8	-3.0
К5	$C_8H_4N_2$ (1,2-бензолдикарбнитрил)	367.5	-11.8	-1.9
К6	$C_4H_9N=NC_4H_9$	9.2	13.0	4.9
К7	$(CH_3)_3CN=NC(CH_3)_3$	-36.4	1.7	-6.4
К8	C_9H_9N (2,6-диметилбензонитрил)	146.2	-11.1	-3.5

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования иминов.

№	Молекула	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль		
		G3MP2B3 +ЭП	CBS-APNO [8]	Лит. данные [5]
1	$\text{CH}_2=\text{NH}$	84.5	90.4	69 ± 8 105 ± 12 110 ± 13
2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$	39.2	41.0	8 ± 16 24 ± 8
3	$\text{CH}_2=\text{NCH}_3$	77.0	79.5	44 ± 8 71.1
4	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{NH}$	72.6	76.9	–
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}$	18.5	18.0	–
6	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$	32.9	31.5	–
7	$\text{CH}_2=\text{NC}_2\text{H}_5$	49.7	49.4	–
8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$	-2.3	-	–
9	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$	139.2	144.1	113.0
10	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}_2$	164.1	169.8	–
11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{NH}$	-1.6	–	–
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_3$	12.3	–	–
13	$\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	29.1	–	–
14	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$	5.4	–	16.7 ± 0.8
15	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{NH}$	-8.1	–	–
16	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$	5.9	–	–
17	$\text{CH}_2=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	14.8	–	–
18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$	-15.5	–	0.0
19	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NC}_2\text{H}_5$	-21.7	–	-37.7 ± 8.4
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$	-36.1	–	-20.9
21	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	-37.9	–	-20.9 -33.9
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{NC}_2\text{H}_5$	-42.6	–	-33.5 -31.4
23	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-44.7	–	-58.6 ± 8.4
24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	-51.1	–	-41.8
25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}$	171.0	–	–
26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}_2$	204.6	–	–