

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 2
ВЫПУСК**

**2
2021**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 2
Выпуск 2**

Ярославль 2021

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д. Б. БЕРЕЗИН (д.х.н., профессор, г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (к.х.н, доцент, г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	Т.Н. АНТОНОВА (д.х.н., профессор, г. Ярославль), Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (к.х.н., профессор, г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д.ф.-м.н., профессор, г. Ярославль), Е.Р. КОФАНОВ, (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.В. КУДРИК (д.х.н., профессор, г. Иваново) Е.А. КУРГАНОВА (д.х.н., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д.х.н., профессор, г. Иваново). В.Е. МАЙЗЛИШ (д.х.н., профессор, г. Иваново) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д.т.н., профессор, г. Ярославль) Н.В. РУСАКОВА (д.х.н., с.н.с., г. Одесса, Украина) А.С. СЕМЕЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) С.М. САФАРМАМАДОВ (д.х.н., профессор, г. Душанбе, Таджикистан) А.В. ТАРАСОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) J. SNUPAREK (PhD, г. Пардубице, Чехия)
Редакторы:	М.А. Канакотина, Л.С. Кокина, В.Б. Доронина
Англ. перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов (к.х.н.)
Корректор:	О.А. Юрасова
Адрес редакции:	150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, Ярославский государственный технический университет
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 issues a year
Форма:	online edition
Подписка и распространение:	free access
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 2
Issue 2**

Yaroslavl 2021

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	T.N. ANTONOVA (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl), N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEIKIN (Candidate of Chemical Sc., prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAIKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl), E.R. KOFANOV, (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo). V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.V. RUSAKOVA (Doctor of Chemistry, Sen. Researcher, Odessa, Ukraine) A.S. SEMEYKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) S.M. SAFARFAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Ta- jikistan) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) J. SNUPAREK (PhD, Pardubice, Czech Republic)
Editors:	M.A. KANAKOTINA, L.S. KOKINA, V.B. DORONINA
English translation:	L.A. TYUKINA
Computer layout:	A.S. FROLOV (Candidate of Chemical Sciences)
Proofreader:	O.A. YURASOVA
Editorial office address:	150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88 Yaroslavl State Technical University
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭИ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547 abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Д. В. Батов*
8 Анализ, систематизация и прогнозирование термодинамических характеристик органических соединений и их растворов на основе аддитивно-группового метода
- А. В. Спиридонова, П. А. Уваровская, Н. В. Красникова, С. В. Красников, Е. Е. Розаева*
60 Короткие *n*-ацилдипептиды с адамантилбензоильным фрагментом с потенциальной противовирусной активностью
- Е. В. Кудрик, В. С. Осокин*
69 Каталитическое окисление фторсодержащих ароматических соединений пероксидом водорода в присутствии μ -нитридодимерного фталоцианината железа
- В. К. Леонтьев, О. Н. Кораблева, Е. А. Гирба*
76 Использование газожидкостных аппаратов в промышленности
- А. В. Павлов, В. В. Соловьев*
81 Особенности экстракции плодов борщевика сосновского
- С. А. Терентьев, А. В. Шалунов, В. Н. Хмелев, В. А. Нестеров, Р. Н. Голых*
89 Лабораторная и полупромышленные ультразвуковые сушилки
- О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев*
98 Исследование противокоррозионных свойств пигментов методом комплексного термического анализа



- D. V. Batov*
103 Analysis, systematization and prediction of thermodynamic characteristics of organic compounds and their solutions based on the additive-group method
- A. V. Spiridonova, P. A. Uvarovskaya, N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov, E. E. Rozaeva*
152 Short N-acyldipeptides with adamantylbenzoyl fragment with potential antiviral activity
- E. V. Kudrik, V. S. Osokin*
159 Catalytic oxidation of fluorinated aromatic compounds by hydrogen peroxide in the presence of μ -nitridodimeric iron phthalocyaninate
- B. K. Leont'ev, O. N. Korableva, E. A. Girba*
165 The use of gas-liquid apparatuses in industry
- A. V. Pavlov, V. V. Solovyov*
170 Features of extracting of heracleum sosnowsky fruits
- S. A. Terentyev, A. V. Shalunov, V. N. Hmelev, V. A. Nesterov, R. N. Golyh*
176 Laboratory and semi-industrial ultrasonic dryers
- O. P. Filippova, E. S. Sergeev*
185 Investigation of the corrosion properties of pigments by the method of integrated thermal analysis



АНАЛИЗ, СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНО-ГРУППОВОГО МЕТОДА

Д. В. Батов

Батов Д.В., д-р хим. наук

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: bat21dv@yandex.ru

Ключевые слова:

аддитивно-групповой метод, органические соединения, растворы, физико-химические свойства, термодинамические характеристики, параметры пожарной опасности, температура вспышки

В статье обобщены литературные данные и полученные авторами результаты описания, систематизации и прогнозирования в рамках аддитивно-группового подхода физико-химических свойств органических веществ различных классов и их растворов, а также параметров пожарной опасности жидкостей.

Введение

В данной статье обобщены литературные данные и полученные авторами результаты по применению аддитивно-группового подхода для описания и прогнозирования различных физико-химических свойств и параметров пожарной опасности органических растворителей.

Исследование взаимосвязи между строением соединений и их свойствами остается актуальной химической задачей. В рамках аддитивно-группового метода эту проблему можно решить и качественно, и количественно. Указанный подход позволяет с достаточной точностью прогнозировать свойства множества новых объектов, используя данные для сравнительно небольшого числа групп. В то же время отклонения от аддитивности следует рассматривать как результат взаимного влияния атомов и групп в молекуле органического соединения. В настоящее время аддитивные схемы широко используются для расчетов свойств молекул в газовой фазе. Для конденсированных систем, в том числе для растворов, аддитивно-групповой метод развит недостаточно. Эта проблема решается в настоящей работе для энтальпийных характеристик сольватации растворения органических соединений в индивидуальных и смешанных растворителях, а также для параметров пожарной опасности жидкостей.



1. Сущность, классификация и теоретическое обоснование правил аддитивности

Методологическая целесообразность применения аддитивно-группового подхода для анализа и систематизации физико-химических и термодинамических характеристик индивидуальных веществ и растворов бесспорна. Прежде чем перейти к анализу литературных данных в рамках аддитивно-группового метода необходимо коротко остановиться на его сути и его теоретическом обосновании. Суть метода заключается в том, что величина какого-либо свойства вещества рассчитывается в виде суммы вкладов групп атомов, составляющих молекулу данного вещества. Указанный подход позволяет с достаточной точностью прогнозировать свойства множества новых объектов, используя данные для сравнительно небольшого числа групп. В то же время отклонения от аддитивности следует рассматривать как результат взаимного влияния атомов и групп в молекуле органического соединения.

Уже давно химикам и физикам стало известно, что большинство свойств сравнительно сложных молекул можно представить в виде суммы соответствующих вкладов атомов или связей. Одним из основоположников правил аддитивности С. Бенсоном в книге «Термохимическая кинетика» [1] дана классификация аддитивных схем.

Данное свойство молекулы (в приближении нулевого порядка) является суммой соответствующих свойств всех атомов. Каждому атому в молекуле можно приписать определенное парциальное значение рассматриваемого свойства. В одном-единственном случае это правило выполняется абсолютно точно - когда речь идет о молекулярной массе. Бенсоном [1] сделан вывод о том, что физически подобные эмпирические закономерности основаны на том, что силы, действующие между атомами внутри молекулы или между атомами различных молекул, являются очень близкодействующими. Они действуют на расстояниях 1-3 ангстрема. Из-за этого индивидуальные атомы в любой молекуле дают почти постоянные вклады в такие свойства, как коэффициент преломления, УФ- и ИК-спектры поглощения, магнитная восприимчивость, а также энтропия, молярная теплоемкость и даже теплота образования веществ в газовой фазе. Точность расчетов по атомно-аддитивной схеме значений энтропии, теплоемкости и теплоты образования далека от экспериментальной.

Приближением первого порядка является аддитивность свойств связей. В работе [1] приведена сводка величин вкладов связей для расчета некоторых термохимических характеристик веществ. Показано, что приближение аддитивности связей позволяет рассчитать теплоемкость и энтропию веществ с погрешностью порядка 4 Дж/(моль град) и энтальпию образования газов со средней погрешностью 8 кДж/моль. Указанное приближение дает одинаковые значения свойств изомеров и поэтому не может использоваться для сопоставления их свойств. Изомерные различия, которые являются следствием значительных стерических эффектов, не могут быть охарактеризованы с помощью простых правил аддитивности. В этом случае нужно сравнивать свойства индивидуальных соединений.

В следующем приближении (приближении второго порядка) свойства молекул рассматриваются как сумма аддитивных вкладов, принадлежащим различным группам, входящим в молекулу. Группу определяют как многовалентный атом вместе с его лигандами,



то есть с атомами, с которыми он связан [2]. Молекулы, содержащие один многовалентный атом (H_2O , CHCl_3) и, следовательно, одну группу, не могут рассматриваться на основе правил аддитивности свойств групп. С увеличением числа заместителей в молекуле возрастает и количество групп. Это составляет основное ограничение этого метода. В приближении второго порядка существенно повышается точность расчетов. Так теплоемкость и энтропию веществ можно рассчитать с погрешностью порядка 1.2 Дж/(моль град), а энтальпию образования газов - со средней погрешностью 2 кДж/моль.

Все аддитивные подходы можно рассматривать как практическое применение постулата классической теории химического строения, сущность которого заключается в том, что свойства молекул и веществ, имеющие характер факторов емкости, могут быть представлены в виде сумм свойств по структурным элементам, парам, тройкам и т. д. структурных элементов. Это выражается формулой

$$L = \sum_k L_k + \sum_{k,l} L_{k,l} + \sum_{k,l,m} L_{k,l,m} + \dots, \quad (1.1)$$

где L – свойство молекулы или вещества; L_k , $L_{k,l}$, $L_{k,l,m}$ – парциальные значения свойства L , приходящиеся на структурный элемент, пару, тройку и т. д. структурных элементов.

Чтобы использовать такой подход, необходимо классифицировать структурные элементы. Принципы классификации структурных элементов описаны, например, В. М. Татевским в книге [3]. В соответствии со вторым постулатом классической теории химического строения, который следует из первого постулата о связи строения и свойств молекул и веществ, отдельные структурные элементы (S_i) и группы структурных элементов (S_i, S_j), входящие в разные молекулы или разные вещества (макротела) могут быть классифицированы более или менее детально так, что на структурный элемент определенного вида (разновидности) в любых молекулах (веществах) приходится приблизительно одинаковая парциальная величина рассматриваемого свойства, имеющего характер фактора емкости и характеризующего молекулу в целом. Определяющим фактором и основой классификации структурных элементов является одинаковый атомный состав и приблизительно одинаковая равновесная геометрическая конфигурация. Из этого следует, что такие структурные элементы будут иметь приблизительно одинаковую электронную плотность и плотность двухчастичной вероятности в пределах объемов атомов, входящих в структурный элемент, и, в результате, энергетическую эквивалентность. В настоящее время с целью разделения молекулы на фрагменты используются закономерности, установленные в рамках классической теории химического строения и свойств молекул [3, 4, 5]. Согласно этим закономерностям, структурные элементы, относящиеся к одному виду, то есть близкие по равновесной конфигурации, имеют одинаковую формулу химического строения и одинаковое первое окружение.

Учитывая приближенную эквивалентность структурных элементов, уравнение (1.1), в котором учитываются только структурные элементы и их пары, в которых структурные элементы располагаются рядом или разделены одним фрагментом, можно переписать в виде



$$L = \sum_I K^I L^I + \sum_{I,J} \sum_u n_u^{I,J} L^{I,J}. \quad (1.2)$$

В этом выражении величины K^I и n_u , представляющие количества структурных элементов и пар элементов, определяются исходя из молекулярного состава и строения. Парциальные значения свойств могли бы быть рассчитаны регрессионным методом на основе небольшого числа экспериментальных данных. Однако в таком виде выражение (1.2) не может быть использовано для регрессионного анализа, так как количества структурных элементов и пар структурных элементов оказываются линейно зависимыми. Поэтому используется выражение [2]

$$P = \sum K^I p^I. \quad (1.3)$$

В уравнении (1.3) p^I – эффективная парциальная величина свойства, которая включает кроме исходных парциальных величин, приходящихся собственно на структурный элемент S_I , парциальные величины, приходящиеся на пары структурных элементов первого окружения элемента I . Эти значения p^I уже могут быть практически определены регрессионным методом из экспериментальных данных для небольшого числа молекул рассматриваемого ряда.

2 Применение аддитивно-групповых методов для анализа и систематизации свойств органических соединений

2.1. Использование аддитивных схем для анализа свойств индивидуальных веществ

Анализ имеющихся данных показал, что этот метод наиболее широко разработан для расчетов термодинамических параметров образования молекул в газовой фазе [1, 5], теплот фазовых переходов [6]. Работы в этом направлении проводятся до настоящего времени. Авторами [7] обсуждены и интерпретированы на основе вкладов атомов, связей, групп и взаимодействий между ними в молекуле энтальпии образования в газовой фазе пиридинов и их производных (метилпиридинов, гидроксилпиридинов, аминопиридинов, цианопиридинов и т.п.).

На протяжении ряда лет авторы [6, 8, 9, 10, 11] последовательно применяли аддитивно-групповой подход к свойствам веществ различных классов в конденсированном состоянии. Ими была разработана схема разделения молекул на структурные элементы с учетом их первого окружения [11], учитывающая рекомендации [2, 3, 4, 5]. В качестве фрагментов используются группы атомов, которые в ряде случаев совпадают с функциональными группами, принятыми в органической химии (например $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{NO}_2)$ и т.п.). В работе [9] аддитивно групповой метод применен для мольных объемов жидкостей, в работе [8] – для энтальпий образования веществ в конденсированном состоянии. Проводится работа по развитию базы численных термохимических данных и методов прогнозирования свойств органических радикалов [10]. Особенности применения аддитивно-группового подхода к некоторым свойствам веществ проанализированы автором [11].



2.2. Использование аддитивных схем для анализа и систематизации свойств растворов

При исследовании свойств растворов методика групповой аддитивности использована для описания парциальных мольных объемов алканов в индивидуальных апротонных растворителях [12]. При разложении парциальных мольных объемов сделаны попытки теоретического обоснования коэффициентов уравнений. Так, авторы работы [13], основываясь на теории масштабных частиц [14], показали, что свободный член в уравнении для разложения парциальных мольных объемов должен быть равен βRT .

$$\bar{V}^0 = V^0 + nV^0(\text{CH}_2) + 2\bar{V}^0(\text{CH}_3). \quad (2.2.1)$$

Это наблюдается для парциальных мольных объемов алканов и циклоалканов в тетрахлорметане.

В работе [15] для описания \bar{V}^0 авторы использовали зависимость

$$\bar{V}^0 = aV_w + b. \quad (2.2.2)$$

Обоснованием использованного выражения является, по мнению авторов [15], то, что Ван-дер-ваальсов мольный объем (V_w) представляет аддитивную величину относительно структурных фрагментов молекул. Выражение (2.2.2) использовано для разложения \bar{V}^0 алканов в воде [15], ароматических соединений и хлоралканов в тетрахлорметане, алканов, спиртов и циклических соединений в бензоле [16].

Рассматривая отклонения \bar{V}^0 от простой аддитивной схемы как следствие взаимодействия групп в молекуле, в работах [17, 18] использовано уравнение

$$\bar{V}^0 = V_c + \sum n_i I_i + \sum P_i \delta_i, \quad (2.2.3)$$

где V_c – константа, не зависящая от размера молекул растворенного вещества; n_i – число групп данного вида; I_i – инкремент объема на такую группу; P_i – число соседних взаимодействующих групп; δ_i – декремент объема, обусловленный взаимодействием групп.

Аддитивно-групповой метод находит применение для анализа и других термодинамических свойств растворов. В работах [19, 20] в результате анализа термодинамических данных гидратации алканов и некоторых их моно- и полифункциональных производных рассчитаны вклады углеводородных радикалов и полярных групп в энтальпию, энтропию и энергию Гиббса гидратации молекул органических соединений. Подробнее использованная авторами [19, 20] аддитивная схема будет рассмотрена на примере энтальпийных характеристик гидратации.

Метод групповой аддитивности применяется и в прикладных исследованиях. Так, для определения одной из главных характеристик поверхностно-активных веществ – величины гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) – используются групповые числа, отражающие ГЛБ структурных единиц молекулы ПАВ [21]. Групповые числа были предложены Девисом [22] еще и для термодинамического обоснования чисел гидрофильно-липофильного баланса ПАВ.



Авторами работы [10] отмечается сочетание в методе групповой аддитивности необходимой точности с относительно простой и наглядной формой применения. Это делает указанный подход эффективным для массовых расчетов.

2.3. Применение аддитивно-групповых методов для анализа и систематизации энтальпийных характеристик растворов органических соединений в индивидуальных растворителях

Обзор литературных данных показывает, что при исследовании энтальпийных характеристик растворения и сольватации веществ применяются различные схемы аддитивно-группового подхода, но чаще всего анализ полученных данных ограничивается определением вклада метиленовой группы. В контексте настоящей работы целесообразно рассмотреть вопрос аддитивности энтальпий растворения, сольватации и испарения органических соединений относительно вкладов неполярных групп на примере не только углеводородов, но и их функциональных производных. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать достаточно общих выводов относительно аддитивности вкладов полярных функциональных групп.

На рис. 2.3.1 приведены зависимости энтальпий растворения гомологов различных классов органических соединений в воде.

Энтальпии растворения спиртов определены в работах [23, 24, 25, 26, 27, 28], аминов – [27, 29], алкилацетатов – [30], карбоновых кислот – [27], диолов – [31, 32], кетонов – [33, 34], эфиров – [35], *N*-метилалкиламинов [27] и *N*-алкилацетамидов [27]. Аналогичные зависимости получены для сульфоксидов – [31] и веществ других классов.

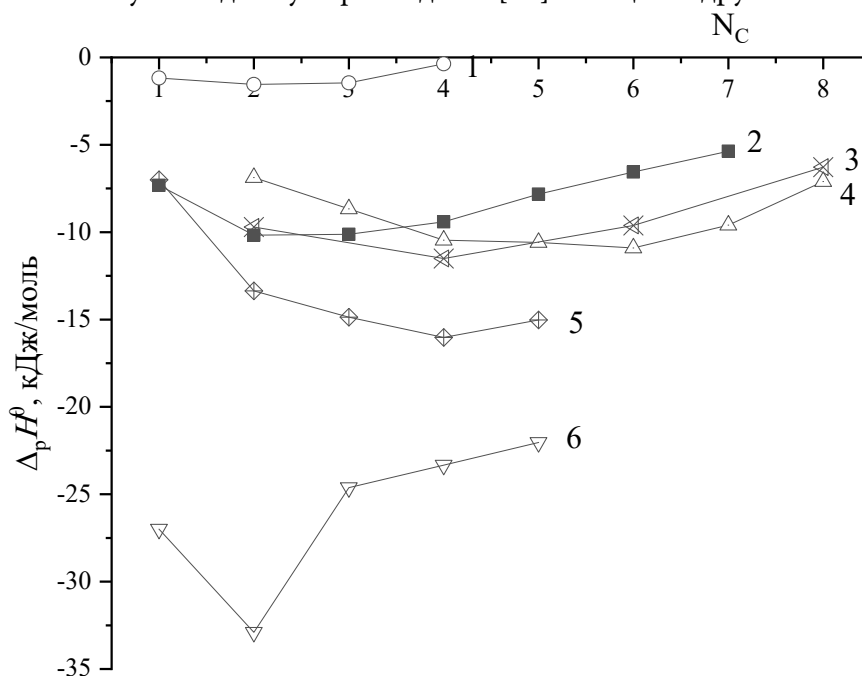


Рис. 2.3.1. Зависимости энтальпий растворения органических соединений некоторых гомологических рядов в воде при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул:

1 – карбоновые кислоты; 2 – алканоли; 3 – кетоны; 4 – диолы; 5 – *N*-метилалкиламины; 6 – амины



Видно, что энтальпии растворения веществ в воде изменяются не аддитивно относительно N_c в пределах всего гомологического ряда. Увеличение размеров алкильного радикала до $N_c = 2-3$ вносит экзотермический вклад в энтальпию растворения. Дальнейшее присоединение метиленовых радикалов приводит к обратному эффекту. Таким образом, аддитивность относительно метиленовой группы в энтальпиях растворения монофункциональных органических соединений в воде начинает соблюдаться, начиная с третьего члена гомологического ряда. Наблюдаемый ход зависимости авторы [36] объясняют конкурирующим действием гидрофобной гидратации и особенностей механизма растворения частиц различного размера в воде. Преобладание гидрофобной гидратации при растворении первых членов гомологического ряда связывается с тем, что частицы небольшого размера могут размещаться в пустотах, имеющихся в структуре воды. Такое объяснение, по мнению авторов [36], подтверждается температурной зависимостью энтальпий растворения. На рис. 2.3.1 приведены энтальпии растворения спиртов в воде при 273.15 и 298.15 К. Вклад гидрофобной гидратации снижается при повышении температуры раствора. В результате зависимости $\Delta_p H^0 = f(N_c)$ становятся более монотонными.

Выше были рассмотрены закономерности в изменении энтальпий растворения веществ в воде. На этих термодинамических характеристиках наиболее отчетливо проявляется немонотонность изменения свойств в гомологическом ряду. Однако известно, что энтальпия растворения вещества является суммой энтальпий его испарения и сольватации молекул. Поэтому целесообразно проанализировать аддитивность этих термодинамических характеристик и в связи с этим уместно рассмотреть вопрос о влиянии межчастичных взаимодействий растворенное вещество - растворитель и растворитель - растворитель в растворе и межмолекулярных взаимодействий в конденсированном растворенном веществе на вид зависимости $\Delta_p H^0 = f(N_c)$. Зависимости энтальпий гидратации веществ нескольких гомологических рядов приведены на рис. 2.3.2.

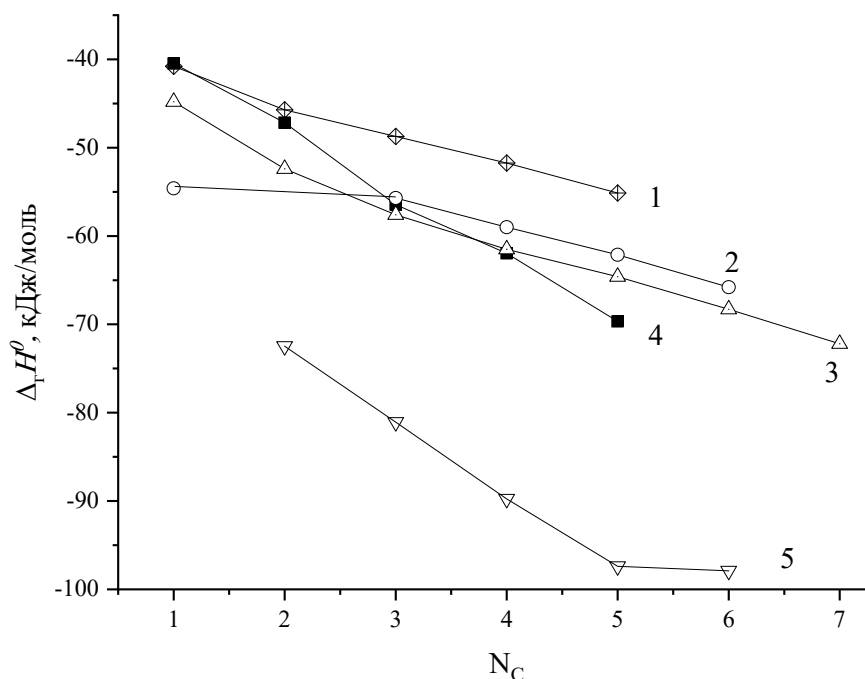


Рис. 2.3.2. Зависимости энтальпий гидратации: 2-кетонов (1), 1-аминов (2) 1-алканолов (3), монокарбоновых кислот (4), диолов (5) при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул



Видно, что аддитивное уменьшение энтальпий гидратации веществ относительно метиленовой группы происходит при $N_c \geq 3$. То есть закономерности в изменениях энтальпий растворения обусловлены изменениями энтальпий гидратации. Подтверждением приведенных выводов служат результаты полученные авторами [23, 35, 36]. В работе [36] отмечается, что несмотря на довольно высокий коэффициент корреляции зависимостей $\Delta_r H^\circ = f(N_c)$ для спиртов и аминов вклад метиленовой группы в $\Delta_r H^\circ$ различен. Например, для спиртов он изменяется от 7.6 кДж/моль для C_1 – C_2 до 3.9 кДж/моль для C_5 – C_6 . Однако аддитивность относительно CH_2 -группы будет соблюдаться, если рассматривать разность между энтальпией гидратации молекулы и $\Delta_c H^\circ$ "сложной" полярной группы типа $-CH_2OH$ или $-CH_2NH_2$.

В таблице 2.3.1 представлены коэффициенты и регрессионные параметры уравнений вида (2.3.1) аппроксимации энтальпий гидратации алканов, кетонов и алканолов для гомологов с числом атомов углерода в радикале больше трех, рассчитанные нами ранее [37] по экспериментальным данным для алканов из работы [38], для кетонов – [34], для алканолов – [28].

Таблица 2.3.1. Коэффициенты уравнений $\Delta_r H^\circ = a_N + b_N N_c$ аппроксимации энтальпий гидратации гомологов органических соединений при 298.15 К

Соединения	a_N	b_N	s	R	N_c
n-Алканы	-15.51	-2.58	0.12	0.9996	3-6
2-Кетоны ^a	-38.57	-3.00	0.41	0.9988	4, 6, 8
1-Алканолы	-47.68	-3.44	0.30	0.9988	3-7

$$\Delta_c H^\circ = a_N + b_N N_c, \quad (2.3.1)$$

где N_c – число атомов углерода.

Более совершенную аддитивную схему (уравнение (2.3.2)) использовали авторы [39] для разложения энтальпий гидратации производных цитозина с различным числом и расположением CH_2 -групп в молекуле

$$\Delta_c H^\circ = A_0 + \sum n_i Z_i, \quad (2.3.2)$$

где n_i и Z_i – количество и вид выделенных групп.

Для гидрокси-, метокси- и метилатов цитозина с одинаковым числом CH_2 -групп $\Delta_c H^\circ$ отличались. Различия были связаны с тем, каким атомом заменен атом водорода в метильной группе. Выделены следующие структурные элементы: $CH_2(C)$, $CH_2(N)$, $CH_2(O)$ и O . Энтальпии их гидратации составили: -5.9 ± 1.5 , -8.6 ± 1.3 , -14.3 ± 2.1 , -14.9 ± 1.8 кДж/моль соответственно. $A_0 = -131,2$ кДж/моль рассматривалась как энтальпия гидратации незамещенного цитозина (экспериментальное значение $-128,9$ кДж/моль).

Существенно меньше по сравнению с водными растворами исследована аддитивность термодимических характеристик неводных растворов неэлектролитов. Подавляющее число данных относится к растворам алканов. Как уже упоминалось, энтальпии растворения гомологов алканов определены приблизительно в 40 органических растворителях различной химической природы [40, 41, 42, 43]. Полярные производные



углеводородов исследованы в менее широком наборе растворителей. Известны данные для ряда алкилбензолов [40], спиртов [40,44,45], аминов [44], эфиров [35], кетонов [46], амидов [47].

На рис. 2.3.3 представлены зависимости энтальпий растворения гомологов 1-алканолов в органических растворителях от N_C .

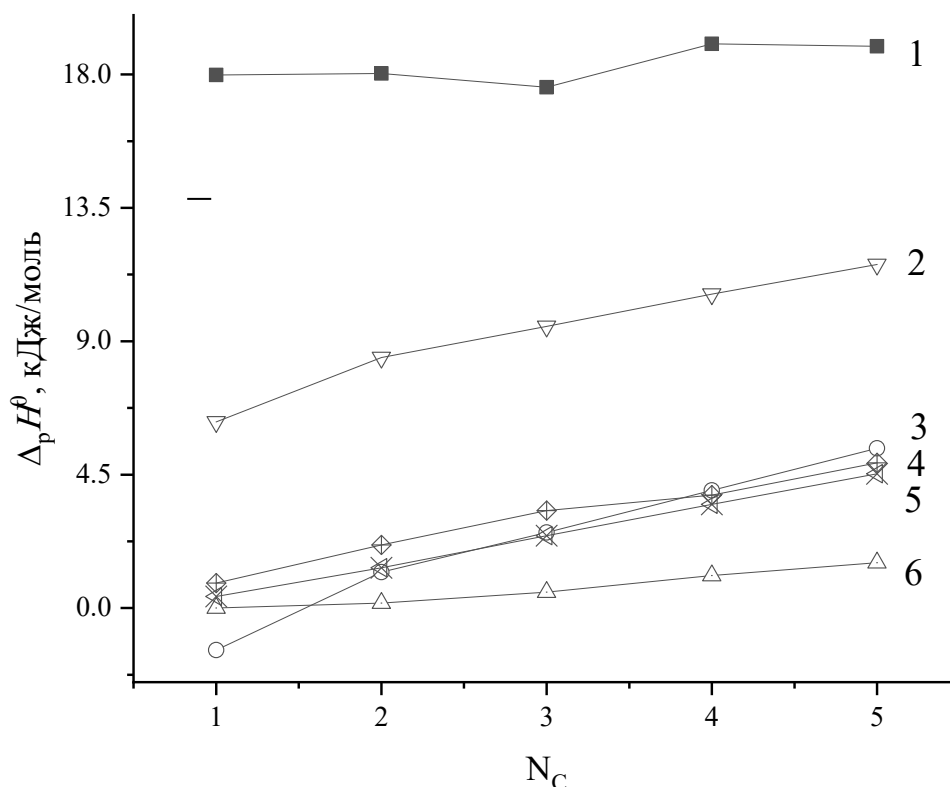


Рис. 2.3.3. Зависимости энтальпий растворения: 1-алканолов в циклогексане (1), пропиленкарбонате (2), диметилсульфоксиде (3), формамиде (4), этиленгликоле (5) и метаноле (6) при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул

Аналогичные зависимости наблюдаются и для веществ других гомологических рядов. Видно, что вид изотерм на рис. 2.3.3 резко отличаются от вида аналогичных зависимостей для водных растворов (см. рис. 2.3.1). Изменение энтальпий растворения гомологов в неводных растворителях происходит менее драматично, чем в воде. Аддитивное относительно N_C увеличение энтальпий растворения начинается уже со второго члена гомологического ряда. И даже отклонения $\Delta_p H^0$ первого члена от аддитивного изменения незначительны.

Аналогичные закономерности наблюдаются в изменениях энтальпий сольватации гомологов в неводных растворителях (рис. 2.3.4).

В таблице 2.3.2 представлены коэффициенты уравнений вида (2.3.1). Для расчета использованы экспериментальные данные для алканов из работы [41], для алкилбензолов – [40], для кетонов – [46], для алканолов – [40, 45].

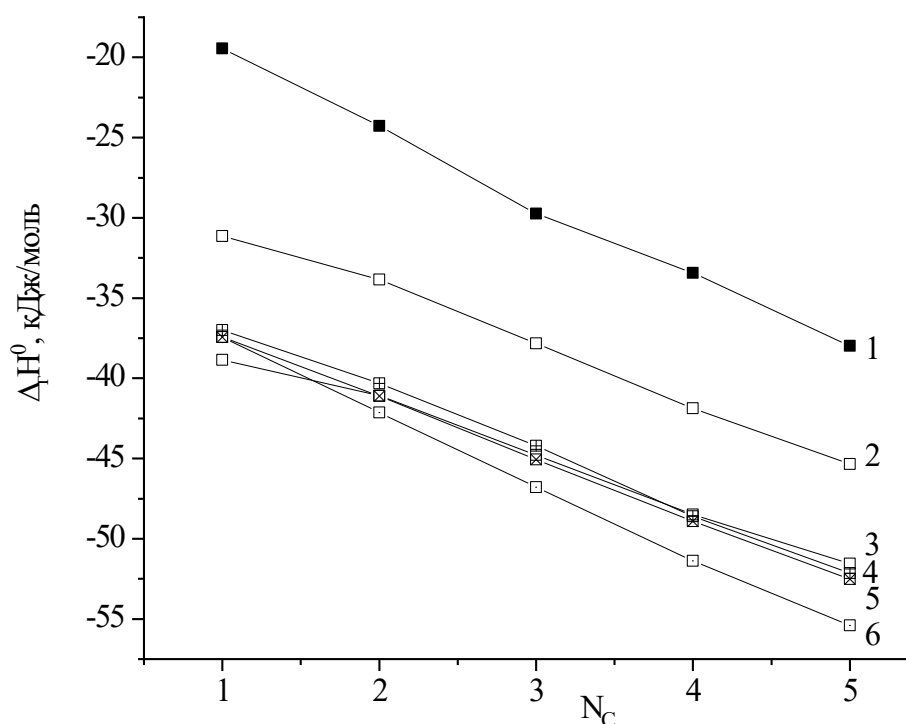


Рис. 2.3.4. Зависимости энтальпий сольватации 1-алканолов в циклогексане (1), пропиленкарбонате (2), диметилсульфоксиде (3), формамиде (4), этиленгликоле (5) и метаноле (6) при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул

Сравнение приведенных в таблицах 2.3.1 и 2.3.2 величин показывает, что коэффициенты a_N и b_N регрессионных уравнений для водных растворов в основном более отрицательны по сравнению с неводными. Следует отметить также, что в водном растворе вклады метиленовой группы (коэффициент b_N) в энтальпии гидратации веществ, изученных гомологических рядов, сильно дифференцированы. В неводных растворах коэффициенты b_N гомологов имеют близкие значения. Это означает, что в неводных средах группы CH_2 являются энергетически эквивалентными не только для молекул одного гомологического ряда, но и для молекул соединений различной химической природы.

Аналогичные выводы об аддитивном вкладе алкильного радикала в энтальпию сольватации органических соединений различных гомологических рядов в неводных растворителях сделаны авторами [48]. По их мнению, существенным аргументом в пользу этого является равенство угловых коэффициентов зависимостей между энтальпией сольватации и молекулярной рефракцией, найденных для алканов, кетонов и алифатических спиртов.

Изменение энтальпий сольватации соединений, принадлежащих гомологическому ряду, показывает, что межчастичные взаимодействия в растворе являются основной причиной немонотонности изменения энтальпий растворения. Особенно это проявляется в водных растворах вследствие особенностей структуры воды, связанных с наличием сетки водородных связей.



Таблица 2.3.2. Коэффициенты уравнений $\Delta_c H^0 = a_N + b_N N_C$ аппроксимации энтальпий сольватации гомологов органических соединений в неводных растворителях при 298.15 К

Растворитель	Алканы		Алкилбензолы		Кетоны		Алканолаы	
	b_N	a_N	b_N	a_N	b_N	a_N	b_N	a_N
MeNO ₂	-2.96	-0.06	-3.07	-28.31	-	-	-3.14	-24.40
Me ₂ SO	-3.18	1.17	-3.21	-29.79	-2.89	-21.03	-3.27	-35.09
MeCN	-3.39	-1.39	-3.50	-29.90	-	-	-3.56	-27.48
C ₄ H ₆ O ₃	-3.62	0.66	-3.42	-30.92	-	-	-3.64	-27.07
Me ₂ NCOH	-3.70	-1.04	-3.58	-32.29	-3.56	-20.37	-3.86	-33.77
Me ₂ NCOMe	-3.94	-0.66	-3.60	-32.69	-	-	-3.92	-35.38
H ₂ NCOH	-3.83	-3.42	-3.61	-27.90	-	-	-3.86	-32.88
MeOH	-4.09	-1.96	-3.84	-31.04	-3.72	-17.17	-4.33	-33.65
EtOH	-4.33	-3.14	-4.09	-30.90	-	-	-4.36	-33.88
Bu ⁿ OH	-4.60	-2.65	-4.36	-30.04	-	-	-	-
(CH ₂ OH) ₂	-	-	-	-	-	-	-3.80	-33.62
CCl ₄	-4.66	-1.77	-	-	-4.53	-14.78	-4.89	-14.44

Примечание. Коэффициент корреляции для всех случаев не ниже 0.999, стандартное отклонение не превышает 0.6 кДж*моль⁻¹.

Таблица 2.3.3. Коэффициенты уравнений $\Delta_n H = a_N + b_N N_C$

Вещества	a_N	b_N	se	R	N_C
Нитрилы	29.9	2.78	0.4	0.9999	1-5
Простые эфиры	12.1	3.62	0.9	0.9904	4,6,8,10
Алкилацетаты	27.4	3.73	0.4	0.9949	1-4
Кетоны (MeCOR)	27.1	3.83	0.3	0.999,	1-5
Алкилформиаты	20.6	4.07	0.9	0.9809	1-4
Метилалканоаты	27.5	4.20	0.1	0.9999	1-4
Этилалканоаты	29.8	4.26	0.5	0.9939	0-2
Диолы	58.2	4.78	0.6	0.9932	2-5
Алканолаы	32.5	4.91	0.2	0.9999	1-8
Алканы	1.8	4.96	0.1	0.9999	5-16
Алкилбензолы	30.9	5.05	0.6	0.9999	1-6
Кислоты	25.8	7.96	0.7	0.9999	0-4

Примечание. N_C – число атомов углерода в радикале молекулы вещества.

Анализ данных по энтальпиям испарения органических веществ показывает [6, 35, 41, 46, 49, 50] их аддитивное изменение относительно вклада метиленовой группы в пределах каждого гомологического ряда. Это иллюстрируют приведенные в таблице 2.3.3 данные регрессионного анализа зависимостей $\Delta_n H = f(N_C)$ для алканов и их монофункциональных производных. Следует отметить, что аддитивность энтальпий испарения относительно вклада CH_2 -группы соблюдается в пределах точности определения энтальпий испарения веществ (0.5–2 кДж/моль), которая на порядок уступает точности калориметрических измерений $\Delta_p H^0$.

В работе [51] аддитивный подход к описанию энтальпий испарения органических соединений применен в приближении аддитивности связей и групп. Для расчетов использовано уравнение



$$\Delta_{\text{и}}H = \Delta_{\text{и}}H(Y) + n\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}). \quad (2.3.3)$$

В выражении (2.3.3) $\Delta_{\text{и}}H(Y)$ - энтальпия испарения функциональной группы; n и $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH})$ - число и вклад связей С-Н в энтальпию испарения молекулы. В метиленовом радикале две связи С-Н, в метильном радикале - три. Результаты расчетов $\Delta_{\text{и}}H(Y)$ и $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH})$ приведены в работах [51, 52]. Авторами [53] отмечается ограниченность полученных в работах [51, 52] величин по двум причинам: во-первых, для аппроксимации были использованы величины $\Delta_{\text{и}}H$, рассчитанные по уравнению Клапейрона-Клаузиуса, а не экспериментальные стандартные $\Delta_{\text{и}}H$ при $P = 1$ атм и $T = 298.15$ К; во-вторых, использовались $\Delta_{\text{и}}H$ только для неразветвленных алканов и их производных. Однако, как известно, разветвленность углеводородной цепи сильно влияет на энтальпии испарения соединений, уменьшая их величину. По мнению авторов [53], разветвленность молекул увеличивает вероятность внутримолекулярных контактов. Поскольку при фиксированном значении размера молекулы (равенстве V_w соединений с разветвленной и неразветвленной цепью) суммарное число межмолекулярных и внутримолекулярных контактов остается постоянным, увеличение внутримолекулярного взаимодействия при разветвлении молекул ослабляет межмолекулярное взаимодействие. Это приводит к уменьшению энтальпии испарения. Учитывая вышесказанное, унификация углеводородных фрагментов набором связей С-Н [51] представляется неправомерной. В работе [53] предложено использовать в качестве структурных фрагментов атомно-групповые составляющие CH_3 , CH_2 , CH , C и Y , а энтальпию испарения молекулы аппроксимировать выражением

$$\Delta_{\text{и}}H = p\Delta_{\text{и}}H(Y) + n\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_3) + m\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_2) + k\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}) + l\Delta_{\text{исп}}H(\text{C}), \quad (2.3.4)$$

где p , n , m , k , l - число соответствующих групп в молекуле $\Delta_{\text{и}}H(Y)$, $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_3)$, $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_2)$, $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH})$ и $\Delta_{\text{исп}}H(\text{C})$ - соответственно, вклады функциональной группы и углеводородных фрагментов CH_3 , CH_2 , CH и C в энтальпию испарения.

Решением системы уравнений вида (2.3.4) для 56 алканов различного строения были определены вклады в энтальпию испарения радикалов CH_3 , CH_2 , CH и C , которые равны 5.74 ± 0.30 , 4.96 ± 0.06 , 2.63 ± 0.50 и 0.41 ± 0.50 кДж/моль соответственно. В [53] также указывается, что вклад $\Delta_{\text{и}}H(\text{C})$ мал и при разложении $\Delta_{\text{и}}H$ может не учитываться. Выражение для разложения энтальпии испарения будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta_{\text{и}}H = p\Delta_{\text{и}}H(Y) + n\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_3) + m\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_2) + k\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}), \quad (2.3.5)$$

где p , n , m , k - число соответствующих групп в молекуле; $\Delta_{\text{и}}H(Y)$, $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_3)$, $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH}_2)$ и $\Delta_{\text{и}}H(\text{CH})$ - соответственно, вклады функциональной группы и углеводородных фрагментов CH_3 , CH_2 и CH в энтальпию испарения.

Решением систем уравнений вида (2.3.5) авторами [53] были определены инкременты групп для 15 классов органических монофункциональных соединений. Полученные ими данные приведены в таблице 2.3.4. Для расчета использованы стандартные энтальпии испарения из работ [6, 54]. Представленные величины подтверждают вывод о том, что эквивалентность связей С-Н в метиновом, метиленовом и метильном радикалах соединений не соблюдается. Более того, для некоторых гомологических рядов вклад CH_2 -группы в энтальпию испарения превышает вклад CH_3 - группы.

**Таблица 2.3.4.** Вклады углеводородных радикалов и функциональных групп в энтальпии испарения органических соединений при 298.15 К

Ряд	СН	СН ₂	СН ₃	Y	n
>C=C<	2.75±0.14	4.96±0.02	8.20±0.11	0.09±0.40	12
COOH	2.40±0.19	4.95±0.40	4.85±1.70	45.90±2.20	9
Алканы	3.24±0.43	4.94±0.03	5.87±0.07		56
ОН	2.77±0.27	4.94±0.07	4.18±0.40	33.02±0.80	25
Cl	3.07±0.19	4.83±0.03	5.13±0.20	13.60±0.40	13
SH	1.86±0.39	4.83±0.03	4.41±0.06	17.65±0.09	15
O	2.79±0.31	4.80±0.06	5.56±0.30	6.76±0.90	26
Br	3.08±1.62	4.77±0.02	4.64±0.20	17.89±0.40	14
COO	2.76±0.12	4.74±0.09	4.52±0.80	20.68±2.00	16
I	2.47±0.47	4.47±0.05	4.03±0.10	23.31±0.20	9
NH ₂	2.47±0.21	4.45±0.11	3.45±0.40	19.29±0.70	10
CHO	2.38±0.59	4.45±0.10	6.55±0.20	18.87±0.30	4
CN	-	4.42±0.10	3.31±0.70	27.87±1.30	14
S	-	4.38±0.06	4.16±0.06	19.22±0.30	7
CO	-	4.23±0.13	3.37±0.20	24.20±1.00	26

Примечание: n - число соединений.

Отличия значений вклада метиленовой группы в $\Delta_n H$, полученные разными авторами (см. табл. 2.3.3 и 2.3.4), обусловлены в основном различными наборами экспериментальных данных, использованных для регрессионного анализа. В общем случае постоянство $\Delta_n H$ структурных элементов соблюдается в пределах конкретного гомологического ряда соединений. Однако, исходя из групповых вкладов метиленовых радикалов, значения которых определены с максимальной точностью, можно выделить несколько групп гомологических рядов с близкими значениями $\Delta_n H^\circ$ радикала СН₂. Например, к одной группе можно отнести алканы, алкены, алканола, карбоновые кислоты, к другой – хлор- и бромпроизводные алканов, простые и сложные эфиры, к третьей – амины, нитрилы, альдегиды, кетоны. Если признать достоверность использованных для анализа экспериментальных величин $\Delta_n H$, то указанная близость групповых вкладов может свидетельствовать об одинаковой геометрической конфигурации и энергетической эквивалентности структурных фрагментов (СН₂) в выделенных группах соединений.

Для исследования аддитивности групповых вкладов в энтальпии гидратации молекул органических соединений авторы [19, 20] использовали уравнение

$$\Delta_r H = \Delta_{cav} H + \Delta_r H(H) + \sum \Delta_r H(Y) + \delta_r H(Y_1, Y_2, r_{Y1-Y2}). \quad (2.3.6)$$

Аналогичные выражения использовались для других термодинамических функций гидратации ($\Delta_r X^\circ$, X = G, S, C_p).

$\Delta_{cav} H$ - вклад образования полости в растворителе, $\Delta_r H(H)$ - вклад взаимодействия неполярной части молекулы с водой, $\Delta_r H(Y)$ - вклад взаимодействия полярной группы с водой, $\delta_r H(Y_1, Y_2, r_{Y1-Y2})$ – поправка, учитывающая взаимное влияние полярных групп в полифункциональной молекуле. Величина [$\Delta_{cav} H + \Delta_r H(H)$] приравнивалась энтальпии гидратации углеводородов $\Delta_r H^\circ(RH)$, которые аппроксимировали линейным уравнением (2.3.7).



Величины $\Delta_r H$ характеризуют изотермический перенос растворенного вещества, представленный схемой:

Гипотетический идеальный газ с концентрацией 1 моль/дм³ → Гипотетический идеальный водный раствор с концентрацией 1 моль/дм³

Значения $\Delta_r H$ рассчитывались из литературных данных $\Delta_r H^\circ$, характеризующих перенос по схеме с поправкой на изменение исходного стандартного состояния растворенного вещества:

Идеальный газ в стандартном состоянии (при $P = 1$ атм) → Гипотетический идеальный водный раствор в стандартном состоянии (с концентрацией 1 моль/дм³)

$$\Delta_r H = a_s + b_s S_w(RH), \quad (2.3.7)$$

где $S_w(RH)$ - площадь поверхности N_A молекул углеводорода, определенная из групповых вкладов по методике Бонди [55]. В этом случае вклад углеводородных радикалов определялся согласно выражению

$$\Delta_r H = b_s S_w(R). \quad (2.3.8)$$

В формуле (2.3.8) $S_w(R)$ - площадь поверхности углеводородных радикалов. Для CH_3 , CH_2 , CH и C величины $S_w(R)$ равны: 2,12, 1,35, 0,57 и 0 см³/моль соответственно, а значения $\Delta_r H(R)$: -4,81, -3,06, -1,29 и 0 кДж/моль. Авторами [19, 20] учитывалось влияние полярной группы на гидратацию углеводородного радикала. В том случае, если метильный радикал был непосредственно связан с функциональной группой, энтальпия его гидратации увеличивалась на величину $\delta_r H[\text{CH}_3(Y)] = 1,8$ кДж/моль. Следует отметить, что углеводородные радикалы вносят одинаковые вклады в величины энтальпий гидратации $\Delta_r H$ и $\Delta_r H^\circ$. Сравнение выражений (2.3.8) и (2.3.1) показывает, что $b_N = b_s S_w(\text{CH}_2)$. Поправка на изменение исходного стандартного состояния углеводорода влияет на величину a_s . Вклады полярных групп в работе [19] рассчитывали, исходя из энтальпий гидратации монофункциональных соединений:

$$\Delta_r H(Y) = \Delta_r H(RY) - \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_r H(H) = \Delta_r H(RY) - [a_s + b_s S_w(R)]. \quad (2.3.9)$$

Поправки, учитывающие взаимовлияние полярных групп в бифункциональных молекулах, определяли по уравнению

$$\delta_r H(Y_1, Y_2, r_{Y_1-Y_2}) = \Delta_r H(RY_1 Y_2) - [a_s + b_s S_w(R)] - \Sigma \Delta_r H(Y) - \delta_r H(\text{CH}_3). \quad (2.3.10)$$

В выражении (2.3.10) m - число метильных групп, непосредственно связанных с гетероатомом Y ; $\delta_r H(\text{CH}_3)$ равно разности $\Delta_r H[\text{CH}_3(Y)] - \Delta_r H(\text{CH}_3)$.

Групповые вклады в термодинамические функции гидратации, рассчитанные авторами работ [19, 20] приведены в таблице 2.3.5.

Выводы авторов работ [19, 20] согласуются с результатами, изложенными выше. Энергетика гидратации веществ усиливается при увеличении длины углеводородного радикала молекул. Вклады полярных групп составляют существенную часть энтальпии гидратации вследствие образования водородных связей неэлектролит – вода. Из



приведенных данных видно, что, как правило, не соблюдается аддитивность относительно вкладов полярных групп. Так удвоенный вклад в $\Delta_c H^\circ$ гидроксильной группы алканолов больше по сравнению с энтальпией гидратации двух ОН-групп диолов.

Исследование неспецифической сольватации ароматических соединений в неводных растворителях, проведенное авторами [42, 56, 57, 58] показало, что энтальпии их неспецифической сольватации аддитивны относительно группового состава молекул. Вклад, который вносит в $\Delta_c H^\circ$, например, альдегидная группа в различных ароматических соединениях (бензальдегид, п-хлорбензальдегид, 9-антральдегид), одинаков. Вклад в энтальпию сольватации, вносимый ароматическим радикалом зависит от его размера, но не зависит от того, связан ли ароматический радикал с альдегидной группой, нитрогруппой группой или галогеном. Ранее в работе [59] на основе исследования большого количества растворов ароматических соединений в метаноле и диметилформамиде также было показано, что в большинстве случаев соблюдается аддитивность в энтальпиях переноса ароматических соединений в том случае, если отсутствует специфическое взаимодействие.

Таблица 2.3.5. Групповые вклады в термодинамические функции гидратации соединений

Группа	$\Delta_f G^\circ$ кДж/моль	$\Delta_f S^\circ$ Дж/моль К	$-\Delta_f H^\circ$ кДж/моль
CH ₃	6.17	-1.36	4.81
CH ₂	3.93	-0.86	3.06
CH	1.67	-0.36	1.29
C	0	0	0
ОН (первичные спирты)	8.61±0.45	29.0±0.2	37.6±0.5
ОН (вторичные и третичные спирты)	12.72	30.0	42.8
NH ₂ (первичные амины)	9.15±0.40	27.4±0.3	36.5±0.2
NH (вторичные амины)	12.61	29.4	42.0
N (третичные амины)	11.56±0.63	26.9±0.2	38.5±0.4
O (простые эфиры)	4.92	21.7	26.6
COOH (карбоновые кислоты)	-	-	38.4±2.5
COO (сложные эфиры)	5.27	22.1	27.5
CO (кетоны)	-0.77	24.7	23.8
CONH (вторичные амиды)	-	-	60.2
CONH ₂ (первичные амиды)	-	47.6	-

Большое внимание уделено изучению аддитивности вклада ароматического цикла в энтальпии сольватацию органических соединений в неводных средах [60, 61, 62]. Авторами указанных работ на примере энтальпий сольватации бензола, нафталина, антрацена, дифенила, аценафтена фенантрена и азобензола обнаружено, что сольватация незамещенных ароматических полициклических соединений слабо зависит от природы органических растворителей. Это позволило им сделать вывод об универсальном характере сольватации в изученных системах. Увеличение числа бензольных ядер до двух в нафталине и до трех в антраcene и фенантрене усиливает сольватацию этих соединений по сравнению с бензолом примерно в 1,6 и 3,2 раза соответственно. Причиной этого является универсальная сольватация дополнительных бензольных колец. Исходя из того, что



межмолекулярное взаимодействие в исследованных системах осуществляется, по-видимому, по π - π -типу был сделан вывод о том, что энтальпия сольватации определяется числом делокализованных π -электронов в сопряженной системе связей. Оказалось, что отношение энтальпии сольватации исследованных углеводородов к числу π -электронов их сопряженных систем (n) имеет постоянную величину. Это позволило авторам [60, 61, 62] получить корреляционное уравнение для расчета $\Delta_c H^\circ$ незамещенных ароматических углеводородов в неводных средах

$$\Delta_c H^\circ = -(5.4 \pm 0.17)n. \quad (2.3.11)$$

Следует отметить, однако, что выдвинутое авторами [60, 61] предположение о независимости энтальпий сольватации незамещенных полициклических углеводородов от природы растворителя представляется мало убедительным. Среднее значение $\Delta_c H^\circ$ бензола, равное согласно формуле (2.3.11) -32.5 кДж/моль является слишком грубым приближением. Экспериментальные данные, полученные авторами [61, 62], показывают, что различия в $\Delta_c H^\circ$ бензола, нафталина и антрацена в различных растворителях достигают 5-6 кДж/моль. Кроме того, авторами [42, 63] показано, что сольватация бензола в отличие от сольватации алканов имеет существенную специфическую составляющую и в значительной степени определяется полярностью растворителя. Вследствие этого уравнение (2.3.11) целесообразно использовать с учетом влияния растворителя на сольватацию полициклических соединений.

В работах [60, 64] в результате термохимического исследования неводных растворов бензола и его производных выделены вклады различных заместителей (ОН, Cl, Br, СНО, CH_3 , NO_2) в энтальпии сольватации соединений ароматического ряда. Для заместителей, не вступающих с молекулами органических растворителей в донорно-акцепторное взаимодействие (Cl, Br, CH_3), предложено использовать средние для ряда растворителей величины вкладов групп. Сочетание полученных термохимических характеристик заместителей с величинами энтальпий сольватации незамещенных ароматических углеводородов, рассчитанных по формуле (2.3.11), составило основу предложенного авторами [60-62, 64] метода расчета энтальпий сольватации ароматических соединений в неводных средах. Показано также, что этот подход справедлив для большинства ароматических соединений (не только углеводородов, но и гетероциклических соединений). При этом указывается, что положение заместителя в молекуле не играет существенной роли при условии, что заместитель не образует внутримолекулярной водородной связи с другим заместителем или гетероатомом цикла. Следует ожидать, что предложенная методика будет более справедлива для соединений, молекулы которых имеют крупные ароматические циклы.

Аддитивно-групповой метод находит широкое применение при интерпретации энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий [65, 66, 67, 68]. Величины энтальпийных коэффициентов гетеротактических парных взаимодействий неэлектролитов (x и y) в водном растворе аппроксимировались уравнением в зависимости от числа эквивалентных метиленовых групп в молекуле

$$h_{xy} = mh(\text{CH}_2\text{-X}) + h(\text{Y-X}), \quad (2.3.12)$$



где $h(\text{CH}_2\text{-X})$ и $h(\text{Y-X})$ - вклады в h_{xy} парных взаимодействий метиленовой и полярной (Y) групп растворенного вещества y с молекулой x ; m - количество эквивалентных CH_2 -групп в молекуле. Согласно [65] метиновая группа эквивалентна половине, а метильная – полутора CH_2 -группам. Это равнозначно использованию первого приближения аддитивного подхода - аддитивности связей, в данном случае связей C-H, как в работе [51]. Следует отметить, что в указанном подходе выделение структурных фрагментов недостаточно обосновано. Очевидно, что метиновые группы алкильных радикалов, связанных с различными функциональными группами, не являются эквивалентными. Так при анализе коэффициентов h_{xy} амидов с мочевиной в водном растворе [67] авторами установлено, что величины $H(\text{CH}_2\text{-X})$ различны для третичных и вторичных (первичных) амидов. Вследствие этого использование принципа эквивалентных метиленовых групп [65] встречает определенные трудности и ограничивается малым набором веществ.

Вышеизложенное показывает, что аддитивность свойств растворов интенсивно исследуется и применяется для интерпретации энтальпийных характеристик растворов органических соединений. Однако применяемое выделение в качестве основного структурного фрагмента молекулы метиленовой группы и анализ соблюдения ее вклада в термодинамические характеристики является довольно ограниченной схемой, не позволяющей сделать обоснованных выводов о взаимосвязи свойств растворов с составом и строением молекул растворенного вещества. В связи с этим возникает задача применения новых более развитых схем разложения молекул на структурные фрагменты и их использования для анализа экспериментальных данных.

3. Новая схема выделения структурных фрагментов в молекулах органических соединений. Определение вкладов в термохимические характеристики органических соединений и их растворов в воде и неводных растворителях

3.1. Термохимические характеристики растворения и гидратации органических соединений нормального строения

Вернемся к зависимостям энтальпий растворения и гидратации органических соединений от числа атомов углерода в радикале их молекул. Как уже указывалось, причиной немонотонного изменения этих характеристик могут являться смена механизма гидратации молекул при увеличении их размеров и гидрофобная гидратация. Однако если для монофункциональных соединений приведенное выше объяснение представляется логичным, то для полифункциональных, в том числе гетерофункциональных, соединений оно выглядит не вполне убедительным. Например, экспериментальные данные показывают (см. рис. 2.3.1), что увеличение энтальпий растворения α,ω -диолов начинается с 1,6-гександиола. Добавление метиленовых групп в ряду алкоксиэтанолов вызывает уменьшение энтальпий растворения при переходе от метоксиэтанола к этоксиэтанола [69], несмотря на то, что в молекуле метоксиэтанола уже содержится метильный и два метиленовых радикала. Аналогичный пример представляет увеличение углеводородного радикала в рядах N-алкилацетамидов и N-метилалкиламинов (см. рис. 2.3.1). Таким образом, приведенные данные позволяют констатировать, что в любом гомологическом



ряду независимо от размера функциональной группы наблюдается уменьшение энтальпий растворения органических соединений в воде от первого ко второму члену ряда вследствие сильного увеличения экзотермичности гидратации. Причиной этого является, вероятно, не изменение общего размера молекул и связанная с этим смена механизма гидратации молекул, а особенности гидратации углеводородных радикалов, содержащих не более двух атомов углерода.

Исходя из строения молекул алканов и в соответствии с рекомендациями [2, 3] обычно выделяют (с учетом первого окружения) четыре структурных фрагмента: $(C)CH_3$, $(C)_2CH_2$, $(C)_3CH$, $(C)_4C$ [6, 8]. Здесь в скобках указано число и вид атомов в первом окружении выделенного структурного элемента. В молекулах монофункциональных производных предельных алифатических углеводородов кроме групп, указанных для алканов, структурными элементами будут: $(Y)CH_3$, $(Y)CH_2(C)$, $(Y)CH(C)_2$, $(Y)C(C)_3$ и $Y(C)$. Символом Y обозначена функциональная группа, например: $-OH$, $-Cl$, $-NO_2$, $-COOH$ и т.п. Размеры углеводородных радикалов увеличиваются по мере появления в молекулах соединений групп в следующей последовательности: $(Y)CH_3$, $(Y)CH_2(C)$, $(C)CH_3$ и $(C)_2CH_2$. Выделенные структурные элементы имеют различное первое окружение и, следовательно, различную равновесную геометрическую конфигурацию и являются энергетически неэквивалентными. Поэтому логично предположить, что вклады в энтальпии гидратации и растворения указанных групп будут различными. И только начиная с третьего члена гомологического ряда, углеводородный радикал удлиняется вследствие добавления только группы $(C)_2CH_2$. Именно с этого момента следует ожидать монотонного изменения энтальпии растворения в гомологическом ряду углеводородов и их монофункциональных производных. Учитывая выше сказанное относительно выделения структурных элементов в молекуле, отметим, что наблюдаемый ход зависимостей на рис. 2.3.1 и 2.3.2 не является неожиданным. Нетрудно заметить, что подход авторов [36] равнозначен выводам, сделанным выше, исходя из изменения строения молекул в гомологическом ряду. Действительно, если выделить в качестве полярной группы фрагмент $(Y)(CH_2)$, то дальнейшее увеличение размера молекул гомологов осуществляется вследствие добавления группы $(C)_2(CH_2)$. Аналогичный эффект проявляется в энтальпиях сольватации кетонов и эфиров в циклогексане [35]. В соответствии с классификацией структурных фрагментов [2], радикалы CH_3 называют концевыми фрагментами, CH_2 – цепочечными фрагментами. Энтальпии гидратации метана и этана отклоняются от линейной зависимости на рис. 2.3.2 потому, что их молекулы состоят только из концевых фрагментов.

Перейдем теперь к количественному описанию энтальпийных характеристик растворения и гидратации органических веществ. В.М. Татевский [2] выделяет два принципиально различающихся подхода к разделению молекул на структурные элементы. Первый предполагает такое разделение молекулы, при котором каждое ядро принадлежит только одному структурному элементу, то есть границы между структурными элементами не проходят через ядра. Во втором методе разделение молекулы на структурные элементы происходит таким образом, что отдельные ядра могут принадлежать двум или нескольким структурным фрагментам, то есть границы между структурными элементами проходят через некоторые ядра. В настоящей работе был использован второй



подход. В качестве основного фрагмента углеводородных радикалов в настоящей работе выбрана связь СН. Это сделано по нескольким причинам: во-первых, большая детализация позволяет, не изменяя число структурных элементов, включить в рассмотрение большее количество веществ. При выборе СН-связей в качестве структурного элемента метан, например, включается в рассмотрение, а при выборе в качестве структурного фрагмента более крупной частицы требуется добавление ее к матрице данных. Во-вторых, для того, чтобы не использовать дробные значения для вкладов радикалов, например, в молекулах муравьиной кислоты и формамидов. Следует отметить, что выбранную схему разделения молекул на структурные фрагменты следует классифицировать как аддитивно-групповую схему, а не схему аддитивности связей. Это следует из того, что, во-первых, в ней выделены функциональные группы; и, во-вторых, выделенные СН-связи в разных углеводородных радикалах не являются эквивалентными. Суммированием вкладов связей можно получить вклады соответствующих углеводородных радикалов.

Исходя из формулы (1.3) для энтальпий растворения, сольватации, переноса и испарения алифатических углеводородов можно записать выражение

$$\Delta H^\circ = p\Delta H^\circ(\text{CH})_p + s\Delta H^\circ(\text{CH})_s + t\Delta H^\circ(\text{CH})_t + h\Delta H^\circ(\text{C}) + d\Delta H^\circ(\text{CH})_d + e\Delta H^\circ(\text{CH})_e, \quad (3.1.1)$$

где $\Delta H^\circ(\text{CH})_p$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_s$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_t$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_d$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_e$ – вклады в энтальпийную характеристику СН-связи первичного, вторичного и третичного атомов углерода, СН-связей при кратных (двойной и тройной) углерод-углеродных связях соответственно; $\Delta H^\circ(\text{C})$ – вклад четвертичного атома углерода, который может рассматриваться как поправка к вкладам СН-связей; p , s , t , h , d и e – числа соответствующих фрагментов в молекулах, которые определяются исходя из их строения.

Для алифатических углеводородов, энтальпии гидратации которых приведены в таблице 3.1.1, матрица значений p , s , t , h , d и e представлена в таблице 3.1.2. Вклады выделенных связей находятся методом множественной линейной регрессии. Результаты расчета приведены в таблице 3.1.3.

Небольшие погрешности описания свидетельствуют об адекватности выбранной модели. Неучтенные связи С-С являются, вероятно, экранированными и не вносят существенного вклада в межмолекулярное взаимодействие. Функциональная группа у алканов отсутствует, поэтому в пределах погрешности данных свободный член равен 0.

Анализ данных таблицы 3.1.3 показывает, что концевые структурные группы (связи СН первичных углеродных атомов и, соответственно, метильные радикалы) гидратированы существенно экзотермичнее цепочечных. Соотношение энтальпий гидратации метиленового и метильного радикалов составляет приблизительно 1 : 3, а не 1 : 1.5 как можно было ожидать, исходя из количества СН-связей. Полученные результаты позволяют предположить, что эффект гидрофобной гидратации связан с гидратацией именно концевых структурных групп в молекулах. Из данных таблицы 3.1.3 видно также, что энтальпии гидратации связи СН у третичного атома углерода и четвертичного атома углерода имеют положительные значения. Величины $\Delta_c H^\circ$ структурных фрагментов являются парциальными величинами.



Таблица 3.1.1. Энтальпии гидратации неполярных веществ при 298.15 К, число молекул воды в сольватной оболочке неполярной частицы (N) и Ван-дер-ваальсов объем неполярной частицы $v_w = V_w / N_A$ (нм³)

Раств. вещество	$-\Delta_r H^\circ$	N	$v_w \cdot 10^2$	Раств. вещество	$-\Delta_r H^\circ$	N	$v_w \cdot 10^2$
He	0.59	11.7	0.94	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	28.3	31.9	9.64
Ne	3.8	12.9	1.13	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	31.1	35.4	11.34
Ar	11.98	16	2.25	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	33.9		
Kr	15.29	17.3	2.44	C ₂ H ₂	14.62	18.1	3.84
Xe	18.99	18.3	3.61	C ₂ H ₄	16.46	18.8	3.97
O ₂	10.66	15.1	2.16	<i>c</i> -C ₃ H ₆	23.26	22.8	5.1
N ₂	11.45	15.8	2.65	CH ₂ =C ₂ H ₄	21.64	23	5.66
CH ₄	13.18	16.9	2.84	CH ₂ =C ₃ H ₆	24.88	26.7	7.36
C ₂ H ₆	19.52	21.3	4.53	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	24.19	27.7	7.94
C ₃ H ₈	23.27	24.8	6.24	C(CH ₃) ₄	23.26	30	9.64
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	25.92	28.4	7.94				

Примечание. Использованы данные, полученные Деком и Джиллом в работах [70, 71]. V_w из работы [55], a – [72].

Таблица 3.1.2. Количество выделенных структурных элементов в молекулах углеводородов

Углеводород	(CH) _p	(CH) _s	(CH) _t	(C)	(CH) ₌	(CH) ₌
C ₂ H ₂	0	0	0	0	0	2
C ₂ H ₄	0	0	0	0	4	0
CH ₂ =C ₂ H ₄	3	0	0	0	3	0
CH ₂ =C ₃ H ₆	3	2	0	0	3	0
CH ₄	4	0	0	0	0	0
C ₂ H ₆	6	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈	6	2	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	6	4	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	6	6	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	6	8	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	6	10	0	0	0	0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	9	0	1	0	0	0
C(CH ₃) ₄	12	0	0	1	0	0

Парциальные величины свойств могут иметь различные знаки. Физически эндотермичность гидратации фрагментов (CH)_t и (C) можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими вследствие разветвления углеводородного радикала.

Таблица 3.1.3. Вклады структурных фрагментов в энтальпии гидратации, испарения и растворения в воде углеводородов при 298.15 К

Свойство	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	(C)	(CH) ₌	(CH) ₌	<i>se</i>
$\Delta_r H^\circ$	-1.41	-3.31	5.64	16.51	-4.04	-7.51	0.3
$\Delta_i H^\circ$	2.48	1.95	2.76				
$\Delta_p H^\circ$	1.07	-1.36	8.40				

Переходя к энтальпиям растворения и гидратации производных углеводородов, нужно отметить одну важную, на наш взгляд, закономерность. Приведенные на рис. 2.3.1 и 2.3.2 зависимости свидетельствуют о том, что в любом гомологическом ряду (в том числе ряду алканов) независимо от размера функциональной группы наблюдается уменьшение энтальпий растворения органических соединений в воде от первого ко



второму члену ряда, вследствие сильного увеличения экзотермичности гидратации. По-видимому, особенности гидратации метана и этана, обусловленные энергетической эквивалентностью при гидратации их СН-связей, сохраняются и при гидратации метильного, этильного, этиленового и т.п. радикалов, связанных с функциональной группой и содержащих не более двух атомов углерода. Это выражается в том, что для каждого из таких радикалов все СН-связи являются эквивалентными. В таблицах 3.1.4–3.1.7 такие связи обозначены $(\text{CH})_Y$, то есть они являются фрагментами СН, расположенными в первом окружении функциональной группы. *Следует особо отметить, что выделение таких фрагментов является приоритетным.*

Таблица 3.1.4. Количество выделенных структурных элементов в молекулах алканолов, энтальпии их испарения и растворения в воде при 298.15 К

Соединение	$(\text{CH})_Y$	$(\text{CH})_s$	$(\text{CH})_p$	$(\text{CH})_t$	Y_s	Y_t	$\Delta_p H^\circ$		$\Delta_u H^\circ$	
							эксп	Δ	эксп	Δ
MeOH	3						-7.32		37.48	
EtOH	5	0	0	0	0	0	-10.17		42.23	
Pr ⁿ OH	4	0	3	0	0	0	-10.12		47.48	
Bu ⁿ OH	4	2	3	0	0	0	-9.41		52.09	
Pe ⁿ OH	4	4	3	0	0	0	-7.82		56.78	
Hex ⁿ OH	4	6	3	0	0	0	-6.56		61.74	
Hept ⁿ OH	4	8	3	0	0	0	-5.37		66.83	
Oct ⁿ OH	4	10	3	0	0	0	-3.40		71.00	
Pr ⁱ OH	7	0	0	0	1	0	-13.05	-0.18	45.35	0.41
Bu ² OH	6	0	3	0	1	0	-13.18	-0.02	49.72	-0.40
Bu ⁱ OH	3	0	6	1	0	0	-9.33	0.00	50.77	0
Bu ^t OH	9	0	0	0	0	1	-17.20	0.55	46.80	0.00
Pe ² OH	5	0	6	0	1	0	-12.80	0.66	53.30	-2.00
Pe ^t OH	8		3	0			-18.60	-0.55		
Hex ³ OH	5	2	6	0	1	0	-12.59	-0.47	56.81	-3.25
Hept ⁴ OH	5	4	6	0	1	0	-12.68	-1.90	62.62	-2.21

Примечание. Здесь и в табл. 3.1.4–3.1.7 $\Delta = \Delta H^\circ_{(\text{эксп})} - \Delta H^\circ_{(\text{расч})}$.

Таблица 3.1.5. Количество выделенных структурных элементов в молекулах диолов, энтальпии их испарения и растворения в воде при 298.15 К

Соединение	$(\text{CH})_Y$	$(\text{CH})_s$	Y_s	$\Delta_p H^\circ$		$\Delta_u H^\circ$	
				эксп.	Δ	эксп.	Δ
HO(CH ₂) ₂ OH				-6.87	-0.08	65.60	0.02
HO(CH ₂) ₃ OH	6	0	0	-8.67	0.22	72.40	-0.03
HO(CH ₂) ₄ OH	8	0	0	-10.46	0.53	79.30	0.02
HO(CH ₂) ₅ OH	8	2	0	-10.59	-0.64	86.80	0.00
HO(CH ₂) ₆ H	8	4	0	-10.90	-1.99	87.00	-7.32
HO(CH ₂) ₈ OH	8	8	0	-7.10	-0.27		
HO(CH ₂) ₉ OH	8	10	0	-5.40	0.39		
MeCHOHCH ₂ OH	6	0	1	-10.48	0.18	71.20	0.00
Me(CHOH) ₂ Me	8	0	2	-14.72	-0.18		

**Таблица 3.1.6.** Количество выделенных структурных элементов в молекулах кетонов, энтальпии их испарения и растворения в воде при 298.15 К

Соединение	(CH) _γ	(CH) _s	(CH) _p	Y _s	Y _t	Δ _p H°		Δ _r H°	
						эксп.	Δ	эксп.	Δ
MeCOMe						-10.17		30.50	
EtCOMe	8	0	0	0	0	-10.72		34.95	
Pr ⁿ COMe	7	0	3	0	0	-10.21		38.50	
Bu ⁿ COMe	7	2	3	0	0	-9.46		42.33	
Pen ⁿ COMe	7	4	3	0	0	-8.95		46.10	
EtCOEt	10	0	0	0	0	-10.90	0.06	38.60	-0.13
Pr ⁱ COMe	10	0	0	1	0	-10.63	-0.48	36.80	-0.14
Pr ⁱ COPr ⁱ	14	0	0	2	0	-9.60	0.47	40.44	0.15
Bu ^t COMe	12	0	0	0	1	-9.50	0.00	43.40	0.00

Таблица 3.1.7. Количество выделенных структурных элементов в молекулах метилалканоатов, энтальпии их испарения и растворения в воде при 298.15 К

Соединение	(CH) _γ	(CH) _s	(CH) _p	Y _s	Y _t	Δ _p H°	Δ _r H°
MeCOOMe						-7.81	31.69
EtCOOMe	5	0	0	0	0	-8.65	36.02
Pr ⁿ COOMe	4	0	3	0	0	-8.04	40.10
Bu ⁿ COOMe	4	2	3	0	0	-7.28	44.32
Pr ⁱ COOMe	7	0	0	1	0	-8.62	38.90
Bu ^t COOMe	9	0	0	0	1	-7.32	42.30

Если для метильного радикала это логично, то, например, для этильного радикала, содержащего кроме метиленовой группы еще и метильную группу, эта идея является новой. Возвращаясь к причинам, вызывающим немонотонность изменения Δ_pH° от N_C и нелинейность изменения Δ_rH° от N_C, можно отметить, что она может быть вызвана особенностями гидратации углеводородных радикалов, содержащих не более двух углеродных атомов, связанных с тем, что все их СН-связи являются энергетически эквивалентными. Связи (CH)_p и (CH)_s в функциональных производных углеводородов представляют собой связи, удаленные от функциональной группы более чем на два углеродных атома. В таблицах 3.1.4 и 3.1.5 для примера представлены матрицы исходных данных для 1-алканолов и α,ω-диолюв.

Видно, что в 1-алканолах максимальное число фрагментов (CH)_γ составляет 5 и принадлежит этильному радикалу. В α,ω-диолах максимальное количество фрагментов (CH)_γ составляет 8 и принадлежит четырем метиленовым группам. Именно поэтому усиление экзотермичности растворения в ряду 1-алканолов заканчивается этанолом, а в ряду α,ω-диолюв - 1,4-бутандиолом.

В соответствии с формулой (1.3) энтальпии растворения, сольватации, переноса и испарения монофункциональных производных алканов можно выразить соотношением

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_s) + \delta H^\circ(Y_t) + \gamma \Delta H^\circ(\text{CH})_\gamma + p \Delta H^\circ(\text{CH})_p + s \Delta H^\circ(\text{CH})_s + t \Delta H^\circ(\text{CH})_t + h \Delta H^\circ(\text{C}), \quad (3.1.2)$$



где $\Delta H^\circ(\text{CH})_y$ – инкременты СН-связей в углеводородных радикалах, входящих в первое окружение функциональной группы; $\Delta H^\circ(\text{CH})_p$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_s$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_t$ и $\Delta H^\circ(\text{C})$ – вклады структурных фрагментов углеводородных радикалов, отстоящих от функциональной группы более чем на два углеродных атома; y , p , s , t и h – количество выделенных фрагментов; $\Delta H^\circ(Y_p)$ – вклад функциональной группы, связанной с первичным атомом углерода; $\delta H^\circ(Y_s)$ и $\delta H^\circ(Y_t)$ – поправки, учитывающие различия в энтальпиях сольватации функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода по отношению к функциональной группе, связанной с первичным атомом углерода. Вклад функциональной группы, связанной с вторичным углеродным атомом [$\Delta H^\circ(Y_s)$], можно определить суммированием величин $\Delta H^\circ(Y_p)$ и соответствующей поправки $\delta H^\circ(Y_s)$ по формуле

$$\Delta H^\circ(Y_s) = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_s). \quad (3.1.3)$$

Аналогичное выражение используется для расчета вклада функциональной группы, связанной с третичным углеродным атомом [$\Delta H^\circ(Y_t)$]:

$$\Delta H^\circ(Y_t) = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_t). \quad (3.1.4)$$

Коэффициенты уравнения (3.1.2) при величинах $\Delta H^\circ(Y_p)$, $\Delta H^\circ(Y_s)$ и $\delta H^\circ(Y_t)$ для монофункциональных соединений равны единице.

В таблицах 3.1.4–3.1.7 приведены количества выделенных структурных фрагментов в молекулах монофункциональных соединений некоторых гомологических рядов и литературные данные по энтальпиям их растворения в воде и испарения при 298.15 К. Для алканолов использованы литературные данные [23, 73, 24, 25], для диолов – [31, 32, 74, 75], для аминов – [27, 29], для кетонов и метилалканоатов – [35], для карбоновых кислот – [27], для алкилацетатов – [30].

Расчетные величины вкладов выделенных структурных фрагментов в энтальпии растворения в воде и испарения монофункциональных органических соединений некоторых гомологических рядов приведены в таблицах 3.1.8 и 3.1.9. Инкремент функциональной группы рассчитан как свободный член в уравнении регрессии.

Небольшие погрешности описания свидетельствуют о том, что предложенная модель адекватно отражает экспериментальные данные. Указанные параметры регрессии приведены для описания энтальпийных характеристик веществ нормального строения. В таблице 3.1.10 представлены инкременты структурных фрагментов в энтальпии гидратации, которые рассчитаны по формуле (3.1.5), используя соответствующие данные вкладов фрагментов в энтальпии растворения и испарения из таблиц 3.1.8 и 3.1.9.

Взаимосвязь между указанными энтальпиями выражается соотношением

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_p H^\circ - \Delta_n H^\circ. \quad (3.1.5)$$

В формуле (3.1.5) $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_p H^\circ$ и $\Delta_n H^\circ$ – соответственно энтальпии сольватации (гидратации), растворения и испарения растворенного вещества.

**Таблица 3.1.8.** Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии растворения монофункциональных соединений в воде при 298.15 К

Соединения	Формула	Y	Y _p	(CH) _γ	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	Y _s	Y _t	se
Диолы (для соединений из табл. 3.1.5)	R(OH) ₂	ОН	-1.30	-1.05	0.52			-1.78 (0.18)		0.53
Алканолаы (для соединений из табл. 3.1.4)	ROH	ОН	-3.04	-1.43	0.67	-0.57	1.44 (0.00)	0.16 (0.26)	-1.88 (0.55)	0.32
Амины N _C = 1 - 8	R ⁿ NH ₂	NH ₂	-18.1	-2.95	0.66	1.77				0.03
Кетоны (для соединений из табл. 3.1.6)	R ₁ COR ₂	C=O	-9.14	-0.18	0.32	0.08		0.81 (0.48)	1.83	0.10
Сульфоксиды N _C = 1 - 4, 6 - 8	R ⁿ SOMe	S=O	-9.80	-1.50	0.67	-1.33				0.83
Кислоты N _C = 1 - 5	R ⁿ COOH	COOH	-0.48	-0.22	0.55	-0.04				0.05
Метилалканоаты (для соединений из табл. 3.1.7)	R ⁿ COOMe	COOMe	-6.55	-0.42	0.38	0.06		0.87	3.01	0.00
Алкилацетаты N _C = 1 - 5	R ⁿ OOCMe	OOCMe	-4.68	-0.81	0.07	-0.02				0.00

Примечание. Здесь и в табл. 3.1.9 коэффициент корреляции для соединений нормального строения не ниже 0.99. Стандартная погрешность (*se*) дана для описания $\Delta_r H^\circ$ веществ нормального строения. В скобках приведены погрешности описания $\Delta_r H^\circ$ изомеров при использовании значений вкладов из данной таблицы. N_C – число атомов углерода в радикале соединения, исключая функциональную группу.

Анализ результатов расчета показывает, что вклады структурных фрагментов в энтальпии растворения, испарения и гидратации довольно сильно различаются для разных гомологических рядов. Особенно велики различия для фрагментов (CH)_γ. В этом проявляется влияние функциональной группы на углеводородный радикал. Однако не наблюдается отчетливо выраженной зависимости между величинами вкладов неполярного фрагмента (CH)_γ и функциональной группы в энтальпии испарения и растворения в воде.

В то же время для энтальпий гидратации веществ можно отметить такую взаимосвязь. Данные, представленные в таблице 3.1.10, показывают, что имеется тенденция к симбатному изменению инкрементов связей (CH)_γ и (CH)_p с одной стороны и полярной группы – с другой. Также сильно различаются вклады в энтальпийные характеристики концевых фрагментов. Наименьшие различия наблюдаются для СН-связей вторичных атомов углерода. Рассмотрим подробнее вклады углеводородных фрагментов в энтальпии гидратации органических соединений. Нами обнаружена прямо пропорциональная зависимость между вкладом фрагмента (CH)_p и (CH)_γ в $\Delta_r H^\circ$ молекул, приведенная на рис. 3.1.1. Эта зависимость описывается корреляционным уравнением

$$\Delta_r H^\circ[(CH)_\gamma] = 1.22 \Delta_r H^\circ[(CH)_p], se = 0.08, R = 0.9948. \quad (3.1.6)$$



Из рис. 3.1.1 видно также, что линейная корреляция наблюдается между вкладами фрагментов $(\text{CH})_p$ и $(\text{CH})_Y$ в энтальпии испарения веществ.

Таблица 3.1.9. Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии испарения монофункциональных соединений при 298.15 К

Соединения	Формула	Y	Y_p	$(\text{CH})_Y$	$(\text{CH})_s$	$(\text{CH})_p$	$(\text{CH})_t$	Y_s	Y_t	se
Диолы (для соединений из табл. 3.1.6)	$\text{R}(\text{OH})_2$	ОН	25.90	3.43	3.76			-1.23		0.04
Алкилбензолы $N_C = 1 - 8$	R^nPh	Ph	32.27	1.67	3.01	1.89				0.79
Алканолаы (для соединений из табл. 3.1.5)	ROH	ОН	30.35	2.38	2.38	2.52	-1.81 (0.0)	-2.04 (0.40)	-4.93	0.23
Амины $N_C = 1 - 8$	R^nNH_2	NH_2	39.16	-3.85	2.33	2.42				0.29
Эфиры $N_C = 2 - 5, \text{Pr}^i\text{OPr}^i$	ROR	O	21.00	0.60	1.93	1.22		1.07		0.00
Кетоны (для соединений из табл. 3.1.7)	R_1COR_2	C=O	18.48	2.03	1.90	1.95		-1.79 (0.15)	-2.34	0.23
Нитрилы $N_C = 1 - 4$	R^nCN	CN	29.92	1.03	1.56	1.24				0.00
Кислоты $N_C = 1 - 6$	R^nCOOH	COOH	35.58	3.78	4.58	3.24				0.80
Метилалканоаты (для соединений из табл. 3.1.8)	RCOOMe	COOMe	25.19	2.17	2.11	2.08		-1.45	-2.38	0.00
Алкилацетаты $N_C = 1 - 5$	R^nOOCMe	OOCMe	26.91	1.51	1.42	1.96				1.09
Алкилформиаты $N_C = 1 - 4$	R^nOOCH	OOCH	15.42	2.84	1.67	2.09				0.00

Таблица 3.1.10. Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии гидратации монофункциональных соединений при 298.15 К

Соединение	Формула	Y	Y_p	$(\text{CH})_Y$	$(\text{CH})_s$	$(\text{CH})_p$	$(\text{CH})_t$	Y_s	Y_t
Алкилацетаты	R^nOOCMe	OOCMe	-31.59	-2.32	-1.35	-1.98			
Кетоны	R_1COR_2	C=O	-27.62	-2.21	-1.59	-1.87		2.60	4.17
Амины	R^nNH_2	NH_2	-57.31	0.90	-1.67	-0.65			
Алканолаы	ROH	ОН	-33.40	-3.80	-1.71	-3.09	0.89	2.09	3.60
Метилалканоаты	R^nCOOMe	COOMe	-31.74	-2.59	-1.73	-2.02		2.32	5.39
Диолы	$\text{R}(\text{OH})_2$	ОН	-27.34	-4.47	-3.24			-0.55	
Кислоты	R^nCOOH	COOH	-36.06	-3.99	-4.03	-3.27			

Она описывается корреляционным уравнением

$$\Delta_{\text{д}}H^\circ[(\text{CH})_Y] = -0.99 + 1.43\Delta_{\text{д}}H^\circ[(\text{CH})_p], \quad se = 0.23, \quad R = 0.9738. \quad (3.1.7)$$

Выше было показано, что одинаковые углеводородные фрагменты вносят различные по величине вклады в энтальпии гидратации соединений разных гомологических



рядов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в общем случае моделирование углеводородных радикалов функциональных органических соединений радикалами углеводородов имеет существенные ограничения.

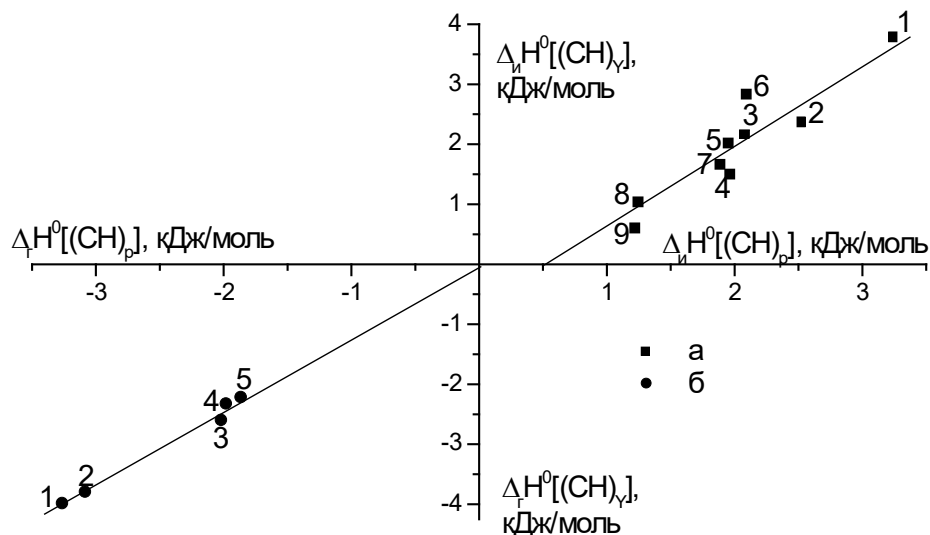


Рис. 3.1.1. Корреляции между инкрементами структурных фрагментов $(CH)_r$ и $(CH)_y$ в энтальпии испарения (а) и гидратации (б) соединений некоторых гомологических рядов при 298.15 К: 1 – монокарбоновые кислоты, 2 – алканола, 3 – метилалканоаты, 4 – алкилацетаты, 5 – кетоны, 6 – алкилформиаты, 7 – алкилбензолы, 8 – простые эфиры, 9 – алкилнитрилы

Исходя из величин вкладов углеводородных фрагментов, соединения исследованных гомологических рядов можно разделить на две группы. К первой группе относятся соединения, функциональная группа которых не содержит углеводородного атома (например, алканола, простые эфиры, сульфоксиды). Вклады фрагментов $(CH)_y$ и $(CH)_r$ в энтальпии растворения и гидратации этих соединений имеют большие отрицательные значения. К другой группе принадлежат соединения, в составе функциональной группы которых имеется атом углерода (например, сложные эфиры, кетоны). Для этих соединений вклады структурных углеводородных фрагментов $(CH)_y$ и $(CH)_r$ в $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_p H^\circ$ в среднем на 1.3 кДж/моль менее отрицательны по сравнению с соединениями первой группы и углеводородами.

3.2. Термодимические характеристики растворения и сольватации соединений нормального строения в неводных средах.

Интересно рассмотреть следующий вопрос: соблюдаются ли закономерности влияния состава и строения молекул растворенных веществ на их гидратацию при сольватации молекул органических соединений неводными растворителями? На рис. 2.3.2 приведены зависимости энтальпий растворения алканола в некоторых неводных растворителях различной химической природы и полярности. Как уже отмечалось выше, в неводных средах также наблюдается немонотонность изменения энтальпий растворения в гомологическом ряду веществ. Однако сравнение с водными растворами (см. рис. 2.3.1) позволяет отметить, что в органических растворителях отклонения $\Delta_p H^\circ$ первых членов



гомологического ряда от линии, образуемой $\Delta_p H^\circ$ следующих гомологов существенно меньше. Обработка величин $\Delta_p H^\circ$ по предложенной методике привела к результатам, представленным в таблицах 3.2.1 и 3.2.2.

Для расчета использованы литературные экспериментальные данные по энтальпиям растворения соединений из работ [35, 40, 45, 76].

Таблица 3.2.1. Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии растворения и сольватации алканолов в неводных растворителях при 298.15 К

Растворитель		(OH) _p	(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	R	se	Y _s	Y _t
c-C ₆ H ₁₂	$\Delta_p H^\circ$	17.91	0.02	0.34	-0.06	0.8731	0.63		
	$\Delta_c H^\circ$	-12.45	-2.35	-2.04	-2.58				
MeCHCH ₂ CO ₃	$\Delta_p H^\circ$	3.02	1.09	0.52	0.72	0.9999	0.04		-2.91 (0.60)
	$\Delta_c H^\circ$	-27.33	-1.29	-1.86	-1.80				2.02
Me ₂ SO	$\Delta_p H^\circ$	-5.36	1.32	0.71	0.89	1.0000	0.00		-2.23 (0.70)
	$\Delta_c H^\circ$	-35.72	-1.06	-1.67	-1.63				2.70
Me ₂ NCOH	$\Delta_p H^\circ$	-3.35	0.92	0.40	0.62	1.0000	0.00	-0.28 (0.13)	-1.47
	$\Delta_c H^\circ$	-33.71	-1.45	-1.98	-1.90			1.76	3.46
MeOH	$\Delta_p H^\circ$	-0.26	0.09	0.25	0.16	0.9991	0.05		
	$\Delta_c H^\circ$	-30.61	-2.29	-2.14	-2.36				
H ₂ NCOH	$\Delta_p H^\circ$	-1.10	0.64	0.40	0.57	0.9972	0.23		
	$\Delta_c H^\circ$	-31.45	-1.73	-1.98	-1.95				
(CH ₂ OH) ₂	$\Delta_p H^\circ$	-1.07	0.49	0.52	0.52	0.9999	0.01		
	$\Delta_c H^\circ$	-31.42	-1.89	-1.86	-1.99				

Таблица 3.2.2. Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии растворения и сольватации монофункциональных соединений в циклогексане при 298. К

Группа	1-Алканола n = 1 - 5		Кетоны		Метилалканоаты	
	$\Delta_p H^\circ$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_p H^\circ$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_p H^\circ$	$\Delta_c H^\circ$
Y _p	17.91	-12.45	12.96	-5.52	10.1	-15.06
(CH) _Y	0.02	-2.35	-0.56	-2.59	-0.5	-2.67
(CH) _s	0.34	-2.04	-0.08	-1.98	-0.13	-2.24
(CH) _p	-0.06	-2.58	-0.67	-2.62	-0.57	-2.65
Y _s			1.08(0.90)	2.87	-0.13	1.32
Y _t			1.41	3.75	0.91	3.29
se	0.63		0.26		0	
R	0.8731		0.9889		1	

Видно, что в неводных растворителях различия в энергетике сольватации выделенных структурных фрагментов молекул данного гомологического ряда (см. табл. 3.2.1, 3.2.2) и, следовательно, образованных ими углеводородных радикалов менее значительны по сравнению с водными растворами (см. табл. 3.1.10). Природа растворителя по-разному влияет на соотношение вкладов неполярных фрагментов. В ассоциированных



водородными связями растворителях (метанол, формамид, этиленгликоль) все выделенные структурные фрагменты вносят приблизительно одинаковые вклады в энтальпии сольватации 1-алканолов. В неполярном циклогексане инкременты связей $(\text{CH})_Y$ и $(\text{CH})_P$ 1-алканолов, кетонов и метилалканоатов (см. табл. 3.2.2) в $\Delta_c H^\circ$ приблизительно на 0.5 кДж/моль экзотермичнее вкладов групп $(\text{CH})_S$. Интересно, что аналогичная, только более выраженная, закономерность характерна для водных растворов. В апротонных диполярных растворителях (пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилформамид) наоборот вклады связей $(\text{CH})_Y$ 1-алканолов приблизительно на 0.5 кДж/моль более эндотермичны по сравнению с вкладом связей $(\text{CH})_S$ и $(\text{CH})_P$. Такие же выводы можно сделать относительно описания энтальпий испарения органических соединений, которые можно рассматривать как энтальпии их самосольватации.

Сравнение вкладов углеводородных связей одного вида в $\Delta_c H^\circ$ соединений разных гомологических рядов (1-алканола, кетоны и метилалканоаты) (см. табл. 3.2.2) показывает их энергетическую эквивалентность.

В таблице 3.2.3 представлены вклады структурных фрагментов молекул n-алканов в энтальпии их сольватации в разных растворителях.

Таблица 3.2.3. Вклады структурных фрагментов молекул в энтальпии сольватации n-алканов в некоторых растворителях при 298.15 К

Растворитель	ρ , кДж/см ³	$(\text{CH})_S$	$(\text{CH})_P$
H ₂ O	2.298	-1.41	-3.29
H ₂ NCOH	1.446	-1.91	-1.85
(CH ₂ OH) ₂	1.048	-2.03	-1.81
MeOH	0.859	-2.05	-1.69
c-C ₆ H ₁₂	0.281	-2.35	-1.91
MeCHCH ₂ CO ₃	0.474	-1.81	-1.10
Me ₂ SO	0.570	-1.59	-0.87
Me ₂ NCOH	0.574	-1.85	-1.41

Эти величины рассчитаны, используя ранее установленные нами закономерности между энтальпиями сольватации и Ван-дер-ваальсовыми молярными объемами алканов по следующим уравнениям:

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH})_S = [b_v V_w(\text{CH}_2)]/2 = (10.23b_v)/2, \quad (3.2.1)$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH})_P = [b_v V_w(\text{CH}_3) + a_v/2]/3 = (13.67b_v + a_v/2)/3, \quad (3.2.2)$$

где параметры $V_w(\text{CH}_2) = 10.23 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $V_w(\text{CH}_3) = 13.67 \text{ см}^3/\text{моль}$ представляют Ван-дер-ваальсовы молярные объемы метиленовой группы и метильного радикала соответственно по данным Бонди [55]. Величины b_v и a_v – это коэффициенты уравнения, значения которых для некоторых растворителей приведены в таблице 3.2.4 [77]:

$$\Delta_c H^\circ = a_v + b_v V_w. \quad (3.2.3)$$

Ранее [77] нами было показано, что коэффициент a_v – это параметр, не зависящий от размера молекул алкана и определяемый его строением и свойствами растворителя.



Сопоставление выражений (3.2.1) и (3.2.2) доказывает, что величина a_v характеризует различие в энтальпиях сольватации концевых и цепочечных фрагментов углеводородного радикала. В водных растворах коэффициент a_v имеет максимальное значение (-12.2 кДж/моль), и, следовательно, концевые радикалы (CH_3) вносят существенно больший вклад в $\Delta_c H^\circ$ по сравнению с цепочечными фрагментами (CH_2). В неводных растворах коэффициент a_v имеет малую величину и различия в энергетике сольватации концевых и цепочечных фрагментов невелики. Преобразованием уравнения (3.2.3) можно получить также выражения для расчета вкладов СН-связи третичного атома углерода (3.2.4) и четвертичного атома углерода (3.2.5).

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH})_t = 6.78 \cdot b_v + 1.3 - a_v/2, \quad (3.2.4)$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}) = 3.33 \cdot b_v + 4.6 - a_v. \quad (3.2.5)$$

Сравнение данных таблиц 3.2.2 и 3.2.3 показывает, что группа $(\text{CH})_s$ вносит очень близкие по величине вклады в энтальпии сольватации углеводородов и их монофункциональных производных в неводных растворителях. В то же время вклады СН-связей первичных атомов углерода монофункциональных соединений более экзотермичны по сравнению с соответствующими величинами алканов. Однако свойства растворителя оказывают качественно одинаковое влияние на инкременты групп $(\text{CH})_s$ и $(\text{CH})_p$ 1-алканолов. Обе эти величины возрастают при увеличении плотности энергии когезии растворителя в выделенных группах ассоциированных и неассоциированных Н-связями растворителей [77].

Таблица 3.2.4. Мольные массы (M , г/моль), Ван-дер-ваальсовы и мольные объемы (V_w и V , см³/моль), энтальпии испарения ($\Delta_v H^\circ$, кДж/моль), плотности энергии когезии растворителей (кДж/см³) и коэффициенты уравнения (3.2.3) аппроксимации энтальпий сольватации n -алканов (a_v , кДж/моль, b_v , кДж/см³) при 298.15 К

N	Растворитель	M	V_w	V	$\Delta_v H^\circ$	ρ	a_v	b_v
1	Триэтиламин	101.19	76.03	139.86	30.03	0.197	1.25	-0.476
2	Гептан	100.21	78.49	147.48	36.57	0.231	1.38	-0.483
3	Циклогексан	84.16	61.38	108.78	33.03	0.281	1.07	-0.459
4	Хлорбутан	92.57	55.98	105.35	34.31	0.302	1.68	-0.458
5	Тетрахлорметан	153.82	52.29	97.09	32.43	0.308	1.37	-0.456
6	Хлороформ	119.38	43.50	80.66	28.45	0.322	0.76	-0.425
7	Мезитилен	120.20		140.46			2.19	-0.477
8	Этилацетат	88.11	54.47	98.50	35.14	0.332	1.94	-0.402
9	Толуол	92.14	59.51	106.85	37.99	0.332	1.80	-0.451
10	Гексаметилфосфотриамид	179.20	113.91	175.67	61.10	0.334	0.48	-0.412
11	Бензол	78.11	48.36	89.41	33.85	0.351	2.32	-0.424
12	Ацетон	58.08	39.04	74.04	31.30	0.389	1.73	-0.380
13	Дихлорэтан-1.2	98.96	44.30	79.45	34.38	0.401	3.17	-0.380
14	Диоксан-1.4	88.11	49.62	85.70	36.95	0.402	1.74	-0.387
15	Пропиленкарбонат	102.09	49.78	85.09	42.80	0.474	3.10	-0.354
16	Диметилацетамид	87.12	57.04	93.02	50.23	0.513	1.99	-0.385
17	Диметилформамид	73.10	46.77	77.41	46.89	0.562	1.45	-0.362



N	Растворитель	M	V _w	V	Δ _n H°	p	av	bv
18	ДМСО	78.13	44.71	71.30	43.09	0.570	3.31	-0.311
19	Ацетонитрил	41.05	28.37	52.85	32.90	0.576	0.89	-0.331
20	Нитрометан	61.04	30.47	53.96	38.36	0.665	1.93	-0.289
21	1-Октанол	130.23	92.28	158.41	72.90	0.445	1.48	-0.468
22	1-Бутанол	74.12	51.36	91.96	52.47	0.544	0.45	-0.450
23	1-Пропанол	60.10	41.13	75.17	47.48	0.599	-0.35	-0.436
24	Этанол	46.07	30.90	58.69	42.23	0.677	-0.23	-0.423
25	Метанол	32.04	20.67	40.74	37.48	0.859	0.79	-0.400
26	2-Пропанол	60.10	41.12	76.95	45.35	0.557	-0.28	-0.427
27	t-Бутанол	74.12	51.34	94.88	46.82	0.467	1.40	-0.426
28	Этиленгликоль	62.07	36.54	55.92	61.10	1.048		-0.397
29	Формаид	45.04	26.23	39.88	60.13	1.446	-0.85	-0.374
30	Вода	18.02	10.43	18.07	44.01	2.298	-12.22	-0.275
31	Диэтилформаид	101.13	67.23	111.4	50.32	0.429		
32	Диэтилацетаид	115.18	77.50	127.3	54.11	0.406		

Резюмируя полученные результаты по неводным растворам органических соединений нормального строения, можно сделать вывод, что при описании их энтальпийных характеристик можно ограничиться выделением только двух структурных фрагментов: СН-связей в радикалах, расположенных в первом окружении функциональной группы и СН-связей в оставшемся радикале.

3.3. Применение аддитивно-группового метода для исследования влияния изомерии на термодимические характеристики сольватации органических неэлектролитов

Рассмотрим проблему влияния изомерии на энтальпийные характеристики растворения, сольватации и испарения органических веществ. Следует отметить, что количество данных для изомеров существенно уступает их числу для веществ нормального строения. В связи с этим развитие аддитивно-группового метода для прогнозирования свойств изомеров является актуальной задачей. Для ее осуществления необходимо также решить вопрос: как в данном случае можно использовать по существу схему аддитивности связей? Ранее было отмечено, что приближение аддитивности связей дает одинаковые свойства для изомеров [1].

Особенность предлагаемой схемы выделения структурных фрагментов молекул заключается в том, что одинаковые связи СН, входящие в разные радикалы, являются энергетически неэквивалентными. Кроме того, одинаковые по составу функциональные группы также являются энергетически неэквивалентными с учетом их первого окружения. Таким образом, различия энтальпийных характеристик изомеров учитываются, во-первых, путем выделения связи СН третичного атома углерода, четвертичного атома углерода в углеводородных радикалах молекул, во-вторых, введением поправок, характеризующих отличие вклада функциональной группы, связанной с первичным атомом



углерода, от вкладов функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода. Высказанные положения отражают уравнения (3.1.1) и (3.1.2). Расчет вкладов указанных структурных фрагментов проводили подстановкой в выражения (3.1.1) и (3.1.2) энтальпийных характеристик изомеров и вкладов связей $(\text{CH})_y$, $(\text{CH})_s$ и $(\text{CH})_p$ в $\Delta_c H^\circ$ молекул нормального строения. Расчетные данные приведены в табл. 3.1.8–3.1.10, 3.2.1 и 3.2.2. Погрешности определения величин $(\text{CH})_t$, (C) , $(Y)_s$, $(Y)_t$, приведенные в указанных таблицах являются средними арифметическими погрешностями для изомерных молекул из таблиц 3.1.4–3.1.7, 3.2.1 и 3.2.2.

Анализ результатов расчета показывает, что предложенная схема разделения молекул на структурные фрагменты позволяет удовлетворительно описать энтальпийные характеристики соединений не только нормального строения, но и их изомеров.

Приведенные данные показывают, что энтальпии испарения вторичных и третичных алканолов, кетонов и метилалканоатов меньше соответствующих величин первичных соединений. Авторы [53] объясняют это стерическими причинами ослабления межмолекулярных взаимодействий. Полученные данные позволяют сделать вывод, что наличие функциональной группы, связанной со вторичным углеродным атомом, вносит постоянный вклад в энтальпии испарения алканолов и кетонов. Об этом свидетельствуют небольшие (< 0.5 кДж/моль) погрешности значений $(Y)_s$ (см. табл. 3.1.9). Для соединений других гомологических рядов оценить постоянство вкладов $(Y)_s$ и $(Y)_t$ не представляется возможным, так как имеются данные только для одного представителя ряда. Следует обратить внимание на то, что для энтальпий испарения жидкостей отрицательная поправка к групповому вкладу соответствует знаку разности энтальпий испарения вторичного и первичного соединений. Величина поправки также близка разности энтальпий испарения. Это обусловлено тем, что вклады углеводородных фрагментов в энтальпии испарения имеют близкие значения. Поэтому, несмотря на сильные различия группового состава изомеров (см. табл. 3.1.4–3.1.7), суммарные вклады углеводородных радикалов соединения нормального строения и его изомера, содержащего вторичный атом углерода, будут приблизительно одинаковыми. Аналогичные соотношения наблюдаются для разности энтальпий испарения третичных и первичных соединений и поправкой $(Y)_t$. Таким образом, уменьшение энтальпий испарения изомеров, содержащих вторичные и третичные функциональные группы, может быть обусловлено не только стерическими препятствиями межмолекулярному взаимодействию, но и существенным изменением сродства (способности) вторичных и третичных функциональных групп к специфическому взаимодействию. Уменьшение способности ОН-групп к специфическому межмолекулярному взаимодействию подтверждается, в частности, резким ослаблением электроноакцепторных свойств (E_T^N) в ряду 1-бутанол (0.60) – 2-бутанол (0.50) – трет-бутанол (0.41) [50]. Наличие в молекулах третичного атома углерода также приводит к уменьшению энтальпии испарения веществ. Это иллюстрируют, например, данные для алканолов (см. табл. 3.1.4) и алканов (см. табл. 3.1.3). Вклад группы $(\text{CH})_t$ имеет отрицательную величину (см. табл. 3.1.9).



Энтальпии сольватации молекул, содержащих вторичные и третичные функциональные группы, в неводных растворителях менее экзотермичны по сравнению с молекулами первичных функциональных производных углеводов. Эта закономерность находит отражение, например, в сольватации молекул алканолов N,N-диметилформамидом (см. табл. 3.2.3). По аналогии с энтальпиями испарения ослабление энергетики сольватации можно объяснить, вероятно, стерическим фактором и меньшими электроноакцепторными свойствами вторичных и третичных гидроксильных групп. Последняя причина имеет большое значение, если учесть, что Me_2NCOH обладает высокой электронодонорной способностью. На рис. 3.3.1 представлены корреляции между энтальпиями сольватации, вкладами функциональных групп в $\Delta_c H^\circ$ и электроноакцепторными свойствами изомеров бутанола.

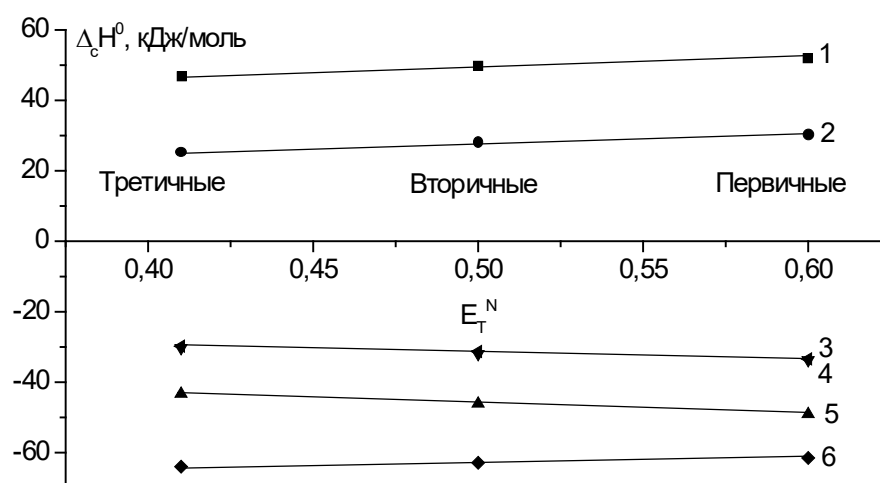


Рис. 3.3.1. Зависимость энтальпий испарения, гидратации и сольватации в N,N-диметилформамиде первичного, вторичного, третичного бутанолов и вкладов их функциональных групп от электроноакцепторной способности спиртов: 1, 5, 6 – молекулярные энтальпийные характеристики; 2, 3, 4 – вклады групп в энтальпийные характеристики; 1, 2 - $\Delta_c H^\circ$, 3, 6 - $\Delta_r H^\circ$, 4, 5 - $\Delta_c H^\circ$ в Me_2NCOH

Иначе изменяются энтальпии гидратации изомеров. Из рис. 3.3.1 видно, что энтальпии гидратации становятся более экзотермичными от Bu^nOH к Bu^2OH и Bu^tOH . Однако изменение вкладов гидроксильных групп в энтальпии гидратации происходит подобно изменению вкладов этих групп в энтальпии испарения и сольватации в N,N-диметилформамиде. То есть вклад специфической сольватации обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием полярной группы с растворителем способствует ослаблению гидратации Bu^2OH и Bu^tOH по сравнению с Bu^nOH . Из этого следует, что наблюдаемое увеличение экзотермичности гидратации молекул Bu^2OH и Bu^tOH обусловлено вкладом неспецифической гидратации или гидратацией углеводородных радикалов. Данные, представленные в таблице 3.1.4, показывают, что при переходе от нормального бутилового спирта к вторичному и третичному спиртам групповой состав молекул сильно изменяется в сторону увеличения фрагментов $(\text{CH})_r$. Вклады этих групп в $\Delta_r H^\circ$ молекул имеют максимально экзотермичные значения среди выделенных углеводородных фрагментов.



CН-связи, расположенные в ациле [(CH)_{p,A}, (CH)_{s,A}, (CH)_A] и в N-заместителях [(CH)_{p,N}, (CH)_{s,N}, (CH)_N] не являются эквивалентными, как это принято считать в работах Вуда и Сэвиджа [65] и других авторов [66].

Имеющиеся в литературе данные по энтальпийным характеристикам растворения жидких амидов метановой, этановой, пропановой, бутановой и пентановой кислот различной степени N-замещения [27, 78] приведены в таблице 3.4.1. В соответствии с приведенными выше формулами представлены данные только для первичных, вторичных и третичных амидов, в которых заместителями у атомов азота являются углеводородные радикалы n-алканов.

Таблица 3.4.1. Стандартные энтальпии растворения амидов монокарбоновых кислот в воде при 298.15 К, вид и количество выделенных структурных фрагментов в молекулах амидов и их вклады в энтальпии растворения. Параметры регрессии $se = 0.41$ кДж/моль, $R = 0.9994$

Амид	$\Delta_p H^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	(CH) _{p,N}	(CH) _{s,N}	(CH) _N	(CH) _{p,A}	(CH) _{s,A}	(CH) _A	(NH)
H ₂ NCOH	1.97	-58.2	0	0	0	0	0	1	2
MeHNCOH	-7.00		0	0	3	0	0	1	1
Me ₂ NCOH	-15.22	-62.1	0	0	6	0	0	1	0
Et ₂ NCOH	-17.97	-68.3	0	0	10	0	0	1	0
MeHNCOMe	-13.36		0	0	3	0	0	3	1
Pr ⁿ HNCOMe	-15.76		3	0	4	0	0	3	1
Bu ⁿ HNCOMe	-14.72		3	2	4	0	0	3	1
Me ₂ NCOMe	-21.42	-71.7	0	0	6	0	0	3	0
Et ₂ NCOMe	-24.08	-78.2	0	0	10	0	0	3	0
MeHNCOEt	-14.87		0	0	3	3	0	2	1
Me ₂ NCOEt	-22.34		0	0	6	3	0	2	0
MeHNCOPr ⁿ	-16.02		0	0	3	3	2	2	1
MeHNCOBu ⁿ	-15.02		0	0	3	3	4	2	1
EtHNCOH			0	0	5	0	0	1	1
EtHNCOMe			0	0	5	0	0	3	1
EtMeNCOH			0	0	8	0	0	1	1
EtMeNCOMe			0	0	8	0	0	3	1
Вклады групп	$\Delta_p H^\circ(Y) = 7.88$		-0.64	0.52	-0.68	-1.49	-0.15	-3.18	6.31

На основе предложенной схемы для приведенного набора амидов выделено восемь структурных фрагментов: шесть углеводородных связей, связь NH и функциональная амидная группа N-C=O. Вид и количество структурных фрагментов указаны в таблице 3.4.1. Особенностью выделения структурных фрагментов в молекулах амидов является то, что атом углерода относится и к амидной группе, и к углеводородному радикалу кислотного остатка. Поэтому в молекулах формамидов выделяется одна CН-связь в первом окружении функциональной группы, принадлежащая ацилу. Для амидов уксусной, пропионовой и т.д. кислот атом углерода карбоксильной группы также включается в радикал ацила, хотя структурных фрагментов CН этот атом не дает. В результате такого подхода максимальное число фрагментов (CH)_A для данного ряда соединений равняется трем и принадлежит кислотному остатку уксусной кислоты. Выделение структурных фрагментов в N-заместителях проведено аналогично монофункциональным



соединениям. Следует отметить также, что выделение связей СН, входящих в первое окружение функциональной группы, имеет приоритетное значение.

Исходя из формулы (1.3), энтальпии растворения амидов в воде можно выразить соотношением

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y) + h\Delta H^\circ(\text{NH}) + p\Delta H^\circ(\text{CH})_{p,A} + s\Delta H^\circ(\text{CH})_{s,A} + a\Delta H^\circ(\text{CH})_A + p_N\Delta H^\circ(\text{CH})_{p,N} + s_N\Delta H^\circ(\text{CH})_{s,N} + n\Delta H^\circ(\text{CH})_N, \quad (3.4.1)$$

где параметры h , p , s , a , p_N , s_N , n представляют количество структурных фрагментов определенного вида и определяются исходя из состава и строения молекул амидов. Их значения приведены в таблице 3.4.1.

Результаты регрессионного расчета вкладов структурных фрагментов в энтальпии растворения амидов в воде представлены в таблице 3.4.1. Как и ранее, инкремент функциональной группы рассчитан как свободный член в уравнении регрессии. Небольшие погрешности описания свидетельствуют о том, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные для первичных, вторичных и третичных амидов различной степени N-замещения, тогда как использование концепции эквивалентных метиленовых групп [65] не давало такой возможности. В работе [67] при исследовании влияния состава и строения амидов на их энтальпийные характеристики и коэффициенты парных взаимодействий в водных растворах приходилось выделять с одной стороны группу третичных амидов, с другой стороны группу первичных и вторичных амидов. Как видно, предлагаемый нами подход обладает большей общностью, а полученные результаты позволяют рассчитать с высокой точностью энтальпийные характеристики растворения в воде ряда неисследованных амидов монокарбоновых кислот различной степени N-замещения (например, амидов содержащих разные радикалы, связанные с атомом азота). Полученные результаты позволяют оценить энтальпии растворения в H₂O некоторых изомеров амидов из таблицы 3.4.1. Так расчет для N-метилизобутирамида ($h = 1$, $a = 1$, $p_N = 6$, $n = 3$, $p = s = s_N = 0$) дает величину $\Delta_p H^\circ = -15.7$ кДж/моль, которая хорошо согласуется с экспериментальным значением, равным -15.8 кДж/моль [27]. Однако для N-изопропилацетамида ($h = 1$, $a = 3$, $n = 7$, $p = p_N = s = s_N = 0$) расчетное (-15.9 кДж/моль) и экспериментальное (-17.2 кДж/моль) [27] значения существенно различаются.

К сожалению, в литературе отсутствуют надежные калориметрические данные по энтальпиям испарения амидов пропановой, бутановой и пентановой кислот, указанных в таблице 3.4.1. Это не дает возможности обсудить характеристики их гидратации. В связи с этим дальнейший анализ будет проведен для N-метил- и N-этилзамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот. Особенностью строения их молекул с точки зрения использованной в настоящей работе схемы выделения структурных фрагментов является наличие только углеводородных фрагментов, входящих в первое окружение функциональной группы. Поэтому энтальпийные характеристики растворения, сольватации и испарения можно выразить соотношением

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y) + h\Delta H^\circ(\text{NH}) + a\Delta H^\circ(\text{CH})_A + n\Delta H^\circ(\text{CH})_N. \quad (3.4.2)$$

Результаты расчета вкладов выделенных групп в энтальпийные характеристики растворения, испарения и гидратации амидов представлены в таблице 3.4.2.



Видно, что экспериментальные величины $\Delta_p H^\circ$ и $\Delta_n H^\circ$ прекрасно описываются в рамках использованной схемы выделения структурных фрагментов. Вклады групп в энтальпии гидратации амидов были рассчитаны по уравнению (3.1.5) из значений соответствующих вкладов в энтальпии растворения и испарения из таблицы 3.4.2.

Анализ полученных величин показывает, что изменения в составе и строении углеводородного радикала кислотного остатка оказывают значительно большее влияние на энтальпийные характеристики амидов.

Таблица 3.4.2. Вклады структурных фрагментов в энтальпии растворения в воде и испарения первичных и третичных амидов муравьиной и уксусной кислот и гексаметилфосфотриамида при 298.15 К

	(CH) _N		(CH) _A		(NH)		(Y)		N ₃ PO	R	se
	$\Delta_p H^\circ$	se	$\Delta_p H^\circ$	se	$\Delta_p H^\circ$	se	$\Delta_p H^\circ$	se			
$\Delta_p H^\circ$	-0.68	0.01	-3.08	0.02	6.58	0.05	-8.10	0.05	-37.28	0.9999	0.05
$\Delta_n H^\circ$	0.91	0.06	1.78	0.11	9.42	0.26	39.51	0.52	44.65	0.9998	0.23
$\Delta_r H^\circ$	-1.59		-4.86		-2.84		-47.61		-81.93		
DN	1.09	0.01	0.57	0.02	7.95	0.06	19.53	0.11	19.2	0.9999	0.05

Вклад группы (CH)_A в $\Delta_r H^\circ$ в три раза превышает вклад группы (CH)_N. Сопоставление величин для гетерофункциональных и монофункциональных соединений, приведенных в таблицах 3.4.2 и 3.1.10, показывает, что величина вклада связи (CH)_A в $\Delta_r H^\circ$ амидов не соответствует величине вклада связи (CH)_Y, входящей в ближайшее окружение карбоксильной группы карбоновых кислот. Также не наблюдается количественного соответствия между вкладом связи (CH)_N в $\Delta_r H^\circ$ амидов с вкладом связей, входящих в ближайшее окружение функциональной группы первичных аминов. Однако можно отметить, что вклад связей (CH)_Y в $\Delta_r H^\circ$ карбоновых кислот существенно более экзотермичен вклада групп (CH)_Y в $\Delta_r H^\circ$ первичных аминов.

Инкременты выделенных углеводородных связей в энтальпии испарения амидов различаются значительно меньше, чем их вклады в энтальпии гидратации. Поскольку энтальпия растворения является суммой энтальпий сольватации и испарения растворенного вещества, причина немонотонности энтальпийных характеристик растворения в гомологическом ряду амидов заключается во взаимодействиях растворенное вещество - растворитель, а не межчастичных взаимодействиях в конденсированном растворенном веществе. Ранее было показано, что это характерно для веществ большинства классов органических соединений. Здесь также уместно отметить, что наибольшие различия вкладов неполярных групп имеют место в водном растворе. Трактовка этого эффекта может заключаться в следующем. В энтальпии гидратации структурных фрагментов вносит вклад изменение во взаимодействии растворитель - растворитель, вызванное внесением молекул растворенного вещества. Этот вклад имеет максимальное значение в водных растворах.

Рассмотрим вклады полярных групп в энтальпии гидратации амидов муравьиной и уксусной кислот. Видно, что инкремент NH-группы в $\Delta_r H^\circ$ превышает вклад этой группы в межмолекулярное взаимодействие в чистых жидких амидах ($\Delta_n H^\circ$). Это



является основной причиной эндотермичности растворения первичных амидов в воде. Положительные значения $\Delta_r H^\circ$ характерны и для первичных ароматических аминов. $\Delta_r H^\circ$ анилина в H_2O равна 1.82 кДж/моль [79], 1.88 кДж/моль [80]. Можно полагать, что эндотермичность растворения первичных аминов обусловлена разрушающим действием на воду их электроноакцепторных групп. Вероятно, аналогичным действием обладает нитрогруппа. $\Delta_r H^\circ$ нитрометана (CH_3NO_2) в воде равна 3.23 кДж/моль [81]. Вывод о дестабилизации водного окружения около NH_2 -групп формамида и мочевины сделан авторами [82, 83] в результате изучения диэлектрической проницаемости их водных растворов и поглощения электромагнитного излучения миллиметрового диапазона длин волн.

Амидная группа вносит значительный экзотермический вклад в энтальпии гидратации и растворения амидов (см. табл. 3.4.2) вследствие способности к донорно-акцепторному взаимодействию с растворителем. В рамках предложенной модели разложения энтальпийных характеристик сольватации на вклады инкремент амидной группы является постоянной величиной для всех изученных амидов. Однако известно, что обусловленные наличием этой группы донорные числа амидов различны. Донорное число (DN) представляет энтальпию взаимодействия (ккал/моль) амида с $SbCl_5$ в 1,2-дихлорэтаноле. Величины DN для формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диэтилформамида, N,N-диметилацетамида, N,N-диэтилацетамида и гексаметилфосфотриамида равны 36, 26.6, 31.0, 27.8, 32.1 и 38.8 ккал/моль [50]. Видно, что изменение донорных чисел не соответствует изменению энтальпий гидратации даже для третичных амидов. Из этого следует, что изменение состава и строения углеводородного радикала по-разному отражается на термодинамических характеристиках гидратации и взаимодействия амидов с $SbCl_5$. Немаловажное влияние на взаимодействия амидов с $SbCl_5$ оказывает, вероятно, их сольватация 1,2-дихлорэтаном.

Формально донорные числа молекул амидов можно также описать уравнением (3.4.2). Вклады выделенных структурных фрагментов и параметры регрессии представлены в таблице 3.4.2. Видно, что используемая схема выделения структурных фрагментов позволяет адекватно описать донорные числа амидов. В результате появляется возможность с высокой точностью прогнозировать DN для других соединений. Используя значения вкладов в DN выделенных групп из таблицы 3.4.2 и групповой состав молекул N-метилформамида, N-этилформамида, N-метилацетамида, N-этилацетамида N-метил-N-этилформамида и N-метил-N-этилацетамида из таблицы 3.4.1, были рассчитаны их донорные числа, которые составили 31.3, 32.5, 33.5, 34.6, 36.8 и 37.9 ккал/моль соответственно.

Используя допущение об энергетической эквивалентности фрагментов $(CH)_N$ в третичных амидах муравьиной и уксусной кислот и в гексаметилфосфотриамиде мы рассчитали вклад группы N_3PO в донорное число $[(CH_3)_2N]_3PO$. Величина этого вклада составила 19.2 ккал/моль. Видно, что полученное значение приблизительно равно соответствующему вкладу амидной группы NCO (19.5 ккал/моль). Полученный результат согласуется с выводами авторов [84, 85] о том, что центрами отрицательного заряда в амидах



карбоновых кислот и гексаметилфосфотриамиде являются атомы кислорода.

К важным характеристикам межчастичных взаимодействий в растворе относятся коэффициенты парных взаимодействий (энтальпийные - h_{xx} , энтропийные - s_{xx} и гиббсовы коэффициенты - g_{xx}). Они отражают суммарный эффект от перекрывания сфер сольватации молекул и дают количественную информацию об энергетике взаимодействия растворенных неэлектролитов. На основании знаков и соотношений величин коэффициентов парных веществ в водном растворе (g_{xx} , h_{xx} , s_{xx}) все неэлектролиты классифицированы на гидрофобные ($g_{xx} < 0$, $Ts_{xx} > h_{xx} > 0$), гидрофильные мочевиноподобные ($g_{xx} < 0$, $h_{xx} < Ts_{xx} < 0$) и гидрофильные сахарозоподобные вещества ($g_{xx} > 0$, $h_{xx} > Ts_{xx} > 0$) [36, 86]. Вторичные и третичные амиды монокарбоновых кислот отнесены к гидрофобным неэлектролитам, формамид – к гидрофильным веществам [86]. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий амидов в воде определены авторами [65, 67, 87, 88, 89] и для H_2NCOH , $MeHNCOH$, $EtHNCOH$, Me_2NCOH , Et_2NCOH , H_2NCOMe , $MeHNCOMe$, Me_2NCOMe , Et_2NCOMe , Me_2NCOEt составили -115.0, -272.0, -350.0, -737.0, -1767.0, 12.0, -286.0, -1081.0, -2355.0, -1797.0 Дж кг/моль² соответственно. Величины h_{xx} N-моно- и дизамещенных амидов положительны и увеличиваются с ростом размеров углеводородного радикала молекул. Положительные значения h_{xx} вызваны эндотермичным процессом взаимодействия гидратированных углеводородных радикалов и полярных групп. По мнению авторов [67, 86], эндотермичность этого процесса обусловлена дегидратацией углеводородных радикалов при сближении разнотипных сольватных оболочек взаимодействующих молекул в водной среде.

Регрессионным анализом данных таблицы 3.4.1 и значений h_{xx} на основе уравнения 3.4.1 были определены вклады выделенных полярных и неполярных групп в энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий амид-амид в водном растворе при 298.15 К. Из имеющегося массива данных были исключены параметры для ацетамида, N-метилацетамида и N-этилформамида, выпадающие из большинства зависимостей [78]. Значения вкладов групп и параметры регрессии представлены в таблице 3.4.3.

Таблица 3.4.3. Вклады структурных фрагментов в энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий амид – амид в воде при 298.15 К

$(CH)_N$	$(CH)_A$	$(CH)_{Ap}$	(NH)	(Y)	se	R
288.4	233.7	296.5	469.2	-1290	86	0.9985

Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные в работах [67, 86], о положительном вкладе углеводородных радикалов в величины h_{xx} . Также видно, что величины вкладов групп $(CH)_N$, $(CH)_A$ и $(CH)_{Ap}$ близки между собой. Следствием этого является возможность использования концепции эквивалентных метиленовых групп [65, 67] для анализа влияния состава и строения молекул амидов на их энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий

$$h_{xx} = n_{CH_2} H_{CH_2-Y} + H_{Y-Y}. \quad (3.4.3)$$

В формуле (3.4.3) n_{CH_2} - число эквивалентных метиленовых групп в молекуле амида



(СН-группы считались эквивалентными половине метиленовой группы, радикал CH_3 – полутора метиленовым группам); $H_{\text{CH}_2\text{-Y}}$ – вклад от взаимодействия метиленовой группы с молекулой амида; $H_{\text{Y-Y}}$ – усредненный вклад от взаимодействия полярной группы с молекулой амида в водном растворе.

Сопоставление выражений (3.4.1) и (3.4.3) показывает, что последнее не учитывает вклада группы NH. Следствием этого является необходимость разделения амидов на группы в зависимости от степени N-замещения, а именно выделение группы третичных амидов, у которых группа NH отсутствует. Группа NH вносит значительный положительный вклад в величины h_{xx} . Положительная величина вклада этой группы может быть обусловлена дестабилизацией ее водного окружения.

Вклады неполярных групп в энтальпии растворения амидов в воде (см. табл. 3.4.1), в отличие от их вкладов в энтальпийные коэффициенты, существенно различаются. Это, по-видимому, связано с тем, что энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий рассчитываются из концентрационных зависимостей энтальпий переноса веществ. То есть, изменения в составе и строении углеводородных радикалов кислотного остатка и N-заместителей оказывают близкое влияние на энтальпии переноса амидов. Аналогичный эффект наблюдается и для энтальпий переноса амидов из воды в смешанные растворители и, следовательно, для энтальпийных коэффициентов парных гетеротактических взаимодействий амид – неэлектролит [78].

В заключение можно отметить основные итоги.

Предложена аддитивно-групповая схема разложения энтальпийных характеристик растворов органических неэлектролитов на вклады. В качестве структурных фрагментов молекул выделены функциональные группы и СН-связи в углеводородных радикалах, причем выделенные СН-связи в углеводородных радикалах не являются эквивалентными. Классифицированы три вида углеводородных связей: концевые и цепочечные СН-связи, СН-связи, входящие в первое окружение функциональной группы. К первому окружению функциональной группы отнесены структурные фрагменты, непосредственно связанные с функциональной группой и отстоящие от нее на один атом углерода. В молекулах органических соединений, образованных из фрагментов молекул разных гомологических рядов, выделены соответствующие структурные элементы. Предложенная аддитивная схема позволила учесть особенности строения первых членов гомологических рядов, соединений нормального строения и их изомеров.

Концевые структурные группы (связи СН первичных углеродных атомов и, соответственно, метильные радикалы) гидратированы существенно экзотермичнее цепочечных. Соотношение энтальпий гидратации метиленового и метильного радикалов в алканах составляет приблизительно 1 : 3, а не 1 : 1.5, как можно было ожидать исходя из количества СН-связей.

Вклады углеводородных связей в энергетику сольватации соединений, принадлежащих разным гомологическим рядам, существенно различаются. Наибольшие различия характерны для СН-связей первого окружения функциональной группы, наименьшие – для СН-связей цепевых метиленовых групп.



Определены вклады выделенных структурных фрагментов амидов в энтальпии гидратации, энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий и донорные числа амидов. Показано, что увеличение размера углеводородного радикала ацила вносит существенно больший вклад в усиление сольватации амидов по сравнению с изменением радикалов в N-заместителях. Отмечена возможность использованного аддитивного метода описать с единых позиций термодинамические свойства растворов первичных, вторичных и третичных амидов.

Вклады выделенных углеводородных элементов в энтальпийные характеристики растворов органических соединений в неводных средах различаются существенно меньше по сравнению с водными растворами. При разложении энтальпийных характеристик неводных растворов органических неэлектролитов можно ограничиться выделением только двух структурных фрагментов: СН-связей в радикалах, расположенных в первом окружении функциональной группы и СН-связей в оставшемся радикале.

4. Применение новой аддитивной схемы для анализа и систематизации термодинамических характеристик водных растворов

В этом разделе рассмотрим применимость предложенного подхода [77] для анализа и систематизации других термодинамических характеристик водных растворов. Остановимся на термодинамических характеристиках одноатомных спиртов, как это было сделано в работах [90, 91]. Для этого класса органических соединений в литературе имеется одна из наибольших баз данных.

В таблице 4.1 приведены вид и количество структурных фрагментов, выделенных в соответствии с используемой схемой в молекулах ряда одноатомных спиртов, для которых известны объемные свойства, теплоемкостные и энтропийные характеристики их предельно разбавленных водных растворов.

Указанные термодинамические характеристики водных растворов алканолов были описаны уравнением, аналогичным формуле (3.1.2):

$$\Delta P^{\circ} = \Delta P^{\circ}(Y_p) + \delta P^{\circ}(Y_s) + \delta P^{\circ}(Y_t) + y\Delta P^{\circ}(\text{CH})_y + p\Delta P^{\circ}(\text{CH})_p + s\Delta P^{\circ}(\text{CH})_s + t\Delta P^{\circ}(\text{CH})_t + h\Delta P^{\circ}(\text{C}), \quad (4.1)$$

где ΔP° – физико-химическое или термодинамическое свойство; $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_y$ – инкременты СН-связей в углеводородных радикалах, входящих в первое окружение функциональной группы; $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_p$, $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_s$, $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_t$ и $\Delta P^{\circ}(\text{C})$ – вклады структурных фрагментов углеводородных радикалов, отстоящих от функциональной группы более чем на два углеродных атома; y , p , s , t и h – количество выделенных фрагментов; $\Delta P^{\circ}(Y_p)$ – вклад функциональной группы, связанной с первичным атомом углерода; $\delta P^{\circ}(Y_s)$ и $\delta P^{\circ}(Y_t)$ – поправки, учитывающие различия в энтальпиях сольватации функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода по отношению к функциональной группе, связанной с первичным атомом углерода.



В таблице 4.1 (последняя строка) представлены рассчитанные вклады групп в предельные парциальные молярные объемы (\bar{V}_2^∞) алканолов и параметры регрессии. Для расчета использованы литературные данные по \bar{V}_2^∞ из работ [92, 93, 94, 95, 96].

Таблица 4.1. Предельные парциальные молярные объемы алканолов в водном растворе при 298.15 К, вид и количество структурных фрагментов, выделенных в их молекулах и групповые вклады в объемные свойства

№	Спирт	\bar{V}_2^∞		(CH) _γ	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	(OH) _s	(OH) _t	(OH) _p
		Эксп.	Расчет							
1	MeOH	38.17		3	0	0	0	0	0	
2	EtOH	55.2		5	0	0	0	0	0	
3	Pr ⁿ OH	102.6		4	4	3	0	0	0	
4	Bu ^t OH	86.72		2	0	6	1	0	0	
5	Bu ⁿ OH	87.8		9	0	0	0	0	1	
6	Pe ² OH	102.6		6	2	3	0	1	0	
7	Pe ³ OH	101.2		5	0	6	0	1	0	
8	Pr ⁿ OH	70.74	70.06	4	0	3	0	0	0	
9	Bu ⁿ OH	86.67	86.30	4	2	3	0	0	0	
10	Hex ⁿ OH	118.7	118.80	4	6	3	0	0	0	
11	Pr ² OH	71.93	71.45	7	0	0	0	1	0	
12	Bu ² OH	86.57	86.30	6	0	3	0	1	0	
13	Pe ^t OH	101.9	102.66	8	0	3	0	0	1	
14	Hex ² OH	118.5	118.80	6	4	3	0	1	0	
15	Hex ³ OH	117.1	117.41	5	2	6	0	1	0	
16	Hept ² OH	134.4	135.04	6	6	3	0	1	0	
17	Hept ³ OH	133.3	133.65	5	4	6	0	1	0	
18	Hept ⁴ OH	133.2	133.65	5	4	6	0	1	0	
Вклады (баз. набор)				8.51	8.12	7.79	10.3	-0.78	-1.46	12.6
Вклады (<i>se</i> = 0.25, <i>R</i> = 0.9999)				8.8	8.01	7.84	10.3	-1.59	-3.46	11.8

Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются в рамках предложенного подхода. Выделение в качестве структурных фрагментов, входящих в первое окружение функциональной группы, углеводородных связей в радикалах, непосредственно связанных с функциональной группой и отстоящих от нее через один атом углерода, позволяет достаточно тонко дифференцировать соединения по составу и строению их молекул. Как уже было отмечено при обсуждении энтальпийных характеристик, такое выделение структурных фрагментов особенно эффективно при разложении свойств водных растворов и связано с ее свойствами и структурными особенностями. Конкретный механизм наблюдаемого явления пока не ясен. Равенство вкладов групп отражает их энергетическую эквивалентность, что в свою очередь свидетельствует о приблизительно одинаковой геометрической конфигурации. Поскольку при разложении свойств растворов, по существу, анализируются межмолекулярные взаимодействия между



растворенным веществом и растворителем и обусловленные ими взаимодействия растворитель – растворитель, энергетическая эквивалентность и близкая геометрическая конфигурация групп позволяет, вероятно, судить о приблизительно одинаковом их сольватном окружении.

Используемый подход дает возможность учета особенностей строения первых двух членов гомологического ряда, заключающиеся в том, что все их углеводородные связи являются энергетически эквивалентными. В результате чего свойства первых членов гомологического ряда отклоняются от линии последующих гомологов. Этот эффект проявляется и в обсуждаемых объемных свойствах (см. табл. 4.1).

Представленные в таблице 4.1 данные показывают, что использованная схема выделения структурных элементов позволяет довольно тонко различать строение изомеров. Последнее полностью соответствует изменению их свойств. Так из таблицы 4.1 видно, что групповой состав 2-пентанола (2-гексанола) существенно отличается от состава 3-пентанола (3-гексанола). И, как следовало ожидать, предельные парциальные мольные объемы 2-алканолов и 3-алканолов заметно отличаются. С другой стороны, в соответствии с применяемой схемой групповой состав 3-гептанола не отличается от состава 4-гептанола. Соответственно, экспериментальные и рассчитанные объемные свойства указанных изомеров практически равны (см. табл. 4.1).

Данные по объемным свойствам позволяют проиллюстрировать высокую прогностическую способность использованного аддитивно-группового метода. Ограничим базовый набор данных для определения вкладов выделенных фрагментов свойствами семи первых соединений из таблицы 3.5.1 и рассчитаем из них вклады структурных фрагментов. Полученные результаты приведены в предпоследней строке таблицы 4.1. Теперь, используя эти результаты, рассчитаем значения \bar{V}_2^∞ для остальных одиннадцати соединений. Видно, что наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными величинами. Средняя арифметическая погрешность расчета составляет $0.43 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Используя уравнение (4.1), данные по виду и числу структурных фрагментов молекул алканолов из таблицы 4.1 и экспериментальные данные по мольным объемам [50], предельным парциальным мольным теплоемкостям алканолов в водном растворе [24, 97, 98], энтропиям растворения [24, 73], предельным коэффициентам активности [24, 73, 99], определены групповые вклады в указанные характеристики. Результаты расчета представлены в таблице 4.2.

Видно, что и эти термодинамические свойства чистых жидкостей и растворов успешно разложены в рамках предложенной схемы аддитивности. Погрешности описания сравнимы с экспериментальными погрешностями, которые составляют для $\bar{V}_2^\infty - 0.1 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\bar{C}_{p_2}^\infty - 3 - 6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, $\Delta_p S^\circ - 1 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.



Таблица 4.2. Групповые вклады в мольные объемы (V_m), предельные парциальные мольные теплоемкости ($\bar{C}_{p_2}^\infty$), предельные коэффициенты активности (γ_2^∞) в водном растворе и энтропии растворения ($\Delta_p S^\circ$) в воде алканолов при 298.15 K

Свойство	(OH) _p	(CH) _γ	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	(OH) _s	(OH) _t	se	Соединения
V_m	13.61	9.03	8.28	8.60	7.89	-0.59	0.03	0.55	1-5, 8-10, Pe ⁱ OH, Oc ⁿ OH
$\bar{C}_{p_2}^\infty$	-6.70	54.10	51.84	45.27	71.25	-2.72	-9.20	12.00	1-5, 7-9, 11, 12, Pe ⁱ OH, Pe ^{neo} OH
$\Delta_p S^\circ$	-9.87	-6.88	-5.06	-5.66		-2.51	-5.24	1.51	1,2,5,7-9,11 12, 15, 18
γ_2^∞	1.40	0.09	12.33	4.70	17.34	8.21	10.12	4.15	1-5, 7-9, 11, 12, 15, 18

Примечание. Единицы измерения, $\bar{C}_{p_2}^\infty$ и $\Delta_p S^\circ$ - Дж/(моль·К). В последнем столбце указаны номера соединений из табл. 4.1, свойства которых использованы при регрессионном анализе. Коэффициент корреляции аппроксимации для всех не ниже 0.996.

Таким образом, на примере объемных свойств, теплоемкостных и энтропийных характеристик водных растворов одноатомных спиртов показана применимость использованной аддитивной схемы для анализа и интерпретации различных термодинамических характеристик растворов. Отмечена высокая прогностическую способность использованного аддитивно-группового метода.

5. Использование аддитивно-группового метода для анализа, систематизации и прогнозирования температуры вспышки жидкостей

Спектр жидкостей, применяемых в быту и на производстве, весьма значителен. Подавляющее большинство из них являются горючими. Наиболее важными показателями пожарной опасности органических растворителей являются те, которые определяют условия образования горючей среды и скорость процесса горения. Для жидкостей к таким показателям относятся температура вспышки ($t_{всп}$), температура воспламенения и температурные пределы распространения пламени. Основными источниками показателей пожарной опасности простых веществ и химических соединений являются справочные издания [100, 101, 102, 103].

Однако для многих соединений экспериментальные данные о показателях пожарной опасности отсутствуют. В этом случае целесообразно пользоваться расчетными методами определения показателей пожаро- и взрывоопасности веществ. Следует отметить, что даже в указанных справочниках [100-103] для некоторых веществ приводятся расчетные значения показателей пожароопасности.

В ГОСТе [104] и руководстве [105] изложен ряд расчетных методов, основанных на корреляциях температуры вспышки с физико-химическими свойствами (например, с температурой кипения), а также простые аддитивно-групповые методики.

Большое аналитическое исследование проведено авторами цикла работ [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113], посвященных исследованию взаимосвязи характеристик



пожароопасности соединений с химическим строением их молекул. Авторами предложены уравнения для расчета температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, температурных и концентрационных пределов распространения пламени для алканолов, кетонов, простых и сложных эфиров, альдегидов, карбоновых кислот и нитроалканов. Подход, использованный в указанных работах, заключался в описании характеристик пожароопасности полиномами 1–2 степени, логарифмическими уравнениями или степенными функциями от числа атомов углерода в молекуле соединения. Учет взаимного влияния атомов в молекуле осуществлен с использованием правила «углеродной цепи». Для некоторых рядов соединений в работах [106-113] получены корреляции температуры вспышки со стехиометрическим коэффициентом перед кислородом в реакции полного сгорания вещества (β), стехиометрической концентрацией ($C_{смх}$) горючей смеси или молярной массой горючего вещества.

В таблице 5.1 приведены уравнения для расчета температуры вспышки изученных авторами работ [106-113] веществ.

Таблица 5.1. Уравнения для описания и прогнозирования температуры вспышки органических веществ

Соединения	Уравнение	N_C	R^2
Алканолы	$t_{всп} = 11.42 \cdot N_C - 8.2198$	$1 \leq N_C \leq 14^*$	0.9980
Альдегиды	$T_{всп} = 14.799 \cdot N_C + 203.7$	$2 \leq N_C \leq 13$	0.9935
	$T_{всп} = 199.2 + 12.569 \cdot \beta - 0.139\beta^2$	$1 \leq \beta \leq 19$	0.9951
	$T_{всп} = \frac{1038.75 + 602 \cdot C_{смх}}{1 - 0.106 \cdot C_{смх}}$	$1.1 \leq C_{смх} \leq 19$	0.9953
	$T_{всп} = 1.055 \cdot M + 186.8$	$30.3 \leq M \leq 198.4$	0.9916
Кетоны	$t_{всп} = 13.73 \cdot N_C - 58.7$	$3 \leq N_C \leq 18$	0.9884
	$t_{всп} = 901.75 - \frac{53513}{N_C + 55}$		0.9897
	$t_{всп} = 9.1533 \cdot \beta - 54.12$		0.9884
	$T_{всп} = -3.2545 \cdot C_{смх}^3 + 40.16 \cdot C_{смх}^2 - 174.48 \cdot C_{смх} + 255.9$		0.9879
Простые эфиры	$T_{всп} = \frac{10^4 \sqrt{N_C}}{8.93 \sqrt{N_C} + 67.82}$	$4 \leq N_C \leq 16$	0.9941
	$T_{всп} = -0.5466 \cdot N_C^2 + 23.44 \cdot N_C + 149.68$	$4 \leq N_C \leq 16$	0.9952
Сложные эфиры	$T_{всп} = -0.3107 \cdot N_C^2 + 17.475 \cdot N_C + 206.4$	$2 \leq N_C \leq 16$	0.9853
Карбоновые кислоты	$T_{всп} = -0.57 \cdot N_C^2 + 30.43 \cdot N_C + 273.0$	$2 \leq N_C \leq 12$	0.9967
	$T_{всп} = 69.10 \cdot \ln(N_C) + 23.56$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997
	$T_{всп} = -0.09 \cdot N_C^2 + 7.18 \cdot N_C + 335.2$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997
	$T_{всп} = 286.4 + 13.112 \cdot \beta - 0.253\beta^2$	$2 \leq N_C \leq 12$	0.9967
	$T_{всп} = -0.04\beta^2 + 4.70 \cdot \beta + 340.0$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997

Примечание. *Интервал значений числа атомов углерода в молекулах соединений, свойства которых использованы для аппроксимации. R - коэффициент корреляции.

Далее рассмотрим, как описанная выше схема выделения структурных фрагментов в молекуле органического соединения [77] была апробирована для описания и



прогнозирования температуры вспышки соединений трех классов: спиртов, кетонов и сложных эфиров [114, 115, 116, 117].

Для описания и прогнозирования температуры вспышки использовано многопараметровое уравнение

$$t_{\text{всп}} = t_{\text{всп}}(Y_p) + \delta t_{\text{всп}}(Y_{pp}) + \delta t_{\text{всп}}(Y_s) + \delta t_{\text{всп}}(Y_t) + \sum_{i=1}^n [y_i t_{\text{всп}}(\text{CH}_{y,i}) + p_i t_{\text{всп}}(\text{CH}_{p,i}) + s_i t_{\text{всп}}(\text{CH}_{s,i}) + t_i t_{\text{всп}}(\text{CH}_{t,i}) + h_i t_{\text{всп}}(\text{CH}_{h,i})] \quad (5.1)$$

где $t_{\text{всп}}$ – температура вспышки вещества в закрытом тигле; $t_{\text{всп}}(Y_p)$ – вклад в температуру вспышки полярной группы, связанной с первичным атомом углерода (CH_2 -группой); $\delta t_{\text{всп}}(Y_s)$ и $\delta t_{\text{всп}}(Y_t)$ – поправки, учитывающие различия в свойствах функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода.

Литературные данные, в том числе по $t_{\text{всп}}$ сложных эфиров [100-103], свидетельствуют о том, что свойства первого члена гомологического ряда существенно отличаются от свойств последующих соединений. Поэтому в настоящей работе для более тонкой детализации молекул органических соединений и учета особенностей строения и свойств первого члена гомологического ряда в уравнение (5.1) введена поправка $\delta t_{\text{всп}}(Y_{pp})$, учитывающая отличия в свойствах функциональной группы, атом кислорода которой связан с метильным радикалом. Вклад функциональной группы, связанной с метильным радикалом, вторичным или третичным углеродным атомом, можно определить суммированием величин $t_{\text{всп}}(Y_p)$ и соответствующей поправки $\delta t_{\text{всп}}(Y_{pp})$, $\delta t_{\text{всп}}(Y_s)$ или $\delta t_{\text{всп}}(Y_t)$. $t_{\text{всп}}(\text{CH}_{y,i})$ – вклад в температуру вспышки связей С-Н атомов углерода, находящихся в первом окружении полярной группы в связанном с ней i -том углеводородном радикале. Первое окружение функциональной группы включает связи С-Н атома углерода, связанного с функциональной группой, и следующего за ним; $t_{\text{всп}}(\text{CH}_{p,i})$, $t_{\text{всп}}(\text{CH}_{s,i})$, $t_{\text{всп}}(\text{CH}_{t,i})$, $t_{\text{всп}}(\text{CH}_{h,i})$ – вклады в температуру вспышки связей С-Н соответственно в метильных, метиленовых и метиновых радикалах, а также четвертичного атома углерода, не входящих в первое окружение полярной группы; y , p , s , t и h – количества выделенных структурных фрагментов в i -том углеводородном радикале. Они определяются составом и строением молекул.

Методика выделения структурных фрагментов подробно описана нами в работах [90, 91, 114].

В таблице 5.2 приведены вклады выделенных структурных фрагментов в температуру вспышки спиртов, кетонов и сложных эфиров, полученные методом регрессионного анализа по уравнению (5.1) экспериментальных величин $t_{\text{всп}}$, вида и числа структурных элементов.

Видно, что стандартная погрешность описания $t_{\text{всп}}$ аддитивной моделью составляет менее 2 градусов для эфиров и спиртов, но увеличивается до 3.5 градусов для кетонов. Однако следует отметить, что для кетонов другие методики также дают худшие результаты. В работе [114] указывается, что такая погрешность выше погрешности расчета по корреляции $t_{\text{всп}}$ с температурой кипения.



Таблица 5.2. Вклады групп в температуру вспышки и параметры множественной корреляции по уравнению (5.1) для сложных эфиров, спиртов и кетонов

Структурный фрагмент	Сложные эфиры: $Y = \left(-O-\overset{O}{\parallel}C- \right)$	Структурный фрагмент	Алифатические насыщенные одноатомные спирты, $Y = -OH$		Структурный фрагмент	Алифатические насыщенные кетоны, $Y = \left(-\overset{O}{\parallel}C- \right)$
CH _{p,A}	5.11±0.31	CH _p	5.83±0.65	6.53±1.00	CH _p	5.57±0.29
CH _{s,A}	7.92±0.12	CH _s	6.07±0.11	5.86±0.18	CH _s	6.75±0.25
CH _{t,A}	8.37±1.37	CH _t	1.92±1.61	-1.32±3.13	CH _t	11.18±3.31
CH _{Y,A}	2.76±0.44	CH _Y	5.83±1.97	7.29±2.78	CH _Y	8.17±0.91
Y _p	-34.57±2.88	Y _p	-17.07±9.95	-23.29±14.05	Y _p	-65.98±7.46
Y _{pp}	-7.29±1.56	Y _{pp}	5.57±4.60	7.43±6.33	Y _{pp}	0.00±0.00
		Y _t	-22.12±7.76	-30.09±11.37	Y _t	-
Y _s	0.71±1.23	Y _s	-11.07±3.72	-16.01±6.04	Y _s	-14.72±4.25
CH _{Y,Ac}	6.59±0.24					
CH _{s,Ac}	6.66±0.29					
CH _{p,Ac}	6.61±0.23					
n	33		23	14		17
se	1.55		1.98	2.41		3.55
R	0.9990		0.9987	0.9988		0.9961

Примечание. n – число аппроксимированных точек, sd – стандартное отклонение, R – коэффициент корреляции.

Прогнозирующую способность нашей аддитивной проиллюстрирована в работе [114]. Показано, что уменьшение размера выборки экспериментальных данных (столбцы 4 и 5 таблицы 5.2), позволяет сохранить высокую точность расчётов. Рассчитанные и экспериментальные $t_{всп}$ спиртов, не включенных в выборку, представлены в таблице 5.3.

Видно, что наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными величинами. Среднее отклонение составляет 2.0 °С. Исходя из этого, можно полагать, что использованный нами аддитивно-групповой подход позволит прогнозировать температуру вспышки множества новых, (даже не синтезированных) соединений с погрешностью, равной погрешности аппроксимации. Для примера в таблице 5.3 приведены рассчитанные значения температуры вспышки некоторых изомеров гептанола.

Таблица 5.3. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (5.1) значения $t_{всп}$ (з.т.) для спиртов

Соединение	$t_{всп}$ (эксп), °С	$t_{всп}$ (расч), °С
Пропанол	23	25
1-Бутанол	35	37
2-Бутанол	24	24
2-Пентанол	36	36
2-Метил-2-бутанол	24	25
2-Метил-2-пентанол	39	36
4-Метил-2-пентанол	46	40
1-Октанол	86	84
1-Деканол	110	108
2-Гептанол		61
3-Гептанол		60
5-Метил-1-гексанол		67
5-Метил-2-гексанол		56
2-Метил-2-гексанол		49



Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что предложенный нами вариант аддитивно-группового метода, адаптированный для расчета температуры вспышки жидкостей, позволяет с высокой точностью описывать и прогнозировать температуру вспышки веществ.

Литература

1. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
2. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 239 с.
3. Татевский В.М. Основы классической теории строения молекул. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. 90 с.
4. Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М., 1973. 516 с.
5. Татевский В.М. Строение молекул. М., 1971. 512 с.
6. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
7. Ribeiro da Silva M. A. V. Thermochemistry of substituted pyridines and analogous heterocycles: the enthalpic increments for a group additivity scheme. *Pure and Appl. Chem.* 1999. V. 71. N 7. P. 1257-1265
8. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. Параметры для расчета мольного объема и плотности жидких органических веществ. *Изв. АН СССР.* 1986. № 2. С. 372 - 375.
9. Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. Параметры для расчета энтальпий образования органических соединений в жидком состоянии. *Изв. АН СССР.* 1983. № 5. С. 1101
10. Кизин А.Н., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Развитие базы численных термохимических данных и методов прогнозирования свойств органических веществ и радикалов. *Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов.* Иваново, 2001. С. 73–81.
11. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Базы данных и методы прогнозирования термодинамических свойств органических радикалов. *Ж. хим. термодинамики и термохимии.* 1992. Т.1. № 2. С. 131-142.
12. Inglese A., Mavelli F., De Lisi R., Milioto S. Partial Molar Volumes of Alkanes, Alcohols, and Glycols in Polar Organic Solvents. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 10. N 3. P. 319-336. P. 563-595.
13. Nishimura No., Tanaka T., Motoyama T. Additivity of the partial molar volumes of organic compounds. *Can. J. Chem.* 1987. V. 65. N 9. P. 2248-2253.
14. Stillinger F.H. Structure in aqueous solutions of nonpolar solutes from standpoint of scaled-particle theory. *J. Solut. Chem.* 1973. V. 2. N 2 - 3. P. 141-158.
15. Terasawa S., Itsuki H., Arakawa S. Contribution of hydrogen bond to the partial molar volumes of nonionic solutes in water. *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. N 22. P. 2345-2351.
16. Zielenkiewicz A., Perlovich G.L., Nikitina G.E., Golubchicov O.A. Volumetric properties of methyl, tert-butyl, and alkoxy derivatives of tetraphenylporphyrin in benzene solution. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 7. P. 663-680.
17. Edward J.T., Farrell P.G., Shahidi F. Partial molar volumes of organic compounds in carbon tetrachloride. 1. Alkanes. Conformational effect. *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. N 21. P. 2310-2313.
18. Shahidi F., Farrell P.G., Edward J.T. Partial molar volumes of organic compounds in carbon tetrachloride. 2. Haloalkanes. *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. N 3. P. 419-422.
19. Cabani S., Gianni P. Thermodynamic functions of hydration of saturated uncharged organic compounds. Free energies, enthalpies and entropies at 25° C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1979. V. 75. P. 1184-1195.
20. Cabani S., Gianni P., Mollica V., Lepori L. Group contributions to the thermodynamics properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 1981. V. 10. P. 563-595.
21. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
22. Devies J.T., Rideal E.K. Interfacial Phenomena. N.Y.: Academic Press, 1963. 480 p.
23. Белоусов В.П. Развитие и применение метода энтальпии смешения для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах неэлектролитов: дис. ... д-р хим. наук. Л.: 1977. 374 с.



24. **Arnett E.M., Kover W.B., Carter J.V.** Heat capacities of organic compounds in solution. I. Low molecular weight alcohols in water. *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. N 15. P. 4028-4034.
25. **Hill D.J.T., White L.R.** The enthalpies of solution of hexan-1-ol and heptan-1-ol in water. *Austr. J. Chem.* 1974. V. 27. N 9. P. 1905-1916.
26. **Cabani S., Conti C., Mollica V., Lepori I.** Thermodynamic study of dilute aqueous solutions of organic compounds. Part 5. Openchain saturated bifunctional compounds. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1978. V. 74. N 11. P. 2667-2671.
27. **Konicek J., Wadso I.** Thermochemical properties of some carboxylic acids, amines and N-substituted amides in aqueous solution. *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. P. 1541-1546.
28. **Hallen D., Nilsson S.-O., Rotschild W., Wadsö I.** Enthalpies and heat capacities for n-alkan-1-ols in water and heavy water. *J. Chem. Thermodyn.* 1986. V.18. P. 429-434.
29. **Jones P.M., Arnett E.M.** Progress in physical organic chemistry. Vol. 11 / Ed. A. Streitwieser. N.Y.: J. Wiley, 1974. P. 263-322.
30. **Gross R.F., McTigue P.T.** An analysis of the thermodynamics of transfer of polar non-electrolytes from water to aqueous concentrated salt solutions. *Austr. J. Chem.* 1977. V. 30. P.597-2612.
31. **Nichols No., Skold R., Spink C., Wadso I.** Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds: *vi alpha, omega-dicarboxylic acids, -diamines, and -diols in aqueous solution.* *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. N 10. P. 993-999.
32. **Corkil J.M., Goodman J.P., Tate J.** Heats of solution of substituted n-alkanes in water. *J. Trans. Faraday Soc.* 1969. V. 65. N 7. P.1742-1748.
33. **Cox B.G.** Free energies, enthalpies, and entropies of transfer of non-electrolytes from water to mixtures of water and dimethyl sulfoxide, water and acetonitrile, and water and dioxane. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1973. N 5. P. 605-610.
34. **Pury R., Lucas M., Barberi P.** Étude des grandeurs thermodynamiques de transfert l'une serie de cetonnes de l'état gazeux a l'état dilute dans l'eau. *J. chim. phys.* 1978. V. 75. N 6. P. 575-577.
35. **Della Gatta G., Stradella L., Venturello P.** Enthalpies of solvation in cyclohexane and in water for homologous aliphatic ketones and esters. *J. Solut. Chem.* 1981. V. 10. N 3. P. 209-220.
36. **Белоусов В.П., Панов М.Ю.** Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
37. **Батов Д.В.** Энтальпии растворения неэлектролитов и межмолекулярные взаимодействия в их водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах: дис. ... канд. хим. наук. Иваново, ИХНП АН СССР, 1987. 162 с.
38. **Dec S.F., Gill S.J.** Enthalpies of aqueous solutions of noble gases at 25° C. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. N 6. P. 417-429.
39. **Zielenkiewicz A., Wszelaka-Rjlik G., Poznanski J., Zielenkiewicz W.** Thermochemistry of aqueous solutions of alkylated nucleic acid bases. X. Enthalpies of hydration of cytosine and some methylated, hydroxy and methoxy derivatives of cytosine. *J. Solut. Chem.* 1998. V. 27. N 3. P. 235-244.
40. **Krishnan C.V., Friedman H.L.** Solvation Enthalpies of Hydrocarbones and Normal Alcohols in Highly Polar Solvents. *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. N 23. P. 3598-3605.
41. **Fuchs R., Stephenson W.K.** Enthalpies of Transfer of Alkane Solutes from the Vapor State to Organic Solvents. *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. N 2. P. 349-352.
42. **Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.** Термохимия сольватации органических неэлектролитов. *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 1. С. 45-68.
43. **Антонова О.А., Батов Д.В., Королев В.П.** Энтальпии сольватации углеводов в водно-спиртовых растворителях. *ЖОХ.* 1993. Т. 63. Вып.10. С. 2200-2205.
44. **Heuvelsland W J. M., De Visser C., Somsen G.** Hydrophobic hydration of tetraalkylammonium bromides in mixture of water and some aprotic solvent. *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. N 1. P. 29-32.
45. **Rocha F., Bastos M.** Enthalpies of solution of n-alcohols in formamide and ethylene glycol. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 10. P. 989-996.
46. **Stephenson W.K., Fuchs R.** Enthalpies of Interaction of Ketones with Organic Solvents. *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. N 2. P. 336-341.



47. Kent H.E., Lilley T.H., Milburn P.J., Bloemendal M., Somsen G. Interactions between terminally substituted amino acids in an aqueous and a non-aqueous environment. Enthalpic interaction coefficients in water and N,N-dimethylformamide at 25°C. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. P. 101-116.
48. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Новый подход к анализу энтальпий сольватации органических соединений-неэлектролитов. *ЖОХ.* 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2529-2546.
49. Ben-Naim A., Marcus Y. Solvation thermodynamics of the nonionic solutes. *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. N 4. P. 2016-2027.
50. Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: Wiley, 1985. 306 p.
51. Абрамзон А.А., Славин А.А. Об аддитивности энергии межмолекулярного взаимодействия органических соединений по входящим в них группам. *ЖФХ.* 1970. Т. 44. № 3. С. 564-569.
52. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1976. 414 с.
53. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М. Инкременты энтальпий испарения органических соединений. *ЖОХ.* 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 1088-1091.
54. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporisation of organic Compounds. Oxford: London, 1985. 300 p.
55. Bondi A. Van-der-Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. N 3. P. 441-451.
56. Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Коновалов А.И. Оценка энергий межмолекулярного взаимодействия с применением данных по энтальпиям растворения. *ДАН СССР.* 1980. Т. 255. С. 1181-1184.
57. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б., Горбачук В.В., Неклюдов С.А. Сольватация органических соединений. Молекулярная рефракция дипольный момент и энтальпия сольватации. *ЖОХ.* 1984. Т. 54. С. 1622-1632.
58. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б., Горбачук В.В., Неклюдов С.А. Сольватация органических соединений. Определение энтальпии специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. *ЖОХ.* 1985. Т. 55. Вып. 9. С. 1889-1906.
59. Fuchs R., Rodewald R.F. Aromatic substituted group enthalpies of transfer from methanol to N,N-dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. N 18. P. 5897-5900.
60. Смирнов В.И., Крестов Г.А. Термохимическая характеристика сольватации моно- и полициклических ароматических углеводородов и их производных в неводных средах. *Журн. хим. термодинамики и термохимии.* 1993. Т. 2. № 1. С. 1-24.
61. Смирнов В.И., Крестов Г.А. Сольватация некоторых полициклических ароматических углеводородов и их производных в неводных средах. *Тез. докл. III Рос. конф. «Химия и применение неводных растворов».* Иваново, 1993. С. 149.
62. Смирнов В.И., Крестов Г.А. Особенности сольватации ароматических углеводородов в неводных средах. *Тез. докл. III Российской конф. «Химия и применение неводных растворов».* Иваново, 1993. С. 23-26.
63. Stephenson W.K., Fuchs R. Enthalpies of interaction of aromatic solutes with Organic Solvents. *Canad. J. Chem.* 1985. V. 63. P. 2529-2534.
64. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. Термохимические характеристики эффектов функциональных заместителей 1,4-диоксибензола и их связь с константами Гаммета. *Тез. докл. IV Всес. совещания «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах».* Иваново, 1991. С. 145.
65. Savage J.J., Wood R.H. Enthalpy of dilution of aqueous mixtures of amides, sugars, urea, ethylene glycol, and pentaerythritol at 25°C: Enthalpy of interaction of the hydrocarbon, amide, and hydroxyl functional groups in dilute aqueous solutions. *J. Solut. Chem.* 1976. V. 5. P. 733-750.
66. Cifra P., Romanov A. Group contribution and hydrophobic hydration. *J. Solut. Chem.* 1984. V. 13. N 6. P. 431-441.
67. Cheek P.J., Lilley T.No. The enthalpies of interaction of some amides with urea in water at 25 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1988. V. 84. N 6. P. 1927-1940
68. Gallardo-Jimenez M.A., Lilley T.H. Enthalpies of interaction of some alkali metal halides with N-methylacetamide and with N,N-dimethylformamide in water at 25°C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1989. V. 85. N 9. P. 2909-2916.
69. Kusano K., Suurkuusk I., Wadsö I. *Thermochemistry of Solutions of Biochemical Model Compounds 2. Alkoxyethanols and 1,2-Dialkoxyethanes in Water.* *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. N 5. P. 757-767.



70. Dec S.F., Gill S.J. Heats of solution of gaseous hydrocarbons in water at 25° C. *J. Solut. Chem.* 1984. V. 13. N 1. P. 27-41.
71. Dec S.F., Gill S.J. Heats of solution of gaseous hydrocarbons in water at 15, 25, and 35° C. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. N 12. P. 827-836.
72. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Барбетова Л.П. Термодинамика растворения азота и кислорода в водных растворах многоатомных спиртов. *Термодинамика и строение растворов*. Иваново, ИХТИ, 1980. С. 94-102.
73. Cabani S., Conti G., Mollica V., Lepori L. Thermodynamic study of dilute aqueous solutions of organic compounds. Part 4. Cyclic and straight chain secondary alcohols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1975. V. 71. N 10. P. 1943-1952.
74. Knauth P., Sabbah R. Energetique des liaisons intra- et intermoleculaires dans la serie des <omega>-alkanediols. I : etude calorimetrique des enthalpies de vaporisation a 298.15 K. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988. P. 834-836.
75. Knauth P., Sabbah R. Energetics of inter- and intramolecular bonds in alkanediols. IV. The thermochemical study of 1,2-alkanediols at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 1990. V. 164. P. 145-152.
76. De Visser C., Somsen G. Hydrophobic interaction in mixtures DMF – Water. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 17. P. 1719-1722.
77. Батов Д.В. Термохимия растворов органических неэлектролитов в смешанных растворителях: дис. ... д-р хим. наук. Иваново. 2002. 387 с.
78. Манин Н.Г., Зайчиков А.М. Термохимическое исследование сольватации амидов алифатических карбоновых кислот в водных растворах формамида. *ЖОХ*. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 726-735.
79. Taniewska-Osinska S., Jozwiak M. Calorimetric investigations of solution of NaI, KI, NaCl, KCl and C₆H₅NH₂ in xPO{No(CH₃)₂}₃ + (1-x)H₂O at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1986. V. 18. N 4. P. 339-350.
80. Манин Н.Г., Антонова О.А., Кустов А.В., Королев В.П. Термохимия растворения анилина в смесях воды с метиловым и трет-бутиловым спиртами. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 1998. № 12. С. 2471-2477.
81. Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В. Дифференцирующее действие замещения протия дейтерием на свойства растворителей. *ДАН СССР*. 1987. Т. 293. № 4. С. 882-883.
82. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С. Диэлектрическая релаксация и структурные изменения в водных растворах формамида. *ЖФХ*. 1992. Т. 66. N 8. С. 2256-2261.
83. Девятков Н.Д., Бецкий О.В., Завизион В.А., Кудряшова В.А., Хургин Ю.И. Поглощение электромагнитного излучения ММ-диапазона длин волн и отрицательная гидратация в водных растворах мочевины. *ДАН СССР*. 1982. Т. 264. № 6. С. 1409-1411.
84. Арнетт Е.М. Количественное сравнение слабых органических оснований. В кн.: *Современные проблемы физической органической химии*. М.: Мир, 1967. С. 195-341.
85. Кесслер Ю.М., Фомичева П.Р., Алпатова Н.М. Некоторые физические и структурные характеристики гексаметилфосфотриамида. *ЖСХ*. 1972. № 3. С. 517-519.
86. Suri S.K., Spitzer J.J., Wood R.H., Abel E.G., Thompson P.T. Interactions in aqueous nonelectrolyte systems. Gibbs energy of interaction of the ether group with hydroxyl group and amide group. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. N 11. P. 781-794.
87. Tasker I.R., Wood R.H. Enthalpies of dilution of aqueous solution of amides and alcohols. *J. Solut. Chem.* 1982. V. 11. N 5. P. 295-308.
88. Zielenkiewicz A. Heat of dilution of aqueous mixtures of No-alkylated amides at 313.15 K. *Thermochim. Acta.* 1984. V. 79. N. P. 371-376.
89. Grolier J.P., Spitzer J.J., Wood R.H., Tasker I.R. Freezing temperatures and enthalpies of dilution of aqueous solution of amides. Gibbs energies and enthalpies of interaction oh the No, No-dimethylamide group in aqueous solutions. *J. Solut. Chem.* 1985. V.14. N 6. P. 393-405.
90. Батов Д.В., Батов Д.Д. Сольватация амидов муравьиной и уксусной кислот в смеси вода – глицерин. Аддитивность термохимических характеристик растворов. *Журн. структ. химии*. 2005. Т. 46. № 2. С. 293-302.
91. Батов Д.В. Аддитивная схема для расчета свойств растворов органических соединений. Предельные парциальные молярные объемы алканолов в водном растворе. *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 435-439.



92. **Franks F., Smith H.T.** Precision densities of dilute aqueous solution of the isomeric butanols. *J. Chem. Eng. Data*. 1968. V. 13. N 4. P. 538-547.
93. **Hoiland H.** Partial molal volumes of alcohols in propylene carbonate at 25°C. *J. Solut. Chem.* 1976. V. 5. N 11. P. 773-780.
94. **Nakajima T., Komatsu T., Nakagawa T.** Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of n-Alkanols and α,ω -Alkane Diols in Dilute Aqueous Solutions at 5, 25, and 45°C. I. Apparent Molal Volumes. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1975. V. 48. N 3. P. 783-787.
95. **Marsh K.N., Richards A.E.** Excess enthalpies for ethanol + water at 10-K intervals from 278.15 to 318.15 K. *Austr. J. Chem.* 1980. V. 33. N 10. P. 2121-2132.
96. **Cabani S., Conti G., Lepori I.** Volumetric properties of aqueous solutions of organic compounds. III. Aliphatic secondary alcohols, cyclic alcohols, primary, secondary, and tertiary amines. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 10. P. 1030-1034.
97. **Панов М.Ю., Белоусов В.П., Морачевский А.Г.** Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. Вып. 4. С. 158-213.
98. **Jolicour C., Lacroix G.** Thermodynamic properties of aqueous organic solutes in relation to their structure. Part III. Apparent molal volumes and heats capacities of low molecular weight alcohols and polyols. *Canad. J. Chem.* 1976. V. 54. N 4. P. 624-631.
99. **Larkin J.A., Pemberton R.G.** *Int. Conf. Chem. Thermodyn. 3rd. Baden. 3-7 Sept, 1973.* V. 3. P. 163.
100. **Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд. В 2 кн. Кн. 1. М.: Химия, 1990. 496 с.
101. **Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд. В 2 кн. Кн. 2. М.: Химия, 1990. 384 с.
102. **Корольченко А.Я., Корольченко Д.А.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник. В 2 ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 1. 713 с.
103. **Корольченко А.Я., Корольченко Д.А.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник. В 2 ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. 774 с.
104. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
105. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. М.: ВНИИПО, 2002. 77 с.
106. **Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканола. *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19. № 5. С. 23-30.
107. **Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1). *Пожаровзрывобезопасность*. 2011. Т. 20. № 6. С. 8-15.
108. **Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. III. Кетоны (часть 2). *Пожаровзрывобезопасность*. 2011. Т. 20. № 7. С. 8-13.
109. **Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры. *Пожаровзрывобезопасность*. 2011. Т. 20. № 9. С. 9-16.
110. **Алексеев К.С., Барбин Н.М., Алексеев С.Г.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты. *Пожаровзрывобезопасность*. 2012. Т. 21. № 7. С. 35-46.
111. **Алексеев К.С., Барбин Н.М., Алексеев С.Г.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды. *Пожаровзрывобезопасность*. 2012. Т. 21. № 9. С. 29-37.
112. **Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Смирнов В.В.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы. *Пожаровзрывобезопасность*. 2012. Т. 21. № 12. С. 22-24.
113. **Алексеев К.С., Алексеев С.Г., Барбин Н.М.** Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры. (Часть I). *Пожаровзрывобезопасность*. 2013. Т. 22. № 1. С. 31-57.
114. **Batov D.V., Mochalova T.A., Petrov A.V.** Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters. *Rus. J. App. Chem.* 2011. V. 84. № 1. P. 54-59.
115. **Батов Д.В., Мочалова Т.А., Петров А.В.** Описание и прогнозирование температур вспышки сложных эфиров в рамках аддитивно - группового метода. *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19. Вып. 2. С. 15-18.



116. **Батов Д.В.** Использование аддитивно-группового метода для анализа, систематизации и прогнозирования показателей пожарной опасности горючих жидкостей. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2014. Т. LVIII. № 2. С. 4-14.

117. **Батов Д.В., Мочалова Т.А., Сторонкина О.Е.** Модификация аддитивно-группового метода для описания показателей пожарной опасности предельных углеводородов: температуры вспышки и самовоспламенения, энтальпия испарения. *Пожаровзрывобезопасность*. 2017. Т. 26. № 5. С. 21-28.

Поступила в редакцию 18.02.2021

Принята к опубликованию 05.03.2021



КОРОТКИЕ N-АЦИЛДИПЕПТИДЫ С АДАМАНТИЛБЕНЗОИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

**А. В. Спиридонова, П. А. Уваровская, Н. В. Красникова,
С. В. Красников, Е. Е. Розаева**

Спиридонова А.В., магистрант; Уваровская П.А., студент бакалавриата; Красникова Н.В., канд. хим. наук, ст. преподаватель

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: spiridonova_sashulya@mail.ru; polinauvarovskaya@gmail.com; kamkinanv@ystu.ru

Красников С.В., д-р хим. наук, старший научный сотрудник

ОАО НИИ «Ярсинтез», пр-т Октября, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150044

E-mail: krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

Розаева Е.Е., канд. хим. наук, ст. преподаватель

Кафедра химии с курсом фармацевтической и токсикологической химии, Ярославский государственный медицинский университет, Чкалова, 6, Ярославль, Российская Федерация, 150044

E-mail: rozaevaee@gmail.com

Ключевые слова:

N-ацилдипептиды, *N,N*-карбонилдиимидазол, 4-(1-адамантил)бензойная кислота, противовирусная активность, диастереомеры

Синтезировано несколько новых коротких N-ацилдипептидов, содержащих N-терминальный 4-(1-адамантил)бензоильный фрагмент, с использованием классического метода пептидного синтеза в растворе на основе N,N-карбонилдиимидазола. С помощью спектроскопии ¹H ЯМР осуществлен контроль стереохимической чистоты целевых соединений. Обнаружено, что в случае наличия асимметрического атома углерода в неконцевом аминокислотном остатке образуется смесь двух диастереомеров N-ацилдипептидов. Высказано предположение, что это связано с образованием на промежуточной стадии оптически неактивного оксазольного интермедиата. Синтезированные соединения представляют интерес в качестве потенциальных терапевтических агентов с противовирусной активностью в сочетании с низкой токсичностью.

Введение

Медицинская химия производных адамантана за последние десятилетия получила широкое развитие в специализированной литературе [1]. Многие производные адамантана, первыми представителями которых являлись появившиеся в 1960-е годы амантадин и римантадин, исторически известны своей выраженной противовирусной активностью. Свойства этих лекарственных веществ и в настоящее время глубоко исследуются, в частности, совсем недавно изучен аффинитет энантиомеров римантадина по отношению к белкам гриппа А/М2 [2], продемонстрировано влияние строения гомологов



римантадина на ингибирование гриппа M2 WT и S31N [3], получена новая молекулярная соль сульфометаксазола и амантадина, обладающая одновременно эффективным антибактериальным и противовирусным действием [4]. В то же время имеется множество сведений и о противовирусных свойствах новых сложных производных адамантана. Например, в качестве сильного ингибитора вируса Эбола (EBOV) при связывании с основным рецептором NPC1 сообщено о пептидопиперазиновом производном адамантана [5]. Для пиридинового и пиридининового производных адамантана показана их терапевтическая перспективность в качестве ингибиторов ионных каналов вируса гепатита С р7 при низкой цитотоксичности [6]. Для ряда бензамидных соединений с фрагментом адамантана обнаружено ингибирующее влияние на репликацию поксвирусов [7]. Таким образом, можно констатировать, что в течение последних 20 лет наблюдается неослабевающий интерес к подобным работам, особенно с точки зрения необходимости разработки новых эффективных противовирусных препаратов из-за постоянно возрастающей резистентности к уже известным.

Отдельным и особенно интересным направлением в химии адамантана является дизайн, синтез и исследование соединений, содержащих комбинацию каркасного и пептидного фрагментов и проявляющих противовирусную активность. При этом фрагмент адамантана, являясь объемным углеводородным фрагментом, повышает липофильность пептидоподобной лекарственной молекулы, что способствует ее лучшей проницаемости через клеточные мембраны и улучшает фармакокинетические и фармакодинамические свойства. Так, например, опубликованы данные об активности по отношению к вирусу гепатита С аминокислотных производных адамантанкарбоновой кислоты (**I**, **II**, рис. 1) [8] и тетрапептидного производного 1-(1-адамантил)этиламина (**III**, рис. 1) [9]. Активность по отношению к вирусу гриппа А проявил модифицированный адамантаном дипептид, содержащий остатки аланина и глутамина (**IV**, рис. 1) [10]. *Wanka et al.* в своей работе [1] представили адамантилсодержащий тетрапептид (**V**, рис. 1), обладающий активностью по отношению к ВИЧ.

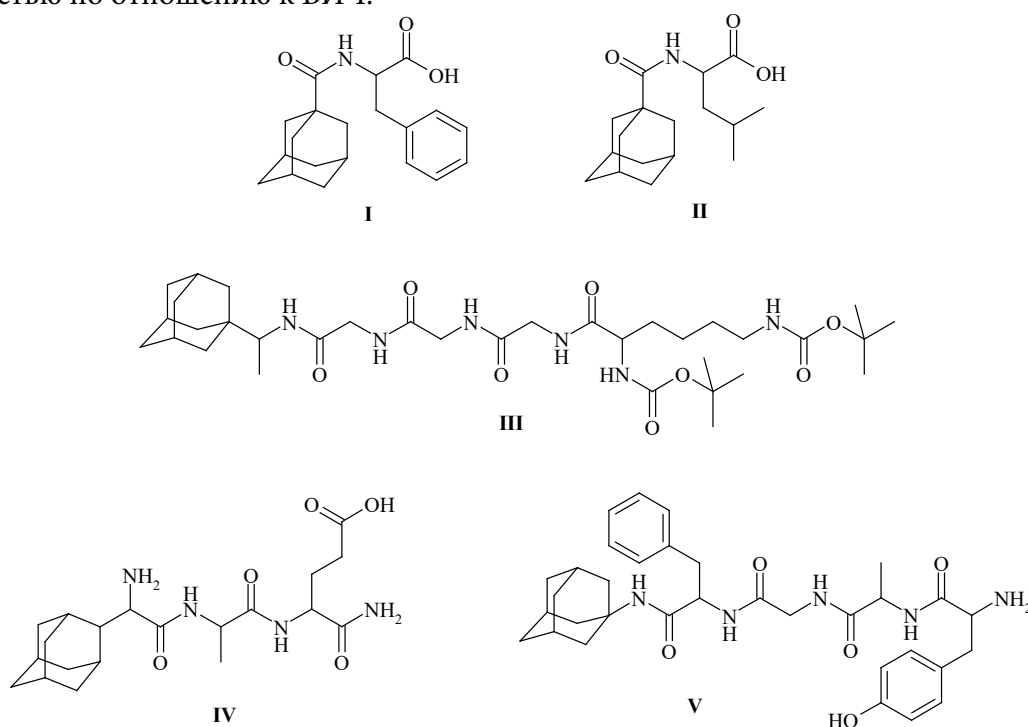


Рис. 1. Короткие пептиды, модифицированные фрагментом адамантана, с противовирусной активностью



Таким образом, в представленных литературных примерах в основном содержатся концевые и неконцевые аминокислотные остатки глицина, аланина, лейцина и фенилаланина, а фрагмент адамантана является концевым. В связи с этим в настоящей работе стояла задача синтезировать короткие модифицированные адамантаном дипептиды, содержащие комбинацию вышеуказанных аминокислот. В качестве исходного удобного и доступного реагента для введения каркасного фрагмента в структуру коротких пептидов нами была использована 4-(1-адамантил)бензойная кислота, эффективный синтез которой был разработан нами ранее [11].

Основная часть

Для получения модифицированных дипептидов, содержащих *N*-терминальный 4-(1-адамантил)бензоильный фрагмент, использовались синтезированные по ранее разработанной методике *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]- α -аминокислоты [11]. Для этих соединений в испытаниях *in vivo* было установлено наличие выраженной противовоспалительной и анальгетической активности в сочетании с низкой токсичностью, что также представляет интерес с точки зрения их использования в качестве базовых билдинг-блоков в синтезе потенциальных терапевтических агентов [12]. Данные кислоты **1.1-1.4** представляли собой индивидуальные *S*-стереоизомеры, что было доказано методом спектроскопии ^1H ЯМР в условиях съемки спектров в присутствии шифт-реагентов [13]. В нашей работе мы использовали производные глицина, саркозина, *L*-валина, и *L*-фенилаланина.

Методом классического пептидного синтеза в растворе с использованием *N,N*-карбонилдиимидазола (КДИ) получены метиловые эфиры *N*-ацилдипептидов **3.1-3.9** (рис. 2, табл. 1). Аминокислотные производные 4-(1-адамантил)бензойной кислоты **1.1-1.4** взаимодействовали с 15%-ным избытком КДИ в течение 1 часа в абсолютном тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре кипения растворителя. В результате *in situ* образовывались соответствующие имидазолиды **2.1-2.4**, которые далее вступали в реакцию с 20%-ными избытками гидрохлоридов метиловых эфиров α -аминокислот и триэтиламина при той же температуре в течение 3 часов (см. рис. 2, табл. 1).

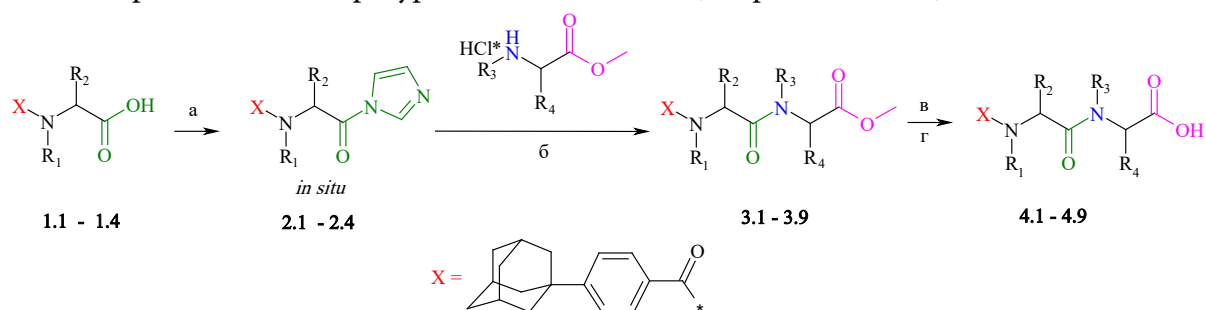


Рис. 2. Схема синтеза *N*-ацилдипептидов на основе 4-(1-адамантил)бензойной кислоты. Реагенты и условия: а – КДИ, ТГФ, 66 °С, 1 ч; б – NEt_3 , ТГФ, 66 °С, 3 ч; в – 1 н. NaOH , ацетон/этанол/вода = 1/1/2, *rt*, 24 ч; г – 1 н. HCl , *rt*

Была разработана методика выделения эфиров модифицированных дипептидов **3.1-3.9**, заключающаяся в концентрировании реакционной смеси, дальнейшем подкислении соляной кислотой до pH 2-3, растворении полученного вязкого продукта в



хлористом метиле, осушке раствора и дальнейшей кристаллизации конечного продукта в *n*-гексане.

По результатам анализа ТСХ было установлено, что образующиеся *in situ* имидазолиды **2.1-2.4** не полностью вступают во взаимодействие с гидрохлоридами эфиров α -аминокислот. Далее на стадии выделения продуктов непрореагировавшие имидазолиды превращаются в исходные *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]- α -аминокислоты. Вероятно, данный факт объясняется недостаточным переходом из-за гетерогенности системы гидрохлоридов эфиров в свободные аминные формы, которые далее должны вступать в реакцию с имидазолидами **2.1-2.4**.

Таблица 1. Исходные и синтезированные в настоящей работе соединения с *N*-терминальным 4-(1-адамантил)бензоильным фрагментом

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃
1.1, 2.1	H	H	-
1.2, 2.2	H	Bn	-
1.3, 2.3	H	<i>i</i> -Pr	-
1.4, 2.4	Me	H	-
3.1, 4.1	H	H	<i>i</i> -Bu
3.2, 4.2	H	H	Bn
3.3, 4.3	H	H	H
3.4, 4.4	H	Bn	<i>i</i> -Bu
3.5, 4.5	H	<i>i</i> -Pr	Bn
3.6, 4.6	Me	H	<i>i</i> -Bu
3.7, 4.7	Me	H	H
3.8, 4.8	H	H	<i>i</i> -Pr
3.9, 4.9	H	H	Me

С целью очистки продуктов **3.1-3.9** от исходных соединений **1.1-1.4** эфиры **3.1-3.9** подвергали обработке 5%-ным раствором NaHCO₃ при нагревании в течение двух часов при перемешивании. В результате были получены метиловые эфиры модифицированных дипептидов **3.1-3.9** с выходами 40-60%.

Строение, чистота и однородность всех синтезированных продуктов были подтверждены методами ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии и ТСХ.

В ИК-спектрах эфиров **3.1-3.9** наблюдались сильные полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп 1740-1748 см⁻¹, относящихся к сложноэфирной группе, валентные колебания связи N-H при 3280-3296 см⁻¹. Также наблюдались полосы поглощения сильной интенсивности 1634-1640 см⁻¹ и 1530-1535 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп из амидных групп. В ИК-спектрах отсутствовали полосы карбонильных групп, относящихся к карбоксильной группе, а следовательно, можно сделать вывод об отсутствии исходных соединений **1.1-1.4** в продуктах **3.1-3.9**.

В спектрах ¹H ЯМР эфиров **3.1-3.9** отсутствовали сигналы протонов карбоксильных групп исходных аминокислотных производных (в области 12.00-11.00 м.д). При этом наблюдались сигналы протонов NH-групп неконцевых аминокислот и сигналы протонов NH-групп концевых аминокислот при химических сдвигах в областях 8.20-8.40 м.д. и 8.00-8.20 м.д. соответственно. Также на спектрах присутствовали три сигнала протонов каркаса адамантана в области 1.80-2.10 м.д. В области химических сдвигов 3.60-3.70 м.д. наблюдалось присутствие синглетов с интегральной интенсивностью, соответствующей



трем протонам метильной группы сложного эфира, что в целом подтверждало образование продуктов в виде эфиров модифицированных дипептидов.

Особенностью спектров ^1H ЯМР некоторых полученных дипептидных соединений является расщепление сигналов протонов групп, связанных с асимметрическими атомами углерода неконцевых аминокислотных фрагментов. Подобное расщепление, по-видимому, связано с образованием эфиров *N*-ацилдипептидов **3.4** и **3.5** в виде смеси диастереомеров, в которых протоны соответствующих групп не эквивалентны. Так, для протонов NH-групп неконцевых аминокислотных остатков в диапазоне от 8.20-8.40 м.д. наблюдается по два дублета вместо одного, суммарная интегральная интенсивность которых равна единице (рис. 3).

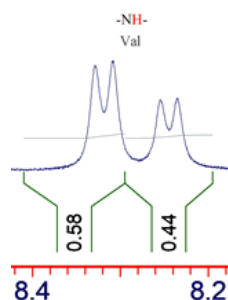


Рис. 3. Фрагмент спектра ^1H ЯМР продукта **3.5** в виде смеси метилового эфира *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]-*L*-валил-*L*-фенилаланина и метилового эфира *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]-*D*-валил-*L*-фенилаланина

Механизм частичной рацемизации, на примере соединения **3.5**, предположительно заключается в том, что образующийся промежуточный имидазолид **2.3** вступает в конкурирующую внутримолекулярную реакцию образования азлактона **2.3a**, имеющего оптически неактивную таутомерную форму с оксазольным циклом **2.3б** (рис. 4).

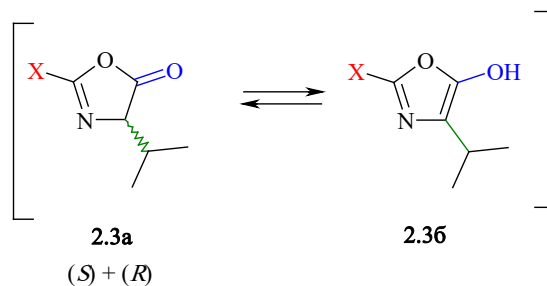


Рис. 4. Образование *in situ* соединений **2.3a** и **2.3б**

В спектрах ^1H ЯМР других продуктов не наблюдалось расщепление сигналов протонов NH-групп в неконцевых аминокислотных остатках, т.к. в исходных аминокислотных производных нет асимметрических центров.

Полученные метиловые эфиры *N*-ацилдипептидов **3.1-3.9** подвергались омылению 1 н. NaOH (см. рис. 2). Суммарный выход *N*-ацилдипептидов **4.1-4.9** на исходные аминокислотные производные составил 40-50 %.

В ИК-спектрах кислот **4.1-4.9** отсутствовали сигналы валентных колебаний карбонильных групп, относящихся к сложному эфиру, но наблюдались сильные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в области 1722-1726 cm^{-1} , относящейся к карбоксильной группе.



В спектрах ^1H ЯМР продуктов **4.1-4.9** отсутствовали сигналы синглетов в области химических сдвигов 3.60-3.70 м.д. с интегральной интенсивностью, соответствующей трем протонам метильной группы сложного эфира. При этом наблюдались сигналы протонов карбоксильных групп в области 12.50-12.70 м.д., что свидетельствовало об образовании модифицированных *N*-ацилдипептидов в виде кислот. Аналогично случаю эфиров *N*-ацилдипептидов, в спектрах ^1H ЯМР конечных кислот **4.4** и **4.5** наблюдалось расщепление сигналов протонов групп, связанных с асимметрическими атомами углерода неконцевых аминокислотных фрагментов.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на приборе Varian «VXR-400» (400 МГц) в растворе ДМСО- d_6 . ИК-спектры записывали на приборе Spectrum RX-1 (Perkin Elmer) для веществ в виде суспензии в вазелиновом масле. Температуры плавления определяли на приборе VUCHI Melting Point M-560. Однородность полученных соединений контролировали методом ТСХ с использованием пластин Sorbfil. Применяли элюент состава *n*-гексан/толуол/ацетон = 8 мл/8 мл/5 мл, проявление хроматограмм осуществляли под УФ-излучением.

Общая методика синтеза метиловых эфиров *N*-ацилдипептидов **3.1-3.9**. К раствору 1 ммоль соединения **1.1-1.4** в 10 мл ТГФ добавляли 1,15 ммоль КДИ. Реакционную массу перемешивали и нагревали при температуре кипения растворителя в течение 1 ч. Далее добавляли 1,30 ммоль гидрохлорида метилового эфира α -аминокислоты и 1,3 ммоль NEt_3 . Продолжали перемешивание при нагревании еще в течение 3 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре, концентрировали до половины от первоначального объема, а затем добавляли 20 мл 1 н. раствора соляной кислоты. После этого к реакционной смеси добавляли 15 мл хлористого метилена до полного растворения выделившегося продукта, образовавшийся органический слой отделяли, осушали, упаривали до вязкой массы, которую далее кристаллизовывали в *n*-гексане. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе.

Общая методика гидролиза метиловых эфиров *N*-ацилдипептидов **3.1-3.9** до кислот **4.1-4.9**. К раствору 0,68 ммоль метилового эфира **3.1-3.9** в 10 мл ацетона добавляли 0,75 ммоль 1 н. раствора гидроксида натрия. Полученную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре, после чего упаривали до сухого остатка. Последний растворяли в воде и при охлаждении до 2-6 °С по каплям подкисляли 36%-ным раствором соляной кислоты до pH 2. Выпавший осадок кислоты **4.1-4.9** отфильтровывали, промывали водой до нейтрального значения pH. Сушили на воздухе.

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-глицил-*L*-лейцин (**4.1**)

Получено 0.226 г (78%). Т.пл. 99-101 °С. R_f 0.3. ИК, ν , cm^{-1} : 3316 (N-H), 1726 (C=O), 1640 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1544 (C=O), 1502 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.60 (уш.с., 1H), 8.55 (т, $J=6.4$ Гц, 1H), 8.12 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 4.25 (м, 1H), 3.90 (д, $J=6.4$ Гц, 2H), 2.05 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.80 (м, 6H), 1.65 (м, 1H), 1.52 (м, 2H), 0.90 (д, $J=9.3$ Гц, 3H), 0.85 (д, $J=9.3$ Гц, 3H).

*N*-[4-(1-адамантил)бензоил]-глицил-*L*-фенилаланин (4.2)

Получено 0,275 г (81%). Т.пл. 95-97 °С. R_f 0,45. ИК, ν , см^{-1} : 3290 (N-H), 1729 (C=O), 1645 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1541 (C=O), 1517 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.65 (уш.с., 1H), 8.59 (т, $J=6.4$ Гц, 1H), 8.11 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.31 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.15 (т, $J=7.0$ Гц, 1H), 4.45 (м, 1H), 3.85 (д, $J=6.4$ Гц, 2H), 2.05 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.75 (м, 6H).

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-глицил-глицин (4.3)

Получено 0.232 г (76%). Т.пл. 90-92 °С. R_f 0.41. ИК, ν , см^{-1} : 3291 (N-H), 1735 (C=O), 1644 (C=O), 1615 (C_6H_4), 1535 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.70 (уш.с., 1H), 8.70 (т, $J=7.5$ Гц, 1H), 8.28 (т, $J=6.2$ Гц, 1H), 7.84 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.46 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 3.90 (д, $J=6.2$ Гц, 2H), 3.80 (д, $J=7.5$ Гц, 2H), 2.06 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.82 (м, 6H).

Смесь N-[4-(1-адамантил)бензоил]-*L*-фенилаланил-*L*-лейцина и *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]-*D*-фенилаланил-*L*-лейцина (4.4)

Получено 0.182 г (75 %). Т.пл. 96-98 °С. R_f 0.18. ИК, ν , см^{-1} : 3213 (N-H), 1720 (C=O), 1633 (C=O), 1611 (C_6H_4), 1542 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H ЯМР, ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 12.65 (уш.с., 1H), 8.42 (д, $J=6.4$ Гц, 0.6H, *L-L*), 8.35 (д, $J=6.4$ Гц, 0.4H, *D-L*), 8.26 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.34 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.20 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.16 (т, $J=7.0$ Гц, 1H), 4.75 (м, 0.6H, *L-L*), 4.70 (м, 0.4H, *D-L*), 4.3 (м, 1H), 3.2 (м, 1H), 3.1 (м, 1H), 2.05 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.80 (м, 6H), 1.65 (м, 1H), 1.52 (м, 2H), 0.90 (д, $J=9.3$ Гц, 3H), 0.85 (д, $J=9.3$ Гц, 3H).

Смесь N-[4-(1-адамантил)бензоил]-*L*-валил-*L*-фенилаланина и *N*-[4-(1-адамантил)бензоил]-*D*-валил-*L*-фенилаланина (4.5)

Получено 0.34 г (80%). Т.пл. 105-107 °С. R_f 0.16. ИК, ν , см^{-1} : 3199 (N-H), 1718 (C=O), 1623 (C=O), 1611 (C_6H_4), 1541 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.65 (уш.с., 1H), 8.32 (д, $J=6.4$ Гц, 0.6H, *L-L*), 8.24 (д, $J=6.4$ Гц, 0.4H, *D-L*), 8.06 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.31 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.15 (т, $J=7.0$ Гц, 1H), 4.45 (м, 1H), 4.3 (м, 0.6H, *L-L*), 4.25 (м, 0.4H, *D-L*), 3.2 (м, 1H), 3.1 (м, 1H), 2.30 (м, 1H), 2.05 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.75 (м, 6H), 0.86 (д, $J=9.1$ Гц, 3H), 0.82 (д, $J=9.1$ Гц, 3H).

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-саркозил-*L*-лейцин (4.6)

Получено 0.224 г (77%). Т.пл. 129-131 °С. R_f 0.19. ИК, ν , см^{-1} : 3201 (N-H), 1715 (C=O), 1633 (C=O), 1620 (C_6H_4), 1551 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.45 (уш.с., 1H), 8.10 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 4.20 (м, 1H), 3.70 (с, 2H), 3.10 (с, 3H), 2.05 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.80 (м, 6H), 1.65 (м, 1H), 1.52 (м, 2H), 0.94 (д, $J=9.0$ Гц, 3H), 0.88 (д, $J=9.0$ Гц, 3H).

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-саркозил-глицин (4.7)

Получено 0.195 г (81%). Т.пл. 121-123 °С. R_f 0.26. ИК, ν , см^{-1} : 3215 (N-H), 1714 (C=O), 1633 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1548 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.55 (уш.с., 1H), 8.26 (т,



$J=6.2$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.40 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 3.90 (т, $J=6.2$ Гц, 2H), 3.80 (с, 2H), 3.10 (с, 3H), 2.04 (м, 3H), 1.88 (м, 6H), 1.78 (м, 6H).

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-глицил-*L*-валин (4.8)

Получено 0.219 г (76%). Т.пл. 135-137 °С. R_f 0.24. ИК, ν , cm^{-1} : 3214 (N-H), 1715 (C=O), 1628 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1539 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.65 (уш.с., 1H), 8.55 (т, $J=6.4$ Гц, 1H), 8.10 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.45 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 4.33 (м, 1H), 3.90 (д, $J=6.4$ Гц, 2H), 2.20 (м, 1H), 2.06 (м, 3H), 1.92 (м, 6H), 1.84 (м, 6H), 0.86 (д, $J=9.2$ Гц, 3H), 0.82 (д, $J=9.2$ Гц, 3H).

N-[4-(1-адамантил)бензоил]-глицил-*L*-аланин (4.9)

Получено 0.194 г (80%). Т.пл. 117-119 °С. R_f 0.20. ИК, ν , cm^{-1} : 3216 (N-H), 1715 (C=O), 1627 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1542 (C=O), 1520 (C_6H_4). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 12.65 (уш.с., 1H), 8.58 (т, $J=6.4$ Гц, 1H), 8.05 (д, $J=7.0$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.40 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 4.40 (м, 1H), 3.92 (д, $J=6.4$ Гц, 2H), 2.08 (м, 3H), 1.90 (м, 6H), 1.80 (м, 6H), 1.40 (д, $J=8.0$ Гц, 3H).

Литература

1. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 3516-3604. DOI: 10.1021/cr100264t
2. Drakopoulos A., Tzitzoglaki C., Ma C. et al. Affinity of Rimantadine Enantiomers against Influenza A/M2 Protein Revisited. *ACS Med. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8. Iss. 2. P. 145-150. DOI: 10.1021/acsmchemlett.6b00311
3. Drakopoulos A., Tzitzoglaki C., McGuire K. et al. Unraveling the Binding, Proton Blockage, and Inhibition of Influenza M2 WT and S31N by Rimantadine Variants. *ACS Med. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9. Iss. 3. P. 198-203. DOI: 10.1021/acsmchemlett.7b00458
4. Wang L.-Y., Bu F.-Z., Yu Y.-M. et al. A novel crystalline molecular salt of sulfamethoxazole and amantadine hybridizing antiviral-antibacterial dual drugs with optimal *in vitro/vivo* pharmaceutical properties. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2021. In Press. DOI: 10.1016/j.ejps.2021.105883
5. Liu H., Tian Y., Lee K. et al. Identification of Potent Ebola Virus Entry Inhibitors with Suitable Properties for *in Vivo* Studies. *J. Med. Chem.* 2018. Vol. 61. Iss. 14. P. 6293-6307. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.8b00704
6. Shiryaev V.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A. et al. Molecular design, synthesis and biological evaluation of cage compound-based inhibitors of hepatitis C virus p7 ion channels. *Eur. J. Med. Chem.* 2018. Vol. 158. P. 214-235. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.08.009
7. Shiryaev V.A., Skomorohov M.Y., Leonova M.V. et al. Adamantane derivatives as potential inhibitors of p37 major envelope protein and poxvirus reproduction. Design, synthesis and antiviral activity. *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 221. Article 113485. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113485
8. Wagner C.E., Mohler M.L., Kang G.S. et al. Synthesis of 1-Boraadamantaneamine Derivatives with Selective Astrocyte vs C6 Glioma Antiproliferative Activity. A Novel Class of Anti-Hepatitis C Agents with Potential to Bind CD81. *J. Med. Chem.* 2003. Vol. 46. P. 2823-2833. DOI: 10.1021/jm020326d
9. Шибнев В.А., Гараев Т.М., Дерябин П.Г. и др. Синтез и проиновирусная активность адамантилпептидов в отношении вируса гепатита С. *Химико-фармацевтический журнал.* 2015. Т. 49. № 7. С. 20-24.
10. Kotha S., Cheekatla S.R., Mhatre D.S. Ring-Closing Metathesis Approach to Cage Propellanes Containing Oxepane and Tetrahydrofuran Hybrid System. *Synthesis.* 2017. Vol. 49. P. 5339-5350. DOI: 10.1055/s-0036-1591726
11. Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V. Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene. *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 4. P. 711-714. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.11.057



12. **Никитченко Е.А., Федоров В.Н., Красников С.В., Обухова Т.А.** Изучение фармакологических свойств производных адамантилбензоиламинокислоты. *Фармация*. 2007. № 8. С. 37-38.
13. **Красников С.В., Ремизова И.В., Обухова Т.А., Данилова А.С.** Синтез оптически чистых пептидоподобных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 110-113.

Поступила в редакцию 27.05.2021

Принята к опубликованию 10.06.2021



КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ μ -НИТРИДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЖЕЛЕЗА

Е. В. Кудрик, В. С. Осокин

Кудрик Е.В., д-р хим. наук, профессор; Осокин В.С., магистрант

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kudrik.evgen@yandex.ru

Ключевые слова:
окисление, катали-
тическое дефторирование,
фталоцианинат же-
леза, гомогенный и ге-
терогенный катализ,
пероксид водорода

Показано, что μ -нитригодимерный комплекс фталоцианината железа является эффективным катализатором реакций окисления фторароматических соединений пероксидом водорода, в том числе и таких трудноокисляемых как гексафторбензол и пентафторпиридин. При этом основным фторсодержащим продуктом реакции является фтороводород. Установлено что указанный катализатор, будучи нанесенным на носитель, проявляет высокую стабильность и может быть повторно использован после регенерации.

Введение

Каталитическое окисление галогенсодержащих ароматических соединений является весьма актуальной задачей ввиду нескольких причин:

1. Указанные соединения крайне медленно подвергаются биоразложению и являются токсичными для микроорганизмов, используемых в очистке сточных вод.
2. Используемые в промышленности галогенсодержащие соединения, например, трихлорфенол, в определенных условиях, например, в щелочной среде, способны превращаться в чрезвычайно токсичные диоксины.
3. В мире наблюдается быстрый рост использования фторароматических соединений. Так, если в 1994 году их производство составляло 10000 тонн в год, то к 2000 году оно выросло более чем в 3 раза (35000 тонн в год) [1].

Первая работа, в которой было показано, что фталоцианинаты железа (III) являются эффективными катализаторами окисления трихлорфенола, была опубликована в журнале Science в 1995 году [2]. С тех пор данное направление получило широкое развитие [3, 4]. Однако указанный подход оказался неэффективным в отношении фторароматических соединений ввиду существенно большей прочности связи C-F по сравнению с C-Cl, и лишь в 2014 году был получен первый патент по каталитическому дефторированию фторароматических соединений. В качестве катализаторов были предложены μ -нитригодимерные комплексы железа с тетрапиррольными макрогетероциклами [5]. Позднее данная реакция была более детально исследована с точки зрения ее



механизма [6]. Следует отметить, что в работе [6] в качестве катализатора был использован синтетически труднодоступный и дорогостоящий окта(*трет*-бутил)-(III,IV) (FePctBu₄)₂N).

Фталоцианинат железа (III) (PcFe) выпускается в промышленных масштабах, имеет невысокую стоимость и, кроме того, характеризуется большей устойчивостью и простой очистки по сравнению с его *трет*-бутилпроизводным. Его μ -нитридодимерный комплекс может быть получен в одну стадию, например, по методу, описанному в работе [7].

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы явилось изучение каталитической активности μ -нитридодимерного комплекса фталоцианината железа ((FePc)₂N), а также создание на его основе активного и стабильного гетерогенного катализатора.

Основная часть

Все реактивы были получены от фирмы Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. (PcFe)₂N (рис. 1) получен и очищен по методу, описанному в литературе [7].

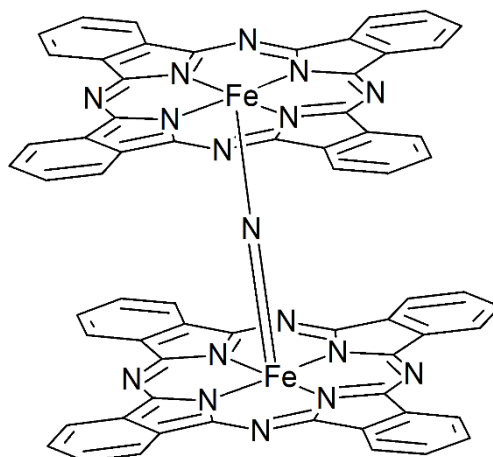


Рис. 1. Структурная формула (PcFe)₂N

¹⁹F ЯМР-спектры измерены на приборе Bruker AMD 200 (рабочая частота по ¹⁹F 235 МГц). Количественный анализ реакционных смесей осуществлялся следующим образом: в качестве внешнего стандарта использовался гексафторизопропанол (раствор в CD₃CN), (запаянный капилляр с $d = 3$ мм и $L_{\text{раствора}} = 54$ мм). Стандарт помещался в ампулу ЯМР, куда непосредственно перед измерением вносилась анализируемая реакционная масса. Во всех случаях высота слоя жидкости в ампуле составляла 54 мм. Система предварительно калибровалась с использованием в качестве стандартов KF для D₂O и гексафторбензола для CD₃CN. В обоих случаях интегральные интенсивности линейно зависят от концентрации органического и неорганического фтора. Для подтверждения достоверности полученных результатов концентрации фторид-иона были определены и спектрофотометрически, после разбавления реакционных масс деионизированной водой, по методу, описанному в [8]. Все каталитические эксперименты проводились при температуре 60 °С в стеклянных или тефлоновых реакторах.



Приготовление гетерогенного катализатора. В качестве инертного носителя был использован графит HSAG 300 с удельной поверхностью 300 м²/г (Lidl, Швейцария). В круглодонную колбу вносили носитель и расчетное количество катализатора (конечная концентрация 12 мкМ/г) и дихлорметана (200 мл на 2 г носителя). Полученную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 6 часов, растворитель отгоняли, а катализатор сушили под вакуумом при 60 °С. В случае его повторного использования катализатор отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили при 120 °С. Гетерогенный катализатор с использованием в качестве носителя SiO₂ был получен по методу, описанному в патенте [5].

На первом этапе работы нами была исследована каталитическая активность (PcFe)₂N в качестве гомогенного катализатора в реакции окисления фторанила. Реакцию проводили в среде CD₃CN в присутствии четырехкратного избытка пероксида водорода. На рис. 2 представлен ¹⁹F ЯМР-спектр фторанила. Как следует из представленных данных, в спектре обнаружен лишь один синглет при -145 м.д., соответствующий четырем эквивалентным атомам фтора субстрата.

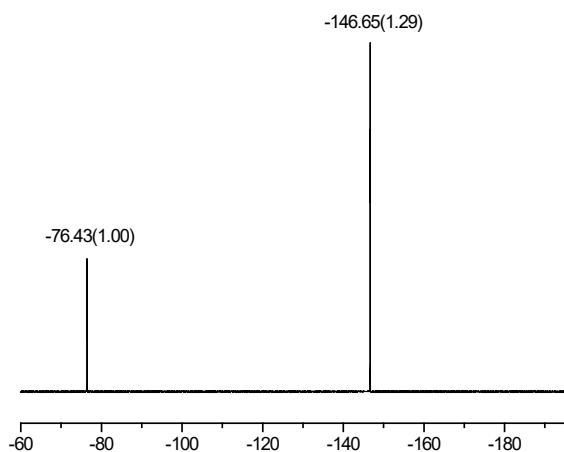


Рис. 2. ¹⁹F ЯМР-спектр фторанила. Экспериментальные условия: Фторанил – 0.1М в CD₃CN. Внешний стандарт гексафторизопропанол (-76.43 м.д.)

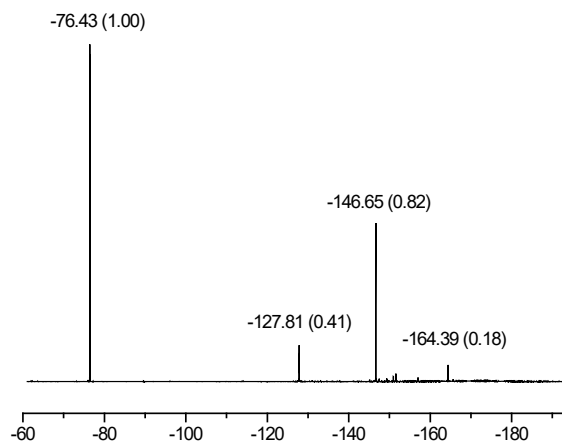


Рис. 3. ¹⁹F ЯМР-спектр реакционной массы. Экспериментальные условия: Фторанил (0.1М) в CD₃CN, 0.4 МН₂О₂, катализатор (2·10⁻⁴ М). Степень минерализации 54%, считая на прореагировавший субстрат. [F] = 0.038М

Реакция окисления была инициирована добавлением четырехкратного избытка пероксида водорода (30%-ный раствор в воде) и катализатора. На рис. 3 представлен ¹⁹F ЯМР-спектр реакционной массы. Количественный анализ спектра показал, что степень конверсии субстрата составила 70%, при этом концентрация неорганического фтора оказалась равной 0.034 М.

Несмотря на то, что указанный катализатор оказался эффективным для гомогенного окисления фторанила, с практической точки зрения подобного рода процесс представляется малоперспективным по двум причинам. В первую очередь, катализатор не может быть регенерирован и использован повторно, а во-вторых, в условиях проведения процесса наблюдается побочное окисление растворителя [9]. В связи с вышеизложенным нами была изучена каталитическая активность (PcFe)₂N, нанесенного на диоксид кремния, который играл роль как катализатора, так и ловушки фтороводорода, дабы



исключить его переход в газовую фазу, что затруднило бы проведение количественного анализа. Реакции проводили в дейтерированной воде.

На рис. 4 приведены ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы до и после реакции окисления пентафторфенола.

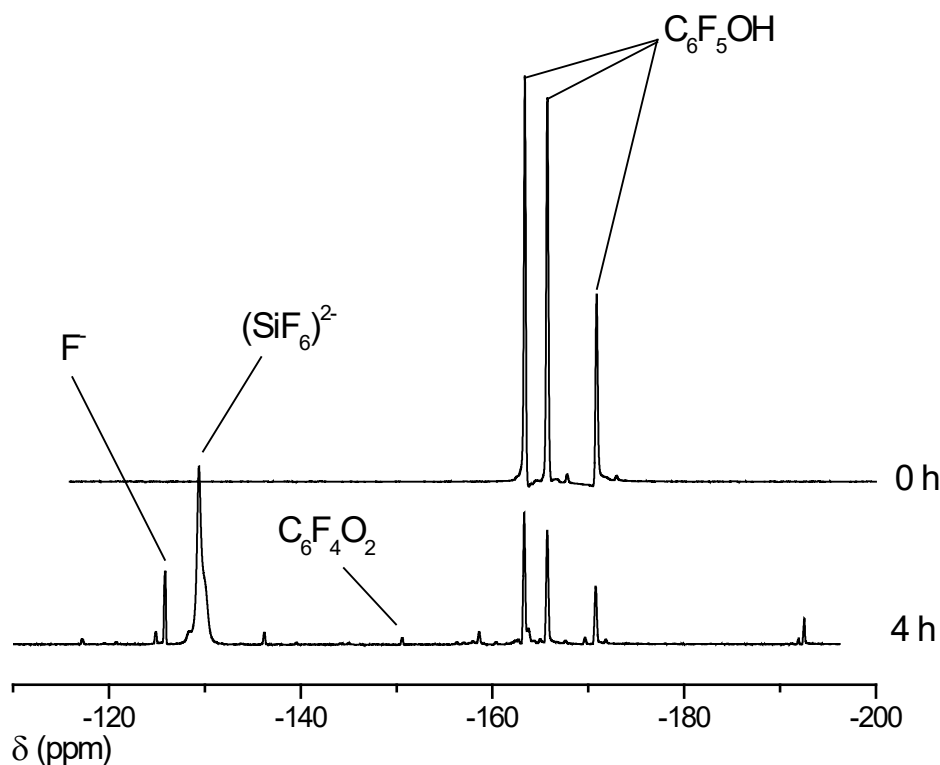


Рис. 4. ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы до и после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: гетерогенный катализатор (10 $\mu\text{M}/\text{г}$, SiO_2) – 36 мг, D_2O 2 мл, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ 0.2M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, 60 °C. Конверсия 87%. Минерализация 93% в расчете на прореагировавший субстрат (F^- и SiF_6^{2-})

Гексафторбензол является одним из наиболее трудноокисляемых соединений в органической химии. Кроме того, зачастую фторорганические соединения содержатся в малых концентрациях в сточных водах, поэтому нами была изучена применимость $(\text{PcFe})_2\text{N}$ в качестве катализатора его окисления в водном растворе при малой концентрации субстрата. На рис. 5 представлен ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы, полученной после окисления гексафторбензола.

Известно, что одной из трудноразрешимых проблем, с которой сталкиваются исследователи, работающие в области металлокомплексного катализа, является тот факт, что многие субстраты, а также продукты реакции, склонны к координации по активным центрам катализатора. При этом они могут играть роль каталитических ядов, блокируя реакционный центр катализатора. В нашем случае $(\text{PcFe})_2\text{N}$ содержит два катиона железа в низкоспиновом состоянии с формальной степенью окисления +3.5 и координационным числом 5, и, следовательно, его реакционные центры не могут быть дезактивированы ни субстратом, ни продуктами реакции. Указанное предположение было подтверждено экспериментально при использовании в качестве субстрата пентафторпиридина (рис. 6). Кроме того, в качестве сокатализатора была использована серная кислота, так как ранее было показано, что ее добавки увеличивают каталитическую активность и стабильность подобного рода катализаторов [10].

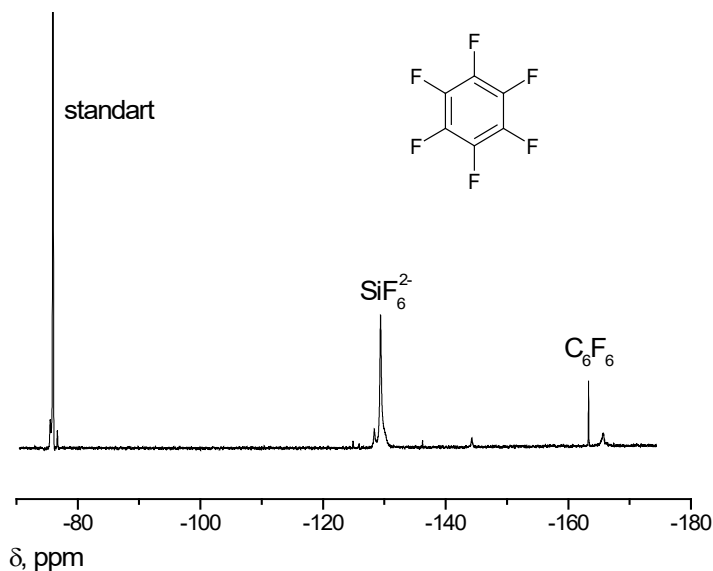


Рис. 5. ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: $[\text{C}_6\text{F}_6] = 0.009\text{M}$ (2 мл насыщенного раствора в D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, катализатор ($10 \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 мг, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, 60°C , 14 ч. Конверсия 94%, минерализация 82%

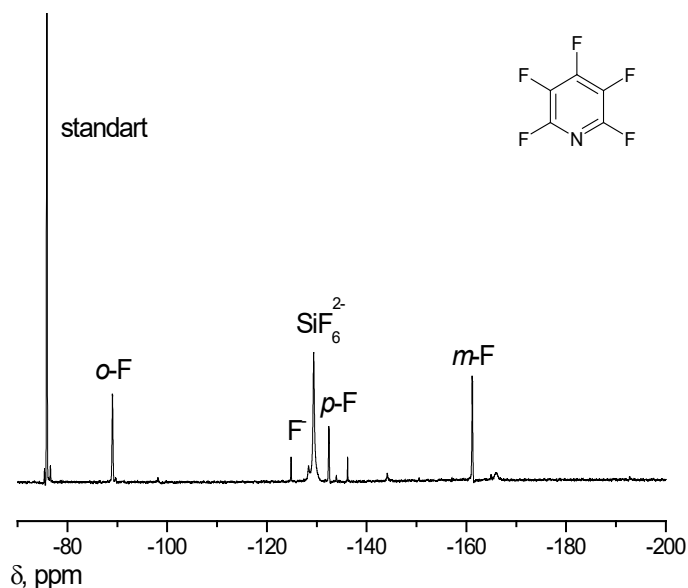


Рис. 6. ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: $[\text{C}_5\text{F}_5\text{N}] = 0.05\text{M}$ (2 мл насыщенного раствора в D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, катализатор ($10 \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 мг, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, 60°C , 14 ч. Конверсия 46%, $[\text{неорганический F}] = 0.055\text{M}$

Таким образом, показано, что синтетически доступный и недорогой катализатор $(\text{PcFe})_2\text{N}$ является эффективным и в окислении таких трудноокисляемых субстратов, как гексафторбензол, и даже еще более инертного с этой точки зрения пентафторпиридина.

Однако с практической точки зрения использование катализатора, нанесенного на оксид кремния, представляется нецелесообразным. Известно, что диоксид кремния реагирует с образовавшимся фтороводородом, что исключает возможность его повторного использования. Поэтому нами был приготовлен гетерогенный катализатор, в котором роль носителя играл графит. Показано, что указанный катализатор выдерживает минимум три цикла и может быть легко регенерирован (рис. 7, табл. 1), что подтверждено экспериментально на примере окисления пентафторфенола. Разумеется, при регенерации



столь малых количеств катализатора неизбежны механические потери, поэтому в табл. 1 нами приведены и массы катализатора, использованные для эксперимента. Реакцию проводили в герметичном тefлоновом реакторе объемом 5 мл.

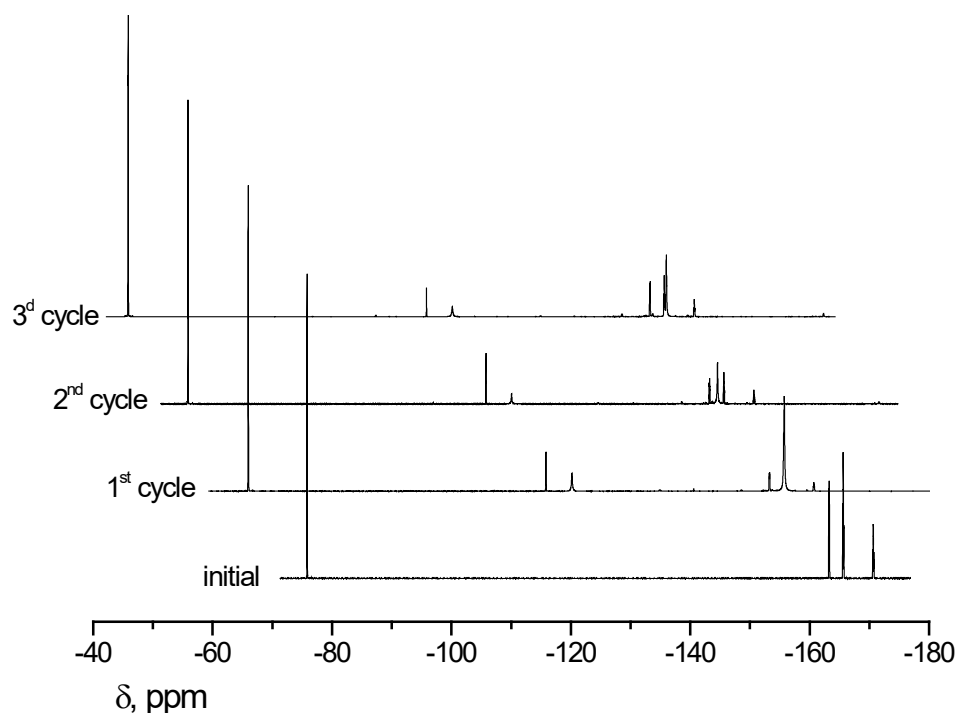


Рис. 7. ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы после проведения реакции окисления и повторного использования катализатора. Экспериментальные условия: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}]$ 0.1M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0.1 M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, [Катализатор 12 $\mu\text{M}/\text{г}$] = 20 мг, D_2O 1 мл, 60 °C, 14 ч

Таблица 1. Результаты эксперимента по повторному использованию катализатора

	Конверсия, %	Концентрация, моль/л			Масса катализатора, мг
		F ⁻	Дифтормалеиновая кислота	HF	
Цикл 1	84	0,034	0,032	0,405	20
Цикл 2	76	0,021	0,027	0,248	14
Цикл 3	68	0,017	0,024	0,170	11

Выводы и рекомендации

Показано, что синтетически легко доступный и недорогой $(\text{PcFe})_2\text{N}$ является эффективным катализатором в реакциях окисления фторароматических соединений, в том числе и таких трудноокисляемых, как гексафторбензол и пентафторпиридин. При этом в качестве основного продукта реакции образуются неорганические соединения фтора. Впервые разработан катализатор, обладающий наряду с высокой каталитической активностью и хорошей стабильностью, который можно использовать повторно. Дальнейшим развитием работы могло бы явиться исследование других галогенсодержащих соединений в указанной реакции, например, широко используемых хлорированных углеводородов алифатического и ароматического ряда.



Литература

1. **Baumgartner R., McNeill K.** Hydrodefluorination and Hydrogenation of Fluorobenzene under Mild Aqueous Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. N 18. P. 10199-10205. DOI: 10.1021/es302188f
2. **Sorokin A.B., Meunier B., Séris J.-L.** Efficient Oxidative Dechlorination and Aromatic Ring Cleavage of Chlorinated Phenols Catalyzed by Iron Sulphthalocyanine. *Science.* 1995. V. 268. P. 1163-1166.
3. **Meunier B., Sorokin A.** Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines. *Accounts of Chemical Research.* 1997. V. 30. N 11. P. 470-476. DOI: 10.1021/ar960275c
4. **Sorokin A.B.** Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 10. P. 8152-8191. DOI: 10.1021/cr4000072
5. **Sorokin A.B., Kudrik E.V.** US Patent № US8884093 B2. 2014.
6. **Colomban C., Kudrik E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B.** Catalytic Defluorination of Perfluorinated Aromatics under Oxidative Conditions Using N-Bridged Diiron Phthalocyanine. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 32. P. 11321-11330. DOI: 10.1021/ja505437h
7. **Goedkent V.L., Ercolani C.** Nitrido-bridged iron phthalocyanine dimers: synthesis and characterization. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 378-379. DOI: 10.1039/c39840000378
8. **Bellack E., Schouboe P.J.** Rapid determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonate-Zirconium lake. *Anal. Chem.* 1958. V. 30. N 12. P. 2032-2034.
9. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D.** Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex. *Chem. Commun.* 2008. Iss. 22. P. 2562-2564. DOI: 10.1039/B804405H
10. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Alvarez L.X., Afanasiev P., Millet J.M.M., Bouchu D.** Oxidation of methane and ethylene in water at ambient conditions. *Catal. Today.* 2010. V. 157. N 1-4. P. 149-154. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.007

Поступила в редакцию 30.04.2021

Принята к опубликованию 19.05.2021



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ АППАРАТОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. К. Леонтьев, О. Н. Кораблева, Е. А. Гирба

Леонтьев В.К., канд. техн. наук, доцент; Кораблева О.Н., канд. хим. наук, доцент; Гирба Е.А., канд. техн. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: leontievvk@ystu.ru; korablevaon@yandex.ru; girbaea@ystu.ru

Ключевые слова:

газожидкостной аппарат, диспергирование, перемешивающее устройство, газожидкостной эжекционный аппарат, эффективность

Рассмотрены различные конструкции газожидкостных аппаратов, в которых газожидкостная система получает запас кинетической энергии от перемешивающего устройства или одной из контактируемых фаз. Представлены некоторые конструкции наиболее распространенных аппаратов с эжекционным диспергированием газа и проведен анализ их эффективности.

Введение

Непрерывно развивающиеся технологии производства в химической, нефтехимической, микробиологической и других отраслях промышленности неразрывно связаны с необходимостью повышения эффективности тепло- и массообмена и интенсификации процесса смешения. Экономичность и удельная производительность оборудования определяются конструкцией аппарата, зависят от способа ввода энергии в рабочую среду и ее распределения в рабочем объеме [1-3]. Большое распространение получили аппараты с инжектированием газа жидкостью, т.е. подводом механической энергии. Аппараты данного типа должны обеспечивать высокие газовые нагрузки на единицу площади поперечного сечения аппарата, обладать высокой удельной поверхностью, простотой конструкции, технологичностью в исполнении, бесперебойностью в работе, возможностью быстрого регулирования скорости протекания процесса в аппарате [4, 5].

Основная часть

Высокая эффективность работы газожидкостных аппаратов обеспечивается за счет сохранения высокой степени диспергирования при изменении расхода сырья [6].

Экспериментальные исследования гидродинамики двухфазного потока в газожидкостных аппаратах показали, что одним из определяющих факторов турбулизации является давление газового потока. При этом основной гидродинамической характеристикой двухфазного потока является газосодержание [7, 8].

Имеется большое разнообразие турбулизирующих газожидкостных устройств, в которых осуществляется принцип контакта газа с жидкостью, а газожидкостная смесь



получает определенный запас кинетической энергии от перемешивающего устройства или одной из контактирующих фаз [9,10].

На рис. 1 представлены некоторые типы аппаратов, относящиеся к данному классу.

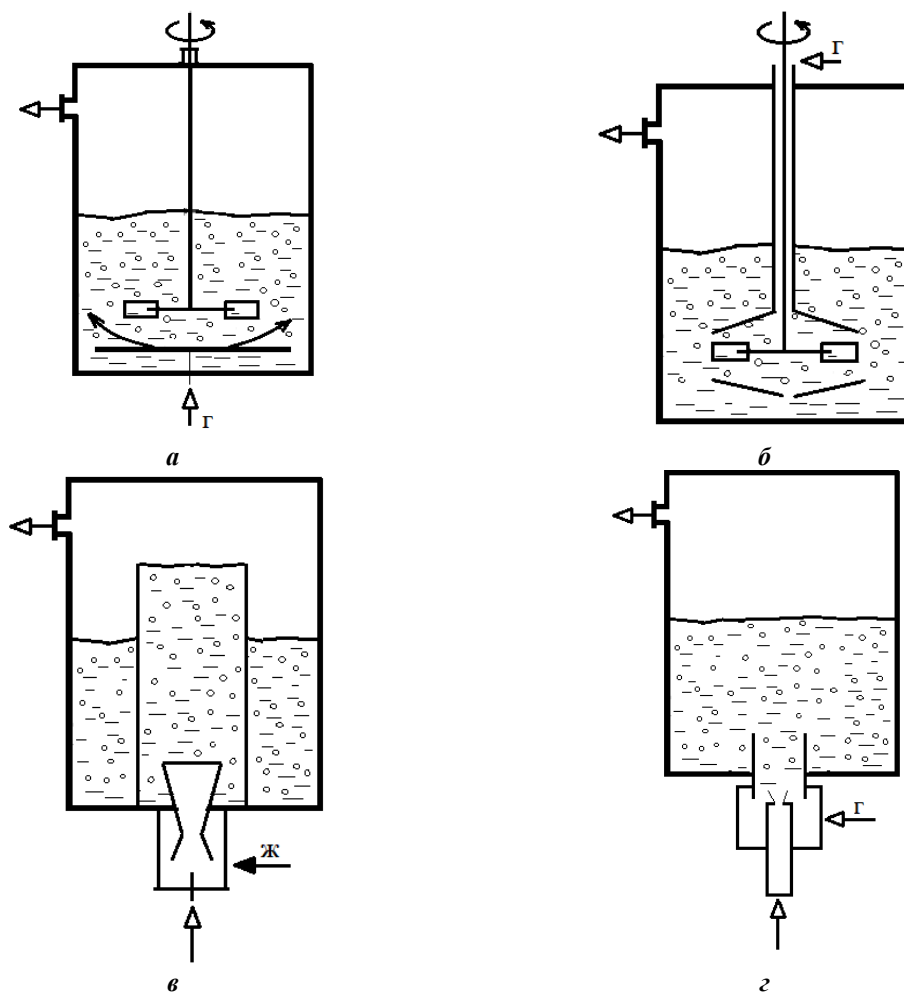


Рис. 1. Газожидкостные аппараты с различными диспергирующими устройствами:

а – с турбинной мешалкой открытого типа; *б* – самовсасывающие турбинные мешалки закрытого типа; *в* – инжектирование и диспергирование газа через насадок; *г* – с гидродинамической мешалкой

На рис. 1, *а* представлен аппарат, в котором в качестве диспергатора используется турбинная мешалка открытого типа. Подача газа осуществляется через барботер под мешалку. За счет создания большого градиента поперечного сдвига в слоях жидкости такие аппараты более эффективны в смысле создания удельной поверхности контакта фаз. Они обеспечивают больший расход газа на единицу площади поперечного сечения ($q_{\Gamma} > 0,03 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$), чем аппараты с другими типами мешалок.

При использовании самовсасывающих мешалок типа «полый трубы» (рис. 1, *б*) основным недостатком является малый коэффициент инжекции, что приводит к малому значению удельного расхода газа.

На рис. 1, *в* изображена схема аппарата, получение газожидкостной дисперсии в котором осуществляется инжектором. Носителем энергии является газ, поступающий в сопло. Образовавшаяся газожидкостная смесь направляется в цилиндр, где создается слой пены. Аппарат данного типа не обеспечивает большого значения коэффициента инжекции.



Применение жидкогазового инжектора, в котором носителем энергии служит жидкость, вытекающая в виде струи из сопла, инжектируя газ (рис. 1, 2), обеспечивает высокую массообменную способность и поверхность контакта фаз.

Анализ типовых конструкций газожидкостных аппаратов позволил создать более эффективный газожидкостный аппарат с инжекционным диспергированием газа. Основными достоинствами аппарата являются: 1) высокая удельная поверхность контакта фаз, 2) высокий удельный расход газового потока, 3) отсутствие застойных зон, 4) простота конструкции, 5) технологичность в изготовлении, 6) легкость ремонта, 7) возможность быстрого регулирования скорости протекания процесса в аппарате, 8) обеспечение необходимого температурного режима технологического процесса.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования гидродинамики и массообмена в таких аппаратах позволили разработать многообразие конструкций аппаратов данного типа. На рис. 2 представлены некоторые конструкции наиболее распространенных аппаратов с эжекционным диспергированием газа [11].

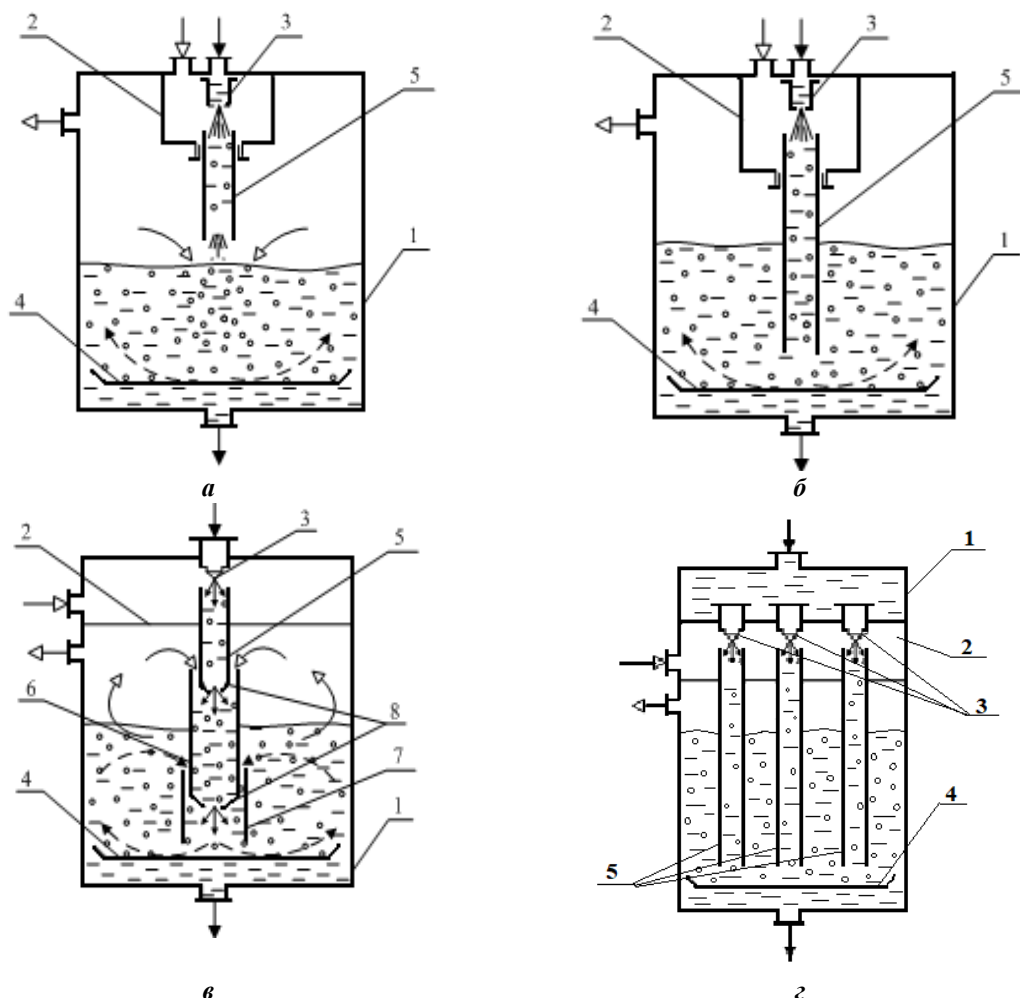


Рис. 2. Конструкции газожидкостных эжекционных аппаратов:

а – газожидкостной эжекционный аппарат с газожидкостной струей и коротким эжектором; *б* – газожидкостной эжекционный аппарат с длинным эжектором; *в* – газожидкостной эжекционный аппарат с многоярусным эжектором; *г* – многосопловой газожидкостной эжекционный аппарат;

1 – корпус; 2 – эжекционная камера; 3 – распылитель жидкости (форсунка); 4 – диспергатор; 5, 6, 7 – эжекторы-смесители; 8 – сопла



В представленных конструкциях газожидкостных аппаратов для интенсификации теплообменных и массообменных процессов используется попеременное изменение формы и направления потока, удар потока о твердые преграды-отбойники, закручивание, взаимная эжекция и инверсия фаз, наложение пульсаций, эффективное распыливание жидкости.

Аппараты работают следующим образом: жидкость под давлением подается в форсунку, распыливается и засасывает газ, поступающий в эжекторную камеру. Образовавшаяся газожидкостная смесь проходит через эжектор-смеситель. В эжекторе происходит контакт жидкости и газа при развитой поверхности распыленной жидкости. В зависимости от режима работы эжектора, его геометрических параметров и перепада давления на форсунке, в эжекторе может образовываться газожидкостный двухфазный поток с различным соотношением жидкости и газа. Двухфазный поток может быть с дисперсной жидкой или газовой фазой. При определенных условиях может происходить инверсия фаз. Подобный режим работы наиболее эффективен ввиду того, что в момент инверсии наблюдается наибольшее значение коэффициента массопередачи. При выходе из эжектора газожидкостный поток ударяется в диспергатор. При ударе газожидкостного потока о диспергатор газовые пузырьки дробятся – происходит следующая стадия контакта газа с жидкостью. Затем образовавшая смесь распределяется по реакционному объему аппарата, где осуществляется еще одна стадия контакта газа с жидкостью.

Особенности работы каждой из представленных конструкций заключаются в следующем.

В эжекторном аппарате с газожидкостной струей и коротким эжектором (рис. 2, а) имеется газожидкостная струя, которая дополнительно захватывает газ из пространства из реакционного объема, что увеличивает газосодержание в аппарате.

Эжекторный аппарат с многоярусным эжектором (рис. 2, в) создает значительные скорости сдвига и многократный контакт газа и жидкости в эжекторе-смесителе.

Особое место среди газожидкостных эжекторных аппаратов занимает многосопловой аппарат (рис. 2, з). Многочисленные экспериментальные исследования показали, что коэффициент эффективности таких аппаратов на 15–20% выше, чем у газожидкостного эжекторного аппарата с длинным эжектором (рис. 2, б).

Одним из наиболее надежных и точных способов оценки эффективности газожидкостных аппаратов считается химический метод, основанный на определении эффективной поверхности контакта фаз, т.е. межфазной поверхности, действительно участвующей в массообменном процессе [11]. Этот метод основан на хемосорбции кислорода из воздуха, которая позволяет определить скорость проводимого процесса, и определении «сульфитного числа».

Выводы

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что из представленных выше конструкций наиболее простой газожидкостной эжекторный аппарат с газожидкостной струей и коротким эжектором, он обеспечивает более высокое (на 6–8%) значение коэффициента массопередачи по сравнению с традиционными



аппаратами с длинным эжектором. Газожидкостной аппарат с многоярусным эжектором отличается сложностью конструкции, однако по значениям «сульфитных чисел» значительно превосходит остальные аппараты – более чем на 15%, что позволяет значительно интенсифицировать процессы тепло- и массообмена. Еще бóльшие (на 15–20%) значения «сульфитных чисел» имеет многосопловой газожидкостной эжекционный аппарат.

Литература

1. Леонтьев В.К., Барашева М.А. Расчет газожидкостного эжекционного аппарата для проведения процесса абсорбции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. № 12. С. 98-100.
2. Басаргин Б.Н., Галицкий И.В., Гуцин Ю.И. Массообменные и теплообменные процессы химической технологии. *Сб. науч. тр. Ярослав. политехн. ин-та*. 1975. С. 39–44.
3. Кан Н.С., Нургазизова Т.Т., Кораблева О.Н., Леонтьев В.К. О поверхности контакта фаз в смесителе газожидкостного эжекционного аппарата. *Семьдесят четвертая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: сборник материалов конференции*. 2021. Ч. 1. С. 171-174.
4. Ульянов Б.А., Бадеников В.Я., Ликучев В.Г. Процессы и аппараты химической технологии. Ангарск: Изд-во АГТА, 2005. 903 с.
5. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». СПб.: Химиздат, 2003. 608 с.
6. Пат РФ № 2176929. Газожидкостной реактор / Ф.Ш. Хафизов, Н.Ф. Хафизов, В.С. Андреев, В.А. Зязин, Ю.Г. Морочкин, И.Ф. Хафизов. Оpubл. 20.12.2001, Бюл. № 35.
7. Лепешинский И.Л., Истомин Е.Л., Заранкевич И.Л., Решетников В.Л. Смесительное устройство пузрырьковой структуры открытого типа. *Известия вузов. Авиационная техника*. 2016. № 3. С. 71-75.
8. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. Расчет энергии аэрирования рабочего объема в газожидкостных эжекционных аппаратах. *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2021. № 4. С. 48.
9. Пат. РФ № 167023 Аппарат для контакта газа с жидкостью / В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева, О.В. Смирнова, И.А. Невзоров, Т.В. Погодина. Оpubл. 20.12.2016, Бюл. № 35.
10. Пат. РФ № 152989 Аппарат для контакта газа с жидкостью с комбинированным сопловым элементом / В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева. Оpubл. 27.06.2015, Бюл. № 18.
11. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. Разработка конструкций газожидкостных эжекционных аппаратов. *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2016. № 3. С. 8-10.

Поступила в редакцию 01.05.2021

Принята к опубликованию 28.05.2021



ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ПЛОДОВ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

А. В. Павлов, В. В. Соловьев

Павлов А.В., канд. техн. наук, доцент; Соловьев В.В., канд. техн. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: pavlovav@ystu.ru; solovyovvv@ystu.ru

Ключевые слова:

экстракция и сроки переработки плодов борщевика Сосновского, эфирное масло, хроматографический анализ, химическая технология, морозостойкость резин

В работе представлены результаты поиска путей по применению продуктов переработки борщевика Сосновского с позиций химической технологии. Показано, что наиболее ценным компонентом, получаемым после экстракции плодов изучаемого растения, считаются эфирные масла, содержащие эфиры карбоновых кислот. Экстракция проводилась в аппарате Сокслета последовательно легким петролейным эфиром, равнообъемной смесью бензола и ацетона и изопропанолом. Из полученного эфирного масла готовился компаунд с вазелиновым маслом для изготовления резины. Применение эфирных масел из плодов борщевика Сосновского в рецептуре резин позволяет расширить температурный диапазон их использования в области отрицательных температур. Утилизация резин, содержащих эфирные масла, в резиновую крошку позволит использовать её в дорожных покрытиях и снять проблему их растрескивания в зимний период времени. Переработка плодов борщевика Сосновского позволит ограничить повсеместно скорость распространения этого инвазионного растения. Хроматографическим методом анализа отмечено, что по истечении годового цикла, содержание эфирных масел в плодах изучаемого растения снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленной круглогодичной экстракции эфирных масел.

Введение

С каждым годом инвазионное растение *Heracleum sosnowskyi Manden*, или борщевик Сосновского, занимает до 10% пахотных земель в Европе [1, 2-4]. Это растение может при контакте с кожным покровом вызывать фотохимические ожоги у людей, и тем самым представляет потенциальную угрозу для населения [5].

На сегодняшний день вопрос об ограничении распространения инвазионного растения борщевика Сосновского решается частным образом на усмотрение владельца земельных владений.

На территории городских парков, где это растение может создавать потенциальную угрозу для здоровья людей, на прилегающих к железной дороге участках земли, а также территориях, на которых не планируется производить сельскохозяйственные работы, осуществляется обработка зарослей этого растения сильными гербицидами



сплошного типа «Торнадо» на основе глифозата [6], который неоднозначно влияет на экологию и может отрицательно сказываться на здоровье людей.

На территориях небольших и средних земельных владениях, где проводятся сельскохозяйственные работы, борщевик Сосновского удаляется в процессе культивации земли. Но на большинстве крупных пустующих полей ограничительные меры по распространению борщевика Сосновского не принимаются и не предусмотрены.

Ограничения распространения этого растения можно достичь не только с помощью гербицидов, но и за счет целенаправленной комплексной переработки его в необходимые для общества продукты.

Основная часть

Одним из перспективных и экономически оправданных направлений по возможной переработки борщевика Сосновского с использованием химической технологии считалось получение биотоплива из побегов изучаемого растения, содержащего до 17-31% мас. сахара [7]. Однако на основании мониторинга сахаристости сока на различных стадиях вегетации растения в 2019-2020 годах было отмечено [8], что максимальное содержание сахара в соке составляло 7,5% мас. и приходилось на период бутонизации и цветения. Кроме того, получить из сахарного сока стеблей борщевика Сосновского сбраживанием *Saccharomyces cerevisiae* биоэтанол в количественных объемах не удалось, так как имеющиеся в соке вещества ингибировали биологические процессы сбраживания сахара, проявляя антимикотические свойства [9]. ИК-спектры сахара и сахарного концентрата из борщевика Сосновского получали на спектрофотометре ИК-Фурье RX-1 фирмы «Perkin Elmer».

Тем не менее полученный из сока за счет выпаривания сахарный концентрат, подтвержденный данными инфракрасной спектроскопии (рис. 1), нашел применение в производстве древесно-черешковых пеллет, где использовался в качестве связующего и ароматизатора получаемого гранулированного топлива [10].

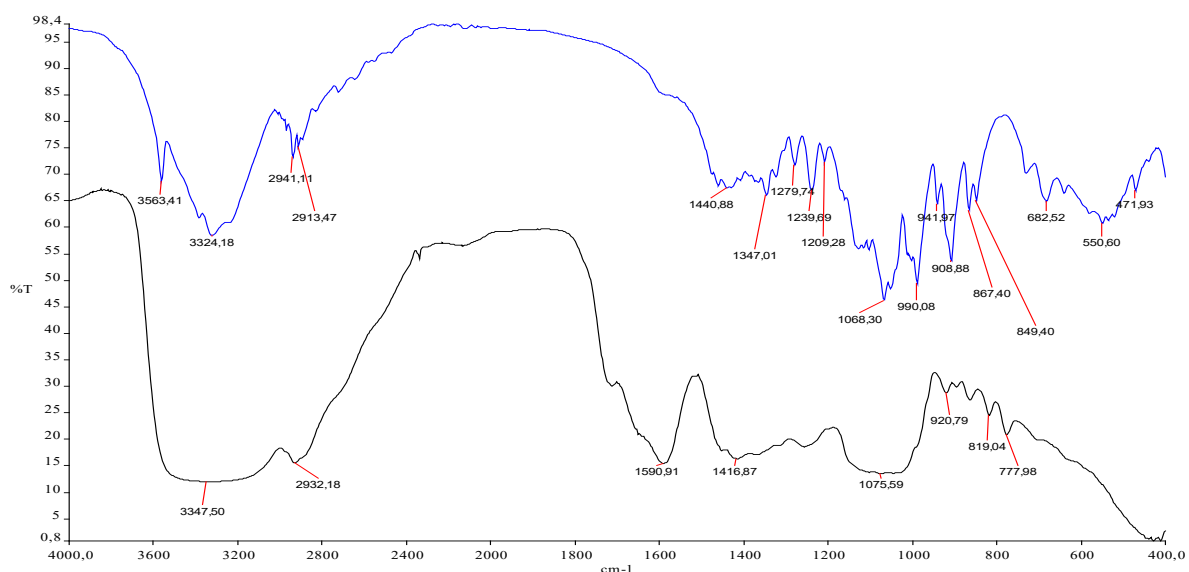


Рис. 1. ИК-спектры сахара (нижний график) и сахарного концентрата из борщевика Сосновского (верхний график)



В ИК-спектрах сахарного концентрата и сахара (дисахарида, состоящего из α -глюкозы и β -фруктозы) обнаружены полосы поглощения 844 и 891 см^{-1} , характерные для глюкозидов и полисахаридов, и полосы поглощения 1070 см^{-1} , присущие фруктозам. Наличие широкой полосы поглощения 3200–3600 см^{-1} на обоих спектрах указывает на наличие гидроксидных групп, связанных водородными связями в дисахаридах.

Согласно данным [11], в плодах *Heracleum sosnowskyi Manden* содержится от 1 до 10% эфирных масел, которые согласно ГОСТ 31791–2017 "Эфирные масла и цветочно-травянистое эфиромасличное сырье" не могут предназначаться для применения в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, а также медицине, но их можно с успехом использовать в химической технологии, в частности в производстве технических резин, работающих при пониженных температурах.

Повышенная морозостойкость технических резин может быть обусловлена высоким содержанием эфиров карбоновых кислот [12], присутствующих в эфирном масле.

Плоды борщевика Сосновского собирались в полдень в пасмурную погоду и при отсутствии атмосферных осадков с 15.08. по 25.08.2020 г. в пойме луга с координатами: 57.717644 северной широты и 39.829009 восточной долготы города Ярославля. После механического удаления плодов с зонтиков семена сушили до воздушно-сухого состояния без доступа солнечного света, упаковывали в картонные герметичные коробки и хранили в сухом прохладном месте.

Эфирное масло получали из воздушно-сухого сырья через месяц и через год после его сбора методом экстракции легким петролейным эфиром в аппарате Сокслета и методом 3-стадийной последовательной экстракции «легкий петролейный эфир - смесь ацетона и бензола (1:1 по объёму) – изопропанол» через год.

Анализ химического состава эфирных масел проводили с использованием газового хроматографа с капиллярной колонкой DB-624 с неподвижной фазой 6%, цианопропиленфенил - 94% и толщиной плёнки 2,5 микрометра, длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, снабженного пламенно-ионизационным детектором, электронным интегрирующим устройством Кристаллюкс 4000М.

Температуру колонки повышали с 60 до 200 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, термостатировали в течение 2,5 мин, затем повышали до 250 $^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, термостатировали в течение 5 мин. Газ-носитель: водород. Скорость потока через колонку: 3,0 мл/мин; температура инжектора: 250 $^{\circ}\text{C}$; температура детектора: 290 $^{\circ}\text{C}$; деление потока: 1:5; расход водорода: 30 мл/мин; расход воздуха: 300 мл/мин.

Идентификацию компонентов проводили по времени их удерживания. Количественное содержание компонентов определяли методом внутренней нормировки.

Анализ хроматограммы эфирного масла, полученного через месяц после его сбора, свидетельствует о том, что в эфирном масле содержится 36 компонентов (табл. 1), из которых идентифицировано 13, массовое содержание которых в эфирном масле превышает 1,0 % (мажорные компоненты). Выход эфирного масла, экстрагируемого петролейным эфиром из плодов *Heracleum sosnowskyi Manden*, составил 3,4% мас.



Таблица 1. Количественный состав мажорных компонентов в эфирном масле из плодов борщевика Сосновского через месяц (2020 г.) и через год (2021 г.) после сбора

№	Компонент	Массовая доля компонента в эфирном масле, %	
		2021	2020
1	1-Гексанол	-	1,057
2	Терпен	9,523	14,671
3	Октаналь	3,626	5,225
4	Гексилацетат	1,957	3,297
5	Октанол	2,927	3,257
6	Гексизобутират	2,776	2,313
7	Гексилбутират	7,727	6,891
8	Октилацетат	25,630	27,575
9	Гексизовалерат	2,540	2,581
10	Октилизобутират	1,607	2,324
11	Гексилкапронат	4,190	3,375
12	Октилизовалерат	11,562	7,568
13	Октилкапронат	1,877	1,449
14-36	Остальные	24,088	18,417

Из табл. 1 следует, что общее количество идентифицированных эфиров карбоновых кислот в эфирном масле составляет 57,5% мас., из которых 27,6% мас. приходится на октилацетат. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами испытаний эфирных масел, представленных в [13].

Хроматографические исследования показали, что по истечению годичного цикла хранения плодов борщевика Сосновского содержание эфирных масел в них снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленного круглогодичного производства эфирных масел экстракцией.

Как видно из табл. 1, повторный анализ эфирного масла, произведенный через год, свидетельствует о количественном снижении терпенов, октанала, гексилацетата, октилизобутирата и о полном отсутствии 1-гексанола и наблюдается увеличение содержания в эфирном масле гексилбутирата, гексилкапроната, октилизовалерата, а также общего количества неидентифицированных компонентов. Общее количество идентифицированных эфиров карбоновых кислот увеличилось на 2,3%.

При экстракции легким петролейным эфиром в аппарате Сокслета воздушно-сухого сырья из плодов борщевика Сосновского, хранившегося один год, количественно получить эфирное масло не удалось. В полученном экстракте были обнаружены лишь следовые количества компонентов, входящих в эфирное масло. Последующая экстракция этого сырья смесью ацетона и бензола (1:1 по объёму) позволила дополнительно выделить 12,071% мас. 1-гексанола, 1,073% мас. октилацетата и 3,243% мас. гексизовалерата при общем массовом выходе экстракта - 3,2%, заключительная экстракция изопропиловым спиртом не привела к увеличению содержания эфиров карбоновых кислот в экстракте.

Эфирное масло из плодов борщевика Сосновского имеет приятный фруктовый запах, характерный для представленных эфиров карбоновых кислот, но низкую



технологичность. Для повышения технологичности эфирного масла при изготовлении резиновой смеси готовился компаунд вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 (растительное масло) по объёму, из которого полностью удалялась фракция с температурой кипения ниже 85 °С. При изготовлении компаунда с вазелиновым медицинским маслом технологичность повышается, но резко снижаются органолептические показатели - у компаунда появляется неприятный запах.

Кинематическая вязкость компаундов определялась с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 по ГОСТ 33-2000.

Резиновые смеси на основе светлого крепа с добавкой компаунда вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 (растительное масло) по объёму и масла И-12А (индустриальное масло) изготавливались на подогревательных вальцах ПД-320 160/160 с фрикцией валков 1:1,08 в течение 15 минут.

В работе использовались методы определения способности к преждевременной вулканизации образцов резиновых смесей по ГОСТ 10722-76 (СТ СЭВ 3662-88), методы определения вулканизационных характеристик резиновых смесей по ГОСТ 12535-84 (СТ СЭВ 3813-82) с использованием виброреометра фирмы «Monsanto», методы определения упруго прочностных свойств резины при растяжении по ГОСТ 270-75 с использованием разрывной машины ИТС 8220-10, метод определения морозостойкости резин при растяжении по ГОСТ 408-78.

В табл. 2 приведены технологические характеристики компаундов вазелинового масла с эфирным маслом.

Таблица 2. Технологические характеристики компаундов вазелинового масла с эфирными маслами из семян борщевика Сосновского

Наименование показателя	Содержание эфирного масла, % об.				
	0	10	25	50	75
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4721	1,4661	1,4633	1,4557	-
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8502	0,8373	0,8122	0,8204	0,8316
Вязкость кинематическая, мм ² /с:					
при 20 °С	126,76	42,40	19,31	20,09	22,53
при 40 °С	56,61	25,52	11,10	10,21	15,87
при 50 °С	32,08	14,76	8,44	8,10	13,41
Температура самовоспламенения, °С	290	270	265	260	235

Как видно из табл. 2, оптимальными технологическими характеристиками обладает компаунд вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 по объёму. При этом соотношении масел экстремально снижаются значения кинематической вязкости в изучаемом диапазоне температур при максимально допустимом содержании в компаунде эфирного масла.

В табл. 3 представлены сравнительные свойства резиновой смеси и технической резины основе светлого крепа, содержащей индустриальное масло И-12 и компаунд вазелинового масла с экстрактами из борщевика Сосновского.



Таблица 3. Сравнительные свойства резиновой смеси и технической резины на основе светлого крепа, содержащей индустриальное масло И-12 и компаунд вазелинового масла с экстрактами из борщевика Сосновского

Рецептура и наименование показателей	Масло, мас. ч.	
	Индустриальное И-12 (5,00)	Растительное (5,00)
Сера	2,00	2,00
Меркаптобензтиазол	0,65	0,65
Тетраметилтиурамдисульфид	0,30	0,30
Оксид цинка	15,00	15,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00
Способность резиновой смеси к подвулканизации при температуре 120 °С		
M_{\min} , ед. Муни	9	16
t_5 , мин	17	7,5
t_{35} , мин	20	15
Δt_S , мин	3	7,5
Реометрические характеристики резиновой смеси при температуре 151 °С		
M_L , Н·м	4,6	6,4
t_S , мин	2,9	1,3
M_H , Н·м	21,5	23,1
ΔM , Н·м	16,9	16,7
t_{50} , мин	5,5	3,0
t_{90} , мин	5,8	3,8
t_r , мин	40,0	-
R_V , мин ⁻¹	34,8	40,7
Свойства резины (режим вулканизации в электропрессе 151 °С x 15 мин)		
f_p , МПа	24,0	24,4
ε_p , %	930	950
θ , %	9,6	6,7
Коэффициент морозостойкости при минус 45°С	0,72	0,89

Условные обозначения:

M_{\min} - минимальная вязкость (крутящий момент) при 120 °С;

t_5 - время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость

M_{\min} на 5 единиц при 120 °С;

t_{35} - время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость

M_{\min} на 35 единиц при 120 °С;

M_L - минимальный крутящий момент;

t_S - время начала вулканизации при заданной температуре;

M_H - минимальный крутящий момент;

ΔM - разность максимального и минимального крутящих моментов;

t_{50} - время достижения 50%-ной степени вулканизации при заданной температуре;

t_{90} - время достижения оптимальной продолжительности вулканизации при заданной температуре;

t_r - время реверсии;

R_V - показатель скорости вулканизации;

f_p - условная прочность при растяжении;

ε_p - относительное удлинение при разрыве;

θ - относительное остаточное удлинение.



Сравнительные свойства технической резины, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что при введении растительного масла в резиновую смесь несколько увеличивалась её склонность к подвулканизации по сравнению с индустриальным маслом, и наоборот, перевулканизации образца резиновой смеси с растительным маслом в изучаемом диапазоне испытаний не наблюдалось.

При практически одинаковом уровне деформационно-прочностных свойств при одноосном растяжении резина, содержащая растительное масло, имеет значение коэффициента морозостойкости при минус 45 °С на 23% больше по сравнению с резиной, пластифицированной индустриальным маслом.

Повышенная морозостойкость резины, содержащей растительное масло, связана с присутствием в составе эфирного масла из плодов борщевика Сосновского 57,5% мас. сложных эфиров карбоновых кислот. В связи с этим эфирное масло как компонент резиновых смесей относится не только к мягчителям, как индустриальное масло И-12А, но и к пластификаторам резин, что позволит утилизировать эти резины в резиновую крошку как компонент в производстве полимерно-битумных вяжущих [14, 15], снижающих растрескивания дорожных покрытий в зимний период времени.

Выводы и рекомендации

1. Эфирное масло из плодов борщевика Сосновского может быть использовано в технических резинах как пластификатор, позволяющий повысить морозостойкость этих резин.

2. По истечении годичного цикла, содержание эфирных масел в плодах изучаемого растения снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленной круглогодичной экстракции с целью получения эфирных масел.

Благодарности

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность ученым ЯГТУ профессору А.В. Тарасову и доценту О.Ю. Соловьевой за профессиональные научные консультации при подготовке материала статьи.

Литература

1. Бетехтина А.А., Рожнина Д.А., Иванова Л.А., Малыгин М.В., Иванов Л.А. Относительная скорость роста и её компоненты у инвазионного борщевика сосновского и аборигенного борщевика сибирского. *Российский журнал биологических инвазий*. 2018. № 4. С. 7-16.
2. Кондратьев М.Н., Бударин С.Н., Ларикова Ю.С. Физиолого-экологические механизмы инвазивного проникновения борщевика сосновского в неиспользуемые агроэкосистемы. *Известия ТСХА. Физиология растений, микробиология*. 2015. Вып. 2. С. 36-49.
3. Практическое пособие по борьбе с гиганскими борщевиками (на основе европейского опыта борьбы с инвазионными сорняками) / ред. Ш. Нильсен, Г.П. Равн, В. Нетвинг, М. Вейд. Forest & Landscape Denmark, Hoersholm. 2005. 44 с.
4. Lutyńska R. Studies on the acclimatization of *Heracleum sosnowskyi* Manden and its use as a fodder plant. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*. 1980. № 139. P. 3-36.



5. **Песня Д.С., Серов Д.А., Вакорин С.А., Прохорова И.М.** Исследование токсического, митоэмоцирующего и мутагенного действия Борщевика Сосновского. *Ярославский педагогический вестник*. 2011. №4. Т. III, (Естественные науки). С. 93-98.
6. **Мирошникова Д.И., Кирюшин В.А., Моталова Т.В.** Вопросы применения гербицидов на основе глифосата *Наука молодых – Eruditio Juvenium*. 2018. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voprosy-primeneniya-gerbitsidov-na-osnove-glifosata> (дата обращения: 24.05.2021).
7. **Доржиев С.С., Патеева И.Б.** Энергоресурсосберегающая технология получения биоэтанола из зелёной массы растений рода *Heracleum*. *Ползуновский вестник*. 2011. № 2/2. С. 251-255.
8. **Головков А.Е., Вахромеева О.В., Павлов А.В., Соловьев В.В.** Мониторинг сахаристости борщевика Сосновского на разных стадиях вегетации растения. *Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 20 апреля 2020 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 2 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]*. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 164-166. 1 опт. диск.
9. **Ткаченко К.Г., Преображенская Н.Е., Сацыперова И.Ф.** Антимикробное действие эфирных масел некоторых видов *Heracleum L.* *Растительные ресурсы*. 1988. 24(1). С. 99-104.
10. **Баранова Н.Д., Павлов А.В.** Исследование свойств древесно-черешковых пеллет. *Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 20 апреля 2020 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 2 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]*. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 252-256. 1 опт. диск.
11. **Ткаченко К.Г.** Эфирные масла плодов *Heracleum Ponticum* (Lipsky) Schischk и *H. Sosnowskyi* Manden. *Научные ведомости. Сер. естест. наук. Бел.ГУ*. 2010. № 3(74). Вып. 10. С. 23-27.
12. **Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктов М.А.** Особенности построения рецептуры для морозостойких резин. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 3. С. 53-55.
13. **Ткаченко К.Г., Зенкевич И.Г.** Состав эфирных масел из плодов некоторых видов *Heracleum L.* *Раст. ресурсы*. 1987. Т. 23. Вып. 1. С. 87-91.
14. **Высоцкая М.А., Кузнецов Д.А., Литовченко Д.П., Барковский Д.В., Ширяев А.О.** Пластификатор при производстве полимерно-битумных вязущих – как необходимость. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2019. №5. С. 16-22. DOI:10/34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094
15. **Airey G.D.** Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. *Polymer Modified bitumen*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. P. 238-263.

Поступила в редакцию 14.05.2021

Принята к опубликованию 28.05.2021



ЛАБОРАТОРНАЯ И ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ СУШИЛКИ

С. А. Терентьев, А. В. Шалунов, В. Н. Хмелев, В. А. Нестеров, Р. Н. Голых

Терентьев С.А., старший преподаватель; Шалунов А.В., д-р техн. наук, доцент, профессор; Хмелёв В.Н., д-р техн. наук, профессор; Нестеров В.А., канд. техн. наук, доцент; Голых Р.Н., канд. техн. наук, старший научный сотрудник

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

E-mail: sergey@bti.secna.ru, shalunov@bti.secna.ru, vnh@bti.secna.ru, nva@bti.secna.ru, grn@bti.secna.ru

Ключевые слова:
уровень звукового давления, сушка, диспергирование, ультразвуковая сушилка, кривая сушки

В статье рассматривается процесс конвективной сушки материалов на примере картофеля при температуре 60 °С. Для интенсификации сушки добавлялось бесконтактное ультразвуковое воздействие с различными уровнями звукового давления в диапазоне 130–175 дБ. Ультразвуковое воздействие 175 дБ позволило сократить время сушки картофеля на 57,1% по сравнению с конвективной сушкой. Начиная с уровня звукового давления 150 дБ, было отмечено скачкообразное изменение скорости сушки на начальном этапе (при высоком влагосодержании). Это позволило сделать предположение о том, что запускается механизм обезвоживания материала без фазового перехода, то есть за счет диспергирования влаги с поверхности высушиваемого материала. Для подтверждения механизма диспергирования было проведено улавливание капель воды на предметное стекло с иммерсионной жидкостью. При этом отмечалось, что с уменьшением влагосодержания материала также уменьшалось количество диспергированных капель. Оптимальным уровнем звукового давления с точки зрения сокращения времени сушки и потребляемой энергии является диапазон 160–165 дБ. Для увеличения массы одновременно высушиваемого материала были предложены две конструкции сушильных установок барабанного типа. Ультразвуковая сушка (160–165 дБ) картофеля в виде кубиков в предложенных установках осуществлялась на 45–47% быстрее, чем при конвективной сушке.

Введение

Во многих отраслях промышленности сушка является энергоемким и длительным процессом. Поэтому разработка новых технологий и аппаратов, позволяющих снизить энергетические затраты и уменьшить время сушки, является актуальной задачей. Ученными исследователями ведутся активные поиски по интенсификации процесса сушки различных материалов. При этом остро стоит вопрос по ограничению максимальной температуры процесса, для сохранения свойств высушиваемого материала [1-5]. Перспективным путём снижения температуры при одновременном повышении скорости сушки считается совместное тепловое и акустическое воздействие [6-9].

Наложение акустических колебаний совместно с конвективной сушкой позволяет уменьшить время сушки за счет следующих физических механизмов: акустических



потоков рэлеевского типа, микропотоков около препятствий, механического воздействия или «эффекта губки», термического действия, изменения давления у поверхности и т. п. [10].

Перечисленные механизмы проявляются, начиная с определенного уровня звукового давления (не менее 130 дБ) [10]. В случае колебаний с более низким уровнем звукового давления процесс сушки практически не отличается от конвективной сушки. В свою очередь оптимальная частота воздействия определяется характеристиками материала, структурой его микропор, размером отдельных частиц. В последние годы предпочтение отдается ультразвуковому диапазону частот (от 20 до 35 кГц), поскольку это более безопасно для человека (по сравнению с акустическими колебаниями слышимого диапазона).

Ультразвуковое воздействие на высушиваемый материал может быть контактным (УЗ-излучатель – высушиваемый материал) или бесконтактным (УЗ-излучатель – воздух – высушиваемый материал).

При контактном способе колеблющаяся поверхность ультразвукового излучателя непосредственно воздействует на высушиваемый материал, обеспечивая при плотном прилегании максимальную передачу акустической энергии. Исследователями показано уменьшение времени сушки при использовании контактного УЗ-воздействия совместно с конвективной сушкой по сравнению с конвективной сушкой: так в работе [11] на 63% при сушке грибов, в [12] – на 47,7% при сушке картофеля, в [2] на 80% при сушке моркови.

Однако, по мнению некоторых авторов [13], высокую эффективность можно отнести к значительному тепловому эффекту, создаваемому механическим трением между высушиваемым материалом и поверхностью излучателя, что часто является нежелательным результатом. При этом основным недостатком контактного ультразвукового воздействия является необходимость использования большой суммарной площади УЗ-излучателя для введения УЗ-энергии непосредственно в материал. В свою очередь высушиваемый материал тоже должен иметь максимальную площадь соприкосновения с излучателем. При реализации процесса сушки в промышленных масштабах это технически не реализуемо.

Приведенные недостатки обуславливают необходимость использования ультразвукового воздействия через промежуточную газовую среду. Из работ [2, 14] следует, что бесконтактное ультразвуковое воздействие интенсифицирует процесс сушки, при этом можно отметить, что результаты оказываются несколько хуже, чем при контактном воздействии. Причинами этого являются низкая эффективность ультразвуковых излучателей и отражение колебаний на границах «излучатель – воздух – высушиваемый материал».

Разработанные авторами эффективные излучатели в виде изгибно-колеблющихся пластин или дисков [15-17] позволяют сократить время сушки макаронных изделий на 24-26% [18], кипрей-чая и текстильных материалов на 30% [19-20]. Однако эти результаты были получены при уровне звукового воздействия не более 150 дБ. Практически не исследовался процесс ультразвуковой сушки до 175 дБ, также различные авторы



произвольно выбирали высушиваемый материал и его размеры, что не позволяет объективно сравнивать результаты.

Из закона Дальтона известно, что процесс испарения влаги со свободной поверхности в изотермических условиях:

$$\frac{dm}{d\tau} = KS \frac{P_0 - P_\infty}{P_6}, \quad (1)$$

где m – масса испарившейся жидкости; τ – время; K – коэффициент, учитывающий гидродинамические условия на поверхности; S – площадь поверхности испарения материала; P_0 – давление насыщенного пара на поверхности материала (при температуре поверхности); P_∞ – парциальное давление пара в окружающей среде; P_6 – барометрическое давление в окружающей среде.

Таким образом, уменьшение размеров материала, приводит к увеличению площади поверхности испарения, что в свою очередь будет увеличивать скорость сушки. Размеры высушиваемого материала выбирались кратными длине волны УЗ-воздействия в воздухе для обеспечения лучших условий проникновения колебаний в материал и возбуждений его колебаний на частоте УЗ-воздействия.

Основная часть

Исследования по ультразвуковой сушке совместно с конвективной сушкой проводились в сушильной установке SHINI SHD25, в которую был интегрирован УЗ-дисковый излучатель [21] (рис. 1).

Для определения уровня звукового давления на поддоне с высушиваемым материалом использовался измеритель шума Экофизика-110А/Инженер-110А. Измерения проводились на акустической оси излучателя и на расстоянии 70 мм от оси при разных уставках генератора (табл. 1).



Рис. 1. Внешний вид сушильной установки с УЗ-аппаратом

Таблица 1. Уровни звукового давления на расстоянии 180 мм от дискового излучателя

Расстояние от оси диска, мм	Уровень уставки электронного генератора от максимальной мощности, %						
	40	50	60	70	80	90	100
	Уровень звукового давления L , дБ						
0	132	141	152	162	166	171	176
70	128	140	149	159	164	168	174
Среднее значение	130	140,5	150,5	160,5	165	169,5	175

В качестве высушиваемого материала был выбран картофель как самый распространенный овощ в РФ. Во всех опытах масса картофеля была равна $(250 \pm 0,1)$ г, с размером кубиков $15 \times 15 \times 15 \pm 1$ мм. Температура сушильного агента $t = 60 \pm 1$ °С. Скорость сушильного агента – $(0,5 \pm 0,03)$ м/с. Влажность воздуха в помещении $(55 \pm 5)\%$.

Влагосодержание картофеля в процессе сушки определялось по формуле



$$w^0 = \frac{W}{G_c}, \quad (2)$$

где W – масса влаги, G_c – масса сухого картофеля.

Скорость сушки определялась методом численного дифференцирования:

$$\frac{dw^0}{d\tau} = -\frac{w_{i+1}^0 - w_i^0}{\tau_{i+1} - \tau_i}, \quad (3)$$

где w_i^0 – влагосодержание картофеля в момент времени τ_i ; w_{i+1}^0 – влагосодержание в момент времени τ_{i+1} .

Картофель взвешивали каждые 15 мин с точностью $\pm 0,1$ г. В процессе сушки масса картофеля уменьшалась в 4 раза, т.е. до достижения влагосодержания $(0,14 \pm 0,01)$ кг/кг.

Кривые сушки картофеля представлены на рис. 2.

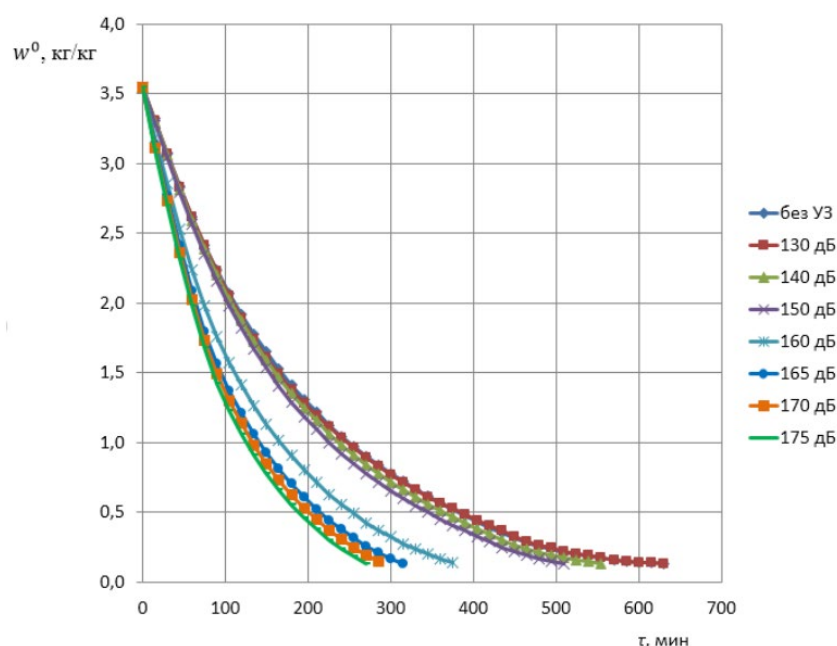


Рис. 2. Кривые сушки картофеля при различных уровнях звукового давления

Время сушки в контрольном (конвективная сушка) эксперименте составляло 630 мин. При совместном воздействии нагретым воздухом и УЗ-колебаниями 175 дБ было достигнуто сокращение времени сушки на 57,1%. (табл. 2).

Таблица 2. Время сушки картофеля до влагосодержания 0,14 кг/кг при различных уровнях звукового давления

	Уровень звукового давления, дБ							
	0	130	140	150	160	165	170	175
Время сушки, мин	630	630	555	510	375	315	285	270
Эффективность сушки, %	0	0	12,7	19	40,5	50	54,8	57,1

Эффективность сушки определялась по сокращению времени процесса относительно контрольного эксперимента. При уровне звукового давления 130 дБ прироста эффективности сушки не наблюдается. Это подтверждает, что ультразвуковое воздействие низкой интенсивности не дает эффекта. Дальнейший рост уровня звукового давления до



150 дБ приводит к пропорциональному сокращению времени сушки. При уровнях звукового давления выше 150 дБ наблюдается скачкообразное увеличение эффективности сушки.

На кривых скорости сушки до 150 дБ можно обнаружить постоянную скорость сушки (рис. 3). При уровнях 160 дБ и выше периода постоянной скорости сушки нет.

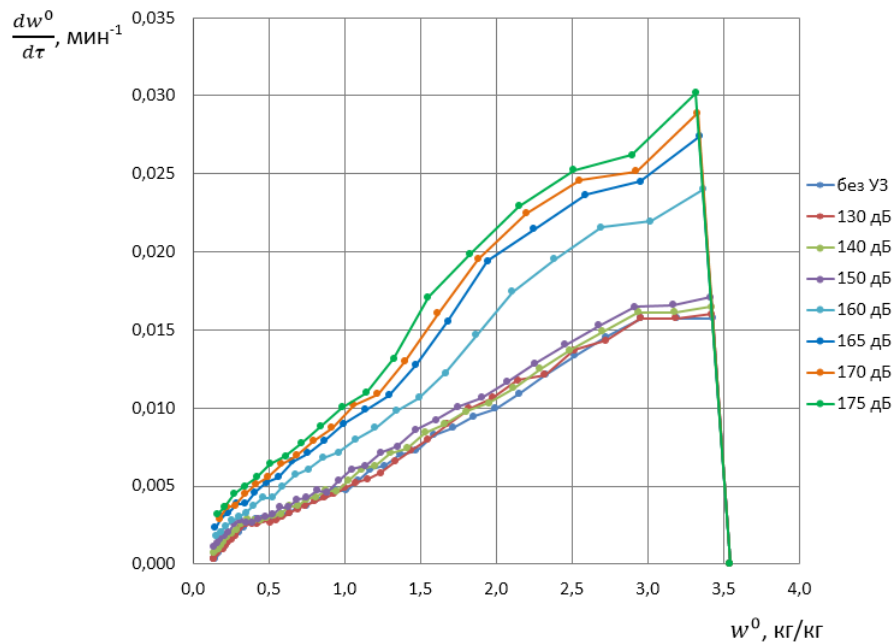


Рис. 3. Кривые скорости сушки картофеля при различных уровнях звукового давления

Для более детального анализа влияния уровня звукового давления на эффективность процесса, скорость сушки были усреднена для двух равных периодов высокого влагосодержания (влагосодержание больше среднего значения 1,78) и малого влагосодержания (<1,78). Полученные зависимости средней скорости сушки от уровня звукового давления представлены на рис. 4.

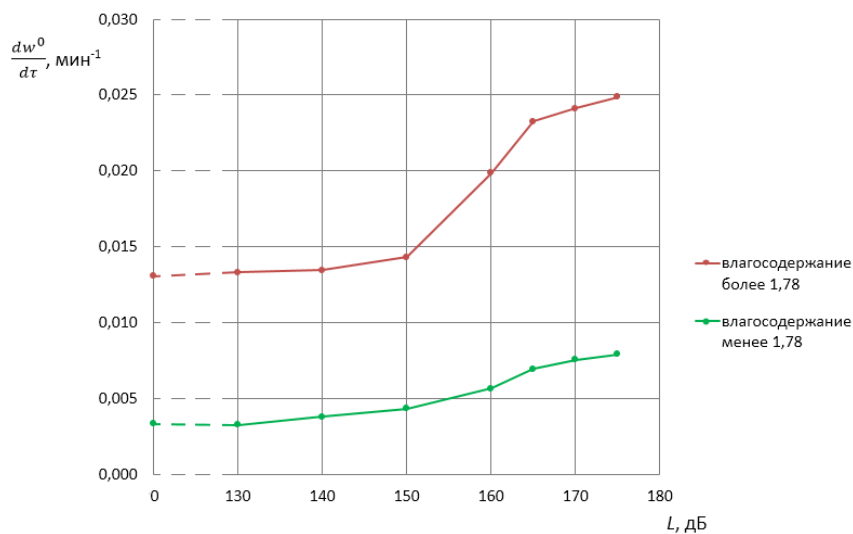


Рис. 4. Зависимость средней скорости сушки картофеля от уровня звукового давления при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$



При высоком влагосодержании ($> 1,78$) в диапазоне 150–165 дБ ускорение сушки составляет $600 \cdot 10^{-6}$ (мин·дБ) $^{-1}$. При дальнейшем увеличении уровня звукового давления ускорение меньше и составляет $160 \cdot 10^{-6}$ (мин·дБ) $^{-1}$. Возрастание скорости сушки в диапазоне 150–165 дБ может быть вызвано диспергированием влаги с внешней поверхности материала.

Подтверждение механизма диспергирования осуществлялось следующим образом. Под сетчатым поддоном с высушиваемым материалом размещалось предметное стекло с иммерсионной жидкостью, в которую осаждались частицы диспергированной воды. Затем производилось фотографирование предметного стекла через микроскоп Микмед-6 (Ломо) с увеличением 400 крат (рис. 5). Процесс сушки проводился при уровне звукового давления 160 дБ.

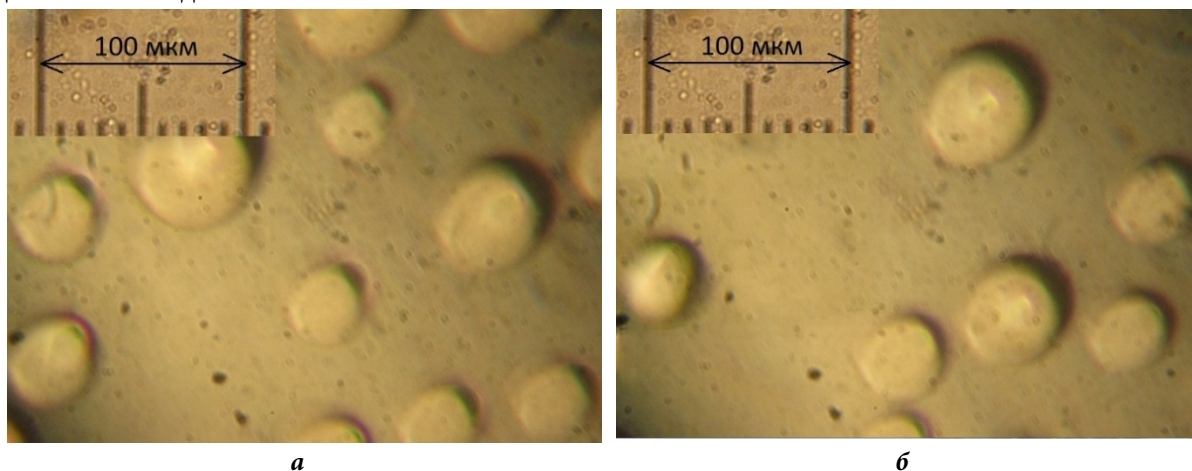


Рис. 5. Фотографии диспергированной жидкости при различных влагосодержаниях картофеля: а – 3,5 кг/кг; б – 2,2 кг/кг

При высоком влагосодержании, т.е. при наличии влаги на поверхности высушиваемого картофеля, происходит отделение капель и их осаждение на предметное стекло. С уменьшением влагосодержания происходит уменьшение количества капель. При влагосодержании менее 1 кг/кг капель не наблюдается.

При достаточно высокой температуре сушильного агента в дальнейшем происходит испарение диспергированных капель в объеме сушильной установки. Однако при комнатной температуре и достаточной скорости сушильного агента можно добиться уноса влаги в виде капель из установки, что снизит энергию, потребляемую сушильной установкой.

Пропорциональное увеличение уровня звукового давления сопровождается нелинейным ростом потребляемой электроэнергии ультразвуковым аппаратом. Для энергетически эффективного использования ультразвуковых колебаний в процессе сушки необходимо использовать бесконтактное ультразвуковое воздействие с уровнем 160–165 дБ.

Для полупромышленного применения ультразвуковой сушки совместно с конвективной были разработаны две сушилки барабанного типа.

Сушилка барабанного типа с горизонтальным барабаном состоит из цилиндрического корпуса 1 и цилиндрических поверхностей 2 и 3, расположенных соосно с корпусом. В каждой поверхности есть продольные отверстия 5 и лопасти 4, также лопасти



имеются и на внутренней части корпуса (рис. 6). Перед торцевой стенкой сушилки располагается ультразвуковой дисковый излучатель. Сушка осуществляется конвективным способом с ультразвуковым воздействием 160–165 дБ. При этом при вращении барабана происходит подхватывание высушиваемого материала 6 лопастями и его пересыпание из одного объема сушилки в другой через продольные отверстия. Тем самым сыпучий продукт всегда находится в тонких слоях, что обеспечивает эффективное воздействие сушильного агента и ультразвуковых колебаний.

Кривые скорости сушки картофеля представлены на рис. 7. Сушка проводилась при тех же параметрах сушильного агента, что и в лабораторной установке при уровне звукового давления 160–165 дБ. Масса картофеля составляла 6 кг.

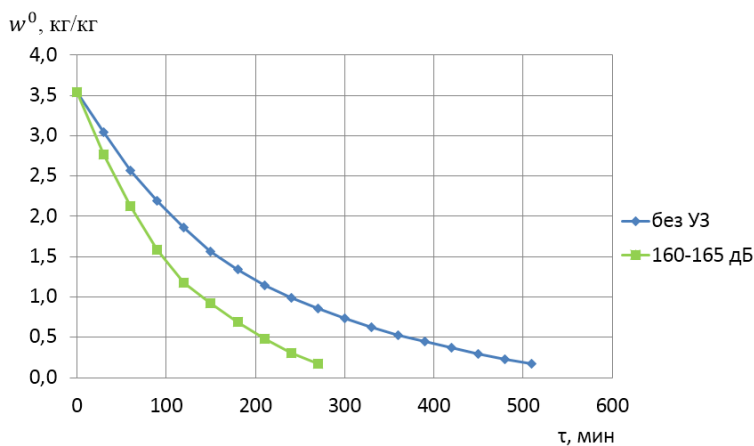


Рис. 7. Кривые сушки в сушилке горизонтального типа

Время конвективной сушки составило 510 мин, при дополнительном ультразвуковом воздействии – 270 мин.

Сушилка с барабаном вертикального типа (рис. 8) состоит из цилиндрического барабана 2 с диаметром D , внутри которого расположен спиральный лоток 3 с уменьшающимся внутренним диаметром к верхней части сушилки. Высушиваемый материал 1 перемещается снизу-вверх за счет подкручивания и вибрации барабана виброприводом 4, после чего продукт сыпается вниз по лотку 7. Ультразвуковой излучатель 5 воздействует на материал путем прямого действия (во время сыпания материала) или путем отражения от отражателей 6 и корпуса сушилки (при нахождении материала на спиральном лотке).

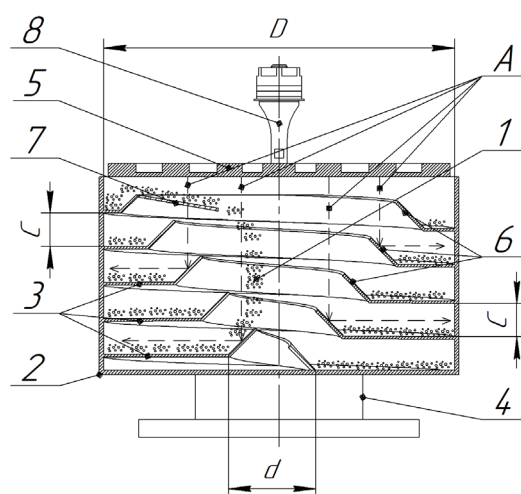


Рис. 8. Конструкция ультразвуковой барабанной сушилки вертикального типа



В процессе проведения сушки было получено время сушки конвективным способом 540 мин с добавлением ультразвукового воздействия – 300 мин (рис. 9). Масса картофеля составляла 6 кг.

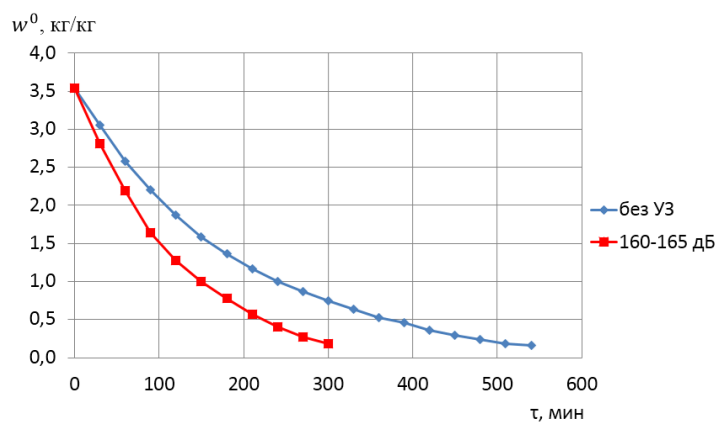


Рис. 9. Кривые сушки картофеля в вертикальном барабане

Разработанные сушилки барабанного типа позволили сократить время сушки на 44-47% по сравнению с конвективной сушкой.

Выводы

В результате проведенных исследований показана эффективность применения ультразвукового бесконтактного воздействия для интенсификации процесса сушки материалов на примере картофеля. При этом установлено, что:

максимальное сокращение времени процесса сушки составляет 57,1% при уровне звукового давления 175 дБ;

оптимальный эффект ультразвукового воздействия на процесс сушки материалов в неподвижном тонком слое достигается при уровне звукового воздействия в пределах 160–165 дБ;

для практической реализации ультразвуковой сушки в условиях выявленных оптимальных уровней ультразвукового давления предложены и разработаны конструкции сушильных установок, реализующих непрерывное перемещение (пересыпание) высушиваемого материала в горизонтальном и вертикальном барабанах;

происходит сокращение времени сушки в разработанных сушилках на 44–47% по сравнению с конвективной сушкой;

Это обуславливает перспективы использования ультразвукового воздействия для сушки термолабильных материалов.

Литература

1. Верболоз Е.И., Иванова М.А., Демченко В.А., Фартуков С., Евона Н.К. Исследование процесса сушки шиповника в поле действия ультразвука. *Техника и технология пищевых производств*. 2020. Т. 50, № 1. С. 79–86.
2. Gallego-Juarez J. A., Riera E., Blanco S. D. F., Rodriguez-Corral G., Acosta-Aparicio V. M., Blanco A. Application of High-Power Ultrasound for Dehydration of Vegetable: Processes and Devices. *Drying Technology*. 2007. Vol. 25(11). P. 1893–1901. DOI: 10.1080/07373930701677371
3. Fairbank H.V. Applying ultrasound to continuous drying process. *Ultrasonic International 1975 Conference Proceedings*. Guildford, UK: IPC Science and Technology Press Ltd, 1975. P. 43-45.



4. Szadzińska J., Mierzwa D., Pawłowski A., Musielak G., Pashminehazar R., Kharaghani A. Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot. *Drying Technology*. 2020. Vol. 38. Iss. 1-2. P. 93–107. URL: <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1624565>
5. Kowalski S. J. Ultrasound in wet materials subjected to drying: A modeling study. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. Vol. 84. May. P. 998–1007. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.086>
6. Baslar M., Toker O.S., Karasu S., Tekin Z.H., Yildirim B.H. Ultrasonic applications for food dehydration. *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. 2016. P. 1247–1270. DOI:10.1007/978-981-287-470-2_64-1
7. Gallego-Juárez J.A., Rodriguez G., Acosta V., Riera E. Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010. Vol. 17. N 6. P. 953–964. DOI:10.1016/j.ultsonch.2009.11.006
8. Bantle M., Eikevik T.M. A study of the energy efficiency of convective drying systems assisted by ultrasound in the production of clipfish. *J. Clean. Prod.* 2014. Vol. 65. P. 217–223. DOI:10.1016/j.jclepro.2013.07.016
9. Beck S.M., Sabarez H., Gaukel V., Knoerzer K. Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – a response surface approach. *Ultrason. Sonochem.* 2014. Vol. 21. N 6. P. 2144–2150. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.013>
10. Розенберг Л. Д. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 кн. / АН СССР. Акустический ин-т. Москва: Наука, 1967-1970.
11. Rieara E., Gallego-Juarez J.A., Corral G.R., Aparicio V. M.A., Gallego E.A. Application of high-power ultrasound for drying vegetables. 2002. Oct. P. 143-148. URL: https://www.researchgate.net/publication/39397817_Application_of_high-power_ultrasound_for_drying_vegetables
12. Liu Y., Sun Y., Yu H., Yin Y., Li X., Duan X. Hot Air Drying of Purple-Fleshed Sweet Potato with Contact Ultrasound Assistance. *Drying Technol.* 2017. Vol. 35. N 5. P. 564–576. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2016.1193867>
13. Schössler K., Jäger H., Knorr D. Effect of continuous and intermittent ultrasound on drying time and effective diffusivity during convective drying of apple and red bell pepper *J. Food Eng.* 2012. Vol. 108. N 1. P. 103–110. DOI:10.1016/j.ifset.2012.05.010
14. Gallego-Juarez J.A., Rodriguez-Corra G., Galvez-Moraleda J.C., Yang T.S. A new high intensity ultrasonic technology for food dehydration. *Drying Technology*. 1999. Vol. 17(3). P. 597–608. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07373939908917555>
15. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power. *Ultrasonics*. 2021. Vol. 114. 106413
16. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Ultrasonic transducer with increased exposure power and frequency up to 100 kHz. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2021. Vol. 68, Iss. 5. P. 1773-1782. DOI:10.1109/TUFFC.2020.3029159
17. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Barsukov R.V., Abramenko D.S., Lebedev A.N. Studies of ultrasonic dehydration efficiency. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*. 2011. Vol. 12. N 4. P. 247–354. DOI:10.1631/jzus.A1000155
18. Верболоз Е.И., Николук О.И. Применение ультразвука при сушке макаронных изделий с белковыми добавками. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2017. Т. 79, № 1(71). С. 50–54.
19. Юдин А.В., Верболоз Е.И. Эффективность сушки кипрей-чая с применением ультразвука. *Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО: Материалы XLVI научной и учебно-методической конференции*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2017. С. 332–335.
20. Марущак А.С., Жерносек С.В., Ольшанский В.И. Влияние акустических колебаний ультразвукового диапазона на прочностные свойства текстильных материалов в процессах сушки. *Вестник Витебского государственного технологического университета*. 2019. № 2 (37), С. 44–51.
21. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Хмелев М.В., Нестеров В.А., Тертишников П.П., Цыганок С.Н. Патент на ПИМ RU 195247 U1. 2020.

Поступила в редакцию 04.05.2021

Принята к опубликованию 08.06.2021



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев

Филиппова О.П., д-р техн. наук, профессор; Сергеев Е.С., магистр
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет,
Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: filippovaop@ystu.ru

Ключевые слова:

коррозия, противокоррозионный пигмент, метод комплексного термического анализа, модельные смеси, поляризационные кривые

Рассматривается процесс получения противокоррозионных пигментов из крупнотоннажных отходов гальванического производства путем высокотемпературного воздействия на суспензию с различным соотношением ферритообразующих компонентов. Для исследования процессов, протекающих при нагреве реакционной смеси, использовали метод комплексного термического анализа.

Машины и аппараты, изготовленные из металлов и сплавов, при эксплуатации в природных или технологических средах подвержены коррозии. Коррозия происходит от латинского слова «corrodere» – разъедать. Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды. Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью, или химическим сопротивлением материала. Металл, подвергающийся коррозии, называют корродирующим металлом, а среда, в которой протекает коррозионный процесс – коррозионной средой. В результате коррозии изменяются свойства металлов и часто происходит ухудшение его функциональных характеристик [1].

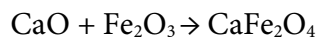
Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутренние и внешние факторы коррозии. Внутренние факторы характеризуют влияние на вид и скорость коррозии природы металлов (состав, структура и т.д.). Внешние факторы определяют влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

В связи с удорожанием процесса производства противокоррозионных пигментов из традиционного сырья и проблемой истощения природных ресурсов большое внимание уделяется получению пигментов из отходов производства. Принимая во внимание тот факт, что исходные компоненты являются промышленными отходами, при выборе условий получения ферритного пигмента не исключали возможного влияния примесных соединений на протекание нижеприведенной реакции. Для исследования



процессов, протекающих при нагреве реакционной среды, использовали метод комплексного термического анализа [2].

Феррит кальция образуется в результате протекания обменной реакции между оксидом железа и оксидом кальция при температуре 800–900 °С:



Было предложено использовать для получения антикоррозионных пигментов крупнотоннажные отходы гальванического производства, а именно гальваношламы (ГШ). Гальваношламы, образованные после очистки сточных вод гальванических производств электрокоагуляционным и реагентным методами, содержат, кроме гидроксидов железа и кальция, гидроксиды других тяжелых металлов, которые могут оказывать влияние на антикоррозионные свойства пигмента.

Практически во всех ГШ содержатся гидроксиды цинка и хрома. Соединения этих элементов широко применяются при производстве антикоррозионных пигментов. Хроматы являются эффективными ингибиторами коррозии. Это обстоятельство и может определить ценность составных частей ГШ и их самих как сырья для получения защитных покрытий достаточно высокой эффективности.

В процессе переработки ГШ при определенных температурах гидроксиды переходят в оксиды и реагируют между собой.

Наличие и количество тех или иных продуктов реакций определяется составом ГШ. Можно предположить, что CaFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 – ферриты кальция, цинка и меди, полученные в результате прокаливания ГШ, являются активными антикоррозионными пигментами. Поэтому антикоррозионный эффект ожидается не только от образования феррита кальция, но и от образования ферритов цинка и меди [3].

Антикоррозионный пигмент из ГШ получают смешением предварительно промытого ГШ в суспензии с различным соотношением ферритообразующих компонентов и прокаливают при температуре 900 °С.

Смешение в суспензию по сравнению с сухим смешением дает более равномерное распределение мелких частиц относительно друг друга, что обеспечивает лучшие условия протекания гетерогенной реакции ферритизации.

Защитное действие ферритов кальция на основе ГШ заключается в том, что в результате гидролиза пигмента, в присутствии атмосферной влаги, под пленкой лакокрасочного покрытия создается основная среда, а при наличии хромат-ионов происходит пассивация поверхности стали [4].

Из ранее проведенных испытаний было выяснено, что скорость коррозии стали в присутствии пигмента из ГШ уменьшается в 94 раза. Феррит кальция из чистых компонентов уменьшает скорость коррозии в 11 раз. Это связано с двойным механизмом действия феррита кальция на основе ГШ, который связан с образованием оптимального количества гидроксильных ионов.

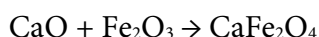
Таким образом, наличие в ГШ тяжелых катионов, не только не ухудшает свойства полученного на его основе пигмента, а способствует существенному улучшению противокоррозионных свойств.



Для исследования процессов, протекающих при нагреве реакционной смеси, использовали метод комплексного термического анализа. Эксперименты осуществляли с помощью дериватографа ОД-3425-1500.

Параметры регистрации: навеска проб – 250 мг, нагрев в интервале 20–1100 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин. Приготовление исходной шихты включало смешение чистых компонентов в ступке и удаление воды сушкой при температуре 100–110 °С.

В процессе ферритизации протекает реакция:



Результаты термического анализа, представленные на рис. 1, позволяют сделать вывод о том, что при нагревании шихты протекают три эндотермических и один экзотермический процессы. Первый – размытый эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 100–200 °С, – относится к удалению адсорбированной воды; следующий, ярко выраженный при 450 °С – к дегидратации гидроксида кальция, и третий, также ярко выраженный при температуре 676 °С – к диссоциации карбоната кальция, содержащегося в кальцийсодержащем отходе. Размытый экзотермический эффект, начинающийся с 800 °С и продолжающийся до 1050 °С, соответствует образованию ферритов.

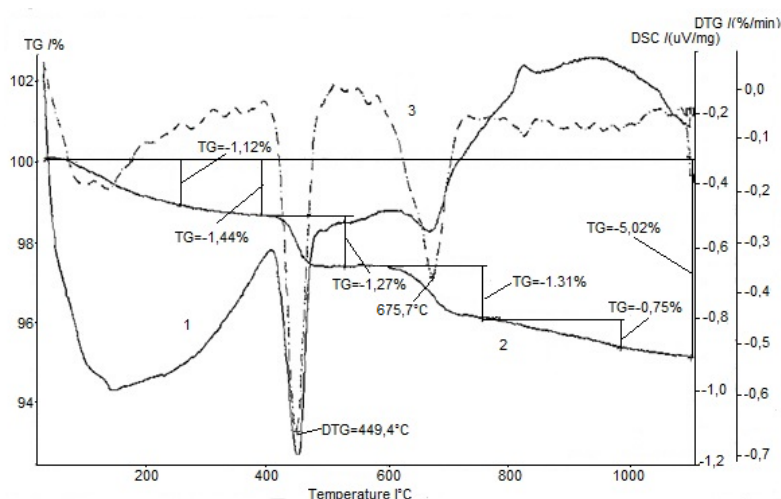


Рис. 1. Результаты комплексного термического анализа шихты: 1 – кривая дифференциального термического анализа; 2 – кривая термогравиметрии; 3 – кривая дифференциального термогравиметрического анализа

Результаты термического анализа учитывались при последующем поиске оптимальных условий синтеза пигмента [5].

Принимая во внимание тот факт, что исходные компоненты являются промышленными отходами, необходимо учесть возможное влияние примесных соединений на качество получаемого пигмента [6].

На основе данных химического анализа гальванических шламов были приготовлены модельные смеси из чистых компонентов. Данные модели мы использовали для изучения влияния тяжелых металлов на антикоррозионные свойства пигментов [7].

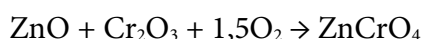
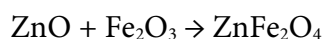
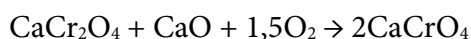
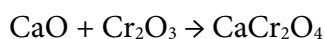
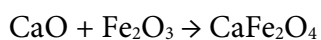
Таким образом, были синтезированы следующие модельные пигменты. Мольное соотношение чистых компонентов:



1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 0,01$
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,15$
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,01 : 0,15$

Шихта прокаливалась при температуре 900 °С в течение одного часа.

При данных условиях в образцах протекают реакции между индивидуальными оксидами. Так как основными компонентами шихты являются гидроксиды железа и кальция, то в первую очередь будет протекать реакция образования феррита кальция [7]. Поскольку гальваношамы представляют собой смесь гидроксидов, протекают и другие реакции, продуктами которых являются ферриты цинка и хроматы цинка и кальция, используемые в настоящее время в качестве антикоррозионных пигментов.



На рис. 2-5 представлены поляризационные кривые модельных пигментов №1-4.

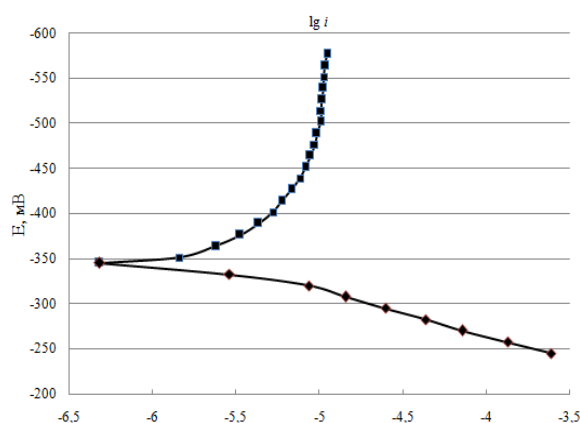


Рис. 2. Поляризационные кривые модельного пигмента №1

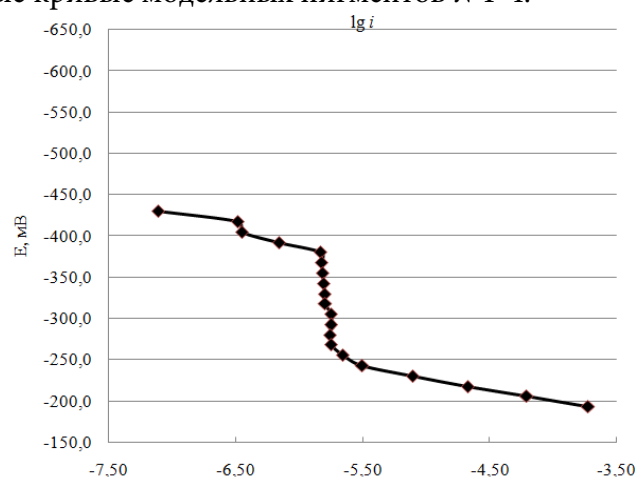


Рис. 3. Поляризационные кривые модельного пигмента №2

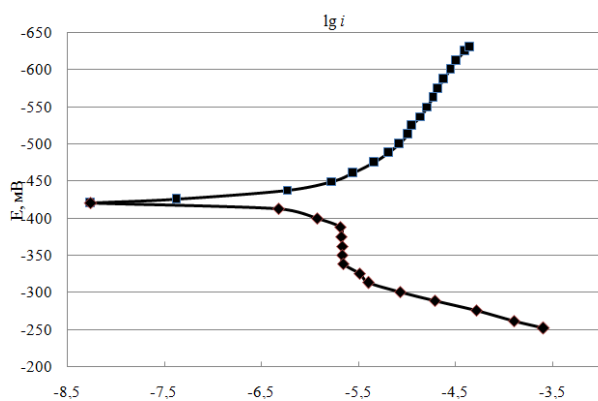


Рис. 4. Поляризационные кривые для модельного пигмента №3

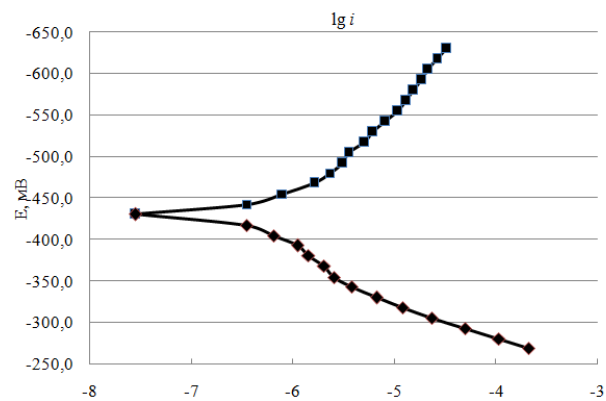


Рис. 5. Поляризационные кривые для модельного пигмента №4



Для количественного сравнения были определены графическим методом плотности тока коррозии. Рассчитали кратность уменьшения скорости коррозии по сравнению с фоновым раствором хлорида натрия (3%-ный) и эффективность пигмента [7].

Антикоррозионные показатели для модельных смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Антикоррозионные показатели для модельных смесей

Рецептура пигмента	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Кратность уменьшения скорости коррозии	Эффективность, %
№1	7,31	15,35	93,48
№2	1,56	71,92	98,61
№3	3,16	35,51	97,18
№4	1,51	74,30	98,65

Таким образом, приготовленные модельные смеси обладают антикоррозионной активностью. Наличие соединений хрома и цинка в шихте усиливает антикоррозионные свойства получаемого пигмента. Поэтому гальваношламы могут быть использованы в качестве сырья для приготовления противокоррозионных пигментов [8].

Литература

1. Бахвалов Г.Т., Турковская А.В. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 2001. 400 с.
2. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 3. Ингибиторная защита сталей азотсодержащими гетероциклическими органическими соединениями и неорганическими окислителями. Обзор. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 1-23. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23.
3. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н. Смесевые летучие ингибиторы коррозии черных металлов и универсальные препараты. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 33-40. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-33-40.
4. Зибер М., Лоаутнер С., Фасбендер Ф. Метод испытания и устройство для оценки эффективности летучих ингибиторов коррозии. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 41-48. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-41-48.
5. Бахтерев В.В. Комплексный термический анализ брусита. *Уральский геофизический вестник*. 2018. №1(31). С. 15-23. DOI: 10.25698/UGV.2018.1.2.15.
6. Козлова Л.С., Сибилева С.Б., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (Обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2(35). С. 67-65. DOI: 10/18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
7. Бабак Н.А., Масленникова Л.Л., Сахарова А.С., Сурков В.Н. Разработка химических классификационных признаков минеральных отходов для утилизации. *Башкирский химический журнал*. 2020. Т. 27. №3. С. 116-122. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-116-122.
8. Аубакирова И.У. Использование осадка водоочистных сооружений при производстве строительных материалов. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2020. № 4(84). С. 32-37. DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.4.32-37.

Поступила в редакцию 12.03.2021

Принята к опубликованию 23.04.2021



ANALYSIS, SYSTEMATIZATION AND PREDICTION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ORGANIC COMPOUNDS AND THEIR SOLUTIONS BASED ON THE ADDITIVE-GROUP METHOD

D. V. Batov

Batov D.V., Doctor of Chemical Sciences

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045

E-mail: bat21dv@yandex.ru

Keywords:

additive-group method, organic compounds, solutions, physicochemical properties, thermodynamic characteristics, parameters of fire hazard, flash point

The article summarizes the literature data and the results of the description, systematization and prediction obtained by the authors within the framework of the additive-group approach of the physicochemical properties of organic substances of various classes and their solutions, as well as the parameters of the fire hazard of liquids.

Introduction

This article summarizes the literature data and the results obtained by the authors on the additive-group approach to describe and predict various physical and chemical properties and fire hazard parameters of organic solvents.

The study of the relationship between the structure of compounds and their properties remains an emergent chemical problem. Within the additive-group method, this problem can be solved both qualitatively and quantitatively. This approach makes it possible to predict the properties of many new objects with sufficient accuracy, using data for a relatively small number of groups. At the same time, deviations from additivity should be considered as a result of the mutual influence of atoms and groups in the molecule of an organic compound. Currently, additive schemes are widely used to calculate the properties of molecules in the gas phase. For condensed systems, including solutions, the additive-group method is underdeveloped. This problem is solved herein for enthalpy characteristics of solvation of organic compounds in individual and mixed solvents, as well as for fire hazard parameters of liquids.

1. Essence, classification and theoretical justification of additivity rules

The additive-group approach is indisputably important for the analysis and systematization of physicochemical and thermodynamic characteristics of individual substances and solutions. Before turning to the analysis of the literature within the additive-group method, it is necessary to briefly discuss its essence and theoretical justification. The essence of the method



lies in the fact that the value of any property of a substance is calculated as the sum of the contributions of the groups of atoms that make up the molecule of the substance. This approach makes it possible to predict the properties of many new objects with sufficient accuracy, using data for a relatively small number of groups. At the same time, deviations from additivity should be considered as a result of the mutual influence of atoms and groups in the molecule of an organic compound.

It has long been known to chemists and physicists that most of the properties of relatively complex molecules can be represented as the sum of the corresponding contributions of atoms or bonds. One of the founders of the additivity rules S. Benson gives a classification of additive schemes in his book "Thermochemical Kinetics" [1].

This property of a molecule (in the zero-order approximation) is the sum of the corresponding properties of all atoms. Each atom in a molecule can be ascribed a certain partial value of the property in question. There is only one case in which this rule is absolutely true: when it comes to molecular weight. Benson [1] concluded that physically, such patterns are based on the fact that the forces acting between atoms within a molecule or between atoms of different molecules are very close. They operate at distances of 1-3 angstroms. Because of this, the individual atoms in any molecule give almost constant contributions to properties such as refractive index, UV and IR absorption spectra, magnetic susceptibility, as well as entropy, molar heat capacity, and even the heat of formation of substances in the gas phase. The accuracy of calculations of entropy, heat capacity and heat of formation values according to the atomic-additive scheme is far from the experimental values.

The first order approximation is the additivity of the bonding properties. The paper [1] summarizes bond contribution values for calculation of some thermochemical characteristics of substances. It is shown that the bond additivity approximation makes it possible to calculate the heat capacity and entropy of substances with an error of the order of 4 J/(mol deg) and the enthalpy of gas formation with an average error of 8 kJ/mol. The indicated approximation gives the same values of properties of isomers and therefore cannot be used to compare their properties. Isomeric differences that result from significant steric effects cannot be characterized by simple additivity rules. In this case, it is necessary to compare properties of individual compounds.

In the next approximation (second order approximation), the properties of molecules are considered as the sum of additive contributions belonging to different groups included in the molecule. A group is defined as a multivalent atom together with its ligands, that is, the atoms to which it is bound [2]. Molecules containing one multivalent atom (H_2O , CHCl_3) and, therefore, one group cannot be considered based on the rules of additivity of group properties. As the number of substituents in the molecule increases, so does the number of groups. This constitutes a major limitation of this method. In the second order approximation, the calculation accuracy is significantly improved. Thus, the heat capacity and entropy of substances can be calculated with an error of the order of 1.2 J/(mol deg), and the enthalpy of gas formation with an average error of 2 kJ/mol.

All additive approaches can be considered as a practical application of the postulate of the classical theory of chemical structure: the properties of molecules and substances that have



capacity factors can be represented as sums of properties by structural elements, pairs, triples, etc. of structural elements. This is expressed as

$$L = \sum_k L_k + \sum_{k,l} L_{k,l} + \sum_{k,l,m} L_{k,l,m} + \dots, \quad (1.1)$$

where L is a property of a molecule or substance; L_k , $L_{k,b}$, $L_{k,l,m}$ are the partial values of the property L falling on a structural element, pair, triplet, etc. of structural elements.

The building blocks have to be classified to use this method. For example, V.M. Tatevsky describes the principles of classification of structural elements in his book [3]. According to the second postulate of the classical theory of chemical structure, which follows from the first postulate about connection of structure and properties of molecules and substances, separate structural elements (S_i) and groups of structural elements (S_b , S_j) included in different molecules or different substances (macrobody) may be classified to some extent so that in any molecule (substance), a structural element of certain type (variety) has approximately the same partial value of the considered property which has a capacity factor and determines the molecule overall. The determining factor and basis for classification of structural elements is the same atomic composition and approximately the same equilibrium geometric configuration. It follows that such structural elements will have approximately the same electron density and two-particle probability density within the volumes of atoms comprising the structural element and, as a result, energy equivalence. Currently, to separate a molecule into fragments, the researchers use regularities established within the classical theory of chemical structure and properties of molecules [3, 4, 5]. According to these regularities, structural elements belonging to the same species, i.e., close in equilibrium configuration, have the same chemical structure formula and the same first environment.

Taking into account the approximate equivalence of structural elements, the equation (1.1), which only considers structural elements and their pairs, in which structural elements are located near or separated by one fragment, can be rewritten as

$$L = \sum_I K^I L^I + \sum_{I,J} \sum_u n_u^{I,J} L^{I,J}. \quad (1.2)$$

In this expression, the values of K^I and n_u , representing the quantities of structural elements and element pairs, are determined based on the molecular composition and structure. The partial property values could be calculated by regression method based on a small experimental data batch. However, expression (1.2) in this form cannot be used for regression analysis since the numbers of structural elements and pairs of structural elements turn out to be linearly dependent. Therefore, the expression [2] is used

$$P = \sum K^I p^I. \quad (1.3)$$

In equation (1.3) p^I is the effective partial value of the property which, besides the initial partial values used with the structural element S_b , includes the partial values used with the pairs of structural elements of the first environment of element I . These p^I values can already be almost fully determined by regression method from experimental data for a small number of molecules of the considered series.



2. Additive-group methods used to analyze and systematize the properties of organic compounds

2.1. Use of additive schemes to analyze the properties of individual substances

Analysis of available data has shown that this method is the most widely developed for calculations of thermodynamic parameters of molecule formation in the gas phase [1, 5], heats of phase transitions [6]. The works in this direction are still in progress. The authors [7] discussed and interpreted the enthalpies of formation of pyridines and their derivatives (methylpyridines, hydroxypyridines, aminopyridines, cyanopyridines, etc.) in the gas phase based on contributions of atoms, bonds, groups and interactions between them in the molecule.

Over the years, the authors [6, 8, 9, 10, 11] have consistently applied the additive-group approach to the properties of substances of different classes in the condensed state. They have developed a scheme for dividing molecules into structural elements, taking into account their first environment [11], taking into account the recommendations [2, 3, 4, 5]. Atom groups that in some cases coincide with functional groups in organic chemistry (e.g., $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{NO}_2)$, etc.) are used as fragments. In the paper [9], the additive group method is applied for molar volumes of liquids, in the paper [8] – for enthalpies of formation of substances in the condensed state. Work on the development of a numerical thermochemical database and methods for predicting the properties of organic radicals is in progress [10]. The author of [11] has analyzed the specific aspects of applying additive-group approach to some properties of substances.

2.2. Use of additive schemes for analysis and systematization of solution properties

When studying the properties of solutions, the additive-group methodology was used to describe the partial molar volumes of alkanes in individual aprotic solvents [12]. In the partial molar volume decomposition, the coefficients of the equations were attempted to be justified theoretically. Thus, the authors of [13], based on the scale particle theory [14], showed that the free term in the equation for the expansion of the partial molar volumes should be equal to βRT .

$$\overline{V}^0 = V^0 + nV^0(\text{CH}_2) + 2\overline{V}^0(\text{CH}_3). \quad (2.2.1)$$

This is observed for the partial molar volumes of alkanes and cycloalkanes in tetrachloromethane.

In the paper [15], the authors used the following dependence to describe \overline{V}^0 :

$$\overline{V}^0 = aV_w + b. \quad (2.2.2)$$

The justification for the expression used is, according to the authors [15], that the Van der Waals molar volume (V_w) represents an additive value relative to the structural fragments of the molecules. The expression (2.2.2) has been used to decompose \overline{V}^0 alkanes in water [15], aromatic compounds, and chloralkanes in tetrachloromethane, alkanes, alcohols, and cyclic compounds in benzene [16].



Considering deviations \bar{V}^0 from the simple additive scheme as a consequence of interaction of groups in the molecule, works [17, 18] use the equation

$$\bar{V}^0 = V_c + \sum n_i I_i + \sum P_i \delta_i, \quad (2.2.3)$$

where V_c is a constant that does not depend on the size of molecules of the dissolved substance; n_i is the number of groups of a given species; I_i is the incremental volume per such group; P_i is the number of neighboring interacting groups; δ_i is the decrement of the volume due to the interaction of groups.

The additive-group method is used in the analysis of other thermodynamic properties of solutions as well. As a result of the analysis of thermodynamic data of hydration of alkanes and some of their mono- and polyfunctional derivatives, in works [19, 20], the contributions of hydrocarbon radicals and polar groups in enthalpy, entropy and Gibbs energy of hydration of molecules of organic compounds are calculated. The additive scheme used by the authors [19, 20] will be considered in more detail on the example of enthalpy characteristics of hydration.

The additive-group method is also used in applied research. Thus, to determine one of the main characteristics of surfactants - the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) - group numbers reflecting the HLB of structural units of the surfactant molecule are used [21]. Davis [22] proposed the group numbers for the thermodynamic justification of the hydrophilic-lipophilic balance numbers of surfactants as well.

The authors of [10] note the combination of the necessary accuracy with a relatively simple and clear form of application in the additive-group method. This makes the above approach effective for mass calculations.

2.3. Application of additive-group methods for the analysis and systematization of enthalpy characteristics of organic compound solutions in individual solvents

A review of literature data shows that various schemes of additive-group approach are used in the study of enthalpy characteristics of dissolution and solvation of substances, but most often the analysis of the obtained data is limited to the determination of the contribution of the methylene group. For this work, it is reasonable to consider the issue of additivity of enthalpies of dissolution, solvation, and evaporation of organic compounds with respect to the contributions of nonpolar groups on the example of not only hydrocarbons but also their functional derivatives. The available experimental data do not allow us to draw sufficiently general conclusions concerning the additivity of the contributions of polar functional groups.

Fig. 2.3.1 presents the dependences of enthalpies of dissolution of homologs of different classes of organic compounds in water.

The enthalpies of dissolution of alcohols have been determined in works [23, 24, 25, 26, 27, 28], amines - [27, 29], alkyl acetates - [30], carboxylic acids - [27], diols - [31, 32], ketones - [33, 34], esters - [35], N-methylalkylamides [27] and N-alkylacetamides [27]. Similar dependences were obtained for sulfoxides - [31] and substances of other classes.

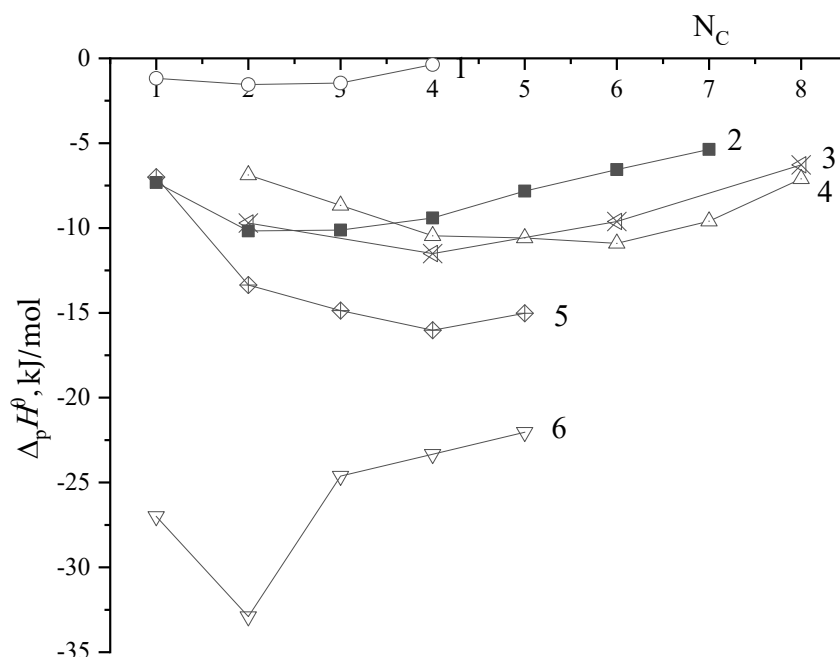


Fig. 2.3.1. Dependences of enthalpies of dissolution of organic compounds of some homologous series in water at 298.15 K on the number of carbon atoms in hydrocarbon radicals of their molecules:
1 – carboxylic acids; 2 – alkanols; 3 – ketones; 4 – diols; 5 – N-methylalkylamides; 6 – amines

It can be seen that the enthalpies of dissolution of substances in water do not change additively with respect to N_c within the whole homologous series. Increasing the size of the alkyl radical to $N_c = 2-3$ makes an exothermic contribution to the dissolution enthalpy. Further addition of methylene radicals leads to the opposite effect. Thus, the additivity with respect to the methylene group in the enthalpies of dissolution of monofunctional organic compounds in water is observed starting from the third member of the homologous series. The authors [36] explain the observed dependence by the competing action of hydrophobic hydration and the specific aspects of the dissolution mechanism of particles of different sizes in water. The predominance of hydrophobic hydration in the dissolution of the first members of the homologous series is because particles of small size can be placed in the voids present in the water structure. Such an explanation, according to the authors [36], is confirmed by the temperature dependence of the dissolution enthalpies. Fig. 2.3.1 presents the enthalpies of alcohols dissolution in water at 273.15 and 298.15 K. The contribution of hydrophobic hydration decreases as the solution temperature increases. As a result, the dependencies $\Delta_d H^\circ = f(N_c)$ become more monotone.

We have examined the patterns in change of enthalpies of substances dissolution in water above. The non-monotonicity of change of properties in a homologous series is most clearly shown on these thermochemical characteristics. However, it is known that the enthalpy of dissolution of a substance is the sum of enthalpies of its evaporation and solvation of molecules. Therefore, it is reasonable to analyze the additivity of these thermochemical characteristics and, thus, it is appropriate to consider the influence of interparticle solute-solvent and solvent-solvent interactions in a solution and intermolecular interactions in the condensed solute on the type of dependence $\Delta_d H^\circ = f(N_c)$. Dependences of enthalpies of hydration of substances of several homologous series are shown in Fig. 2.3.2.

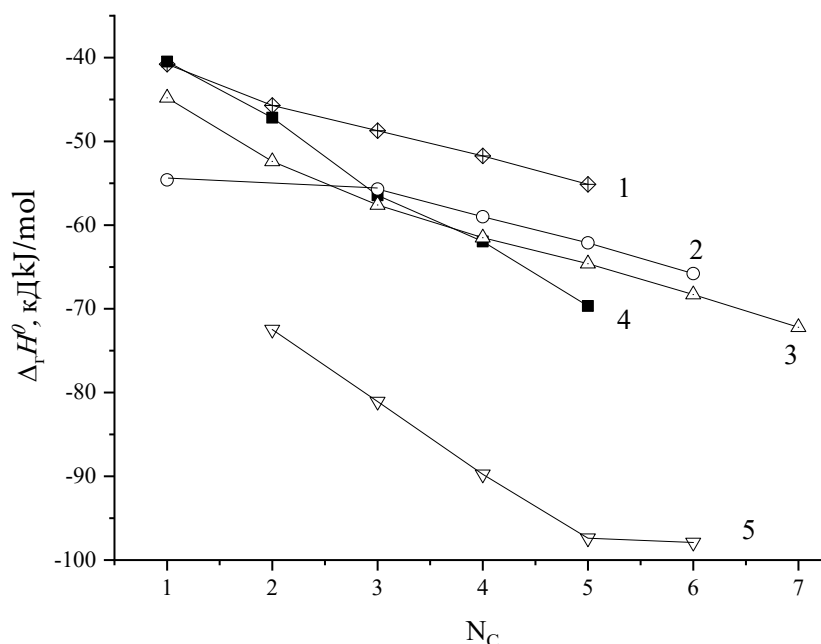


Fig. 2.3.2. Hydration enthalpy dependences: 2-ketones (1), 1-alkanol (2), 1-amine (3), monocarboxylic acids (4), diols (5) at 298.15 K on the number of carbon atoms in hydrocarbon radicals of their molecules

It can be seen that the additive decrease in the enthalpy of hydration of substances relative to the methylene group occurs at $N_c \geq 3$. That is, patterns in changes of dissolution enthalpies are caused by changes of hydration enthalpies. The above conclusions are confirmed by the results obtained by the authors [23, 35, 36]. The paper [36] notes that in spite of rather high correlation coefficient of dependences $\Delta_h H^0 = f(N_c)$ for alcohols and amines the contribution of methylene group to $\Delta_h H^0$ is different. For example, for alcohols, it varies from 7.6 kJ/mol for C_1-C_2 to 3.9 kJ/mol for C_5-C_6 . However, the additivity with respect to the CH_2 -group will be observed if we consider the difference between the enthalpy of hydration of the molecule and $\Delta_s H^0$ "complex" polar group of $-CH_2ON$ or $-CH_2NH_2$ type.

Table 2.3.1 shows the coefficients and regression parameters of equations (2.3.1) approximating enthalpy of hydration of alkanes, ketones, and alkanols for homologs with a number of carbon atoms in radicals greater than three, calculated earlier [37] from experimental data for alkanes from work [38], for ketones - [34], for alkanols - [28].

Table 2.3.1. Equation coefficients $\Delta_r H^0 = a_N + b_N N_c$ of approximate enthalpy of hydration of organic compound homologs at 298.15 K

Compounds	a_N	b_N	s	R	N_c
n-Alkanes	-15.51	-2.58	0.12	0.9996	3-6
2-Ketones ^a	-38.57	-3.00	0.41	0.9988	4, 6, 8
1-Alkanols	-47.68	-3.44	0.30	0.9988	3-7

$$\Delta_s H^0 = a_N + b_N N_c, \quad (2.3.1)$$

where N_c is the number of carbon atoms.

A better additive scheme (equation (2.3.2)) was used by the authors [39] to decompose the enthalpies of hydration of cytosine derivatives with different number and arrangement of CH_2 -groups in the molecule



$$\Delta_s H^\circ = A_0 + \sum n_i Z_i, \quad (2.3.2)$$

where n_i and Z_i are the number and type of allocated groups.

For hydroxy-, methoxy-, and methylates of cytosine with the same number of CH_2 -groups, the $\Delta_s H^\circ$ differed. The differences were related to which atom was used to replace hydrogen in the methyl group. The following structural elements are highlighted: $\text{CH}_2(\text{C})$, $\text{CH}_2(\text{N})$, $\text{CH}_2(\text{O})$ and O . The enthalpies of their hydration were: -5.9 ± 1.5 , -8.6 ± 1.3 , -14.3 ± 2.1 , -14.9 ± 1.8 kJ/mol respectively. $A_0 = -131.2$ kJ/mol was considered as enthalpy of hydration of unsubstituted cytosine (experimental value – 128.9 kJ/mol).

The additivity of thermochemical characteristics of non-aqueous solutions of non-electrolytes has been studied substantially less than aqueous solutions. The vast majority of the data relate to alkane solutions. As mentioned above, the enthalpies of dissolution of alkane homologs are determined in about 40 organic solvents of different chemical nature [40, 41, 42, 43]. Polar hydrocarbon derivatives have been investigated in a less extensive set of solvents. Data are known for a number of alkylbenzenes [40], alcohols [40, 44, 45], amines [44], esters [35], ketones [46], amides [47].

Fig. 2.3.3 presents dependences of enthalpies of dissolution of 1-alkanol homologs in organic solvents on N_C .

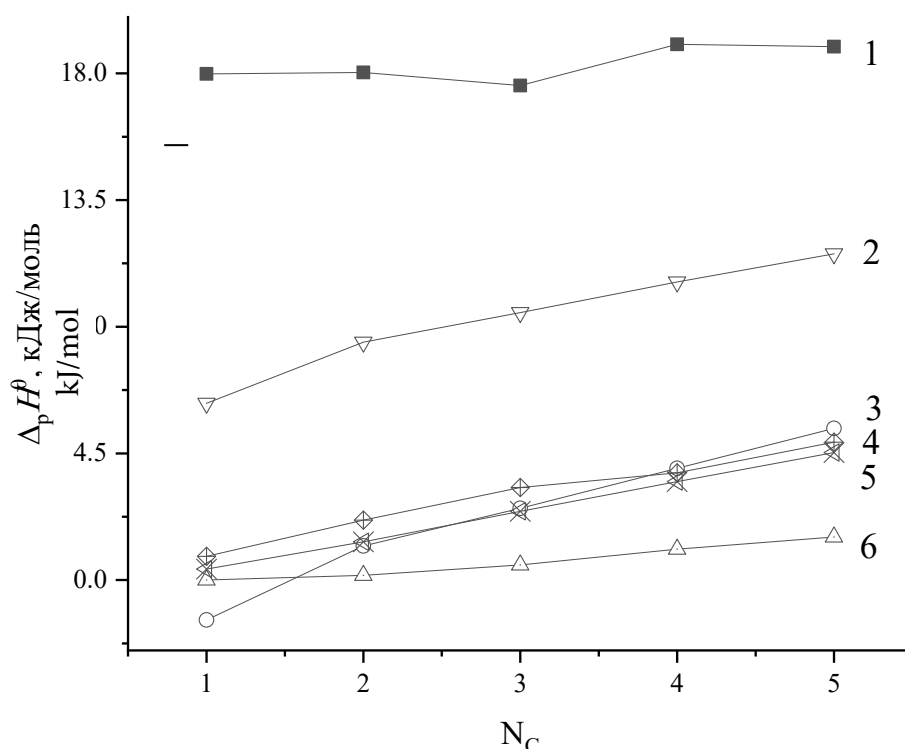


Fig. 2.3.3. Dependences of the enthalpies of dissolution: 1-alkanols in cyclohexane (1), propylene carbonate (2), dimethylsulfoxide (3), formamide (4), ethylene glycol (5), and methanol (6) at 298.15 K from the number of atoms of carbon in hydrocarbon radicals of their molecules

Similar dependencies are observed for substances of other homologous series. It can be noticed that the isotherms in Fig. 2.3.3 differ sharply from the shapes of similar dependences for aqueous solutions (see Fig. 2.3.1). The change in enthalpies of homolog dissolution in non-aqueous solvents is less spectacular than in water. The N_C -related additive increase of the



enthalpies of dissolution starts already from the second term of the homologous series. And even the deviations of $\Delta_d H^0$ of the first term from the additive change are insignificant.

Similar patterns are observed in the changes in the enthalpy of solvation of homologs in non-aqueous solvents (Fig. 2.3.4).

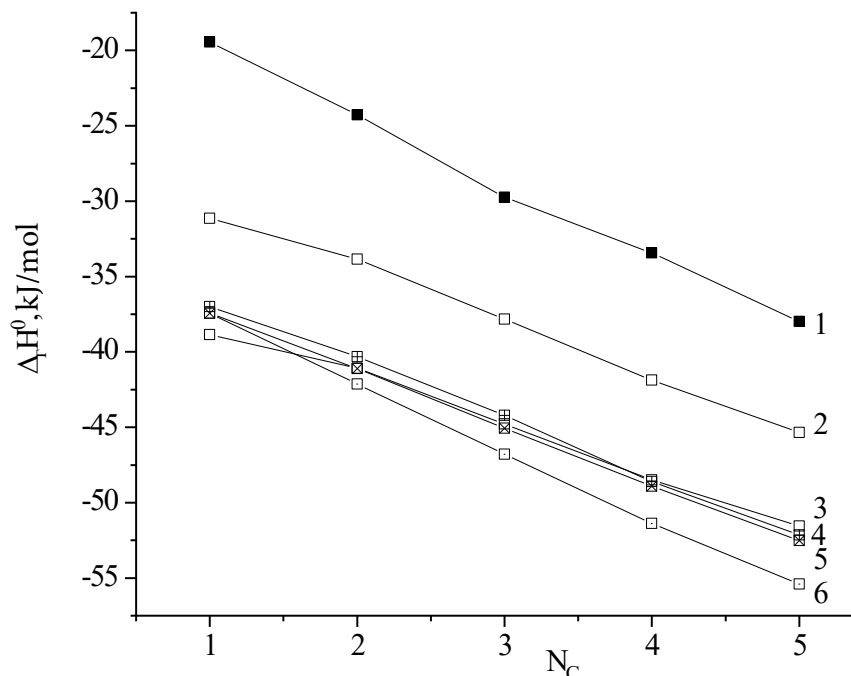


Fig. 2.3.4. Dependences of enthalpies of solvation of 1-alkanols in cyclohexane (1), propylene carbonate (2), dimethylsulfoxide (3), formamide (4), ethylene glycol (5), and methanol (6) at 298.15 K from the number of atoms of carbon in hydrocarbon radicals of their molecules

Table 2.3.2 presents the coefficients of equations of (2.3.1). Experimental data for alkanes from [41], for alkylbenzenes – [40], for ketones – [46], for alkanols – [40, 45] were used for calculation.

Comparison of the values given in Tables 2.3.1 and 2.3.2 shows that the coefficients a_N and b_N of the regression equations for aqueous solutions are generally more negative compared to non-aqueous solutions. It should also be noted that in aqueous solution the contributions of the methylene group (coefficient b_N) to the hydration enthalpies of the substances of the studied homologous series are strongly differentiated. In non-aqueous solutions, the b_N coefficients of the homologs have close values. This means that in non-aqueous media CH_2 groups are energetically equivalent not only for molecules of the same homologous series, but also for molecules of different chemical nature.

The authors [48] made similar conclusions on the additive contribution of the alkyl radical to the enthalpy of solvation of organic compounds of different homologous series in non-aqueous solvents. In their opinion, an essential argument in favor of this is the equality of the angular coefficients of the dependencies between the enthalpy of solvation and the molecular refraction found for alkanes, ketones, and aliphatic alcohols.

Variation of enthalpies of solvation of compounds belonging to the homologous series shows that interparticle interactions in solution are the main cause of non-monotonicity of dissolution enthalpies variation. This is particularly evident in aqueous solutions due to the specifics of water structure associated with the presence of a hydrogen bonding network.


Table 2.3.2. Coefficients of equations $\Delta_s H^0 = a_N + b_N N_C$ of solvation enthalpy approximation of homologs of organic compounds in non-aqueous solvents at 298.15 K

Solvent	Alkanes		Alkylbenzenes		Ketones		Alkanols	
	b_N	a_N	b_N	a_N	b_N	a_N	b_N	a_N
MeNO ₂	-2.96	-0.06	-3.07	-28.31	-	-	-3.14	-24.40
Me ₂ SO	-3.18	1.17	-3.21	-29.79	-2.89	-21.03	-3.27	-35.09
MeCN	-3.39	-1.39	-3.50	-29.90	-	-	-3.56	-27.48
C ₄ H ₆ O ₃	-3.62	0.66	-3.42	-30.92	-	-	-3.64	-27.07
Me ₂ NCOH	-3.70	-1.04	-3.58	-32.29	-3.56	-20.37	-3.86	-33.77
Me ₂ NCOMe	-3.94	-0.66	-3.60	-32.69	-	-	-3.92	-35.38
H ₂ NCOH	-3.83	-3.42	-3.61	-27.90	-	-	-3.86	-32.88
MeOH	-4.09	-1.96	-3.84	-31.04	-3.72	-17.17	-4.33	-33.65
EtOH	-4.33	-3.14	-4.09	-30.90	-	-	-4.36	-33.88
Bu ⁿ OH	-4.60	-2.65	-4.36	-30.04	-	-	-	-
(CH ₂ OH) ₂	-	-	-	-	-	-	-3.80	-33.62
CCl ₄	-4.66	-1.77	-	-	-4.53	-14.78	-4.89	-14.44

Please note. The correlation coefficient for all cases is at least 0.999, the standard deviation does not exceed 0.6 kJ·mol⁻¹.

Table 2.3.3. Equation coefficients $\Delta_v H = a_N + b_N N_C$

Compounds	a_N	b_N	<i>se</i>	<i>R</i>	N_C
Nitriles	29.9	2.78	0.4	0.9999	1-5
Simple esters	12.1	3.62	0.9	0.9904	4,6,8,10
Alkyl acetates	27.4	3.73	0.4	0.9949	1-4
Ketones (MeCOR)	27.1	3.83	0.3	0.999,	1-5
Alkylformates	20.6	4.07	0.9	0.9809	1-4
Methylalkanoates	27.5	4.20	0.1	0.9999	1-4
Ethylalkanoates	29.8	4.26	0.5	0.9939	0-2
Diols	58.2	4.78	0.6	0.9932	2-5
Alkanols	32.5	4.91	0.2	0.9999	1-8
Alkanes	1.8	4.96	0.1	0.9999	5-16
Alkylbenzenes	30.9	5.05	0.6	0.9999	1-6
Acids	25.8	7.96	0.7	0.9999	0-4

Please note. N_C is the number of carbon atoms in the radical of the substance molecule.

Analysis of data on the enthalpies of evaporation of organic substances shows [6, 35, 41, 46, 49, 50] their additive change relative to the contribution of the methylene group within each homologous series. This is illustrated by the data obtained from the regression analysis of dependences $\Delta_v H = f(N_C)$ for alkanes and their monofunctional derivatives given in Table 2.3.3. It should be noted that the additivity of the enthalpies of evaporation relative to the contribution of CH₂-group is the same within the accuracy of determining the enthalpies of evaporation of substances (0.5-2 kJ/mol), which is considerably lower than the accuracy of calorimetric $\Delta_d H^0$ measurements.

In [51], the additive approach to the description of the enthalpies of evaporation of organic compounds is applied in the bond and group additivity approximation. The equation used for the calculations is



$$\Delta_v H = \Delta_v H(Y) + n\Delta_v H(\text{CH}). \quad (2.3.3)$$

In expression (2.3.3), $\Delta_v H(Y)$ is the enthalpy of vaporization of the functional group; n and $\Delta_v H(\text{CH})$ are the number and contribution of C-H bonds to the enthalpy of evaporation of the molecule. The methylene radical has two C-H bonds, the methyl radical has three. The results of calculations of $\Delta_v H(Y)$ and $\Delta_v H(\text{CH})$ are given in [51, 52]. The authors [53] note the limitations of the values obtained in [51, 52] for two reasons. Firstly, for approximation, $\Delta_v H$ calculated by the Clapeyron-Clausius equation were used rather than the experimental standard $\Delta_v H$ at $P = 1$ atm and $T = 298.15$ K. Secondly, $\Delta_v H$ was used only for non-branched alkanes and their derivatives. However, it is known that the branched hydrocarbon chain strongly affects the enthalpies of evaporation of compounds, reducing their value. According to the authors [53], the branching of molecules increases the probability of intramolecular contacts. Since at a fixed molecular size (V_w equality of branched and non-branched chain compounds) the total number of intermolecular and intramolecular contacts remains constant, the increase of intramolecular interaction when the molecules branch weakens the intermolecular interaction. This leads to a decrease in the enthalpy of evaporation. Considering the above, the unification of hydrocarbon fragments by a set of C-H bonds [51] seems inappropriate. In the paper [53], it was proposed to use atomic group components CH_3 , CH_2 , CH , C , and Y as structural fragments, and to approximate the enthalpy of molecule evaporation by the expression

$$\Delta_v H = p\Delta_v H(Y) + n\Delta_v H(\text{CH}_3) + m\Delta_v H(\text{CH}_2) + k\Delta_v H(\text{CH}) + l\Delta_v H(\text{C}), \quad (2.3.4)$$

where p , n , m , k , l are numbers of corresponding groups in molecule $\Delta_v H(Y)$, $\Delta_v H(\text{CH}_3)$, $\Delta_v H(\text{CH}_2)$, $\Delta_v H(\text{CH})$, and $\Delta_v H(\text{C})$ respectively, are contributions of functional group and hydrocarbon fragments CH_3 , CH_2 , CH , and C to enthalpy of vaporization.

The solution of a system of equations (2.3.4) for 56 alkanes of different structures has established the contributions to the enthalpy of vaporization of radicals CH_3 , CH_2 , CH , and C , which are 5.74 ± 0.30 , 4.96 ± 0.06 , 2.63 ± 0.50 , and 0.41 ± 0.50 kJ/mol respectively. In [53], it is also pointed out that the contribution of $\Delta_v H$ is small and can be skipped in the decomposition of $\Delta_v H$. The expression for the decomposition of the enthalpy of evaporation is as follows:

$$\Delta_v H = p \Delta_v H(Y) + n\Delta_v H(\text{CH}_3) + m\Delta_v H(\text{CH}_2) + k\Delta_v H(\text{CH}), \quad (2.3.5)$$

where p , n , m , k are numbers of corresponding groups in molecule $\Delta_v H(Y)$, $\Delta_v H(\text{CH}_3)$, $\Delta_v H(\text{CH}_2)$, and $\Delta_v H(\text{CH})$ respectively, are contributions of functional group and hydrocarbon fragments CH_3 , CH_2 , and CH to enthalpy of vaporization.

By solving systems of equations (2.3.5) the authors [53] determined group increments for 15 classes of organic monofunctional compounds. The data they obtained are shown in Table 2.3.4. Standard enthalpies of evaporation from [6, 54] were used for calculation. The presented values support the conclusion that the equivalence of C-H bonds in methylene, methylene, and methyl radical compounds is not observed. Moreover, for some homologous series, the contribution of the CH_2 group to the enthalpy of evaporation exceeds that of the CH_3 group.

**Table 2.3.4.** Contributions of hydrocarbon radicals and functional groups to the enthalpies of vaporization of organic compounds at 298.15 K

Range	CH	CH ₂	CH ₃	Y	n
>C=C<	2.75±0.14	4.96±0.02	8.20±0.11	0.09±0.40	12
COOH	2.40±0.19	4.95±0.40	4.85±1.70	45.90±2.20	9
Alkanes	3.24±0.43	4.94±0.03	5.87±0.07		56
OH	2.77±0.27	4.94±0.07	4.18±0.40	33.02±0.80	25
Cl	3.07±0.19	4.83±0.03	5.13±0.20	13.60±0.40	13
SH	1.86±0.39	4.83±0.03	4.41±0.06	17.65±0.09	15
O	2.79±0.31	4.80±0.06	5.56±0.30	6.76±0.90	26
Br	3.08±1.62	4.77±0.02	4.64±0.20	17.89±0.40	14
COO	2.76±0.12	4.74±0.09	4.52±0.80	20.68±2.00	16
I	2.47±0.47	4.47±0.05	4.03±0.10	23.31±0.20	9
NH ₂	2.47±0.21	4.45±0.11	3.45±0.40	19.29±0.70	10
CHO	2.38±0.59	4.45±0.10	6.55±0.20	18.87±0.30	4
CN	-	4.42±0.10	3.31±0.70	27.87±1.30	14
S	-	4.38±0.06	4.16±0.06	19.22±0.30	7
CO	-	4.23±0.13	3.37±0.20	24.20±1.00	26

Please note: n is the number of connections.

Differences in the contribution of the methylene group to $\Delta_v H$ obtained by different authors (see Tables 2.3.3 and 2.3.4) are mainly due to the different sets of experimental data used for the regression analysis. In the general case, the constancy of the $\Delta_v H$ of structural elements is observed within a particular homologous series of compounds. However, based on the group contributions of methylene radicals which were determined with maximum accuracy, there are several groups of homologous series with similar $\Delta_v H^\circ$ of the radical CH₂. For example, one group includes alkanes, alkenes, alkanols, carboxylic acids, another group includes chlorine and bromine derivatives of alkanes, simple and complex ethers, the third group includes amines, nitriles, aldehydes, ketones. If we accept the experimental values of $\Delta_v H$ used for the analysis, the indicated proximity of group contributions may testify to the same geometrical configuration and energy equivalence of structural fragments (CH₂) in the selected groups of compounds.

To study the additivity of group contributions to the enthalpies of hydration of molecules of organic compounds, the authors [19, 20] used the equation

$$\Delta_h H = \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_h H(\text{H}) + \sum \Delta_h H(\text{Y}) + \delta_h H(\text{Y}_1, \text{Y}_2, r_{\text{Y}_1-\text{Y}_2}). \quad (2.3.6)$$

Similar expressions were used for other thermodynamic hydration functions ($\Delta_h H^\circ$, $H = G, S, C_p$).

$\Delta_{\text{cav}} H$ is the contribution of cavity formation in solvent, $\Delta_g H(\text{H})$ is the contribution of interaction of nonpolar part of molecule with water, $\Delta_g H(\text{Y})$ - contribution of interaction of polar group with water, $\delta_g H(\text{Y}_1, \text{Y}_2, r_{\text{Y}_1-\text{Y}_2})$ is the correction allowing for mutual influence of polar groups in polyfunctional molecule. $[\Delta_{\text{cav}} H + \Delta_g H(\text{H})]$ was equated to the enthalpy of hydrocarbon hydration $\Delta_g H^\circ(\text{RH})$, which were approximated by the linear equation (2.3.7).

$\Delta_h H$ reflect the isothermal transfer of the dissolved substance, represented by the scheme:

Hypothetical ideal gas with concentration 1 mol/dm ³	→	Hypothetical ideal aqueous solution with concentration 1 mol/dm ³
--	---	---



The $\Delta_g H$ values were calculated from the existing data on $\Delta_g H^\circ$ characterizing the transfer according to the scheme corrected for the change in the initial standard state of the dissolved substance:

Ideal gas in standard state
(at $P = 1$ atm) \rightarrow Hypothetical ideal aqueous solution in standard state (with a concentration of 1 mol/dm³)

$$\Delta_h H = a_s + b_s S_w(\text{RH}), \quad (2.3.7)$$

where $S_w(\text{RH})$ is the surface area of N_A molecules of the hydrocarbon determined from the group contributions by the Bondi method [55]. In this case, the contribution of hydrocarbon radicals was determined according to the expression

$$\Delta_h H = b_s S_w(\text{R}). \quad (2.3.8)$$

In Equation (2.3.8), $S_w(\text{R})$ is the surface area of hydrocarbon radicals. For CH_3 , CH_2 , CH , and C the values of $S_w(\text{R})$ are equal: 2.12, 1.35, 0.57, and 0 cm³/mol, respectively, and $\Delta_g H(\text{R})$ values: -4.81, -3.06, -1.29 and 0 kJ/mol. The authors [19, 20] took into account the influence of the polar group on the hydration of the hydrocarbon radical. If methyl radical was directly connected with functional group, its hydration enthalpy increased by $\delta_h H[\text{CH}_3(\text{Y})] = 1.8$ kJ/mol. It should be noted that hydrocarbon radicals make equal contributions to the values of enthalpies of hydration $\Delta_r H$ and $\Delta_h H^\circ$. Comparison of expressions (2.3.8) and (2.3.1) shows that $b_N = b_s S_w(\text{CH}_2)$. Correction for the change in the initial standard state of the hydrocarbon affects the value of a_s . The contributions of polar groups in [19] were calculated from the enthalpies of hydration of monofunctional compounds:

$$\Delta_h H(\text{Y}) = \Delta_h H(\text{RY}) - \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_{\text{H}} H(\text{H}) = \Delta_h H(\text{RY}) - [a_s + b_s S_w(\text{R})]. \quad (2.3.9)$$

Corrections, taking into account mutual influence of polar groups in bifunctional molecules, were determined by the equation

$$\delta_h H(\text{Y}_1, \text{Y}_2, r_{\text{Y}_1-\text{Y}_2}) = \Delta_h H(\text{RY}_1 \text{Y}_2) - [a_s + b_s S_w(\text{R})] - \Sigma \Delta_h H(\text{Y}) - \delta_h H(\text{CH}_3). \quad (2.3.10)$$

In expression (2.3.10) m is the number of methyl groups directly bound to heteroatom Y ; $\delta_h H(\text{CH}_3)$ is equal to $\Delta_g H[\text{CH}_3(\text{Y})] - \Delta_g H(\text{CH}_3)$.

Group contributions to the thermodynamic functions of hydration calculated by the authors [19, 20] are given in Table 2.3.5.

The conclusions of the authors [19, 20] are consistent with the results presented above. The hydration energy of substances increases with increasing hydrocarbon radical length of molecules. The contributions of polar groups constitute a significant part of the hydration enthalpy due to the formation of hydrogen bonds of non-electrolyte — water. It can be seen from the above data that, as a rule, the additivity with respect to the contributions of polar groups is not observed. Thus, the doubled contribution of the hydroxyl group of alkanols to $\Delta_s H^\circ$ is greater compared with the enthalpy of hydration of the two OH-groups of diols.

The study of non-specific solvation of aromatic compounds in non-aqueous solvents conducted by the authors [42, 56, 57, 58] has shown that the enthalpies of their non-specific solvation are additive with respect to the group composition of molecules. The contribution that the aldehyde group in various aromatic compounds (benzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, 9-anthraldehyde) makes to $\Delta_c H^\circ$, for example, is the same. The contribution of an aromatic



radical to the enthalpy of solvation depends on its size, but does not depend on whether the aromatic radical is bound to an aldehyde group, a nitro group, or a halogen group. Earlier in [59], based on the study of a large number of solutions of aromatic compounds in methanol and dimethylformamide, it was also shown that in most cases, the additivity in the enthalpy of transfer of aromatic compounds is observed in the case when there is no specific interaction.

Table 2.3.5. Group contributions to the thermodynamic functions of hydration of compounds

Group	$\Delta_h G^\circ$ kJ/mol	$\Delta_h S^\circ$ J/mol K	$-\Delta_h H^\circ$ kJ/mol
CH ₃	6.17	-1.36	4.81
CH ₂	3.93	-0.86	3.06
CH	1.67	-0.36	1.29
C	0	0	0
OH (primary alcohols)	8.61±0.45	29.0±0.2	37.6±0.5
OH (secondary and tertiary alcohols)	12.72	30.0	42.8
NH ₂ (primary amines)	9.15±0.40	27.4±0.3	36.5±0.2
NH (secondary amines)	12.61	29.4	42.0
N (tertiary amines)	11.56±0.63	26.9±0.2	38.5±0.4
O (simple ethers)	4.92	21.7	26.6
CO (carboxylic acids)	-	-	38.4±2.5
COO (complex esters)	5.27	22.1	27.5
CO (ketones)	-0.77	24.7	23.8
CONH (secondary amides)	-	-	60.2
CONH ₂ (primary amides)	-	47.6	-

Much attention has been paid to the study of the additivity of the aromatic cycle contribution to the enthalpy of solvation of organic compounds in non-aqueous media [60, 61, 62]. The authors of papers mentioned above on example of enthalpy of solvation of benzene, naphthalene, anthracene, biphenyl, phenanthrene, and azobenzene found that solvation of unsubstituted aromatic polycyclic compounds weakly depends on the nature of organic solvents. This allowed them to find out the common aspect of solvation in the studied systems. Increasing the number of benzene nuclei to two in naphthalene and to three in anthracene and phenanthrene increases the solvation of these compounds compared to benzene by 60% and 220% respectively. The reason for this is the universal solvation of additional benzene rings. Assuming that the molecules in the systems studied interact, apparently, by π - π -type, it was concluded that the enthalpy of solvation is determined by the number of delocalized π -electrons in the coupled bonding system. It turned out that the ratio of the enthalpy of solvation of the studied hydrocarbons to the number of π -electrons of their conjugated systems (n) has a constant value. This allowed the authors [60, 61, 62] to obtain a correlation equation to calculate $\Delta_c H^\circ$ of unsubstituted aromatic hydrocarbons in non-aqueous media

$$\Delta_s H^\circ = -(5.4 \pm 0.17)n. \quad (2.3.11)$$

It should be noted, however, that the assumption of independence of enthalpies of solvation of unsubstituted polycyclic hydrocarbons from the nature of the solvent put forward by the authors [60, 61] seems to be unconvincing. The average value of $\Delta_s H^\circ$ of benzene, which is -32.5 kJ/mol according to formula (2.3.11), is too rough an approximation. Experimental data



obtained by the authors [61, 62] show that differences in $\Delta_s H^\circ$ of benzene, naphthalene, and anthracene in different solvents reach 5-6 kJ/mol. In addition, the authors [42, 63] have shown that the solvation of benzene, in contrast to the solvation of alkanes, has a significant specific component and is largely determined by the polarity of the solvent. Therefore, it is reasonable to use equation (2.3.11) taking into account the influence of solvent on solvation of polycyclic compounds.

In works [60, 64], as a result of thermochemical study of non-aqueous solutions of benzene and its derivatives, the contributions of various substituents (OH, Cl, Br, CHO, CH₃, NO₂) in enthalpies of solvation of aromatic series compounds were isolated. For substituents not reacting with molecules of organic solvents in donor-acceptor interaction (Cl, Br, CH₃), it was proposed to use average value of group contributions for a number of solvents. The combination of the obtained thermochemical characteristics of substituents with the values of enthalpies of solvation of unsubstituted aromatic hydrocarbons calculated by the formula (2.3.11) formed the basis for the method proposed by the authors [60-62, 64] for calculation of enthalpies of solvation of aromatic compounds in non-aqueous media. This approach is valid for the majority of aromatic compounds (not only hydrocarbons but also heterocyclic compounds). It is stated that the position of the substituent in the molecule does not play a significant role, provided that the substituent does not form an intramolecular hydrogen bond with another substituent or heteroatom of the cycle. Obviously, the proposed methodology will be more valid for compounds the molecules of which have large aromatic cycles.

The additive-group method is widely used in interpretation of enthalpy coefficients of pairwise interactions [65, 66, 67, 68]. The values of enthalpy coefficients of heterotactic pairwise interactions of non-electrolytes (x and y) in aqueous solution were approximated by the equation depending on the number of equivalent methylene groups in a molecule

$$h_{xy} = mh(\text{CH}_2\text{-X}) + h(\text{Y-X}), \quad (2.3.12)$$

where $h(\text{CH}_2\text{-X})$ and $h(\text{Y-X})$ are the contributions to h_{xy} of the paired interactions of the methylene and polar (Y) groups of the solute y with molecule x ; m is the number of equivalent CH₂-groups in the molecule. According to [65] the methyl group is equivalent to half and the methyl group to one and a half CH₂-groups. This amounts to using the first approximation of the additive approach — additivity of bonds, in this case C-H bonds, as in [51]. It should be noted that the allocation of structural fragments in the above approach is not sufficiently justified. Obviously, the methyl groups of alkyl radicals associated with different functional groups are not equivalent. Thus, during the analysis of amide coefficients h_{xy} with urea in aqueous solution [67], the authors found that $H(\text{CH}_2\text{-X})$ are different for tertiary and secondary (primary) amides. As a consequence, the use of the principle of equivalent methylene groups [65] meets certain difficulties and is limited to a small set of substances.

Everything mentioned above shows that the additivity of solution properties is intensively studied and applied to the interpretation of enthalpy characteristics of solutions of organic compounds. However, the applied separation of the methylene group as the main structural fragment of the molecule and the analysis of compliance with its contribution to the thermodynamic characteristics is a rather limited scheme, it does not allow making reasonable conclusions about the relationship between the properties of solutions and the composition and



structure of the molecules of the dissolved substance. Therefore, it becomes important to apply new, more developed schemes for decomposition of molecules into structural fragments and use them to analyze experimental data.

3. A new scheme for separation of structural fragments in the molecules of organic compounds. Determination of contributions to the thermochemical characteristics of organic compounds and their solutions in water and non-aqueous solvents

3.1. Thermochemical characteristics of dissolution and hydration of organic compounds of normal structure.

Now, let us return to the dependences of the enthalpies of dissolution and hydration of organic compounds on the number of carbon atoms in the radical of their molecules. As already indicated, non-monotonic changes in these characteristics may be caused by a change in the hydration mechanism of molecules with an increase in their size and hydrophobic hydration. However, if for monofunctional compounds the above explanation seems logical, then for polyfunctional, including heterofunctional, compounds it does not seem quite convincing. For example, experimental evidence shows (see Fig. 2.3.1), that the increase in enthalpies of dissolution of α,ω -diols begins with 1,6-hexanediol. The addition of methylene groups in the series of alkoxyethanols causes a decrease in enthalpy of dissolution during the transition from methoxyethanol to ethoxyethanol [69], despite the fact that the methoxyethanol molecule already contains methyl and two methylene radicals. A similar example is the increase of the hydrocarbon radical in the N-alkylacetamide and N-methylalkylamide series (see Fig. 2.3.1). Thus, the above data allow us to state that in any homologous series, regardless of the size of the functional group, a decrease in enthalpy of dissolution of organic compounds in water is observed from the first to the second term of the series due to a strong increase in the exothermicity of hydration. The reason for this is probably not the change in the total size of the molecules and the associated change in the mechanism of hydration of molecules, but the specific aspects of hydration of hydrocarbon radicals containing not more than two carbon atoms.

Based on the structure of alkane molecules and in accordance with the recommendations [2, 3], four structural fragments are usually distinguished (taking into account the first environment): $(C)CN_3$, $(C)_2CN_2$, $(C)_3CH$, $(C)_4C$ [6, 8]. Here, the number and type of atoms in the first environment of the selected structural element is given in parentheses. In the molecules of monofunctional derivatives of aliphatic hydrocarbons, besides the groups indicated for alkanes, the structural elements are: $(Y)CH_3$, $(Y)CH_2(C)$, $(Y)CH(C)_2$, $(Y)C(C)_3$, and $Y(C)$. The symbol Y indicates a functional group, e.g.: -OH, -Cl, -NO₂, -COOH, etc. The sizes of hydrocarbon radicals increase as groups appear in the molecules of compounds in the following sequence: $(Y)CH_3$, $(Y)CH_2(C)$, $(C)CH_3$, and $(C)_2CH_2$. Selected structural elements have a different first environment and, therefore, different equilibrium geometric configuration and are energetically non-equivalent. Therefore, it is logical to assume that the contributions to the enthalpies of hydration and dissolution of these groups will be different. And only starting from the third member of the homologous series, the hydrocarbon radical lengthens due to the addition of only the $(C)_2CH_2$ group. Exactly from this point one should expect a monotonic change in the enthalpy of dissolution in the homologous series of hydrocarbons and their monofunctional



derivatives. Considering the above-mentioned points concerning the separation of structural elements in the molecule, we note that the observed course of the dependencies in Fig. 2.3.1 and 2.3.2 is expected. It is easy to see that the approach of the authors [36] is equivalent to the conclusions made above, based on the change in the structure of molecules in the homologous series. Indeed, if the (Y)(CH₂) fragment is singled out as a polar group, then the homolog molecules increase further due to the addition of the (C)₂(CH₂) group. A similar effect is shown in the enthalpies of solvation of ketones and esters in cyclohexane [35]. According to the classification of structural fragments [2], CH₃ radicals are called end fragments, CH₂ radicals are called chain fragments. The enthalpies of methane and ethane hydration deviate from the linear relationship in Fig. 2.3.2 because their molecules consist only of terminal fragments.

Now, let us move on to quantitative description of enthalpy characteristics of dissolution and hydration of organic substances. V.M. Tatevsky [2] distinguishes two fundamentally different approaches to the partitioning of molecules into structural elements. The first assumes such a division of the molecule in which each nucleus belongs to only one structural element, i.e., the boundaries between structural elements do not pass through the nuclei. In the second method, the division of the molecule into structural elements occurs in such a way that individual nuclei may belong to two or more structural fragments, that is, the boundaries between structural elements pass through some nuclei. In this paper, the second approach was used. The CH bond was chosen as the main fragment of hydrocarbon radicals in the present work. This is done for several reasons: firstly, greater detailing allows one to consider more substances without changing the number of structural elements. When CH bonds are selected as a structural element, methane, for example, is included in the consideration, and when a larger particle is selected as a structural fragment, its addition to the data matrix is required. Secondly, to avoid using fractional values for radical contributions, for example, in formic acid and formamide molecules. It should be noted that the chosen scheme for dividing molecules into structural fragments should be classified as an additive-group scheme rather than an additivity bonding scheme. This stems from the fact that, firstly, functional groups are highlighted in it; and, secondly, the separated CH bonds in different hydrocarbon radicals are not equivalent. By summing the bond contributions, the contributions of the corresponding hydrocarbon radicals can be obtained.

From formula (1.3) for enthalpies of dissolution, solvation, transfer, and evaporation of aliphatic hydrocarbons we can form the expression

$$\Delta H^\circ = p\Delta H^\circ(\text{CH})_p + s\Delta H^\circ(\text{CH})_s + t\Delta H^\circ(\text{CH})_t + h\Delta H^\circ(\text{C}) + d\Delta H^\circ(\text{CH})_= + e\Delta H^\circ(\text{CH})_\equiv, \quad (3.1.1)$$

where $\Delta H^\circ(\text{CH})_p$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_s$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_t$, $\Delta H^\circ(\text{C})$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_=$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_\equiv$ are contributions to the enthalpy characteristic of the CH bond of primary, secondary and tertiary carbon atoms, CH bonds at multiple (double and triple) carbon-carbon bonds, respectively; ΔH° is the contribution of the quaternary carbon atom, which can be considered as a correction to the CH-bond contributions; p , s , t , h , d , and e are the numbers of the corresponding fragments in the molecules, which are determined on the basis of their structure.

For aliphatic hydrocarbons, the hydration enthalpies of which are given in Table 3.1.1, a matrix of p , s , t , h , d and e values is presented in Table 3.1.2. The contributions of the extracted relationships are found by multiple linear regression. The calculation results are shown in Table 3.1.3.



The small errors in the description indicate the adequacy of the chosen model. The unaccounted C-C bonds are probably shielded and do not contribute significantly to the intermolecular interaction. There is no functional group in alkanes, so the free term is 0 within the margin of error of the data.

Table 3.1.1. Hydration enthalpies of non-polar substances at 298.15 K, number of water molecules in the solvate shell of a non-polar particle (N) and Van der Waals volume of a non-polar particle $v_w = V_w/N_A$ (nm³)

Solved compound	$-\Delta_h H^\circ$	N	$v_w \cdot 10^2$	Solved compound	$-\Delta_h H^\circ$	N	$v_w \cdot 10^2$
He	0.59	11.7	0.94	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	28.3	31.9	9.64
Ne	3.8	12.9	1.13	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	31.1	35.4	11.34
Ar	11.98	16	2.25	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	33.9		
Kr	15.29	17.3	2.44	C ₂ H ₂	14.62	18.1	3.84
Xe	18.99	18.3	3.61	C ₂ H ₄	16.46	18.8	3.97
O ₂	10.66	15.1	2.16	<i>c</i> -C ₃ H ₆	23.26	22.8	5.1
N ₂	11.45	15.8	2.65	CH ₂ =C ₂ H ₄	21.6	23	5.66
CH ₄	13.18	16.9	2.84	CH ₂ =C ₃ H ₆	24.88	26.7	7.36
C ₂ H ₆	19.52	21.3	4.53	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	24.19	27.7	7.94
C ₃ H ₈	23.27	24.8	6.24	C(CH ₃) ₄	23.26	30	9.64
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	25.92	28.4	7.94				

Please note. We have used data obtained by Dec and Gill in [70, 71]. V_w from the paper [55], a - [72].

Table 3.1.2. Number of extracted structural elements in hydrocarbon molecules

Carbon	(CH) _p	(CH) _s	(CH) _t	(C)	(CH)=	(CH)=
C ₂ H ₂	0	0	0	0	0	2
C ₂ H ₄	0	0	0	0	4	0
CH ₂ =C ₂ H ₄	3	0	0	0	3	0
CH ₂ =C ₃ H ₆	3	2	0	0	3	0
CH ₄	4	0	0	0	0	0
C ₂ H ₆	6	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈	6	2	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	6	4	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	6	6	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	6	8	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	6	10	0	0	0	0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	9	0	1	0	0	0
C(CH ₃) ₄	12	0	0	1	0	0

Analysis of the data in Table 3.1.3 shows that the end structural groups (CH bonds of primary carbon atoms and, correspondingly, methyl radicals) are hydrated significantly more exothermally than the chain ones. The ratio of enthalpies of hydration of methylene and methyl radicals is approximately 1 : 3, not 1 : 1.5 as one would expect based on the number of CH bonds. The results suggest that the effect of hydrophobic hydration is associated specifically with the hydration of the end structural groups in the molecules. The data in Table 3.1.3 also show that the hydration enthalpies of the CH bond at the tertiary carbon atom and the quaternary carbon atom have positive values. $\Delta_s H^\circ$ of structural fragments are partial values.

The partial values of the properties can have different signs. Physically, the



endothermicity of the hydration of $(\text{CH})_t$ and (C) fragments can be explained by steric hindrances arising due to the branching of the hydrocarbon radical.

Table 3.1.3. Contributions of structural fragments to the enthalpies of hydration, evaporation and dissolution of hydrocarbons in water at 298.15 K

Property	$(\text{CH})_s$	$(\text{CH})_p$	$(\text{CH})_t$	(C)	$(\text{CH})_=$	$(\text{CH})_≡$	<i>se</i>
$\Delta_h H^0$	-1.41	-3.31	5.64	16.51	-4.04	-7.51	0.3
$\Delta_v H^0$	2.48	1.95	2.76				
$\Delta_d H^0$	1.07	-1.36	8.40				

Turning to the enthalpies of dissolution and hydration of derivatives of hydrocarbons, one important, in our opinion, pattern should be noted. The dependences in Fig. 2.3.1 and 2.3.2 show that in any homologous series (including the series of alkanes) irrespective of the size of a functional group, there is an observable decrease in enthalpy of dissolution of organic compounds in water from the first to the second term of the series, due to strong increase in exothermicity of hydration. Apparently, the features of methane and ethane hydration, due to energy equivalence in the hydration of their CH-bonds, are preserved in the hydration of methyl, ethyl, ethylene, etc. radicals linked to the functional group and containing not more than two carbon atoms. This leads to the equivalence of all CH-bonds for each of such radicals. In Tables 3.1.4-3.1.7, such bonds are designated $(\text{CH})_Y$, i.e., they are CH fragments located in the first environment of the functional group. *It should be emphasized that the allocation of such fragments is a priority.*

Table 3.1.4. Quantity of extracted structural elements in alkanol molecules, enthalpies of their evaporation and dissolution in water at 298.15 K

Compound	$(\text{CH})_Y$	$(\text{CH})_s$	$(\text{CH})_p$	$(\text{CH})_t$	Y_s	Y_t	$\Delta_d H^0$		$\Delta_v H^0$	
							exp	Δ	exp	Δ
MeOH	3						-7.32		37.48	
EtOH	5	0	0	0	0	0	-10.17		42.23	
Pr ⁿ OH	4	0	3	0	0	0	-10.12		47.48	
Bu ⁿ OH	4	2	3	0	0	0	-9.41		52.09	
Pe ⁿ OH	4	4	3	0	0	0	-7.82		56.78	
Hex ⁿ OH	4	6	3	0	0	0	-6.56		61.74	
Hep ⁿ OH	4	8	3	0	0	0	-5.37		66.83	
Oc ⁿ OH	4	10	3	0	0	0	-3.40		71.00	
Pr ⁱ OH	7	0	0	0	1	0	-13.05	-0.18	45.35	0.41
Bu ² OH	6	0	3	0	1	0	-13.18	-0.02	49.72	-0.40
Bu ⁱ OH	3	0	6	1	0	0	-9.33	0.00	50.77	0
Bu ^o OH	9	0	0	0	0	1	-17.20	0.55	46.80	0.00
Pe ² OH	5	0	6	0	1	0	-12.80	0.66	53.30	-2.00
Pe ^o OH	8		3	0			-18.60	-0.55		
Hex ³ OH	5	2	6	0	1	0	-12.59	-0.47	56.81	-3.25
Hep ⁴ OH	5	4	6	0	1	0	-12.68	-1.90	62.62	-2.21

Please note. Here and in Tables 3.1.4-3.1.7 $\Delta = \Delta H^0_{(\text{exp})} - \Delta H^0_{(\text{calc})}$.


Table 3.1.5. Quantity of extracted structural elements in diol molecules, enthalpies of their evaporation and dissolution in water at 298.15 K

Compound	(CH) _Y	(CH) _s	Y _s	Δ _d H°		Δ _v H°	
				experimental	Δ	experimental	Δ
HO(CH ₂) ₂ OH				-6.87	-0.08	65.60	0.02
HO(CH ₂) ₃ OH	6	0	0	-8.67	0.22	72.40	-0.03
HO(CH ₂) ₄ OH	8	0	0	-10.46	0.53	79.30	0.02
HO(CH ₂) ₅ OH	8	2	0	-10.59	-0.64	86.80	0.00
HO(CH ₂) ₆ H	8	4	0	-10.90	-1.99	87.00	-7.32
HO(CH ₂) ₈ OH	8	8	0	-7.10	-0.27		
HO(CH ₂) ₉ OH	8	10	0	-5.40	0.39		
MeCHOHCH ₂ OH	6	0	1	-10.48	0.18	71.20	0.00
Me(CHOH) ₂ Me	8	0	2	-14.72	-0.18		

Table 3.1.6. Quantity of extracted structural elements in ketone molecules, enthalpies of their evaporation and dissolution in water at 298.15 K

Compound	(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	Y _s	Y _t	Δ _d H°		Δ _v H°	
						experimental	Δ	experimental	Δ
MeCOMe						-10.17		30.50	
EtCOMe	8	0	0	0	0	-10.72		34.95	
Pr ⁿ COMe	7	0	3	0	0	-10.21		38.50	
Bu ⁿ COMe	7	2	3	0	0	-9.46		42.33	
Pen ⁿ COMe	7	4	3	0	0	-8.95		46.10	
EtCOEt	10	0	0	0	0	-10.90	0.06	38.60	-0.13
Pr ⁱ COMe	10	0	0	1	0	-10.63	-0.48	36.80	-0.14
Pr ⁱ COPr ⁱ	14	0	0	2	0	-9.60	0.47	40.44	0.15
Bu ⁱ COMe	12	0	0	0	1	-9.50	0.00	43.40	0.00

Table 3.1.7. Quantity of extracted structural elements in methylalkanoate molecules, enthalpies of their evaporation and dissolution in water at 298.15 K

Compound	(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	Y _s	Y _t	Δ _d H°	Δ _v H°
MeCOOMe						-7.81	31.69
EtCOOMe	5	0	0	0	0	-8.65	36.02
Pr ⁿ COOMe	4	0	3	0	0	-8.04	40.10
Bu ⁿ COOMe	4	2	3	0	0	-7.28	44.32
Pr ⁱ COOMe	7	0	0	1	0	-8.62	38.90
Bu ⁱ COOMe	9	0	0	0	1	-7.32	42.30

If this is logical for the methyl radical, then, for example, for the ethyl radical containing a methyl group in addition to the methylene group, this idea is new. Returning to the reasons for the non-monotonicity of the change in Δ_dH° from N_C and the nonlinearity of the change in Δ_vH° from N_C, it can be noted that it can be caused by the specifics of hydration of hydrocarbon radicals containing not more than two carbon atoms, associated with the fact that all their CH bonds are energetically equivalent. The (CH)_p and (CH)_s bonds in functional hydrocarbon derivatives are bonds separated from the functional group by more than two carbon atoms. Tables



3.1.4 and 3.1.5 present, for example, matrices of initial data for 1-alkanols and α,ω -diols.

It is seen that in 1-alkanols the maximum number of $(\text{CH})_Y$ fragments is 5 and belongs to the ethyl radical. In α,ω -diols, the maximum number of $(\text{CH})_Y$ fragments is 8 and belongs to four methylene groups. That is why the exothermic solvation amplification in the series of 1-alkanols ends with ethanol, and in the series of α,ω -diols – with 1,4-butanediol.

According to formula (1.3), the enthalpies of dissolution, solvation, transfer, and evaporation of monofunctional alkane derivatives can be expressed by the relation

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_s) + \delta H^\circ(Y_t) + y\Delta H^\circ(\text{CH})_Y + p\Delta H^\circ(\text{CH})_p + s\Delta H^\circ(\text{CH})_s + t\Delta H^\circ(\text{CH})_t + h\Delta H^\circ(\text{C}), \quad (3.1.2)$$

where $\Delta H^\circ(\text{CH})_Y$ are the increments of CH bonds in hydrocarbon radicals included in the first environment of the functional group; $\Delta H^\circ(\text{CH})_p$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_s$, $\Delta H^\circ(\text{CH})_t$, and $\Delta H^\circ(\text{C})$ are contributions of structural fragments of hydrocarbon radicals that are more than two carbon atoms distant from the functional group; y , p , s , t , and h are number of selected fragments; $\Delta H^\circ(Y_p)$ is the contribution of the functional group bound to the primary carbon atom; $\delta H^\circ(Y_s)$ and $\delta H^\circ(Y_t)$ are corrections to account for differences in the enthalpies of solvation of functional groups bound to secondary and tertiary carbon atoms with respect to the functional group bound to the primary carbon atom. The contribution of the functional group bound to the secondary carbon atom [$\Delta H^\circ(Y_s)$], can be determined by summing the values of $\Delta H^\circ(Y_p)$ and the corresponding correction $\delta H^\circ(Y_s)$ according to the formula

$$\Delta H^\circ(Y_s) = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_s). \quad (3.1.3)$$

A similar expression is used to calculate the contribution of the functional group associated with the tertiary carbon atom [$\Delta H^\circ(Y_t)$]:

$$\Delta H^\circ(Y_t) = \Delta H^\circ(Y_p) + \delta H^\circ(Y_t). \quad (3.1.4)$$

The coefficients of equation (3.1.2) at $\Delta H^\circ(Y_p)$, $\Delta H^\circ(Y_s)$, and $\delta H^\circ(Y_t)$ for monofunctional compounds are equal to one.

Tables 3.1.4-3.1.7 present the amounts of selected structural fragments in the molecules of monofunctional compounds of some homologous series and literature data on the enthalpies of their dissolution in water and evaporation at 298.15 K. The following sources were used: [23, 73, 24, 25] for alkanols, [31, 32, 74, 75] for diols, [27, 29] for amines, [35] for ketones and methylalkanoates, [27] for carboxylic acids, [30] for alkyl acetates.

Calculated contributions of the isolated structural fragments to the enthalpies of dissolution in water and evaporation of monofunctional organic compounds of some homologous series are given in Tables 3.1.8 and 3.1.9. The functional group increment is calculated as a free term in the regression equation.

The small errors of description indicate that the proposed model adequately reflects the experimental data. The specified regression parameters are given for the description of enthalpy characteristics of substances of normal structure. Table 3.1.10 presents the increments of structural fragments in the hydration enthalpies, which are calculated by formula (3.1.5) using the corresponding data of fragment contributions to the dissolution and evaporation enthalpies from Tables 3.1.8 and 3.1.9.



The relationship between these enthalpies is expressed as follows

$$\Delta_s H^\circ = \Delta_d H^\circ - \Delta_v H^\circ \quad (3.1.5)$$

In formula (3.1.5) $\Delta_s H^\circ$, $\Delta_d H^\circ$, and $\Delta_v H^\circ$ are the enthalpies of solvation (hydration), dissolution, and evaporation of the dissolved substance, respectively.

Table 3.1.8. Contributions of structural fragments of molecules to the enthalpies of dissolution of monofunctional compounds in water at 298.15 K

Compounds	Formula	Y	Y_p	$(CH)_Y$	$(CH)_s$	$(CH)_p$	$(CH)_t$	Y_s	Y_t	se
Diols (for compounds from Table 3.1.5)	R(OH) ₂	OH	-1.30	-1.05	0.52			-1.78 (0.18)		0.53
Alkanols (for compounds from Table 3.1.4)	ROH	OH	-3.04	-1.43	0.67	-0.57	1.44 (0.00)	0.16 (0.26)	-1.88 (0.55)	0.32
Amines $N_C = 1 - 8$	R ⁿ NH ₂	NH ₂	-18.1	-2.95	0.66	1.77				0.03
Ketones (for compounds from Table 3.1.6)	R ₁ COR ₂	C=O	-9.14	-0.18	0.32	0.08		0.81 (0.48)	1.83	0.10
Sulfoxides $N_C = 1 - 4,$ $6 - 8$	R ⁿ SOMe	S=O	-9.80	-1.50	0.67	-1.33				0.83
Acids $N_C = 1 - 5$	R ⁿ COOH	COOH	-0.48	-0.22	0.55	-0.04				0.05
Methylalkanoates (for compounds from Table 3.1.7)	R ⁿ COOMe	COOMe	-6.55	-0.42	0.38	0.06		0.87	3.01	0.00
Alkyl acetates $N_C = 1 - 5$	R ⁿ OOCMe	OOCMe	-4.68	-0.81	0.07	-0.02				0.00

Please note. Here and in Table 3.1.9, correlation coefficient for compounds of normal structure does not go lower than 0.99. The standard error (*se*) is given to describe the $\Delta_d H^\circ$ of substances of normal structure. The parentheses contain the errors in the description of $\Delta_d H^\circ$ isomers when using the values of the contributions from this table. N_C is the number of carbon atoms in the compound radical, excluding the functional group.

Analysis of the calculation results shows that the contributions of structural fragments in the enthalpies of dissolution, evaporation, and hydration are quite different for different homologous series. The differences are particularly large for $(CH)_Y$ fragments. This shows the effect of the functional group on the hydrocarbon radical. However, there is no clearly pronounced dependence between the values of contributions of the nonpolar fragment $(CH)_Y$ and the functional group in the enthalpies of evaporation and dissolution in water.

At the same time, such relationship can be noted for enthalpies of hydration of substances. The data presented in Table 3.1.10 show that there is a tendency for symbiotic changes in the increments of $(CH)_Y$ and $(CH)_p$ bonds on the one hand and the polar group on the other hand. Contributions to the enthalpy characteristics of the end fragments also differ greatly. The smallest differences are observed for CH bonds of secondary carbon atoms. Let us consider in more detail the contributions of hydrocarbon fragments to the hydration enthalpies of organic



compounds. We found a directly proportional relationship between the contributions of $(CH)_p$ and $(CH)_Y$ fragments to $\Delta_g H^\circ$ molecules shown in Fig. 3.1.1.

This dependence is described by the correlation equation

$$\Delta_h H^\circ[(CH)_Y] = 1.22 \Delta_h H^\circ[(CH)_p], \quad se = 0.08, \quad R = 0.9948. \quad (3.1.6)$$

Fig. 3.1.1 also demonstrates a linear correlation between the contributions of $(CH)_p$ and $(CH)_Y$ fragments to the enthalpies of vaporization of substances.

Table 3.1.9. Contributions of structural fragments of molecules to the enthalpies of vaporization of monofunctional compounds at 298.15 K

Compounds	Formula	Y	Y_p	$(CH)_Y$	$(CH)_s$	$(CH)_p$	$(CH)_t$	Y_s	Y_t	se
Diols (for compounds from Table 3.1.6)	R(OH) ₂	OH	25.90	3.43	3.76			-1.23		0.04
Alkylbenzenes $N_C = 1 - 8$	R ⁿ Ph	Ph	32.27	1.67	3.01	1.89				0.79
Alkanols (for compounds from Table 3.1.5)	ROH	OH	30.35	2.38	2.38	2.52	-1.81 (0.0)	-2.04 (0.40)	-4.93	0.23
Amines $N_C = 1 - 8$	R ⁿ NH ₂	NH ₂	39.16	-3.85	2.33	2.42				0.29
Ethers $N_C = 2 - 5$, Pr ⁱ OPr ⁱ	ROR	O	21.00	0.60	1.93	1.22		1.07		0.00
Ketones (for compounds from Table 3.1.7)	R ₁ COR ₂	C=O	18.48	2.03	1.90	1.95		-1.79 (0.15)	-2.34	0.23
Nitriles $N_C = 1 - 4$	R ⁿ CN	CN	29.92	1.03	1.56	1.24				0.00
Acids $N_C = 1 - 6$	R ⁿ COOH	COOH	35.58	3.78	4.58	3.24				0.80
Methylalkanoates (for compounds from Table 3.1.8)	RCOOMe	COOMe	25.19	2.17	2.11	2.08		-1.45	-2.38	0.00
Alkyl acetates $N_C = 1 - 5$	R ⁿ OOCMe	OOCMe	26.91	1.51	1.42	1.96				1.09
Alkylformates $N_C = 1 - 4$	R ⁿ OOCH	OOCH	15.42	2.84	1.67	2.09				0.00

Table 3.1.10. Contributions of structural fragments of molecules to the enthalpies of hydration of monofunctional compounds at 298.15 K

Compound	Formula	Y	Y_p	$(CH)_Y$	$(CH)_s$	$(CH)_p$	$(CH)_t$	Y_s	Y_t
Alkyl acetates	R ⁿ OOCMe	OOCMe	-31.59	-2.32	-1.35	-1.98			
Ketones	R ₁ COR ₂	C=O	-27.62	-2.21	-1.59	-1.87		2.60	4.17
Amines	R ⁿ NH ₂	NH ₂	-57.31	0.90	-1.67	-0.65			
Alkanols	ROH	OH	-33.40	-3.80	-1.71	-3.09	0.89	2.09	3.60
Methylalkanoates	R ⁿ COOMe	COOMe	-31.74	-2.59	-1.73	-2.02		2.32	5.39
Diols	R(OH) ₂	OH	-27.34	-4.47	-3.24			-0.55	
Acids	R ⁿ COOH	COOH	-36.06	-3.99	-4.03	-3.27			



It is described by the correlation equation

$$\Delta_v H^\circ[(CH)_Y] = -0.99 + 1.43\Delta_v H^\circ[(CH)_P], \quad se = 0.23, \quad R = 0.9738. \quad (3.1.7)$$

It was shown above that the same hydrocarbon fragments contribute differently in magnitude to the enthalpies of hydration of compounds of different homologous series. The data obtained indicate that, in general, the modeling of hydrocarbon radicals of functional organic compounds by hydrocarbon radicals has significant limitations.

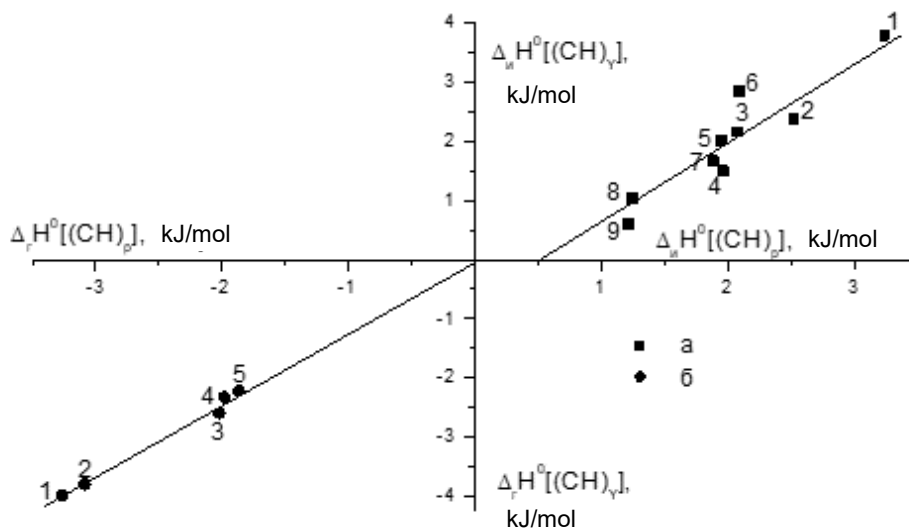


Fig. 3.1.1. Correlations between the increments of structural fragments $(CH)_P$ and $(CH)_Y$ in enthalpy of evaporation (a) and hydration (b) of compounds of some homologous series at 298.15 K: 1 - monocarboxylic acids, 2 - alkanols, 3 - methylalkanoates, 4 - alkyl acetates, 5 - ketones, 6 - alkyl formates, 7 - alkyl benzenes, 8 - ethers, 9 - alkyl nitriles

Based on the contribution values of hydrocarbon fragments, the compounds of the studied homologous series can be divided into two groups. The first group includes compounds without a hydrocarbon atom in their functional group (e.g., alkanols, esters, sulfoxides). The contributions of the fragments $(CH)_Y$ and $(CH)_P$ to the dissolution and hydration enthalpies of these compounds have large negative values. Another group includes compounds that have a carbon atom in their functional group (e.g., complex esters, ketones). For these compounds, the contributions of structural hydrocarbon fragments $(CH)_Y$ and $(CH)_P$ in $\Delta_b H^\circ$ and $\Delta_d H^\circ$ are on average 1.3 kJ/mol less negative than those of the first group compounds and hydrocarbons.

3.2. Thermochemical characteristics of dissolution and solvation of compounds of normal structure in non-aqueous media.

It is interesting to consider the following question: Are the laws of influence of the composition and structure of the dissolved substances molecules on their hydration during solvation of organic compounds molecules by non-aqueous solvents observed? Fig. 2.3.2 presents dependences of enthalpies of dissolution of alkanols in some non-aqueous solvents of different chemical nature and polarity. As it was mentioned above, in non-aqueous media, non-monotonicity of dissolution enthalpy changes in the homologous series of substances is also observed. However, a comparison with aqueous solutions (see Fig. 2.3.1) allows us to note that in organic



solvents the deviations of the $\Delta_d H^\circ$ of the first members of the homologous series from the line formed by the $\Delta_d H^\circ$ of the following homologues are significantly smaller. The processing of $\Delta_d H^\circ$ values according to the proposed methodology led to the results presented in Tables 3.2.1 and 3.2.2.

Literature experimental data on dissolution enthalpies of compounds from works [35, 40, 45, 76] were used for calculation.

Table 3.2.1. Contributions of structural fragments of molecules to the dissolution and solvation enthalpies of alkanols in non-aqueous solvents at 298.15 K

Solvent		(OH) _p	(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	R	se	Y _s	Y _t
c-C ₆ H ₁₂	$\Delta_d H^\circ$	17.91	0.02	0.34	-0.06	0.8731	0.63		
	$\Delta_s H^\circ$	-12.45	-2.35	-2.04	-2.58				
MeCHCH ₂ CO ₃	$\Delta_d H^\circ$	3.02	1.09	0.52	0.72	0.9999	0.04		-2.91 (0.60)
	$\Delta_s H^\circ$	-27.33	-1.29	-1.86	-1.80				2.02
Me ₂ SO	$\Delta_d H^\circ$	-5.36	1.32	0.71	0.89	1.0000	0.00		-2.23 (0.70)
	$\Delta_s H^\circ$	-35.72	-1.06	-1.67	-1.63				2.70
Me ₂ NCOH	$\Delta_d H^\circ$	-3.35	0.92	0.40	0.62	1.0000	0.00	-0.28 (0.13)	-1.47
	$\Delta_s H^\circ$	-33.71	-1.45	-1.98	-1.90			1.76	3.46
MeOH	$\Delta_d H^\circ$	-0.26	0.09	0.25	0.16	0.9991	0.05		
	$\Delta_s H^\circ$	-30.61	-2.29	-2.14	-2.36				
H ₂ NCOH	$\Delta_d H^\circ$	-1.10	0.64	0.40	0.57	0.9972	0.23		
	$\Delta_s H^\circ$	-31.45	-1.73	-1.98	-1.95				
(CH ₂ OH) ₂	$\Delta_d H^\circ$	-1.07	0.49	0.52	0.52	0.9999	0.01		
	$\Delta_s H^\circ$	-31.42	-1.89	-1.86	-1.99				

Table 3.2.2. Contributions of structural fragments of molecules to the dissolution and solvation enthalpies of monofunctional compounds in cyclohexane at 298. K

Group	1-Alkanols n = 1 - 5		Ketones		Methylalkanoates	
	$\Delta_d H^\circ$	$\Delta_s H^\circ$	$\Delta_d H^\circ$	$\Delta_s H^\circ$	$\Delta_d H^\circ$	$\Delta_s H^\circ$
Y _p	17.91	-12.45	12.96	-5.52	10.1	-15.06
(CH) _Y	0.02	-2.35	-0.56	-2.59	-0.5	-2.67
(CH) _s	0.34	-2.04	-0.08	-1.98	-0.13	-2.24
(CH) _p	-0.06	-2.58	-0.67	-2.62	-0.57	-2.65
Y _s			1.08(0.90)	2.87	-0.13	1.32
Y _t			1.41	3.75	0.91	3.29
se	0.63		0.26		0	
R	0.8731		0.9889		1	

Evidently, in non-aqueous solvents, the differences in the solvation energetics of the isolated structural fragments of molecules of the given homologous series (see Tables 3.2.1, 3.2.2) and, consequently, the hydrocarbon radicals formed by them are less significant compared with aqueous solutions (see, e.g., Table 3.1.10). The nature of the solvent affects the ratio of contributions of non-polar fragments differently. In hydrogen-bonded solvents (methanol,



formamide, ethylene glycol), all separated structural fragments make approximately equal contributions to the solvation enthalpies of 1-alkanols. In non-polar cyclohexane the bond increments $(CH)_Y$ and $(CH)_p$ of 1-alkanols, ketones, and methylalkanoates (see Table 3.2.2) in $\Delta_s H^\circ$ approximately 0.5 kJ/mol more exothermic than the contributions of $(CH)_s$ groups. Interestingly, a similar, only more pronounced, pattern is characteristic of aqueous solutions. In aprotic dipolar solvents (propylene carbonate, dimethylsulfoxide, dimethylformamide), on the contrary, the $(CH)_Y$ bond contributions of 1-alkanols are approximately 0.5 kJ/mol more endothermic compared to the $(CH)_s$ and $(CH)_p$ bond contributions. The same conclusions can be made concerning the enthalpies of evaporation of organic compounds, which can be considered as enthalpies of their self-solvation.

Comparison of the contributions of hydrocarbon bonds of the same species to $\Delta_s H^\circ$ of compounds of different homologous series (1-alkanols, ketones, and methylalkanoates) (see Table 3.2.2) shows their energy equivalence.

Table 3.2.3 shows the contributions of structural fragments of n-alkane molecules to the enthalpies of their solvation in different solvents.

Table 3.2.3. Contributions of structural fragments of molecules to the enthalpies of solvation of n-alkanes in some solvents at 298.15 K

Solvent	$\rho, \text{kJ/cm}^3$	$(CH)_s$	$(CH)_p$
H ₂ O	2.298	-1.41	-3.29
H ₂ NCOH	1.446	-1.91	-1.85
(CH ₂ OH) ₂	1.048	-2.03	-1.81
MeOH	0.859	-2.05	-1.69
c-C ₆ H ₁₂	0.281	-2.35	-1.91
MeCHCH ₂ CO ₃	0.474	-1.81	-1.10
Me ₂ SO	0.570	-1.59	-0.87
Me ₂ NCOH	0.574	-1.85	-1.41

These values are calculated using previously established regularities between enthalpies of solvation and Van der Waals molar volumes of alkanes by the following equations:

$$\Delta_s H^\circ(CH)_s = [b_v V_w(CH_2)]/2 = (10.23b_v)/2, \quad (3.2.1)$$

$$\Delta_s H^\circ(CH)_p = [b_v V_w(CH_3) + a_v/2]/3 = (13.67b_v + a_v/2)/3, \quad (3.2.2)$$

where the parameters $V_w(CH_2) = 10.23 \text{ cm}^3/\text{mol}$ and $V_w(CH_3) = 13.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$ represent the Van der Waals molar volumes of the methylene group and methyl radical, respectively, according to Bondi [55]. The values of b_v and a_v are coefficients of the equation, the values of which for some solvents are given in Table 3.2.4 [77]:

$$\Delta_s H^\circ = a_v + b_v V_w. \quad (3.2.3)$$

Earlier [77] we showed that the coefficient a_v is a parameter that does not depend on the size of the alkane molecules and is determined by its structure and the properties of the solvent.

Comparison of Equations (3.2.1) and (3.2.2) proves that a_v defines the difference in enthalpies of solvation of end and chain fragments of the hydrocarbon radical. In aqueous



solutions, the a_v coefficient has a maximum value (-12.2 kJ/mol), and, consequently, the end radicals (CH_3) contribute significantly more to $\Delta_s H^\circ$ than the chain fragments (CH_2). In non-aqueous solutions, the coefficient a_v is small, and differences in the energetics of solvation of end and chain fragments are insignificant. By transforming equation (3.2.3), it is possible to obtain the expressions for calculating the CH-bonding contributions of the tertiary carbon atom (3.2.4) and the quaternary carbon atom (3.2.5).

$$\Delta_s H^\circ(\text{CH})_t = 6.78 b_v + 1.3 - a_v/2, \quad (3.2.4)$$

$$\Delta_s H^\circ(\text{C}) = 3.33 b_v + 4.6 - a_v. \quad (3.2.5)$$

Comparison of the data in Tables 3.2.2 and 3.2.3 shows that $(\text{CH})_s$ group contributes very close in magnitude to the enthalpies of solvation of hydrocarbons and their monofunctional derivatives in non-aqueous solvents. At the same time, the CH bond contributions of primary carbon atoms of monofunctional compounds are more exothermic compared to the corresponding values of alkanes. However, the solvent properties have qualitatively the same effect on the increments of the $(\text{CH})_s$ and $(\text{CH})_p$ 1-alkanol groups. Both of these values increase with increasing solvent cohesion energy density in the separated groups of associated and non-associated H-bonded solvents [77].

Table 3.2.4. Molar masses (M , g/mol), Van der Waals and molar volumes (V_w and V , cm^3/mol), enthalpies of vaporization ($\Delta_v H^\circ$, kJ/mol), solvent cohesion energy densities (kJ/cm^3) and coefficients of equation (3.2.3) for approximation of solvation enthalpies of n-alkanes (a_v , kJ/mol, b_v , kJ/cm^3) at 298.15 K

N	Solvent	M	V_w	V	$\Delta_v H^\circ$	ρ	a_v	b_v
1	Triethylamine	101.19	76.03	139.86	30.03	0.197	1.25	-0.476
2	Heptane	100.21	78.49	147.48	36.57	0.231	1.38	-0.483
3	Cyclohexane	84.16	61.38	108.78	33.03	0.281	1.07	-0.459
4	Chlorobutane	92.57	55.98	105.35	34.31	0.302	1.68	-0.458
5	Tetrachloromethane	153.82	52.29	97.09	32.43	0.308	1.37	-0.456
6	Chloroform	119.38	43.50	80.66	28.45	0.322	0.76	-0.425
7	Mesitylene	120.20		140.46			2.19	-0.477
8	Ethylacetate	88.11	54.47	98.50	35.14	0.332	1.94	-0.402
9	Toluene	92.14	59.51	106.85	37.99	0.332	1.80	-0.451
10	Hexamethylphosphotriamide	179.20	113.91	175.67	61.10	0.334	0.48	-0.412
11	Benzene	78.11	48.36	89.41	33.85	0.351	2.32	-0.424
12	Acetone	58.08	39.04	74.04	31.30	0.389	1.73	-0.380
13	Dichloroethane-1.2	98.96	44.30	79.45	34.38	0.401	3.17	-0.380
14	Dioxane-1.4	88.11	49.62	85.70	36.95	0.402	1.74	-0.387
15	Propylene carbonate	102.09	49.78	85.09	42.80	0.474	3.10	-0.354
16	Dimethylacetamide	87.12	57.04	93.02	50.23	0.513	1.99	-0.385
17	Dimethylformamide	73.10	46.77	77.41	46.89	0.562	1.45	-0.362
18	DMSO	78.13	44.71	71.30	43.09	0.570	3.31	-0.311
19	Acetonitrile	41.05	28.37	52.85	32.90	0.576	0.89	-0.331
20	Nitromethane	61.04	30.47	53.96	38.36	0.665	1.93	-0.289
21	1-Octanol	130.23	92.28	158.41	72.90	0.445	1.48	-0.468
22	1-Butanol	74.12	51.36	91.96	52.47	0.544	0.45	-0.450



N	Solvent	<i>M</i>	<i>V_w</i>	<i>V</i>	$\Delta_v H^\circ$	<i>p</i>	<i>av</i>	<i>bv</i>
23	1-Propanol	60.10	41.13	75.17	47.48	0.599	-0.35	-0.436
24	Ethanol	46.07	30.90	58.69	42.23	0.677	-0.23	-0.423
25	Methanol	32.04	20.67	40.74	37.48	0.859	0.79	-0.400
26	2-Propanol	60.10	41.12	76.95	45.35	0.557	-0.28	-0.427
27	t-Butanol	74.12	51.34	94.88	46.82	0.467	1.40	-0.426
28	Ethylene glycol	62.07	36.54	55.92	61.10	1.048		-0.397
29	Formamide	45.04	26.23	39.88	60.13	1.446	-0.85	-0.374
30	Water	18.02	10.43	18.07	44.01	2.298	-12.22	-0.275
31	Diethylformamide	101.13	67.23	111.4	50.32	0.429		
32	Diethylacetamide	115.18	77.50	127.3	54.11	0.406		

Summarizing the obtained results on non-aqueous solutions of organic compounds of normal structure, we can conclude that at the stage of formulating their enthalpy characteristics, it is possible to be limited to the isolation of only two structural fragments: CH-bonds in the radicals located in the first environment of the functional group and CH-bonds in the remaining radical.

3.3. Application of additive-group method to study the influence of isomerism on thermochemical solvation characteristics of organic non-electrolytes

Let us consider the problem of the influence of isomerism on the enthalpy characteristics of dissolution, solvation, and evaporation of organic substances. It should be noted that the amount of data for isomers is substantially inferior to that for substances of normal structure. In this regard, the development of additive-group method for predicting the properties of isomers is an urgent task. To solve it, we also need to study how the bond additivity scheme can be essentially used in this case. It was noted earlier that the bond additivity approximation gives the same properties for isomers [1].

One specific aspect of the proposed scheme for the separation of structural fragments of molecules is that the same CH bonds, which are included in different radicals, are energetically not equivalent. In addition, the functional groups of the same composition are also energetically not equivalent given their first environment. Thus, differences in enthalpy characteristics of isomers are accounted for, firstly, by isolating the CH bond of the tertiary carbon atom, the quaternary carbon atom in hydrocarbon radicals of molecules, secondly, by introducing corrections characterizing the difference between the contributions of the functional group bound to the primary carbon atom, and those of the functional groups bound to the secondary and tertiary carbon atoms. The above statements are reflected in equations (3.1.1) and (3.1.2). The contributions of the above structural fragments were calculated by substituting in expressions (3.1.1) and (3.1.2) the enthalpy characteristics of isomers and contributions of (CH)_Y, (CH)_s, and (CH)_p bonds to $\Delta_s H^\circ$ of molecules of normal structure. The calculated data are given in Tables 3.1.8-3.1.10, 3.2.1 and 3.2.2. The errors of (CH)_s, (C), (Y)_s, (Y)_t given in the above tables are arithmetic average errors for isomeric molecules from Tables 3.1.4 to 3.1.7, 3.2.1, and 3.2.2.

The analysis of calculation results shows that the proposed scheme of molecule division into structural fragments allows satisfactory description of enthalpy characteristics of



compounds not only of normal structure, but also of their isomers.

The given data show that enthalpies of evaporation of secondary and tertiary alkanols, ketones, and methylalkanoates are less than corresponding values of primary compounds. The authors [53] explain this by steric reasons of weakening of intermolecular interactions. The obtained data lead to a conclusion that the presence of a functional group connected with a secondary carbon atom makes a constant contribution to the enthalpies of alkanols and ketones evaporation. This is evidenced by the small (< 0.5 kJ/mol) errors of the $(Y)_s$ values (see Table 3.1.9). For compounds of other homologous series, it is not possible to estimate the constancy of $(Y)_s$ and $(Y)_t$ contributions, since data are available only for one representative of the series. It should be noted that for enthalpies of evaporation of liquids, the negative correction to the group contribution corresponds to the sign of the difference of enthalpies of evaporation of secondary and primary compounds. The correction value is also close to the difference of enthalpies of evaporation. This is due to the fact that the contributions of hydrocarbon fragments in the enthalpies of evaporation have close values. Therefore, despite the strong differences in the group composition of isomers (see Tables 3.1.4-3.1.7), the total contributions of hydrocarbon radicals of a compound of normal structure and its isomer containing a secondary carbon atom will be approximately equal. Similar relations are observed for difference of enthalpies of evaporation of tertiary and primary compounds and correction $(Y)_t$. Thus, a decrease in enthalpy of evaporation of isomers containing secondary and tertiary functional groups can be caused not only by steric hindrances to intermolecular interaction, but also by a significant change in the affinity (ability) of secondary and tertiary functional groups to specific interactions. The decrease of the ability of OH-groups to specific intermolecular interaction is confirmed, in particular, by the sharp decrease of electron acceptor properties (E_T^N) in the series 1-butanol (0.60) – 2-butanol (0.50) – tert-butanol (0.41) [50]. The presence of a tertiary carbon atom in molecules also leads to a decrease in the enthalpy of vaporization of substances. This is illustrated, for example, by the data for alkanols (see Table 3.1.4) and alkanes (see Table 3.1.3). The contribution of the $(CH)_t$ group has a negative value (see Table 3.1.9).

The enthalpies of solvation of molecules containing secondary and tertiary functional groups in non-aqueous solvents are less exothermic compared to molecules of primary functional hydrocarbon derivatives. This pattern is reflected, for example, in the solvation of alkanol molecules by N,N-dimethylformamide (see Table 3.2.3). By analogy with the enthalpy of evaporation, the weakening of solvation energy can probably be explained by the steric factor and the smaller electron acceptor properties of secondary and tertiary hydroxyl groups. The latter reason is important considering that Me_2NCOH has a high electron-donating capacity. Fig. 3.3.1 presents correlations between enthalpies of solvation, contributions of functional groups in $\Delta_s H^\circ$, and electron acceptor properties of butanol isomers.

The hydration enthalpies of isomers change differently. Fig. 3.3.1 shows that the hydration enthalpies become more exothermic from Bu^nOH to Bu^oOH and Bu^tOH . However, the change in the contributions of hydroxyl groups to the hydration enthalpies is similar to the change in the contributions of these groups to the enthalpies of evaporation and solvation in N,N-dimethylformamide. That is, the contribution of specific solvation due to the donor-



acceptor interaction of the polar group with the solvent contributes to weaker hydration of Bu^2OH and Bu^tOH compared to Bu^nOH . It follows that the observed increase in exothermicity of hydration of Bu^2OH and Bu^tOH molecules is due to the contribution of non-specific hydration or hydration of hydrocarbon radicals. The data presented in Table 3.1.4 show that at transition from normal butyl alcohol to secondary and tertiary alcohols, group composition of molecules strongly changes towards increase of $(\text{CH})_Y$ fragments. The contributions of these groups to the $\Delta_h H^\circ$ of the molecules have the maximum exothermic values among the isolated hydrocarbon fragments.

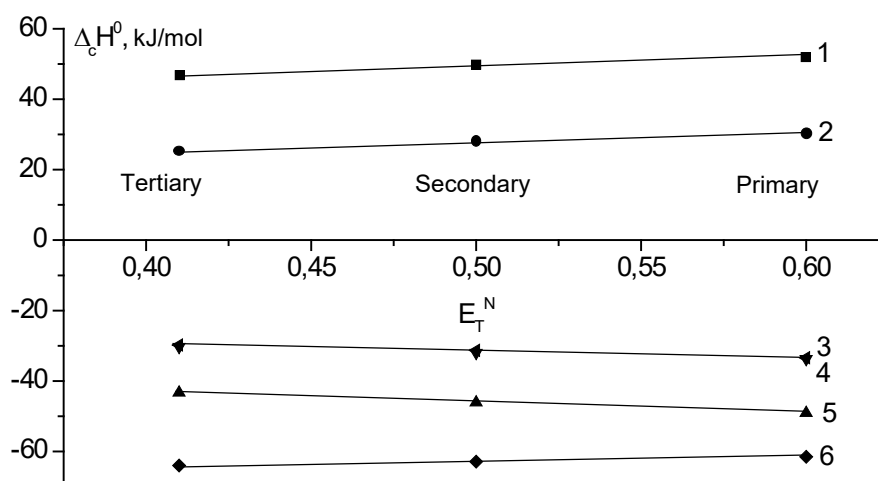


Fig. 3.3.1. Dependence of enthalpies of evaporation, hydration and solvation in N,N-dimethylformamide of primary, secondary and tertiary butanols and contributions of their functional groups on electron acceptivity of alcohols: 1, 5, 6 - molecular enthalpy characteristics; 2, 3, 4 - group contributions to the enthalpy characteristics; 1,2 - $\Delta_v H^\circ$, 3, 6 - $\Delta_h H^\circ$, 4, 5 - $\Delta_s H^\circ$ in Me_2NCOH

Corrections to the enthalpies of hydration by a secondary functional group (see Table 3.1.10) have close values for substances of different homologous series (ketones, methylalkanoates, alkanols). However, it can be noted that the isomerism of molecules due to the content of functional groups associated with secondary and tertiary carbon atoms is less reflected in the hydration enthalpy of alkanols. Corrections to the hydration contribution of $(\text{OH})_p$ for them are minimal compared to methylalkanoates and ketones.

The net effect of the influence of isomerism on the enthalpies of evaporation and hydration is reflected in the values of corrections to the contribution of primary functional groups to the enthalpies of dissolution of monofunctional compounds in water. According to Table 3.1.8, these corrections can have different signs.

The obtained values of contributions of structural fragments can be used for prediction of enthalpies of dissolution and solvation isomers of alkanols, diols, ketones, and methylalkanoates in water and non-aqueous solvents.

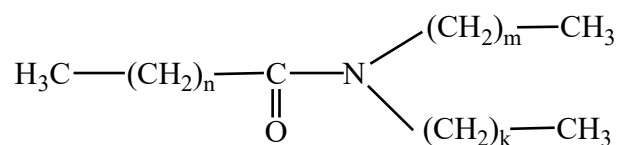
3.4. Enthalpic characteristics of dissolution and hydration of amides

Now let us consider the enthalpic characteristics of dissolution, solvation, and evaporation of compounds formed from fragments of molecules of different homologous series. Such

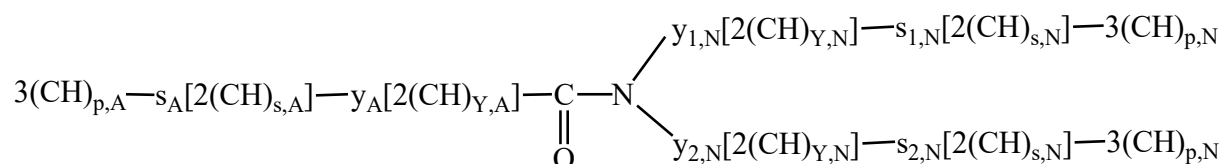


compounds are sometimes called heterofunctional because of the noted peculiarity of their structure. In this section we discuss some properties of aqueous amide solutions. The interest in the study of amide solutions in water and mixed solvents is mainly because they can be used for modeling fragments of biomolecules.

From the dependence of the contributions of structural fragments on the nature of organic compounds it follows that in the molecules of organic compounds formed from fragments of molecules of different homologous series, the corresponding structural elements should be distinguished. Let us illustrate this with the example of aqueous amide solutions. The general formula of tertiary amides of monocarboxylic acids containing hydrocarbon radicals of normal structure is given in the following scheme:



Below is the same formula with highlighted structural fragments in monocarboxylic acid amide molecules.



They are the CH bonds of primary and secondary carbon atoms and the CH bonds in the radicals located in the first environment of the functional group. The O=C-N fragment has been identified as such a group. It should be emphasized that the separated CH bonds located in acyl $[(\text{CH})_{p,A}, (\text{CH})_{s,A}, (\text{CH})_A]$ and in N-substituents $[(\text{CH})_{p,N}, (\text{CH})_{s,N}, (\text{CH})_N]$ are not equivalent, as it is considered in the works of Wood and Savage [65] and other authors [66].

Data available in literature on enthalpic characteristics of dissolution of liquid amides of methane, ethane, propane, butane, and pentanoic acids of various degrees of N-substitution [27, 78] are given in Table 3.4.1. In accordance with the above formulas, data are presented only for primary, secondary, and tertiary amides in which the substituents at the nitrogen atoms are hydrocarbon radicals of n-alkanes.

Based on the proposed scheme, eight structural fragments have been identified for the given set of amides: six hydrocarbon bonds, NH bond, and functional amide group N-C=O. The type and number of structural fragments are given in Table 3.4.1. The peculiarity of distinguishing structural fragments in amide molecules is that the carbon atom refers to both the amide group and the hydrocarbon radical of the acid residue. Therefore, in formamide molecules, one CH bond in the first surroundings of the functional group belonging to the acyl is prominent. For amides of acetic, propionic, etc. of acids, the carbon atom of the carboxylic group is also included in the acyl radical, although this atom does not give CH structural fragments. As a result of this approach, the maximum number of $(\text{CH})_A$ fragments for a given series of compounds is three and belongs to the acidic residue of acetic acid. The structural fragments in N-substituents were separated similarly to monofunctional compounds. It should also be



noted that the isolation of CH bonds belonging to the first environment of the functional group has priority.

Table 3.4.1. Standard enthalpies of dissolution of monocarboxylic acid amides in water at 298.15 K, type and amount of separated structural fragments in the amide molecules and their contributions to the dissolution enthalpies. Regression parameters $se = 0.41$ kJ/mol, $R = 0.9994$

Amide	$\Delta_d H^\circ$	$\Delta_h H^\circ$	$(CH)_{p,N}$	$(CH)_{s,N}$	$(CH)_N$	$(CH)_{p,A}$	$(CH)_{s,A}$	$(CH)_A$	(NH)
H ₂ NCOH	1.97	-58.2	0	0	0	0	0	1	2
MeHNCOH	-7.00		0	0	3	0	0	1	1
Me ₂ NCOH	-15.22	-62.1	0	0	6	0	0	1	0
Et ₂ NCOH	-17.97	-68.3	0	0	10	0	0	1	0
MeHNCOMe	-13.36		0	0	3	0	0	3	1
Pr ⁿ HNCOMe	-15.76		3	0	4	0	0	3	1
Bu ⁿ HNCOMe	-14.72		3	2	4	0	0	3	1
Me ₂ NCOMe	-21.42	-71.7	0	0	6	0	0	3	0
Et ₂ NCOMe	-24.08	-78.2	0	0	10	0	0	3	0
MeHNCOEt	-14.87		0	0	3	3	0	2	1
Me ₂ NCOEt	-22.34		0	0	6	3	0	2	0
MeHNCOPr ⁿ	-16.02		0	0	3	3	2	2	1
MeHNCOBu ⁿ	-15.02		0	0	3	3	4	2	1
EtHNCOH			0	0	5	0	0	1	1
EtHNCOMe			0	0	5	0	0	3	1
EtMeNCOH			0	0	8	0	0	1	1
EtMeNCOMe			0	0	8	0	0	3	1
Groups contributions	$\Delta_d H^\circ(Y) = 7.88$		-0.64	0.52	-0.68	-1.49	-0.15	-3.18	6.31

Based on formula (1.3), the enthalpies of amides dissolution in water can be expressed by the relation

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y) + h\Delta H^\circ(\text{NH}) + p\Delta H^\circ(\text{CH})_{p,A} + s\Delta H^\circ(\text{CH})_{s,A} + a\Delta H^\circ(\text{CH})_A + p_N\Delta H^\circ(\text{CH})_{p,N} + s_N\Delta H^\circ(\text{CH})_{s,N} + n\Delta H^\circ(\text{CH})_N \quad (3.4.1)$$

where parameters h, p, s, a, p_N, s_N, n represent the number of structural fragments of a particular type and are determined based on the composition and structure of the amide molecules. Their values are given in Table 3.4.1.

The results of regression calculation of structural fragment contributions to the enthalpies of amides dissolution in water are presented in Table 3.4.1. As before, the functional group increment is calculated as a free term in the regression equation. Small errors of description indicate that the proposed model adequately describes the experimental data for primary, secondary, and tertiary amides of various degrees of N-substitution, whereas the use of the concept of equivalent methylene groups [65] did not provide such an opportunity. In [67], when studying the influence of the composition and structure of amides on their enthalpy characteristics and coefficients of pairwise interactions in aqueous solutions, we had to distinguish a group of tertiary amides on the one hand, and a group of primary and secondary amides on the other hand. As can be seen, our proposed approach has greater generality and the results obtained



allow us to calculate with high accuracy the enthalpy characteristics of dissolution in water of a number of unexplored amides of monocarboxylic acids with different degrees of N-substitution (for example, amides containing different nitrogen atom-bound radicals). The obtained results allow estimating enthalpies of dissolution in H₂O of some amide isomers from Table 3.4.1. Thus the calculation for N-methylisobutyramide ($h = 1, a = 1, p_N = 6, n = 3, p = s = s_N = 0$) gives $\Delta_d H^\circ = -15.7$ kJ/mol which agrees well with the experimental value equal to -15.8 kJ/mol [27]. However, for N-isopropylacetamide ($h = 1, a = 3, n = 7, p = p_N = s = s_N = 0$) the calculated (-15.9 kJ/mol) and experimental (-17.2 kJ/mol) [27] values differ significantly.

Unfortunately, there is no reliable calorimetric data on the enthalpies of evaporation of propanoic, butane, and pentanoic acid amides shown in Table 3.4.1 in the literature. This makes it impossible to discuss their hydration characteristics. Therefore, further analysis will be performed for N-methyl- and N-ethyl-substituted amides of formic and acetic acids. One important feature of their molecular structure from the point of view of the scheme of separation of structural fragments used in this work is the presence of only hydrocarbon fragments included in the first environment of the functional group. Therefore, the enthalpic characteristics of dissolution, solvation, and evaporation can be expressed by the relation

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(Y) + h\Delta H^\circ(\text{NH}) + a\Delta H^\circ(\text{CH})_A + n\Delta H^\circ(\text{CH})_N. \quad (3.4.2)$$

Table 3.4.2 presents the results of calculation of the contributions of the isolated groups to the enthalpy properties of dissolution, evaporation, and hydration of amides.

It can be seen that the experimental values of $\Delta_d H^\circ$ and $\Delta_v H^\circ$ are perfectly described within the framework of the used scheme of separation of structural fragments. The group contributions to the enthalpies of hydration of amides were calculated using Equation (3.1.5) from the corresponding contributions to the enthalpies of dissolution and evaporation from Table 3.4.2.

Analysis of the obtained values shows that changes in the composition and structure of the hydrocarbon radical of the acid residue have a significantly greater impact on the enthalpy properties of amides.

Table 3.4.2. Contributions of structural fragments to the enthalpies of dissolution in water and evaporation of primary and tertiary amides of formic and acetic acids and hexamethylphosphotriamide at 298.15 K

	(CH) _N		(CH) _A		(NH)		(Y)		N ₃ PO	R	se
	$\Delta_d H^\circ$	se	$\Delta_d H^\circ$	se	$\Delta_d H^\circ$	se	$\Delta_d H^\circ$	se			
$\Delta_d H^\circ$	-0.68	0.01	-3.08	0.02	6.58	0.05	-8.10	0.05	-37.28	0.9999	0.05
$\Delta_v H^\circ$	0.91	0.06	1.78	0.11	9.42	0.26	39.51	0.52	44.65	0.9998	0.23
$\Delta_h H^\circ$	-1.59		-4.86		-2.84		-47.61		-81.93		
DN	1.09	0.01	0.57	0.02	7.95	0.06	19.53	0.11	19.2	0.9999	0.05

The contribution of the (CH)_A in $\Delta_h H^\circ$ is 200% larger than that of the (CH)_N group. Comparison of the values for heterofunctional and monofunctional compounds given in Tables 3.4.2 and 3.1.10 shows that the magnitude of the contribution of the (CH)_A bond in $\Delta_h H^\circ$ of amides does not correspond to that of the (CH)_Y bond included in the immediate environment of the carboxylic group of carboxylic acids. There is also no quantitative correspondence between the



contribution of the $(\text{CH})_N$ bond in the $\Delta_h H^\circ$ of the amides with that of the bonds belonging to the nearest environment of the functional group of the primary amines. However, it may be noted that the contribution of $(\text{CH})_Y$ bonds to the $\Delta_g H^\circ$ of carboxylic acids is substantially more exothermal than the contribution of $(\text{CH})_Y$ groups to the $\Delta_g H^\circ$ of primary amines.

The increments of the isolated hydrocarbon bonds in the enthalpies of amide evaporation differ much less than their contributions to the enthalpies of hydration. Since the enthalpy of dissolution is the sum of enthalpies of solvation and evaporation of the dissolved substance, the reason for the nonmonotonicity of enthalpy properties of dissolution in the amide homologous series lies in the solute-solvent interactions, rather than in the interparticle interactions in the condensed dissolved substance. Earlier it was shown that it is common for substances of most classes of organic compounds. It is also relevant that the largest differences in the contributions of non-polar groups occur in aqueous solution. This effect may be interpreted as follows. The change in the solvent-solvent interaction caused by the introduction of solute molecules contributes to the hydration enthalpies of the structural fragments. This contribution has a maximum value in aqueous solutions.

Let us consider the contributions of polar groups to the enthalpies of hydration of formic and acetic acid amides. It can be seen that the increment of the NH group in $\Delta_h H^\circ$ exceeds the contribution of this group to the intermolecular interaction in pure liquid amides ($\Delta_v H^\circ$). This is the main reason of endothermicity of primary amides dissolution in water. Positive $\Delta_d H^\circ$ values are also characteristic of primary aromatic amines. The $\Delta_d H^\circ$ of aniline in H_2O is 1.82 kJ/mol [79], 1.88 kJ/mol [80]. It can be assumed that the endothermicity of the dissolution of primary amines is due to the destructive effect of their electron acceptor groups on water. The nitro group probably has a similar effect. $\Delta_p H^\circ$ of nitromethane (CH_3NO_2) in water is 3.23 kJ/mol [81]. The conclusion about destabilization of aqueous environment around NH_2 -groups of formamide and urea was made by the authors [82, 83] as a result of study of dielectric permittivity of their aqueous solutions and absorption of electromagnetic radiation of millimeter range of wavelengths.

The amide group makes a significant exothermic contribution to the enthalpies of hydration and dissolution of amides (see Table 3.4.2) due to the ability of donor-acceptor interaction with the solvent. Within the framework of the proposed model for the decomposition of enthalpy characteristics of solvation into contributions, the increment of the amide group is a constant value for all the studied amides. However, it is known that the donor numbers of the amides due to the presence of this group are different. The donor number (DN) represents the enthalpy of the interaction (kcal/mol) of the amide with SbCl_5 in 1,2-dichloroethane. DN for formamide, N,N-dimethylformamide, N,N-diethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N,N-diethylacetamide, and hexamethylphosphotriamide are 36, 26.6, 31.0, 27.8, 32.1, and 38.8 kcal/mol [50]. It can be seen that the change in the donor numbers does not correspond to the change in the hydration enthalpies even for tertiary amides. Thus, changes in the composition and structure of the hydrocarbon radical have different effects on the thermodynamic characteristics of hydration and interaction of amides with SbCl_5 . The interactions of amides with SbCl_5 are probably influenced by their solvation with 1,2-dichloroethane.



Formally, the donor numbers of amide molecules can also be described by equation (3.4.2). The contributions of the selected structural fragments and regression parameters are presented in Table 3.4.2. It can be seen that the used scheme for the separation of structural fragments allows adequate description of the donor numbers of the amides. As a result, it is possible to predict *DN*s for other compounds with high accuracy. Using the *DN* contribution values of the selected groups from Table 3.4.2 and the group composition of N-methylformamide, N-ethylformamide, N-methylacetamide, N-ethylacetamide N-methyl-N-ethylformamide and N-methyl-N-ethylacetamide molecules from Table 3.4.1, their donor numbers were calculated to be 31.3, 32.5, 33.5, 34.6, 36.8 and 37.9 kcal/mol respectively.

Assuming energy equivalence of $(\text{CH})_N$ fragments in tertiary amides of formic and acetic acids and in hexamethylphosphotriamide, we calculated the contribution of the N_3PO group to the donor number of $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$. The value of this contribution was 19.2 kcal/mol. It can be seen that the obtained value is approximately equal to the corresponding contribution of the NCO amide group (19.5 kcal/mol). The obtained result seems to confirm the conclusions of the authors [84, 85] that the negative charge centers in amides of carboxylic acids and hexamethylphosphotriamide are oxygen atoms.

Important properties of interparticle interactions in solution include pairwise interaction coefficients (enthalpic - h_{xx} , entropic - s_{xx} and Gibbs coefficients - g_{xx}). They reflect the total effect of the overlapping of the solvation spheres of molecules and provide quantitative information on the interaction energy of dissolved non-electrolytes. Based on the signs and ratios of pairing factor values in aqueous solution (g_{xx} , h_{xx} , s_{xx}), all non-electrolytes are classified into hydrophobic ($g_{xx} < 0$, $Ts_{xx} > h_{xx} > 0$), hydrophilic urea-like ($g_{xx} < 0$, $h_{xx} < Ts_{xx} < 0$), and hydrophilic sucrose-like substances ($g_{xx} > 0$, $h_{xx} > Ts_{xx} > 0$) [36, 86]. Secondary and tertiary amides of monocarboxylic acids are classified as hydrophobic non-electrolytes, formamide - as hydrophilic substances [86]. The enthalpy coefficients of pairwise interactions of amides in water were determined by the authors [65, 67, 87, 88, 89] and for H_2NCOH , MeHNCOH , EtHNCOH , Me_2NCOH , Et_2NCOH , H_2NCOMe , MeHNCOMe , Me_2NCOMe , Et_2NCOMe , Me_2NCOEt were -115.0, -272.0, -350.0, -737.0, -1767.0, 12.0, -286.0, -1081.0, -2355.0, -1797.0 J kg/mol² respectively. The h_{xx} values of N-mono- and disubstituted amides are positive and increase with the size of the hydrocarbon radical of the molecules. Positive values of h_{xx} are caused by the endothermic interaction of hydrated hydrocarbon radicals and polar groups. According to the authors [67, 86], the endothermicity of this process is due to the dehydration of hydrocarbon radicals at the convergence of different-type solvate shells of interacting molecules in the aqueous medium.

Using regression analysis of the data in Table 3.4.1 and h_{xx} values based on Equation 3.4.1, we have determined the contributions of selected polar and non-polar groups to the enthalpy coefficients of pairwise amide-amide interactions in aqueous solution at 298.15 K. The parameters for acetamide, N-methylacetamide and N-ethylformamide, which fall out of most of the dependencies, were excluded from the available data set [78]. The values of group contributions and regression parameters are presented in Table 3.4.3.

**Table 3.4.3.** Contributions of structural fragments to the enthalpy coefficients of amide-amide pair interactions in water at 298.15 K

(CH) _N	(CH) _A	(CH) _{Ap}	(NH)	(Y)	<i>se</i>	<i>R</i>
288.4	233.7	296.5	469.2	-1290	86	0.9985

The results confirm the conclusions drawn in [67, 86] about the positive contribution of hydrocarbon radicals to the h_{xx} values. It is also seen that the contribution values of the (CH)_N, (CH)_A, and (CH)_{Ap} groups are close to each other. A consequence of this is the possibility of using the concept of equivalent methylene groups [65, 67] to analyze the effect of the composition and structure of amide molecules on their enthalpy coefficients of pairwise interactions

$$h_{xx} = n_{\text{CH}_2} H_{\text{CH}_2\text{-Y}} + H_{\text{Y-Y}} \quad (3.4.3)$$

In formula (3.4.3), n_{CH_2} is the number of equivalent methylene groups in the amide molecule (CH groups were considered equivalent to one-half methylene group, radical CH₃ to one-half methylene groups); $H_{\text{CH}_2\text{-Y}}$ is the contribution from the interaction of the methylene group with the amide molecule; $H_{\text{Y-Y}}$ is the average contribution from the interaction of a polar group with an amide molecule in aqueous solution.

Comparison of expressions (3.4.1) and (3.4.3) shows that the latter does not take into account the contribution of the NH group. A consequence of this is the necessity to divide the amides into groups depending on the degree of N-substitution, namely, to single out a group of tertiary amides in which the NH group is absent. The NH group makes a significant positive contribution to the h_{xx} values. The positive value of the contribution of this group may be due to destabilization of its aquatic environment.

The contributions of non-polar groups to the enthalpies of dissolution of amides in water (see Table 3.4.1), in contrast to their contributions to the enthalpy coefficients, are significantly different. This seems to be due to the fact that the enthalpy coefficients of pairwise interactions are calculated from the concentration dependences of enthalpy transfer of substances. That is, changes in the composition and structure of the hydrocarbon radicals of the acid residue and N-substituents have a close effect on the enthalpies of amide transfer. A similar effect is observed for the enthalpy of transfer of amides from water to mixed solvents and, consequently, for the enthalpy coefficients of paired heterotactic amide-non-electrolyte interactions [78].

In conclusion, we would like to note the main results.

We propose the additive-group scheme of enthalpy characteristics decomposition of organic non-electrolyte solutions into contributions. Functional groups and CH bonds in hydrocarbon radicals are distinguished as structural fragments of molecules, and the distinguished CH bonds in hydrocarbon radicals are not equivalent. The paper presents a three-type classification of hydrocarbon bonds: end and chain CH bonds, as well as CH bonds included in the first environment of the functional group. The first environment of a functional group includes structural fragments directly related to the functional group and separated from it by one carbon atom. In the molecules of organic compounds formed from fragments of molecules of different homologous series the corresponding structural elements are highlighted. The proposed



additive scheme allowed us to take into account the specific aspects of the structure of the first members of the homologous series, compounds of normal structure and their isomers.

The terminal structural groups (CH bonds of primary carbon atoms and, correspondingly, methyl radicals) are hydrated much more exothermally than the chain ones. The ratio of enthalpies of hydration of methylene and methyl radicals in alkanes is approximately 1 : 3, not 1 : 1.5, as one would expect based on the number of CH bonds.

The contributions of hydrocarbon bonds to the solvation energetics of compounds belonging to different homologous series differ significantly. The largest differences are characteristic of CH-bonds of the first environment of the functional group, the smallest differences are characteristic of CH-bonds of chain methylene groups.

The paper contains the results of the research into contributions of the isolated amide structural fragments to the hydration enthalpies, enthalpy coefficients of pair interactions, and donor numbers of the amides. It was shown that an increase in the size of the acyl hydrocarbon radical makes a significantly greater contribution to the enhancement of amide solvation as compared to the change in radicals in N-substituents. Notably, it is possible to use the additive method to describe the thermodynamic properties of primary, secondary, and tertiary amide solutions from a unified position.

The contributions of the isolated hydrocarbon elements to the enthalpy characteristics of solutions of organic compounds in non-aqueous media differ significantly less in comparison with aqueous solutions. It is possible to limit the decomposition of enthalpy characteristics of non-aqueous solutions of organic non-electrolytes to isolation of only two structural fragments: CH-bonds in the radicals located in the first environment of the functional group and CH-bonds in the remaining radical.

4. Application of a new additive scheme for the analysis and systematization of thermodynamic characteristics of aqueous solutions

In this section we will consider the applicability of the proposed approach [77] for the analysis and systematization of other thermodynamic characteristics of aqueous solutions. Let us consider thermodynamic characteristics of single-atom alcohols, as it has been made in [90, 91]. For this class of organic compounds, one of the largest databases is available in the literature.

Table 4.1 shows the type and number of structural fragments singled out according to the scheme used in molecules of a number of one-atom alcohols for which volumetric properties, heat capacity, and entropic characteristics of their extremely dilute aqueous solutions are known.

The mentioned thermodynamic characteristics of aqueous solutions of alkanols were described by the equation similar to formula (3.1.2):



$$\Delta P^{\circ} = \Delta P^{\circ}(Y_p) + \delta P^{\circ}(Y_s) + \delta P^{\circ}(Y_t) + y\Delta P^{\circ}(\text{CH})_Y + p\Delta P^{\circ}(\text{CH})_p + s\Delta P^{\circ}(\text{CH})_s + t\Delta P^{\circ}(\text{CH})_t + h\Delta P^{\circ}(\text{C}), \quad (4.1)$$

where ΔP° is a physicochemical or thermodynamic property; $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_Y$ are increments of CH bonds in hydrocarbon radicals included in the first environment of the functional group; $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_p$, $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_s$, $\Delta P^{\circ}(\text{CH})_t$, and $\Delta P^{\circ}(\text{C})$ are contributions of structural fragments of hydrocarbon radicals separated from the functional group by more than two carbon atoms; y , p , s , t , and h - number of selected fragments; $\Delta P^{\circ}(Y_p)$ is the contribution of the functional group bound to the primary carbon atom; $\delta P^{\circ}(Y_s)$ and $\delta P^{\circ}(Y_t)$ are corrections to account for differences in the enthalpies of solvation of functional groups bound to secondary and tertiary carbon atoms with respect to the functional group bound to the primary carbon atom.

Table 4.1 (last row) presents the calculated group contributions to the limiting partial molar volumes (\bar{V}_2^{∞}) of alkanols and regression parameters. The literature data on \bar{V}_2^{∞} from the papers [92, 93, 94, 95, 96] were used for the calculation.

Table 4.1. The limiting partial molar volumes of alkanols in aqueous solution at 298.15 K, the type and number of structural fragments isolated in their molecules and the group contributions to the bulk properties

No.	Alcohol	\bar{V}_2^{∞}		(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	(OH) _s	(OH) _t	(OH) _p
		Experimental	Calculation							
1	MeOH	38.17		3	0	0	0	0	0	
2	EtOH	55.2		5	0	0	0	0	0	
3	Pe ⁿ OH	102.6		4	4	3	0	0	0	
4	Bu ⁱ OH	86.72		2	0	6	1	0	0	
5	Bu ^t OH	87.8		9	0	0	0	0	1	
6	Pe ² OH	102.6		6	2	3	0	1	0	
7	Pe ³ OH	101.2		5	0	6	0	1	0	
8	Pr ⁿ OH	70.74	70.06	4	0	3	0	0	0	
9	Bu ⁿ OH	86.67	86.30	4	2	3	0	0	0	
10	Hex ⁿ OH	118.7	118.80	4	6	3	0	0	0	
11	Pr ² OH	71.93	71.45	7	0	0	0	1	0	
12	Bu ² OH	86.57	86.30	6	0	3	0	1	0	
13	Pe ^t OH	101.9	102.66	8	0	3	0	0	1	
14	Hex ² OH	118.5	118.80	6	4	3	0	1	0	
15	Hex ³ OH	117.1	117.41	5	2	6	0	1	0	
16	Hep ² OH	134.4	135.04	6	6	3	0	1	0	
17	Hep ³ OH	133.3	133.65	5	4	6	0	1	0	
18	Hep ⁴ OH	133.2	133.65	5	4	6	0	1	0	
Contributions (base set)				8.51	8.12	7.79	10.3	-0.78	-1.46	12.6
Contributions (<i>se</i> = 0.25, <i>R</i> = 0.9999)				8.8	8.01	7.84	10.3	-1.59	-3.46	11.8

It can be seen that the experimental data are well described within the proposed approach. It is possible to differentiate compounds rather finely in the composition and structure of their molecules by singling out hydrocarbon bonds in radicals directly connected with functional



group and separated from it through one carbon atom as structural fragments included in the first environment of functional group. As it was already noted in the discussion of enthalpy characteristics, such separation of structural fragments is especially effective in the decomposition of the properties of aqueous solutions and is related to its properties and structural peculiarities. The specific mechanism of the observed phenomenon is not yet clear. The equality of group contributions reflects their energy equivalence, which in turn indicates approximately the same geometric configuration. Since the decomposition of solution properties essentially analyzes intermolecular interactions between the dissolved substance and the solvent, as well as the solvent-solvent interactions caused by them, the energy equivalence and close geometric configuration of groups is likely to let us conclude that the solvate environment is approximately the same.

The approach used makes it possible to take into account the specific aspects of the structure of the first two members of the homologous series, the point of which is that all of their hydrocarbon bonds are energetically equivalent. As a result, the properties of the first members of the homologous series deviate from the line of subsequent homologs. This effect is also evident in the discussed bulk properties (see Table 4.1).

The data presented in Table 4.1 show that the used scheme of separation of structural elements allows to distinguish the structure of isomers rather finely. The latter is fully consistent with a change in their properties. Thus, Table 4.1 shows that group composition of 2-pentanol (2-hexanol) essentially differs from composition of 3-pentanol (3-hexanol). And, as one would expect, the limiting partial molar volumes of 2-alkanols and 3-alkanols differ markedly. On the other hand, the group composition of 3-heptanol does not differ from that of 4-heptanol according to the applied scheme. Accordingly, the experimental and calculated bulk properties of the above isomers are practically equal (see Table 4.1).

The data on volumetric properties help to illustrate the high predictive power of the additive-group method used. Let us restrict the basic data set for determining the contributions of selected fragments to the properties of the first seven compounds from Table 3.5.1 and calculate the contributions of structural fragments from them. The results are shown in the second to last row of Table 4.1. Now, using these results, let us calculate the values \bar{V}_2^∞ for the remaining eleven compounds. It can be seen that there is good agreement between the calculated and experimental values. The arithmetic mean error of the calculation is 0.43 cm³/mol.

Using equation (4.1), data on the type and number of structural fragments of alkanol molecules from Table 4.1, and experimental data on molar volumes [50], we have determined limiting partial heat capacities of alkanols in aqueous solution [24, 97, 98], dissolution entropies [24, 73], limiting activity coefficients [24, 73, 99], group contributions to the specified characteristics. The calculation results are presented in Table 4.2.

It is seen that these thermodynamic properties of pure liquids and solutions are successfully decomposed within the proposed additivity scheme as well. The errors of description are comparable with experimental errors, which are for \bar{V}_2^∞ - 0.1 cm³/mol, $\bar{C}_{p_2}^\infty$ - 3-6 J/(mol·K), $\Delta_p S^\circ$ - 1 J/(mol·K).



Table 4.2. Group contributions to molar volumes (V_m), marginal partial molar heat capacities ($\bar{C}_{p_2}^\infty$), marginal activity coefficients (γ_2^∞) in aqueous solution, and dissolution entropies ($\Delta_p S^\circ$) in water of alkanols at 298.15 K

Property	(OH) _p	(CH) _Y	(CH) _s	(CH) _p	(CH) _t	(OH) _s	(OH) _t	se	Compounds
V_m	13.61	9.03	8.28	8.60	7.89	-0.59	0.03	0.55	1-5, 8-10, Pe ⁱ OH, Oc ⁿ OH
$\bar{C}_{p_2}^\infty$	-6.70	54.10	51.84	45.27	71.25	-2.72	-9.20	12.00	1-5, 7-9, 11, 12, Pe ⁱ OH, Pe ^{neo} OH
$\Delta_p S^\circ$	-9.87	-6.88	-5.06	-5.66		-2.51	-5.24	1.51	1,2,5,7-9,11, 12, 15, 18
γ_2^∞	1.40	0.09	12.33	4.70	17.34	8.21	10.12	4.15	1-5, 7-9, 11, 12, 15, 18

Please note. Units of measure of $\bar{C}_{p_2}^\infty$ and $\Delta_p S^\circ$ is J/(mol·K). The last column contains numbers of compounds from Table 4.1, the properties of which were used in the regression analysis. The correlation coefficient of approximation for all is always higher than 0.996.

Thus, the applicability of the used additive scheme for the analysis and interpretation of various thermodynamic characteristics of solutions of monatomic alcohols is shown on the example of volumetric properties, heat capacity, and entropic characteristics of aqueous solutions. We also note the high predictive ability of the used additive-group method.

5. Use of additive-group method for analysis, systematization, and prediction of flash point of liquids

There is a wide range of fluids used in domestic and industrial applications. The vast majority of them are combustible. The most important indicators of the fire hazard of organic solvents are those that determine the conditions of formation of a combustible medium and the rate of the combustion process. For liquids, these include the flash point temperature (t_{fp}), ignition temperature, and flame propagation temperature limits. The main sources of fire hazard indicators for simple substances and chemical compounds are reference books [100, 101, 102, 103].

However, for many compounds, experimental data on fire hazard indicators are not available. In this case, it is advisable to use calculation methods to determine the fire and explosion hazard of substances. It should be noted that even in the specified reference books [100-103], there are calculated values of fire hazard indicators for some substances.

GOST [104] and Manual [105] outline a number of calculation methods based on correlations of flash point with physico-chemical properties (e.g. boiling point) as well as simple additive-group methods.

A large analytical study was carried out by the authors of a series of works [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113], devoted to the investigation of the relationship between the fire hazard characteristics of compounds with the chemical structure of their molecules. The authors have proposed equations to calculate flash, ignition, autoignition temperatures, temperature and concentration limits of flame propagation for alkanols, ketones, simple and complex ethers,



aldehydes, carboxylic acids, and nitroalkanes. The approach used in the mentioned works consisted in description of fire hazard characteristics by polynomials of 1-2 degree, logarithmic equations, or power functions from the number of carbon atoms in a compound molecule. The mutual influence of atoms in a molecule is accounted for using the "carbon chain" rule. Correlations of flash point temperature with stoichiometric coefficient before oxygen in reaction of complete combustion of substance (β), stoichiometric concentration (C_{stc}) of combustible mixture, or molar mass of combustible substance were obtained for some series of compounds in works [106-113].

Table 5.1 shows the equations for calculating the flash point of the substances studied by the authors of papers [106-113].

Table 5.1. Equations for the description and prediction of the flash point of organic substances

Compounds	Equation	N_C	R^2
Alkanols	$t_{fp} = 11.42 \cdot N_C - 8.2198$	$1 \leq N_C \leq 14^*$	0.9980
Aldehydes	$T_{fp} = 14.799 \cdot N_C + 203.7$	$2 \leq N_C \leq 13$	0.9935
	$T_{fp} = 199.2 + 12.569 \cdot \beta - 0.139\beta^2$	$1 \leq \beta \leq 19$	0.9951
	$T_{fp} = \frac{1038.75 + 602 \cdot C_{stc}}{1 - 0.106 \cdot C_{stc}}$	$1.1 \leq C_{stc} \leq 19$	0.9953
	$T_{fp} = 1.055 \cdot M + 186.8$	$30.3 \leq M \leq 198.4$	0.9916
Ketones	$t_{fp} = 13.73 \cdot N_C - 58.7$	$3 \leq N_C \leq 18$	0.9884
	$t_{fp} = 901.75 - \frac{53513}{N_C + 55}$		0.9897
	$t_{fp} = 9.1533 \cdot \beta - 54.12$		0.9884
	$T_{fp} = -3.2545 \cdot C_{stc}^3 + 40.16 \cdot C_{stc}^2 - 174.48 \cdot C_{stc} + 255.9$		0.9879
Simple esters	$T_{fp} = \frac{10^4 \sqrt{N_C}}{8.93 \sqrt{N_C} + 67.82}$	$4 \leq N_C \leq 16$	0.9941
	$T_{fp} = -0.5466 \cdot N_C^2 + 23.44 \cdot N_C + 149.68$	$4 \leq N_C \leq 16$	0.9952
Complex esters	$T_{fp} = -0.3107 \cdot N_C^2 + 17.475 \cdot N_C + 206.4$	$2 \leq N_C \leq 16$	0.9853
Carboxylic acids	$T_{fp} = -0.57 \cdot N_C^2 + 30.43 \cdot N_C + 273.0$	$2 \leq N_C \leq 12$	0.9967
	$T_{fp} = 69.10 \cdot \ln(N_C) + 23.56$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997
	$T_{fp} = -0.09 \cdot N_C^2 + 7.18 \cdot N_C + 335.2$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997
	$T_{fp} = 286.4 + 13.112 \cdot \beta - 0.253\beta^2$	$2 \leq N_C \leq 12$	0.9967
	$T_{fp} = -0.04\beta^2 + 4.70 \cdot \beta + 340.0$	$13 \leq N_C \leq 26$	0.9997

Please note. *Interval of the number of carbon atoms in the molecules of compounds whose properties are used for approximation. R - correlation factor.

Next, let us consider how the above-described scheme for the separation of structural fragments in an organic compound molecule [77] has been tested for the description and



prediction of the flash point of the three classes of compounds: alcohols, ketones, and esters [114, 115, 116, 117].

A multi-parameter equation was used to describe and predict the flash point

$$t_{fp} = t_{fp}(Y_p) + \delta t_{fp}(Y_{pp}) + \delta t_{fp}(Y_s) + \delta t_{fp}(Y_t) + \sum_{i=1}^n [y_i t_{fp}(\text{CH}_{y,i}) + p_i t_{fp}(\text{CH}_{p,i}) + s_i t_{fp}(\text{CH}_{s,i}) + t_i t_{fp}(\text{CH}_{t,i}) + h_i t_{fp}(\text{CH}_{h,i})], \quad (5.1)$$

where t_{fp} is the flash point of the substance in the closed crucible; $t_{fp}(Y_p)$ is the contribution to the flash point of the polar group associated with the primary carbon atom (CH_2 -group); $\delta t_{fp}(Y_s)$, and $\delta t_{fp}(Y_t)$ are corrections taking into account the differences in the properties of the functional groups associated with the secondary and tertiary carbon atoms.

Literature data, including those on t_{fp} of complex esters [100-103], indicate that the properties of the first member of the homologous series significantly differ from the properties of subsequent compounds. Therefore, in the present work a correction $\delta t_{fp}(Y_{pp})$ was introduced in equation (5.1) that takes into account differences in properties of functional group, the oxygen atom of which is connected with methyl radical, to better detail molecules of organic compounds and take into account the specific aspects of structure and properties of the first member of homologous series. The contribution of the functional group associated with a methyl radical, secondary or tertiary carbon atom can be determined by summing the values of $t_{fp}(Y_p)$ and the corresponding correction $\delta t_{fp}(Y_{pp})$, $\delta t_{fp}(Y_s)$, or $\delta t_{fp}(Y_t)$. $t_{fp}(\text{CH}_{y,i})$ is the contribution to the flash point of C-H bonds of carbon atoms in the first environment of the polar group in the i -th hydrocarbon radical bound to it. The first environment of the functional group includes C-H bonds of the carbon atom bound to the functional group and following it; $t_{fp}(\text{CH}_{p,i})$, $t_{fp}(\text{CH}_{s,i})$, $t_{fp}(\text{CH}_{t,i})$, $t_{fp}(\text{CH}_{h,i})$ are contributions to the flash point of C-H bonds in methyl, methylene and methylene radicals, respectively, as well as the quaternary carbon atom not included in the first polar group environment; y_i , p_i , s_i , t_i , and h_i are the numbers of extracted structural fragments in the i -th hydrocarbon radical. They are determined by the composition and structure of the molecules.

We have described the methodology of structural fragment extraction in detail in [90, 91, 114].

Table 5.2 shows the contributions of selected structural fragments to the flash point of alcohols, ketones, and complex esters obtained by regression analysis using equation (5.1) of experimental values of t_{fp} , species and number of structural elements.

It can be seen that the standard error of the additive model description of t_{fp} is less than 2 degrees for esters and alcohols, but increases to 3.5 degrees for ketones. However, it should be noted that for ketones other techniques also give worse results. The paper [114] indicates that such an error is higher than the calculation error based on the correlation of t_{fp} with the boiling point.

The predictive ability of our additive is illustrated in [114]. It is shown that reducing the sample size of the experimental data (columns 4 and 5 of Table 5.2), allows us to maintain high accuracy of the calculations. Calculated and experimental t_{fp} of alcohols not included in the sample are presented in Table 5.3.


Table 5.2. Group contributions to flash point and multiple correlation parameters by equation (5.1) for complex esters, alcohols, and ketones

Structural fragment	Complex esters: $Y = (-O-\overset{O}{\parallel}C-)$	Structural fragment	Aliphatic saturated monatomic alcohols, $Y = -OH$		Structural fragment	Aliphatic saturated ketones, $Y = (-\overset{O}{\parallel}C-)$
CH _{p,A}	5.11±0.31	CH _p	5.83±0.65	6.53±1.00	CH _p	5.57±0.29
CH _{s,A}	7.92±0.12	CH _s	6.07±0.11	5.86±0.18	CH _s	6.75±0.25
CH _{t,A}	8.37±1.37	CH _t	1.92±1.61	-1.32±3.13	CH _t	11.18±3.31
CH _{Y,A}	2.76±0.44	CH _Y	5.83±1.97	7.29±2.78	CH _Y	8.17±0.91
Y _p	-34.57±2.88	Y _p	-17.07±9.95	-23.29±14.05	Y _p	-65.98±7.46
Y _{pp}	-7.29±1.56	Y _{pp}	5.57±4.60	7.43±6.33	Y _{pp}	0.00±0.00
		Y _t	-22.12±7.76	-30.09±11.37	Y _t	-
Y _s	0.71±1.23	Y _s	-11.07±3.72	-16.01±6.04	Y _s	-14.72±4.25
CH _{Y,Ac}	6.59±0.24					
CH _{s,Ac}	6.66±0.29					
CH _{p,Ac}	6.61±0.23					
<i>n</i>	33		23	14		17
<i>se</i>	1.55		1.98	2.41		3.55
<i>R</i>	0.9990		0.9987	0.9988		0.9961

Please note: *n* is the number of approximated points, *sd* is the standard deviation, *R* is the correlation coefficient.

Table 5.3. Experimental and calculated by formula (5.1) *t_{fp}* for alcohols

Compound	<i>t_{add}</i> (exp), °C	<i>t_{add}</i> (calc), °C
Propanol	23	25
1-Butanol	35	37
2-Butanol	24	24
2-Pentanol	36	36
2-Methyl-2-butanol	24	25
2-Methyl-2-pentanol	39	36
4-Methyl-2-pentanol	46	40
1-Octanol	86	84
1-Decanol	110	108
2-Heptanol		61
3-Heptanol		60
5-Methyl-1-hexanol		67
5-Methyl-2-hexanol		56
2-Methyl-2-hexanol		49

It can be seen that there is good agreement between the calculated and experimental values. The average deviation is 2.0 °C. Based on this, it can be assumed that the additive-group approach we used will allow us to predict the flash point of many new (even non-synthesized) compounds with an error equal to the approximation error. For example, Table 5.3 shows the calculated flashpoints of some heptanol isomers.

Summarizing the above, we can conclude that our proposed version of the additive-group method, adapted to calculate the flash point of liquids, allows us to describe and predict the flash point of substances with high accuracy.



References

1. **Benson S.** Thermochemical kinetics. Moscow: Mir, 1971. 308 p. (in Russian).
2. **Tatevskii V.M.** Theory of physical and chemical properties of molecules and substances. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta, 1987. 239 p. (in Russian).
3. **Tatevskii V.M.** Basics of classical theory of molecular structure. Moscow: MSU Publ. House, 1971. 90 p. (in Russian).
4. **Tatevskii V.M.** Classical theory of molecular structure and quantum mechanics. Moscow, 1973. 516 p. (in Russian).
5. **Tatevskii V.M.** The structure of molecules. Moscow, 1971. 512 p. (in Russian).
6. **Lebedev Yu.A., Miroschnichenko E.A.** Thermochemistry of vaporization of organic substances. Moscow: Nauka, 1981. 216 p. (in Russian).
7. **Ribeiro da Silva M.A.V.** Thermochemistry of substituted pyridines and analogous heterocycles: the enthalpic increments for a group additivity scheme. *Pure and Appl. Chem.* 1999. Vol. 71. N 7. P. 1257-1265.
8. **Kizin A.N., Dvorkin P.L., Ryzhova G.L., Lebedev Yu.A.** Parameters for calculating the molar volume and density of liquid organic substances. *Izv. AN SSSR.* 1986. N 2. P. 372-375 (in Russian).
9. **Dvorkin P.L., Ryzhova G.L., Lebedev Yu.A.** Parameters for calculating the enthalpies of formation of organic compounds in the liquid state. *Izv. AN SSSR.* 1983. N 5. P. 1101 (in Russian).
10. **Kizin A.N., Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A.** Development of numerical thermochemical data base and methods for prediction of organic substances and radicals properties. *Problemy khimii rastvorov i tekhnologii zhidkofaznykh materialov.* Ivanovo, 2001. P. 73-81 (in Russian).
11. **Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A.** Databases and methods for prediction of thermodynamic properties of organic radicals. *Zhurnal khimii termodinamiki i termokhimii.* 1992. Vol. 1. N 2. P. 131-142 (in Russian).
12. **Inglese A., Mavelli F., De Lisi R., Milioto S.** Partial Molar Volumes of Alkanes, Alcohols, and Glycols in Polar Organic Solvents. *J. Solut. Chem.* 1997. Vol. 10. N 3. P. 319-336. P. 563-595.
13. **Nishimura No., Tanaka T., Motoyama T.** Additivity of the partial molar volumes of organic compounds. *Can. J. Chem.* 1987. Vol. 65. N 9. P. 2248-2253.
14. **Stillinger F.H.** Structure in aqueous solutions of nonpolar solutes from standpoint of scaled-particle theory. *J. Solut. Chem.* 1973. Vol. 2. N 2-3. P. 141-158.
15. **Terasawa S., Itsuki H., Arakawa S.** Contribution of hydrogen bond to the partial molar volumes of nonionic solutes in water. *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79. N 22. P. 2345-2351.
16. **Zielenkiewicz A., Perlovich G.L., Nikitina G.E., Golubchicov O.A.** Volumetric properties of methyl, tert-butyl, and alkoxy derivatives of tetraphenylporphyrin in benzene solution. *J. Solut. Chem.* 1997. Vol. 26. N 7. P. 663-680.
17. **Edward J.T., Farrell P.G., Shahidi F.** Partial molar volumes of organic compounds in carbon tetrachloride. 1. Alkanes. Conformational effect. *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82. N 21. P. 2310-2313.
18. **Shahidi F., Farrell P.G., Edward J.T.** Partial molar volumes of organic compounds in carbon tetrachloride. 2. Haloalkanes. *J. Phys. Chem.* 1979. Vol. 83. N 3. P. 419-422.
19. **Cabani S., Gianni P.** Thermodynamic functions of hydration of saturated uncharged organic compounds. Free energies, enthalpies and entropies at 25° C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1979. Vol. 75. P. 1184-1195.
20. **Cabani S., Gianni P., Mollica V., Lepori L.** Group contributions to the thermodynamics properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 1981. Vol. 10. P. 563-595.
21. **Rusanov A.I.** Micelle formation in surfactant solutions. St. Petersburg: Khimiya, 1992. 280 p. (in Russian).
22. **Devies J.T., Rideal E.K.** Interfacial Phenomena. N.Y.: Academic Press, 1963. 480 p.
23. **Belousov V.P.** Development and application of the mixing enthalpy method to study the intermolecular interactions in the solutions of non-electrolytes: dissertation, Dr. Chem. Leningrad: 1977. 374 p. (in Russian).
24. **Arnett E.M., Kover W.B., Carter J.V.** Heat capacities of organic compounds in solution. I. Low molecular weight alcohols in water. *J. Am. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91. N 15. P. 4028-4034.
25. **Hill D.J.T., White L.R.** The enthalpies of solution of hexan-1-ol and heptan-1-ol in water. *Austr. J. Chem.* 1974. Vol. 27. N 9. P. 1905-1916.



26. **Cabani S., Conti C., Mollica V., Lepori I.** Thermodynamic study of dilute aqueous solutions of organic compounds. Part 5. Openchain saturated bifunctional compounds. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1978. Vol. 74. N 11. P. 2667-2671.
27. **Konicek J., Wadso I.** Thermochemical properties of some carboxylic acids, amines and No-substituted amides in aqueous solution. *Acta Chem. Scand.* 1971. Vol. 25. P. 1541-1546.
28. **Hallen D., Nilsson S.-O., Rotschild W., Wadsö I.** Enthalpies and heat capacities for n-alkan-1-ols in water and heavy water. *J. Chem. Thermodyn.* 1986. Vol. 18. P. 429-434.
29. **Jones P.M., Arnett E.M.** Progress in physical organic chemistry. Vol. 11 / Ed. A. Streitweiser. N.Y.: J. Wiley, 1974. P. 263-322.
30. **Gross R.F., McTigue P.T.** An analysis of the thermodynamics of transfer of polar non-electrolytes from water to aqueous concentrated salt solutions. *Austr. J. Chem.* 1977. Vol. 30. P. 597-2612.
31. **Nichols No., Skold R., Spink C., Wadso I.** Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds: *vi alpha, omega-dicarboxylic acids, -diamines, and -diols in aqueous solution.* *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. N 10. P. 993-999.
32. **Corkil J.M., Goodman J.P., Tate J.** Heats of solution of substituted n-alkanes in water. *J. Trans. Faraday Soc.* 1969. Vol. 65. N 7. P.1742-1748.
33. **Cox B.G.** Free energies, enthalpies, and entropies of transfer of non-electrolytes from water to mixtures of water and dimethyl sulfoxide, water and acetonitrile, and water and dioxane. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1973. N 5. P. 605-610.
34. **Pury R., Lucas M., Barberi P.** Étude des grandeurs thermodynamiques de transfert l'une serie de cetonas de l'état gazeux a l'état dilute dans l'eau. *J. chim. phys.* 1978. Vol. 75. N 6. P. 575-577.
35. **Della Gatta G., Stradella L., Venturello P.** Enthalpies of solvation in cyclohexane and in water for homologous aliphatic ketones and esters. *J. Solut. Chem.* 1981. Vol. 10. N 3. P. 209-220.
36. **Belousov V.P., Panov M.Yu.** Thermodynamics of aqueous solutions of non-electrolytes. Leningrad: Khimiya, 1983. 264 p. (in Russian).
37. **Batov, D.V.** Solubilization enthalpies of non-electrolytes and intermolecular interactions in their aqueous, alcoholic and aqueous-alcoholic solutions: dissertation, PhD. Ivanovo, IKhNR AN SSSR, 1987. 162 p. (in Russian).
38. **Dec S.F., Gill S.J.** Enthalpies of aqueous solutions of noble gases at 25° C. *J. Solut. Chem.* 1985. Vol. 14. N 6. P. 417-429.
39. **Zielenkiewicz A., Wszelaka-Rjlik G., Poznanski J., Zielenkiewicz W.** Thermochemistry of aqueous solutions of alkylated nucleic acid bases. X. Enthalpies of hydration of cytosine and some methylated, hydroxy and methoxy derivatives of cytosine. *J. Solut. Chem.* 1998. Vol. 27. N 3. P. 235-244.
40. **Krishnan C.V., Friedman H.L.** Solvation Enthalpies of Hydrocarbons and Normal Alcohols in Highly Polar Solvents. *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. N 23. P. 3598-3605.
41. **Fuchs R., Stephenson W.K.** Enthalpies of Transfer of Alkane Solutes from the Vapor State to Organic Solvents. *Can. J. Chem.* 1985. Vol. 63. N 2. P. 349-352.
42. **Solomonov B.N., Konovalov A.I.** Thermochemistry of solvation of organic non-electrolytes. *Uspekhi khimii.* 1991. Vol. 60. N 1. P. 45-68 (in Russian).
43. **Antonova O.A., Batov D.V., Korolev V.P.** Solvation enthalpies of hydrocarbons in aqueous-alcoholic solvents. *ZhOKh.* 1993. Vol. 63. N 10. P. 2200-2205 (in Russian).
44. **Heuvelsland W J. M., De Visser C., Somsen G.** Hydrophobic hydration of tetraalkylammonium bromides in mixture of water and some aprotic solvent. *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82. N 1. P. 29-32.
45. **Rocha F., Bastos M.** Enthalpies of solution of n-alcohols in formamide and ethylene glycol. *J. Solut. Chem.* 1997. Vol. 26. N 10. P. 989-996.
46. **Stephenson W.K., Fuchs R.** Enthalpies of Interaction of Ketones with Organic Solvents. *Can. J. Chem.* 1985. Vol. 63. N 2. P. 336-341.
47. **Kent H.E., Lilley T.H., Milburn P.J., Bloemendal M., Somsen G.** Interactions between terminally substituted amino acids in an aqueous and a non-aqueous environment. Enthalpic interaction coefficients in water and N,N-dimethylformamide at 25°C. *J. Solut. Chem.* 1985. Vol. 14. P. 101-116.



48. **Solomonov B.N., Konovalov A.I.** A new approach to the analysis of enthalpies of solvation of organic compounds-non-electrolytes. *ZhOKh.* 1985. Vol. 55. N 11. P. 2529-2546 (in Russian).
49. **Ben-Naim A., Marcus Y.** Solvation thermodynamics of the nonionic solutes. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. N 4. P. 2016-2027.
50. **Marcus Y.** Ion Solvation. N.Y.: Wiley, 1985. 306 p.
51. **Abramzon A.A., Slavin A.A.** On the additivity of intermolecular interaction energy of organic compounds according to their constituent groups. *ZhFKh.* 1970. Vol. 44. N 3. P. 564-569 (in Russian).
52. **Abramzon A.A.** Surfactants. Leningrad: Khimiya, 1976. 414 p. (in Russian).
53. **Korolev G.V., Il'in A.A., Sizov E.A., Solov'ev M.E., Mogilevich M.M.** Increments of enthalpies of evaporation of organic compounds. *ZhOKh.* 2000. Vol. 70. N 7. P. 1088-1091 (in Russian).
54. **Majer V., Svoboda V.** Enthalpies of Vaporisation of organic Compounds. Oxford: London, 1985. 300 p.
55. **Bondi A.** Van-der-Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441-451.
56. **Solomonov B.N., Novikov V.B., Konovalov A.I.** Estimation of intermolecular interaction energies using dissolution enthalpy data. *DAN SSSR.* 1980. Vol. 255. P. 1181-1184 (in Russian).
57. **Solomonov B.N., Konovalov A.I., Novikov V.B., Gorbachuk V.V., Neklyudov S.A.** Solvation of organic compounds. Molecular refraction dipole momentum and enthalpy of solvation. *ZhOKh.* 1984. Vol. 54. P. 1622-1632 (in Russian).
58. **Solomonov B.N., Konovalov A.I., Novikov V.B., Gorbachuk V.V., Neklyudov S.A.** Solvation of organic compounds. Determination of the enthalpy of the specific interaction of the dissolved substance with the solvent. *ZhOKh.* 1985. Vol. 55. N 9. P. 1889-1906 (in Russian),
59. **Fuchs R., Rodewald R.F.** Aromatic substituted group enthalpies of transfer from methanol to N,N-dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. N 18. P. 5897-5900.
60. **Smirnov V.I., Krestov G.A.** Thermochemical characterization of solvation of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in non-aqueous media. *Zhurn. khim. termodinamiki i termokhimii.* 1993. Vol. 2. N 1. P. 1-24 (in Russian).
61. **Smirnov V.I., Krestov G.A.** Solvation of some polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in non-aqueous media. *Proceedings of the III Russian Conference Khimiya i Primenenie Nevodnykh Rastvorov.* Ivanovo, 1993. P. 149 (in Russian).
62. **Smirnov V.I., Krestov G.A.** Peculiarities of aromatic hydrocarbons solvation in non-aqueous media. *Proceedings of the III Russian Conference Khimiya i Primenenie Nevodnykh Rastvorov.* Ivanovo, 1993. P. 23-26 (in Russian).
63. **Stephenson W.K., Fuchs R.** Enthalpies of interaction of aromatic solutes with Organic Solvents. *Canad. J. Chem.* 1985. Vol. 63. P. 2529-2534.
64. **Smirnov V.I., Perlovich G.L., Fridman A.Ya.** Thermochemical characteristics of the effects of the functional substituents of 1,4-dioxybenzene and their relation to the Gammet constants. *Proceedings of the IV All-Russian Conference Problemy Solvatatsii i Kompleksoobrazovaniya v Rastvorakh.* Ivanovo, 1991. P. 145 (in Russian)/
65. **Savage J.J., Wood R.H.** Enthalpy of dilution of aqueous mixtures of amides, sugars, urea, ethylene glycol, and pentaerythritol at 25°C: Enthalpy of interaction of the hydrocarbon, amide, and hydroxyl functional groups in dilute aqueous solutions. *J. Solut. Chem.* 1976. Vol. 5. P. 733-750.
66. **Cifra P., Romanov A.** Group contribution and hydrophobic hydration. *J. Solut. Chem.* 1984. Vol. 13. N 6. P. 431-441.
67. **Cheek P.J., Lilley T.No.** The enthalpies of interaction of some amides with urea in water at 25 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1988. Vol. 84. N 6. P. 1927-1940.
68. **Gallardo-Jimenez M.A., Lilley T.H.** Enthalpies of interaction of some alkali metal halides with N-methylacetamide and with N,N-dimethylformamide in water at 25°C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1989. Vol. 85. N 9. P. 2909-2916.
69. **Kusano K., Suurkuusk I., Wadsö I.** *Thermochemistry of Solutions of Biochemical Model Compounds 2. Alkoxyethanols and 1,2-Dialkoxyethanes in Water.* *J. Chem. Thermodyn.* 1973. Vol. 5. N 5. P. 757-767.
70. **Dec S.F., Gill S.J.** Heats of solution of gaseous hydrocarbons in water at 25° C. *J. Solut. Chem.* 1984. Vol. 13. N 1. P. 27-41.



71. **Dec S.F., Gill S.J.** Heats of solution of gaseous hydrocarbons in water at 15, 25, and 35° C. *J. Solut. Chem.* 1985. Vol. 14. N 12. P. 827-836.
72. **Krestov G.A., Vinogradov V.I., Barbetova L.P.** Thermodynamics of dissolution of nitrogen and oxygen in aqueous solutions of polyatomic alcohols. *Termodinamika i stroenie rastvorov*. Ivanovo: IKhTI, 1980. P. 94-102 (in Russian).
73. **Cabani S., Conti G., Mollica V., Lepori L.** Thermodynamic study of dilute aqueous solutions of organic compounds. Part 4. Cyclic and straight chain secondary alcohols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1975. Vol. 71. N 10. P. 1943-1952.
74. **Knauth P., Sabbah R.** Energetique des liaisons intra- et intermoleculaires dans la serie des <omega>-alkanediols. I : etude calorimetrique des enthalpies de vaporisation a 298.15 K. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988. P. 834-836.
75. **Knauth P., Sabbah R.** Energetics of inter- and intramolecular bonds in alkanediols. IV. The thermochemical study of 1,2-alkanediols at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 1990. Vol. 164. P. 145-152.
76. **De Visser C., Somsen G.** Hydrophobic interaction in mixtures DMF – Water. *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78. N 17. P. 1719-1722.
77. **Batov D.V.** Thermochemistry of organic non-electrolyte solutions in mixed solvents: dissertation, Dr. Chem. Ivanovo. 2002. 387 p. (in Russian).
78. **Manin N.G., Zaichikov A.M.** Thermochemical study of solvation of aliphatic carboxylic acid amides in aqueous formamide solutions. *ZhOKh.* 2001. Vol. 71. N 5. P. 726-735 (in Russian).
79. **Taniewska-Osinska S., Jozwiak M.** Calorimetric investigations of solution of NaI, KI, NaCl, KCl and C₆H₅NH₂ in xPO{No(CH₃)₂}₃ + (1-x)H₂O at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1986. Vol. 18. N 4. P. 339-350.
80. **Manin N.G., Antonova O.A., Kustov A.V., Korolev V.P.** Thermochemistry of dissolution of aniline in mixtures of water with methyl and tert-butyl alcohols. *Izv. Akad. nauk. Ser. khim.* 1998. N 12. P. 2471-2477 (in Russian).
81. **Krestov G.A., Korolev V.P., Batov D.V.** Differential effect of substitution of protium by deuterium on the properties of solvents. *DAN SSSR.* 1987. Vol. 293. N 4. P. 882-883 (in Russian).
82. **Lyashchenko A.K., Kharkin V.S., Lileev A.S., Goncharov V.S.** Dielectric relaxation and structural changes in aqueous formamide solutions. *ZhFKh.* 1992. Vol. 66. N 8. P. 2256-2261 (in Russian).
83. **Devyatkov N.D., Betskii O.V., Zavizion V.A., Kudryashova V.A., Khurgin Yu.I.** Electromagnetic radiation absorption of MM wavelength range and negative hydration in aqueous solutions of urea. *DAN SSSR.* 1982. Vol. 264. N 6. P. 1409-1411 (in Russian).
84. **Arnett E.M.** Quantitative comparison of weak organic bases. *Sovremennye problemy fizicheskoi organicheskoi khimii*. Moscow: Mir, 1967. P. 195-341 (in Russian).
85. **Kessler Yu.M., Fomicheva P.R., Alpatova N.M.** Some physical and structural characteristics of hexamethylphosphotriamide. *ZhSKh.* 1972. N 3. P. 517-519 (in Russian).
86. **Suri S.K., Spitzer J.J., Wood R.H., Abel E.G., Thompson P.T.** Interactions in aqueous nonelectrolyte systems. Gibbs energy of interaction of the ether group with hydroxyl group and amide group. *J. Solut. Chem.* 1985. Vol. 14. N 11. P. 781-794.
87. **Tasker I.R., Wood R.H.** Enthalpies of dilution of aqueous solution of amides and alcohols. *J. Solut. Chem.* 1982. Vol. 11. N 5. P. 295-308.
88. **Zielenkiewicz A.** Heat of dilution of aqueous mixtures of No-alkylated amides at 313.15 K. *Thermochim. Acta.* 1984. Vol. 79. P. 371-376.
89. **Grolier J.P., Spitzer J.J., Wood R.H., Tasker I.R.** Freezing temperatures and enthalpies of dilution of aqueous solution of amides. Gibbs energies and enthalpies of interaction oh the No,No-dimethylamide group in aqueous solutions. *J. Solut. Chem.* 1985. Vol. 14. N 6. P. 393-405.
90. **Batov D.V., Batov D.D.** Solvation of formic and acetic acid amides in water-glycerol mixture. Additivity of thermochemical characteristics of solutions. *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2005. Vol. 46. N 2. P. 293-302 (in Russian).
91. **Batov D.V.** Additive scheme for calculating the properties of solutions of organic compounds. Limiting partial molar volumes of alkanols in aqueous solution. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2007. Vol. 80. N 3. P. 435-439 (in Russian).



92. **Franks F., Smith H.T.** Precision densities of dilute aqueous solution of the isomeric butanols. *J. Chem. Eng. Data*. 1968. Vol. 13. N 4. P. 538-547.
93. **Hoiland H.** Partial molal volumes of alcohols in propylene carbonate at 25°C. *J. Solut. Chem.* 1976. Vol. 5. N 11. P. 773-780.
94. **Nakajima T., Komatsu T., Nakagawa T.** Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of n-Alkanols and α,ω -Alkane Diols in Dilute Aqueous Solutions at 5, 25, and 45°C. I. Apparent Molal Volumes. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1975. Vol. 48. N 3. P. 783-787.
95. **Marsh K.N., Richards A.E.** Excess enthalpies for ethanol + water at 10-K intervals from 278.15 to 318.15 K. *Austr. J. Chem.* 1980. Vol. 33. N 10. P. 2121-2132.
96. **Cabani S., Conti G., Lepori I.** Volumetric properties of aqueous solutions of organic compounds. III. Aliphatic secondary alcohols, cyclic alcohols, primary, secondary, and tertiary amines. *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78. N 10. P. 1030-1034.
97. **Panov M.Yu., Belousov V.P., Morachevskii A.G.** Chemistry and thermodynamics of solutions. Leningrad: LSU Publ., 1977. N 4. P. 158-213 (in Russian).
98. **Jolicocur C., Lacroix G.** Thermodynamic properties of aqueous organic solutes in relation to their structure. Part III. Apparent molal volumes and heats capacities of low molecular weight alcohols and polyols. *Canad. J. Chem.* 1976. Vol. 54. N 4. P. 624-631.
99. **Larkin J.A., Pemberton R.G.** *Int. Conf. Chem. Thermodyn.* 3rd. Baden. 3-7 Sept, 1973. Vol. 3. P. 163.
100. **Baratov A.N., Korol'chenko A.Ya., Kravchuk G.N.** Explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them: Reference Book. Vol. 1/2. Moscow: Khimiya, 1990. 496 p. (in Russian).
101. **Baratov A.N., Korol'chenko A.Ya., Kravchuk G.N.** Fire and explosion safety of substances and materials and means of extinguishing them: Reference Book. Vol. 2/2. Moscow: Khimiya, 1990. 384 p. (in Russian).
102. **Korol'chenko, A.Ya., Korolchenko, D.A.** Explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them: Reference Book. In 2 parts. 2 ed., revised and extended. Moscow: Pozhnauka, 2004. Pt. 1. 713 p. (in Russian).
103. **Korolchenko, A.Ya., Korol'chenko, D A.** Explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them: Reference Book. In 2 parts. 2 ed., revised and extended. Moscow: Pozhnauka, 2004. Pt. 2. 774 p. (in Russian).
104. GOST 12.1.044-89. Occupational safety standards system. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination (in Russian).
105. Calculation of basic indicators of fire and explosion hazard of substances and materials: Guidebook. Moscow: VNIPO, 2002. 77 p. (in Russian).
106. **Alekseev S.G., Barbin N.M., Alekseev K.S., Orlov S.A.** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. I. Alkanols. *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2010. Vol. 19. N 5. P. 23-30 (in Russian).
107. **Alekseev S.G., Barbin N.M., Alekseev K.S., Orlov, S.A.** Relation of fire hazards to chemical structure. II. Ketones (pt. 1). *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2011. Vol. 20. N 6. P. 8-15 (in Russian).
108. **Alekseev S.G., Barbin N.M., Alekseev K.S., Orlov S.A.** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. III. Ketones (pt. 2).] *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2011. Vol. 20. N 7. P. 8-13 (in Russian).
109. **Alekseev S.G., Barbin N.M., Alekseev K.S., Orlov S.A** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. IV. Simple esters. *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2011. Vol. 20. N 9. P. 9-16 (in Russian).
110. **Alekseev K.S., Barbin N.M., Alekseev S.G.** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. V. Carboxylic acids. *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2012. Vol. 21. N 7. P. 35-46 (in Russian).
111. **Alekseev K.S., Barbin N.M., Alekseev S.G.** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. VI. Aldehydes. *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2012. Vol. 21. N 9. P. 29-37 (in Russian).
112. **Alekseev S.G., Barbin N.M., Smirnov V.V.** Relationship of fire hazard indicators to chemical structure. Nitroalkanes. *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2012. Vol. 21. N 12. P. 22-24 (in Russian).
113. **Alekseev K.S., Alekseev S.G., Barbin N.M.** Relation of fire hazard indicators to chemical structure. VIII. Complex esters. (pt. I).] *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2013. Vol. 22. N 1. P. 31-57 (in Russian).
114. **Batov D.V., Mochalova T.A., Petrov A.V.** Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters. *Rus. J. App. Chem.* 2011. Vol. 84. N 1. P. 54-59.



115. **Batov D.V., Mochalova T.A., Petrov A.V.** Description and prediction of flash temperatures of esters within the additive-group method. *Pozharovzryvobezopasnost'*. 2010. Vol. 19. N 2. P. 15-18 (in Russian).
116. **Batov D.V.** The use of additive-group method for the analysis, systematization and prediction of fire hazard indicators for flammable liquids. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)*. 2014. Vol. LVIII. N 2. P. 4-14 (in Russian).
117. **Batov, D.V., Mochalova, T.A., Storonkina, O.E.** Modification of additive-group method for description of fire hazard indicators of limiting hydrocarbons: flash and auto-ignition temperatures, enthalpy of vaporization. *Pozharovzryvobezopasnost'*. 2017. Vol. 26. N 5. P. 21-28 (in Russian).

Received 18.02.2021

Accepted 05.03.2021



SHORT *N*-ACYLDIPEPTIDES WITH ADAMANTYLBENZOYL FRAGMENT WITH POTENTIAL ANTIVIRAL ACTIVITY

A. V. Spiridonova, P. A. Uvarovskaya, N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov, E. E. Rozaeva

Spiridonova A.V., Master's Degree Student; Uvarovskaya P.A., Undergraduate Student; Krasnikova N.V., Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: spiridonova_sashulya@mail.ru; polinauvarovskaya@gmail.com; kamkinanv@ystu.ru

Krasnikov S.V., Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher

JSC Research Institute Yarsintez, Octyabr ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150044

E-mail: krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

Rozaeva E.E., Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer

Department of Chemistry with a Course in Pharmaceutical and Toxicological Chemistry, Yaroslavl State Medical University, Chkalov st., 6, Yaroslavl, Russia, 150044

E-mail: rozaevaee@gmail.com

Keywords:

N-acyl dipeptides,
N,N-carbonyl diimidazole,
4 - (1 adamantyl) benzoic
acid, antiviral activity, diastereomers

Several new short *N*-acyldipeptides containing the *N*-terminal 4-(1-adamantyl)benzoyl moiety have been synthesized using the classical peptide synthesis method in a solution based on *N,N*-carbonyldiimidazole. ¹H NMR spectroscopy monitored the stereochemical purity of the desired compounds. It has been found that in the presence of an asymmetric carbon atom, a mixture of two diastereomers of *N*-acyldipeptides is formed in a non-contiguous amino acid residue. It has been suggested that this is due to the formation of an optically inactive oxazole intermediate at an intermediate stage. The synthesized compounds are of interest as potential therapeutic agents with antiviral activity in combination with low toxicity.

Introduction

The medical chemistry of adamantane derivatives has developed widely in the specialized literature in recent decades [1]. Many adamantane derivatives, first introduced in the 1960s as amantadin and rimantadin, are historically known for their strong antiviral activity. The properties of these drugs are still under investigation, in particular, the affinity of rimantadine enantiomers to influenza A/M2 proteins has recently been studied [2], the influence of rimantadine homologues structure on inhibition of influenza M2 WT and S31N was demonstrated [3], and a new molecular salt of sulphometaxazole and amantadine with both effective antimicrobial and antiviral activity was obtained [4]. At the same time, there is also a lot of information about the antiviral properties of new complex adamantane derivatives. For example, the peptide-piperazine derivative adamantan has been reported as a strong inhibitor of



Ebola virus (EBOV) when binding to the major NPC1 receptor [5]. For the pyridinone and pyridisone derivatives of adamantane, their therapeutic promise as inhibitors of hepatitis C virus p7 ion channels with low cytotoxicity has been shown [6]. An inhibitory effect on the replication of poxviruses has been found for a number of benzamide compounds with an adamantane fragment [7]. Thus, we can state that there has been a steady interest in this kind of studies over the past 20 years, especially in terms of the demand for new, effective antiviral drugs due to the ever-increasing resistance to the already known ones.

A separate and particularly interesting area of adamantane chemistry is the design, synthesis and research of compounds containing a combination of cage and peptide fragments and exhibiting antiviral activity. The adamantane fragment, being a bulk hydrocarbon fragment, increases the lipophilicity of the peptide-like drug molecule, which facilitates its better permeability through cell membranes and improves its pharmacokinetic and pharmacodynamic properties. For example, data on the activity against hepatitis C virus of amino acid derivatives of adamantancarboxylic acid (**I**, **II**, Fig. 1) [8] and tetrapeptide derivative of 1-(1-adamantyl)ethylamine (**III**, Fig. 1) have been published [9]. An adamantane-modified dipeptide containing alanine and glutamine residues exhibited activity against influenza A virus (**IV**, Figure 1) [10]. *Wanka et al.* presented an adamantyl-containing tetrapeptide (**V**, Figure 1) with activity against HIV in their work [1].

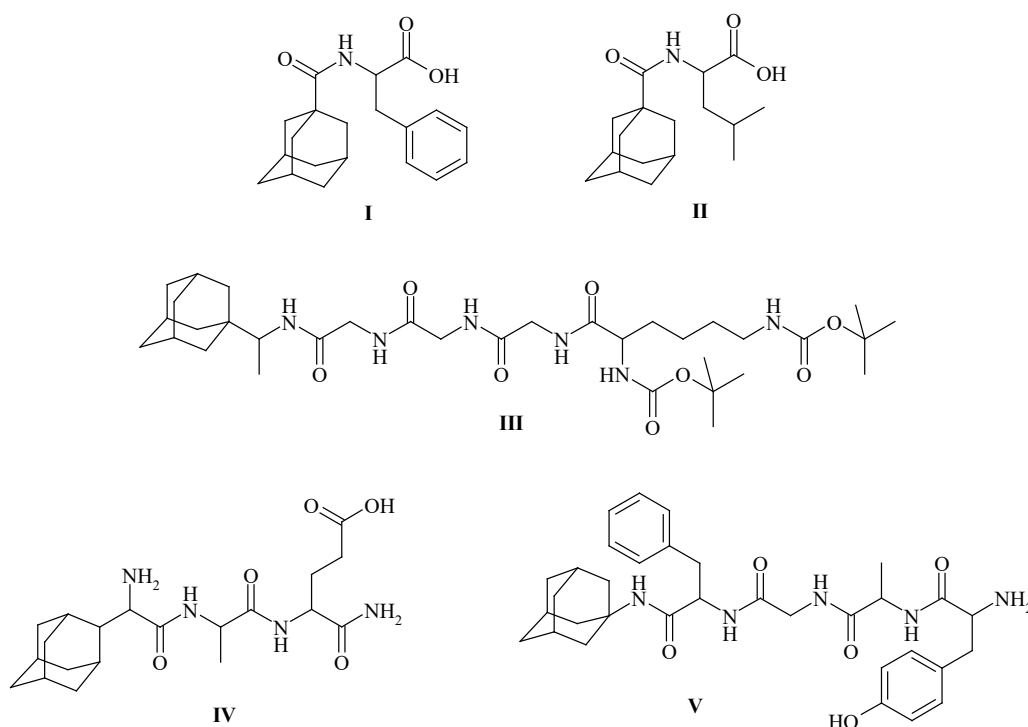


Fig. 1. Short peptides modified with an adamantane fragment with antiviral activity

Thus, reported studies mainly contains the terminal and non-terminal amino acid residues of glycine, alanine, leucine and phenylalanine, and the adamantane fragment is terminal. Therefore, the aim of this work was to synthesize short adamantane-modified dipeptides containing a combination of the above mentioned amino acids. We used 4-(1-adamantyl)benzoic acid, whose efficient synthesis was developed by us earlier [11], as an initial convenient and available reagent to introduce the cage fragment into the structure of short peptides.



Study

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-amino acids synthesized according to a previously developed technique were used to obtain modified dipeptides containing the *N*-terminal 4-(1-adamantyl)benzoyl]- α -amino acid [11]. These compounds exhibit anti-inflammatory and analgesic activity in combination with low toxicity *in vivo*. It is interesting in terms of their use as basic building blocks in the synthesis of potential therapeutic agents [12]. These acids **1.1-1.4** were individual *S*- stereoisomers as proved by ^1H NMR spectroscopy under shift reagent conditions [13]. We used derivatives of glycine, sarcosine, *L*-valine, and *L*-phenylalanine in our work.

Methyl esters of *N*-acyl dipeptides **3.1-3.9** were prepared by the classical peptide synthesis method in solution using *N,N*-carbonyl diimidazole (CDI) (Figure 2, Table 1). Amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid **1.1-1.4** had been reacting with 15% excess CDI for 1 hour in absolute tetrahydrofuran (THF) at solvent boiling point. As a result, the imidazolides **2.1-2.4** were formed *in situ*, which were further reacted with 20% excess methyl ester- α -amino acid hydrochlorides and triethylamine at the same temperature for 3 hours (see Fig. 2, Table 1).

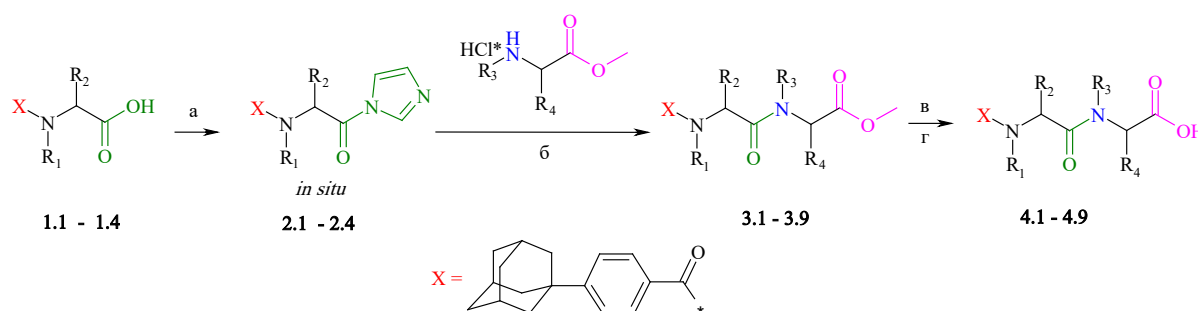


Fig. 2. Scheme for the synthesis of *N*-acyl dipeptides based on 4-(1-adamantyl)benzoic acid. Reagents and conditions: a - CDI, THF, 66 °C, 1 h; b - NEt_3 , THF, 66 °C, 3 h; c - 1 n NaOH, acetone/ethanol/water = 1/1/2, *rt*, 24 h; d - 1 n. HCl, *rt*

A method for the isolation of modified dipeptide esters **3.1-3.9** was developed. It consists of concentrating the reaction mixture, further acidification with hydrochloric acid to pH 2-3, dissolution of the resulting viscous product in methylene chloride, drying of the solution and further crystallization of the final product in *n*-hexane.

Thin-layer chromatography (TLC) analysis revealed that *in situ* formed imidazolides **2.1-2.4** do not fully interact with the ester hydrochlorides of α -amino acids. The unreacted imidazolides are further processed into the starting *N*-[4-(1-adamantyl)benzoyl] α -amino acids at the product isolation step. Probably, this fact is the result of insufficient conversion due to the heterogeneity of the ester hydrochloride system into the free amine forms, which must further react with the imidazolides **2.1-2.4**.

In order to purify products **3.1-3.9** from starting compounds **1.1-1.4**, esters **3.1-3.9** were treated with a 5% NaHCO_3 solution when heated for two hours under stirring. As a result, methyl esters of modified dipeptides **3.1-3.9** were obtained in 40-60% yields.

The structure, purity and homogeneity of all synthesized products were confirmed by IR, ^1H NMR spectroscopy and TLC.

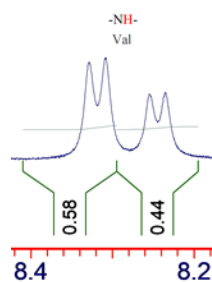
**Table 1.** Initial and synthesized compounds with *N*-terminal 4-(1-adamantyl)benzoyl fragment

Compound	R ₁	R ₂	R ₃
1.1, 2.1	H	H	-
1.2, 2.2	H	Bn	-
1.3, 2.3	H	<i>i</i> -Pr	-
1.4, 2.4	Me	H	-
3.1, 4.1	H	H	<i>i</i> -Bu
3.2, 4.2	H	H	Bn
3.3, 4.3	H	H	H
3.4, 4.4	H	Bn	<i>i</i> -Bu
3.5, 4.5	H	<i>i</i> -Pr	Bn
3.6, 4.6	Me	H	<i>i</i> -Bu
3.7, 4.7	Me	H	H
3.8, 4.8	H	H	<i>i</i> -Pr
3.9, 4.9	H	H	Me

The infrared spectra of esters **3.1-3.9** show strong absorption bands of the valence vibrations of the carbonyl groups (1740-1748 cm⁻¹) of the ester group. The valence vibrations of the N-H bond were at 3280-3296 cm⁻¹. Also, we observed strong absorption bands of 1634-1640 cm⁻¹ and 1530-1535 cm⁻¹, corresponding to the valence vibrations of the carbonyl groups of the amide groups. The IR spectra did not have bands of carbonyl carboxyl groups, so it can be concluded that there are no original compounds **1.1-1.4** in products **3.1-3.9**

¹H NMR spectra of esters **3.1-3.9** do not contain proton signals of the carboxy groups of the initial amino acid derivatives (in the range 12.00-11.00 ppm.). NH-group proton signals of non-terminal amino acids and NH-group proton signals of terminal amino acids were observed at chemical shifts in the 8.20-8.40 and 8.00-8.20 ppm, respectively. The spectra also show three signals of the adamantane backbone protons in 1.80-2.10 ppm. The chemical shifts of 3.60-3.70 ppm show the presence of singlet signals with integral intensities corresponding to the three protons of the methyl group of the ester. It confirms the formation of modified dipeptide esters.

The specific feature of the ¹H NMR spectra of some of the dipeptide compounds obtained is the fermentation of protons groups signals related to asymmetric carbon atoms of non-terminal amino acid fragments. Probably, this fermentation related to the formation of *N*-acyl dipeptide esters **3.4** and **3.5** as a mixture of diastereomers and the protons of their corresponding groups are not equivalent. Thus, two duplets instead of one are observed for protons of NH-groups in the range of 8.20-8.40 ppm. Their total integral intensity equals is one (Fig. 3).

**Fig. 3.** Fragment of the ¹H NMR spectrum of **3.5** as a mixture of the methyl ester *N*-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-*L*-valyl-*L*-phenylalanine and the methyl ester *N*-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-*D*-valyl-*L*-phenylalanine



The mechanism of partial racemization of compound **3.5** is assumed to be that the resulting imidazolid intermediate **2.3** undergoes a competitive intramolecular reaction to form azlactone **2.3a**, which has an optically inactive tautomeric form with the oxazole ring **2.3b** (Fig. 4).

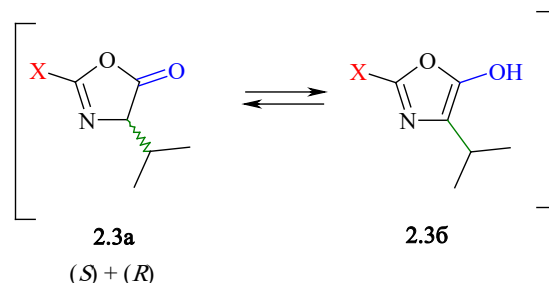


Fig. 4. Formation of compounds **2.3a** and **2.3b** *in situ*

There was no fermentation of NH-group proton signals in non-terminal amino acid residues by the ^1H NMR spectra of other products. There are no asymmetric centers in the initial amino acid derivatives.

The resulting *N*-acyl dipeptide methyl esters **3.1-3.9** were saponified with 1 n. NaOH (Fig. 2). The total yield of *N*-acyl dipeptides **4.1-4.9** for the initial amino acid derivatives was 40-50 %.

In the infrared spectra of acids **4.1-4.9** there were no signals for the valence vibrations of the carbonyl groups related to the ester, but strong absorption bands were observed for the valence vibrations of the carbonyl group in the range $1722 - 1726 \text{ cm}^{-1}$ relating to the carboxylic group.

In the ^1H NMR spectra of products **4.1-4.9** there were no singlet signals in the chemical shift of 3.60-3.70 ppm with integral intensities corresponding to the three protons of the methyl group of the ester. At the same time, proton signals of carboxyl groups were observed in the 12.50-12.70 ppm, indicating the formation of modified *N*-acylipides in the form of acids. Similar to the case of *N*-acyl dipeptides esters, the ^1H NMR spectra of terminal acids **4.4** and **4.5** have seen the fermentation of proton group signals associated with asymmetric carbon atoms of non-terminal amino acid fragments.

The ^1H NMR spectra were measured with a Varian "VXR-400" (400 MHz) in dimethyl sulfoxide solution (DMSO-d_6). IR spectra were recorded on a Spectrum RX-1 (Perkin Elmer) for substances in suspension in vaseline oil. The melting temperatures were detected on a BUCHI Melting Point M-560. The homogeneity of the compounds obtained was controlled by TLC using Sorbfil plates. Eluent of *n*-hexane/toluene/acetone = 8 ml/8 ml/5 ml was used; the chromatograms were UV-expressed.

The methodology for the synthesis of *N*-acyl dipeptide methyl esters **3.1-3.9**. To solution of 1 mmol of compound **1.1-1.4** in 10 mL tetrahydrofuran (THF) 1.15 mmol of CDI was added. The reaction mixture was stirred and heated at solvent boiling point for 1 h. Then 1.30 mmol of α -amino acid methyl ester hydrochloride and 1.3 mmol of NEt_3 were added. Stirring was continued under heat for another 3 hours. The reaction mixture was left overnight at room temperature, concentrated to half of its original volume and then 20 ml of 1 n. hydrochloric acid solution was added. Then 15 ml methylene chloride was added to the reaction mixture until the isolated product was completely dissolved, the resulting organic layer was separated,



dried, evaporated to a viscous mass, which was then crystallized in *n*-hexane. The separated crystals were filtered off and dried in the air.

General methodology for the hydrolysis of *N*-acyl dipeptide methyl esters **3.1-3.9** to acids **4.1-4.9**. To 0.68 mmol of methyl ester **3.1-3.9** in 10 ml acetone solution was added 75 mmol of 1 n sodium hydroxide solution. The mixture was left overnight at room temperature, after which it was evaporated to a dry residue. Thus residue was dissolved in water and acidified drop by drop with 36% hydrochloric acid solution to pH 2 when cooled to 2-6 °C. The acid precipitate **4.1-4.9** was filtered off, washed with water to a neutral pH value and air-dried.

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-glycyl-*L*-leucine (**4.1**)

0.226 g (78%) obtained. Melting temperatures 99-101 °C. R_f 0.3. IR, ν , cm^{-1} : 3316 (N-H), 1726 (C=O), 1640 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1544 (C=O), 1502 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm.: 12.60 (br.s., 1H), 8.55 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.25 (m, 1H), 3.90 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.05 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.80 (m, 6H), 1.65 (m, 1H), 1.52 (m, 2H), 0.90 (d, $J=9.3$ Hz, 3H), 0.85 (m, $J=9.3$ Hz, 3H).

N-[4-(1-(1-adamantyl)benzoyl)-glycyl-*L*-phenylalanine (**4.2**)

0,275 g (81%) obtained. Melting temperatures 95-97 °C. R_f 0,45. IR ν , cm^{-1} : 3290 (N-H), 1729 (C=O), 1645 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1541 (C=O), 1517 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm.: 12.65 (br.s., 1H), 8.59 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 4.45 (m, 1H), 3.85 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.05 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.75 (m, 6H).

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-glycyl-glycine (**4.3**)

0.232 g (76%) obtained. Melting temperatures 90-92 °C. R_f 0.41. IR, ν , cm^{-1} : 3291 (N-H), 1735 (C=O), 1644 (C=O), 1615 (C_6H_4), 1535 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm.: 12.70 (br.s., 1H), 8.70 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.28 (t, $J=6.2$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.90 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.80 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.06 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.82 (m, 6H).

Mixture of N-[4-(1-(1-adamantyl)benzoyl)-*L*-phenylalanyl-*L*-leucine and *N*-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-*D*-phenylalanyl-*L*-leucine (**4.4**)

0.182 g (75%) obtained. Melting temperatures 96-98 °C. R_f 0.18. IR, ν , cm^{-1} : 3213 (N-H), 1720 (C=O), 1633 (C=O), 1611 (C_6H_4), 1542 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H NMR, DMSO- d_6 , δ , ppm.: 12.65 (br.s., 1H), 8.42 (d, $J=6.4$ Hz, 0.6H, *L-L*), 8.35 (d, $J=6.4$ Hz, 0.4H, *D-L*), 8.26 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.16 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 4.75 (m, 0.6H, *L-L*), 4.70 (m, 0.4H, *D-L*), 4.3 (m, 1H), 3.2 (m, 1H), 3.1 (m, 1H), 2.05 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.80 (m, 6H), 1.65 (m, 1H), 1.52 (m, 2H), 0.90 (d, $J=9.3$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J=9.3$ Hz, 3H).

Mixture of N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-*L*-valyl-*L*-phenylalanine and *N*-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-*D*-valyl-*L*-phenylalanine (**4.5**)



0.34 g (80%) obtained. Melting temperatures 105-107 °C. R_f 0.16. IR, ν , cm^{-1} : 3199 (N-H), 1718 (C=O), 1623 (C=O), 1611 (C_6H_4), 1541 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm: 12.65 (br.s., 1H), 8.32 (d, $J=6.4$ Hz, 0.6H, *L-L*), 8.24 (d, $J=6.4$ Hz, 0.4H, *D-L*), 8.06 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 4.45 (m, 1H), 4.3 (m, 0.6H, *L-L*), 4.25 (m, 0.4H, *D-L*), 3.2 (m, 1H), 3.1 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 2.05 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.75 (m, 6H), 0.86 (d, $J = 9.1$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 3H).

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-sarcosyl-*L*-leucine (4.6)

0.224 g (77%) obtained. Melting temperatures 129-131 °C. R_f 0.19. IR, ν , cm^{-1} : 3201 (N-H), 1715 (C=O), 1633 (C=O), 1620 (C_6H_4), 1551 (C=O), 1514 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm: 12.45 (br.s., 1H), 8.10 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.20 (m, 1H), 3.70 (c, 2H), 3.10 (c, 3H), 2.05 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.80 (m, 6H), 1.65 (m, 1H), 1.52 (m, 2H), 0.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 3H).

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-sarcosylglycine (4.7)

0.195 g (81%) obtained. Melting temperatures 121-123 °C. R_f 0.26. IR, ν , cm^{-1} : 3215 (N-H), 1714 (C=O), 1633 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1548 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm: 12.55 (br.s., 1H), 8.26 (t, $J=6.2$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.90 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.80 (c, 2H), 3.10 (c, 3H), 2.04 (m, 3H), 1.88 (m, 6H), 1.78 (m, 6H).

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-glycyl-*L*-valine (4.8)

0.219 g (76%) obtained. Melting temperatures 135-137 °C. R_f 0.24. IR, ν , cm^{-1} : 3214 (N-H), 1715 (C=O), 1628 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1539 (C=O), 1524 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm: 12.65 (br.s., 1H), 8.55 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 8.10 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.33 (m, 1H), 3.90 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.20 (m, 1H), 2.06 (m, 3H), 1.92 (m, 6H), 1.84 (m, 6H), 0.86 (d, $J = 9.2$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 9.2$ Hz, 3H).

N-[4-(1-adamantyl)benzoyl]-glycyl-*L*-alanine (4.9)

0.194 g (80%) obtained. Melting temperatures 117-119 °C. R_f 0.20. IR, ν , cm^{-1} : 3216 (N-H), 1715 (C=O), 1627 (C=O), 1610 (C_6H_4), 1542 (C=O), 1520 (C_6H_4). ^1H NMR, δ , ppm: 12.65 (br.s., 1H), 8.58 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.40 (m, 1H), 3.92 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.08 (m, 3H), 1.90 (m, 6H), 1.80 (m, 6H), 1.40 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H).

References

1. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 3516-3604. DOI: 10.1021/cr100264t
2. Drakopoulos A., Tzitzoglaki C., Ma C. et al. Affinity of Rimantadine Enantiomers against Influenza A/M2 Protein Revisited. *ACS Med. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8. Iss. 2. P. 145-150. DOI: 10.1021/acsmchemlett.6b00311
3. Drakopoulos A., Tzitzoglaki C., McGuire K. et al. Unraveling the Binding, Proton Blockage, and Inhibition of Influenza M2 WT and S31N by Rimantadine Variants. *ACS Med. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9. Iss. 3. P. 198-203. DOI: 10.1021/acsmchemlett.7b00458



4. **Wang L.-Y., Bu F.-Z., Yu Y.-M. et al.** A novel crystalline molecular salt of sulfamethoxazole and amantadine hybridizing antiviral-antibacterial dual drugs with optimal *in vitro/vivo* pharmaceutical properties. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2021. In Press. DOI: 10.1016/j.ejps.2021.105883
5. **Liu H., Tian Y., Lee K. et al.** Identification of Potent Ebola Virus Entry Inhibitors with Suitable Properties for *in Vivo* Studies. *J. Med. Chem.* 2018. Vol. 61. Iss. 14. P. 6293-6307. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.8b00704
6. **Shiryaev V.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A. et al.** Molecular design, synthesis and biological evaluation of cage compound-based inhibitors of hepatitis C virus p7 ion channels. *Eur. J. Med. Chem.* 2018. Vol. 158. P. 214-235. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.08.009
7. **Shiryaev V.A., Skomorohov M.Y., Leonova M.V. et al.** Adamantane derivatives as potential inhibitors of p37 major envelope protein and poxvirus reproduction. Design, synthesis and antiviral activity. *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 221. Article 113485. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113485
8. **Wagner C.E., Mohler M.L., Kang G.S. et al.** Synthesis of 1-Boraadamantaneamine Derivatives with Selective Astrocyte vs C6 Glioma Antiproliferative Activity. A Novel Class of Anti-Hepatitis C Agents with Potential to Bind CD81. *J. Med. Chem.* 2003. Vol. 46. P. 2823-2833. DOI: 10.1021/jm020326d
9. **Shibnev V.A., Garaev T.M., Deryabin P.G. et al.** Synthesis and pro-viral activity of adamantyl peptides against hepatitis C virus. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal.* 2015. Vol. 49. N 7. P. 20-24 (in Russian).
10. **Kotha S., Cheekatla S.R., Mhatre D.S.** Ring-Closing Metathesis Approach to Cage Propellanes Containing Oxepane and Tetrahydrofuran Hybrid System. *Synthesis.* 2017. Vol. 49. P. 5339-5350. DOI: 10.1055/s-0036-1591726
11. **Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V.** Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene. *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 4. P. 711-714. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.11.057
12. **Nikitichenko E.A., Fedorov V.N., Krasnikov S.V., Obukhova T.A.** Investigation of pharmacological properties of adamantyl benzoylaminoic acid derivatives. *Farmatsiya.* 2007. N 8. P. 37-38 (in Russian).
13. **Krasnikov S.V., Remizova I.V., Obukhova T.A., Danilova A.S.** Synthesis of optically pure peptide-like derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2004. Vol. 47. Iss. 6. P. 110-113 (in Russian).

Received 27.05.2021

Accepted 10.06.2021



CATALYTIC OXIDATION OF FLUORINATED AROMATIC COMPOUNDS BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF μ -NITRIDODIMERIC IRON PHTHALOCYANINATE

E. V. Kudrik, V. S. Osokin

Kudrik E.V., Doctor of Chemical Sciences, Professor; Osokin V.S., Master's Degree Student
Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: kudrik.evgen@yandex.ru

Keywords:

oxidation, catalytic defluorination, iron phthalocyaninate, homogeneous and heterogeneous catalysis, hydrogen peroxide

It has been shown that μ -nitrido(bis) iron phthalocyaninate is an effective catalyst for the oxidation of fluoroaromatic compounds with hydrogen peroxide, including such difficult to oxidized substrates as hexafluorobenzene and pentafluoropyridine. The main fluoride containing product is inorganic fluoride. It has been found that this catalyst, when supported on a graphite, exhibits high stability and can be used after simple regeneration.

Introduction

The catalytic oxidation of halogen-containing aromatic compounds is a very urgent task by several reasons:

1. These compounds are poorly undergoing to biodegradation and are toxic for the micro-organisms used in wastewater treatment.
2. Halogen-containing compounds used in industry, such as trichlorophenol, can turn into extremely toxic dioxins under proper conditions, e.g., in alkaline medium.
3. There is a rapidly growth of fluoroaromatic compounds use worldwide. For example, production increased more the three times, from 10,000 tons per year in 1994 to 35,000 tons per year in 2000 [1].

The first paper showed that iron (III) phthalocyanates are effective catalysts for the oxidation of trichlorophenol was published in Science Magazine in 1995 [2]. Since the field has developed extensively [3, 4]. However, this approach was ineffective for fluoroaromatic compounds due to the significantly stronger C-F bond compared to C-Cl, and it was not until 2014 that the first patent for catalytic defluorination of fluoroaromatic compounds was granted. μ -nitridodimeric iron complexes with tetrapyrrole macroheterocycles have been proposed as catalysts [5]. This reaction was later investigated in more detail in terms of its mechanism [6]. It should be mentioned the synthetically difficult and expensive octa(*tert*-butyl)-(III,IV) (FePctBu₄)₂N) was used in reaction as a catalyst [6].

Iron(III) phthalocyanate (PsFe) is commercially available, is inexpensive and is also more stable and easier to purify than its *tert*-butyl derivative. Its μ -nitridodimer complex can be obtained in one step, for example, by the method described in [7].



Due to above, the aim of this paper was to study the catalytic activity of μ -nitride dimer iron phthalocyanate complex $((\text{FePc})_2\text{N})$ and to create an active and stable heterogeneous catalyst based on it.

Study

All reagents were obtained from Aldrich company and used without further purification. $(\text{PcFe})_2\text{N}$ (Fig. 1) was obtained and purified according to the method described in [7]. ^{19}F PMR spectra were measured on a Bruker AMD 200 (^{19}F operating frequency 235 MHz). Quantification of the reaction mixtures was carried out as follows: Hexafluoroisopropanol (solution in CD_3CN), (sealed capillary with $d = 3$ mm and $L_{\text{solution}} = 54$ mm) was used as external standard. The standard was placed in a PMR ampoule. The analyzed reaction mass was added in immediately before the measurement. The height of the liquid layer in the ampoule was 54 mm in all cases. The system was pre-calibrated using KF as standards for D_2O and hexafluorobenzene for CD_3CN . The integrated intensities linearly depend on concentrations of organic and inorganic fluorine for both cases. To validate the results, fluoride ion concentrations were also determined spectrophotometrically after dilution of reaction masses by deionized water, using the method described in [8]. All catalytic experiments were conducted at 60°C in glass or teflon reactors.

Preparation of heterogeneous catalyst. The inert carrying agent was the graphite HSAG 300 with a specific surface of $300\text{ m}^2/\text{g}$ (Lidl, Switzerland). The inert carrying agent and a calculated amount of catalyst (final concentration $12\ \mu\text{M}/\text{g}$) and dichloromethane (200 ml per 2 g of carrying agent) were added to the round-bottomed flask. The obtained mixture was held in intensive mixing for 6 hours, the solvent was removed and the catalyst was dried in vacuum at 60°C . If reused, the catalyst was filtered, deionized with water and dried at 120°C . A heterogeneous catalyst using SiO_2 as a carrying agent was obtained by the method described in the patent [5].

At the first phase of our work, we investigated the catalytic activity $(\text{PcFe})_2\text{N}$ as a homogeneous catalyst in the oxidation reaction of fluoranyl. The reaction was performed in CD_3CN in the presence of a fourfold excess hydrogen peroxide. Fig. 2 shows the ^{19}F PMR spectrum of fluoranyl. According to the data provided, only one singlet at -145 m.d., corresponding to four equivalent substrate fluorine atoms has been detected in the spectrum.

The oxidation reaction was initiated by adding a four-fold excess of hydrogen peroxide (30% solution in water) and a catalyst. Fig. 3 shows the ^{19}F PMR spectrum of reaction mass. A quantitative spectrum analysis showed the substrate had been converted to 70 per cent, with inorganic fluorine at 0.034 M .

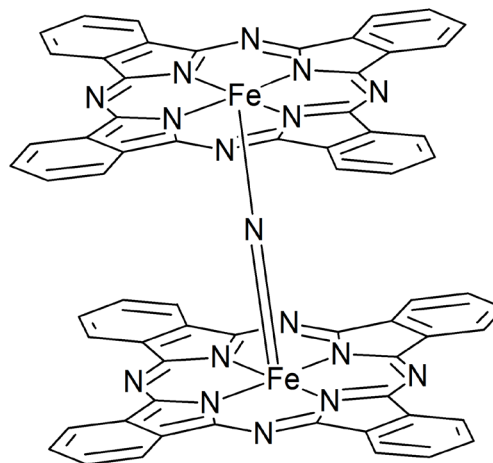


Fig. 1. Structural formula $(\text{PcFe})_2\text{N}$

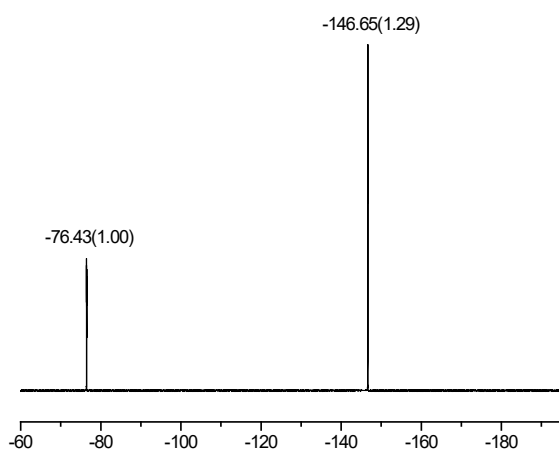


Fig. 2. ^{19}F PMR spectrum of fluoranyl. Test conditions: Fluoranyl is 0.1M in CD_3CN . External Standard for hexafluoridepropanol (-76.43 m.d.)

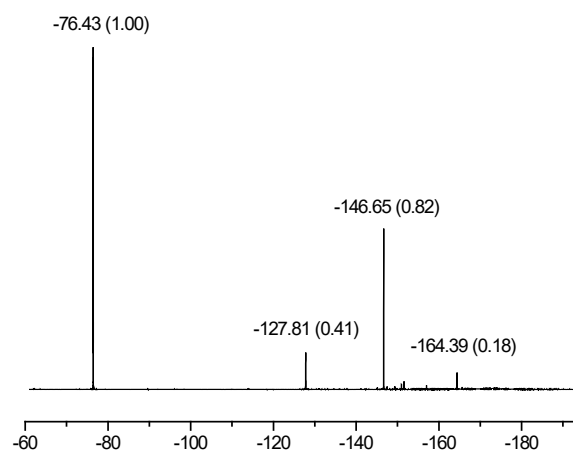


Fig. 3. ^{19}F PMR spectrum of reaction mass. Test conditions: Fluoranyl i (0.1M) in CD_3CN , 0.4 MH_2O_2 , catalyst ($2 \cdot 10^{-4}$ M). 54% mineralization, based on the reaction substrate. $[\text{F}^-] = 0.038\text{M}$

Although the catalyst has been effective for homogeneous oxidation of fluoranyl, from a practical point of view this process is not promising for two reasons. Firstly, the catalyst cannot be regenerated and reused. And secondly, there is a side oxidation of the solvent under the process conditions [9]. According to the above, we studied the catalytic activity of $(\text{PcFe})_2\text{N}$ deposited on silicon dioxide, which acted as both catalyst and trap for hydrogen fluoride in order to exclude its transfer to the gas phase, which would have made the quantitative analysis difficult. The reactions were carried out in deuterated water.

Fig. 4 shows the ^{19}F PMR spectrum of reaction mass before and after the oxidation reaction of pentafluorophenol.

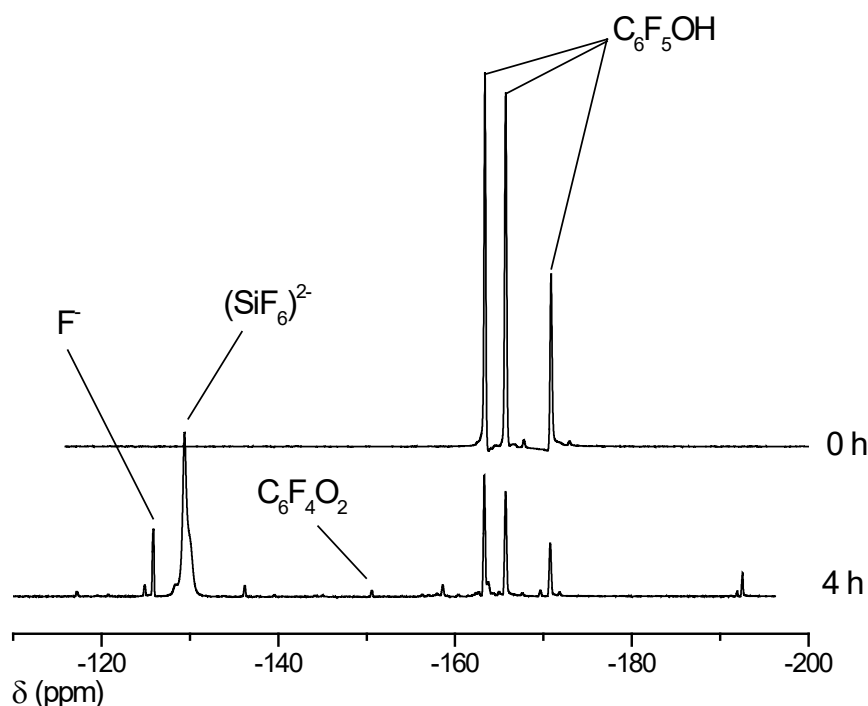


Fig. 4. ^{19}F PMR spectrum of reaction mass before and after the oxidation reaction. Test conditions: heterogeneous catalyst ($10 \mu\text{M/g}$, SiO_2) – 36 mg, D_2O 2 ml, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ 0.2M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, 60°C . Conversion 87% 93% mineralization per responsive substrate (F^- and SiF_6^{2-})



Hexafluorobenzene is one of the most difficult-to-oxidize compounds in organic chemistry. In addition, organofluorocarbons are often found in low concentrations in wastewater, so we have studied the applicability of $(\text{PcFe})_2\text{N}$ as a catalyst for its oxidation in aqueous solution at low substrate concentrations. Fig. 5 shows the ^{19}F PMR spectrum of reaction mass produced after the oxidation of hexafluorobenzene.

As known, the one of the intractable problems encountered by researchers working in the field of metal-composite catalysis is the fact that many substrates, as well as reaction products, tend to coordinate on active catalyst centers. This way, they can act as catalytic poisons, blocking the reaction center of the catalyst. In this case $(\text{PcFe})_2\text{N}$ contains two iron cations in the low-spin state with a formal oxidation state of +3.5 and a coordination number of 5, and therefore its reaction centers can be deactivated neither by the substrate nor by the reaction products. This hypothesis was confirmed experimentally by using pentafluoropyridine as a substrate (Fig. 6). In addition, sulphuric acid was used as a co-catalyst, as its addition has previously been shown to increase the catalytic activity and stability of this type of catalyst [10].

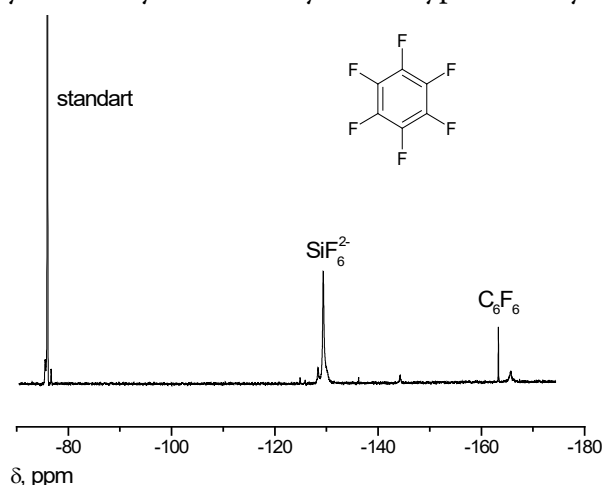


Fig. 5. ^{19}F PMR spectrum of reaction mass after oxidation reaction. Test conditions: $[\text{C}_6\text{F}_6] = 0.009\text{M}$ (2 ml saturated solution in D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, catalyst ($10\ \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 mg, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, $60\ ^\circ\text{C}$, 14 hours. Conversion 94%, mineralisation 82%

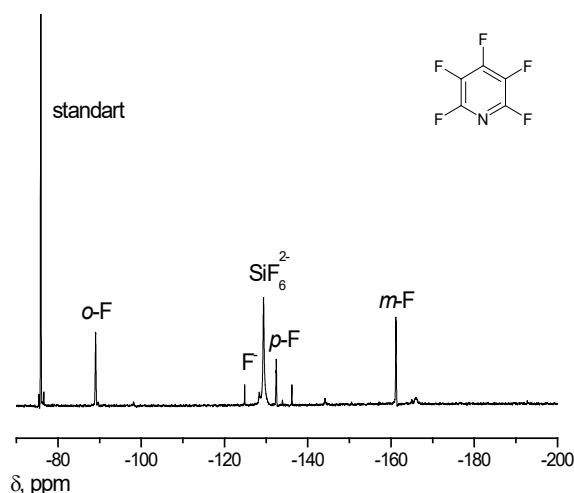


Fig. 6. ^{19}F PMR spectrum of reaction mass after oxidation reaction. Test conditions: $[\text{C}_5\text{F}_5\text{N}] = 0.05\text{M}$ (2 ml saturated solution in D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, catalyst ($10\ \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 mg, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, $60\ ^\circ\text{C}$, 14 hours. Conversion 46%, $[\text{inorganic F}] = 0.055\text{M}$



Thus, the synthetically available and inexpensive catalyst $(\text{PcFe})_2\text{N}$ has been shown to be effective also in the oxidation of difficult to oxidize substrates such as hexafluorobenzene and the more inert pentafluoropyridine.

However, the use of a catalyst deposited on silicon oxide does not seem to be feasible from a practical point of view. Silicon dioxide is known to react with the resulting hydrogen fluoride, making it impossible to reuse. Therefore, we prepared a heterogeneous catalyst where graphite acts as a carrying agent. The catalyst withstands at least three cycles and can be easily regenerated (Fig. 7, Table 1), which was confirmed experimentally by the oxidation of pentafluorophenol. Of course, mechanical losses are inevitable when regenerating such small quantities of catalyst, so in Table 1 we also give the masses of catalyst used for the experiment. The reaction was carried out in a sealed teflon reactor with a volume of 5 ml.

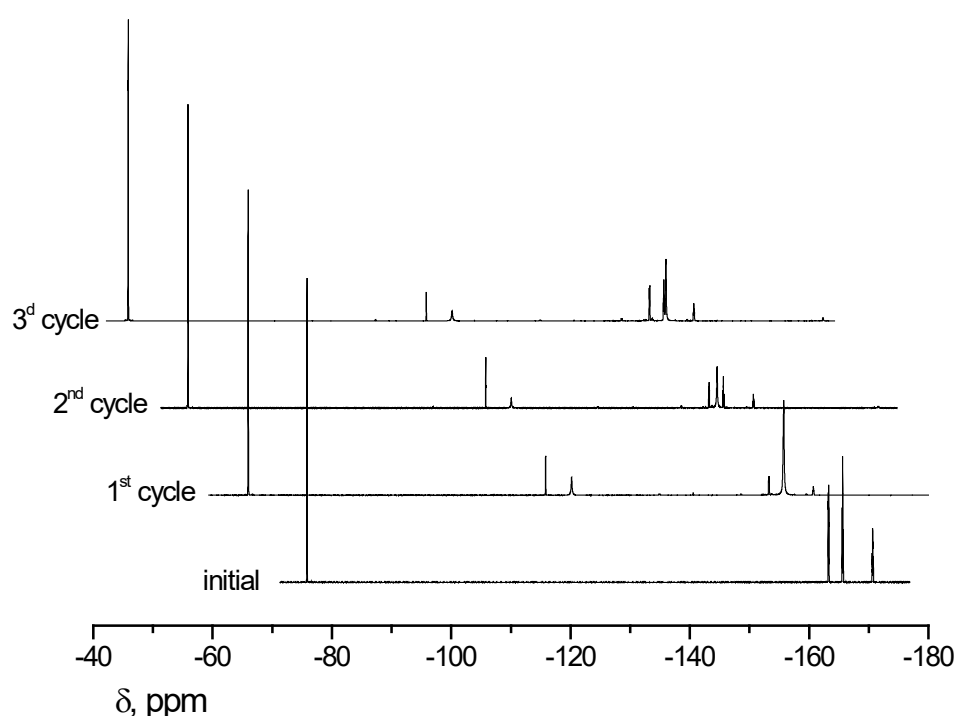


Fig. 7. ^{19}F PMR spectrum of reaction mass after oxidation reaction and reuse of catalyst. Test conditions: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}]$ 0.1M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0.1 M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, $[\text{Catalyst } 12 \mu\text{M/g}] = 20 \text{ mg}$, D_2O 1 ml, 60°C , 14 hours

Table 1. Results of the catalyst reuse experiment

	Conversion, %	Concentration, mol/l			Mass catalyst, mg
		F ⁻	Difluoromaleic acid	HF	
Cycle 1	84	0.034	0.032	0.405	20
Cycle 2	76	0.021	0.027	0.248	14
Cycle 3	68	0.017	0.024	0.170	11

Conclusions and recommendations

Synthetically easily available and inexpensive $(\text{PcFe})_2\text{N}$ is an efficient catalyst in oxidation reactions of fluoroaromatic compounds, including such hard-to-oxidize compounds as hexafluorobenzene and pentafluoropyridine. This produces inorganic fluorine compounds as the main product of the reaction. Thus, the first reusable catalyst with high catalytic activity and good stability has been developed. The investigation of other halogen-containing compounds



in the above reaction, such as the widely used chlorinated hydrocarbons of the aliphatic and aromatic series, could be the further development of the study.

References

1. **Baumgartner R., McNeill K.** Hydrodefluorination and Hydrogenation of Fluorobenzene under Mild Aqueous Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. N 18. P. 10199-10205. DOI: 10.1021/es302188f
2. **Sorokin A.B., Meunier B., Séris J.-L.** Efficient Oxidative Dechlorination and Aromatic Ring Cleavage of Chlorinated Phenols Catalyzed by Iron Sulfophthalocyanine. *Science.* 1995. V. 268. P. 1163-1166.
3. **Meunier B., Sorokin A.** Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines. *Accounts of Chemical Research.* 1997. V. 30. N 11. P. 470-476. DOI: 10.1021/ar960275c
4. Sorokin A.B. Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 10. P. 8152-8191. DOI: 10.1021/cr4000072
5. **Sorokin A.B., Kudrik E.V.** US Patent № US8884093 B2. 2014.
6. **Colomban C., Kudrik E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B.** Catalytic Defluorination of Perfluorinated Aromatics under Oxidative Conditions Using N-Bridged Diiron Phthalocyanine. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 32. P. 11321-11330. DOI: 10.1021/ja505437h
7. **Goedkent V.L., Ercolani C.** Nitrido-bridged iron phthalocyanine dimers: synthesis and characterization. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 378-379. DOI: 10.1039/c39840000378
8. **Bellack E., Schouboe P.J.** Rapid determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonate-Zirconium lake. *Anal. Chem.* 1958. V. 30. N 12. P. 2032-2034.
9. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D.** Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex. *Chem. Commun.* 2008. Iss. 22. P. 2562-2564. DOI: 10.1039/B804405H
10. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Alvarez L.X., Afanasiev P., Millet J.M.M., Bouchu D.** Oxidation of methane and ethylene in water at ambient conditions. *Catal. Today.* 2010. V. 157. N 1-4. P. 149-154. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.007

Received 30.04.2021

Accepted 19.05.2021



THE USE OF GAS-LIQUID APPARATUSES IN INDUSTRY

B. K. Leont'ev, O. N. Korableva, E. A. Girba

Leont'ev V. K., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Korableva O. N., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Girba E. A., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russian Federation, 150023

E-mail: leontievvk@ystu.ru; korablevaon@yandex.ru; girbaea@ystu.ru

Keywords:

gas-liquid apparatuses, dispersing, mixing device, gas-liquid ejection apparatus, efficiency

We consider different designs of gas-liquid apparatuses in which the gas-liquid system receives a kinetic energy reserve via a stirrer or one of the contacting phases. We present some of the most typical ejection gas dispersant designs and analyze their efficiency.

Introduction

Sustainable production technologies of chemical, petrochemical, microbiological and other industries are closely related to the increasing efficiency of heat and mass transfer and intensification of the mixing process. The apparatuses design determines the efficiency and specific capacity of the machinery and depends on the way of energy injection into the medium and its distributing in the displacement [1-3]. Gas injected apparatuses, i.e., with mechanical energy input, are very common. These apparatuses should provide high gas charges per unit area of cross section of the apparatus. Also, they should have high specific surface area, simple design, manufacturability, serviceability, quick regulation of process flow rate [4, 5].

Study

High degree of dispersion while varying the raw material flow rate is providing by high efficiency of gas-liquid apparatuses [6].

Studies of the hydrodynamics of two-phase flow in gas-liquid apparatuses have shown that the pressure of the gas flow is the pacing factor of turbulence. The main hydrodynamic characteristic of the two-phase flow is the gas content [7, 8].

There are large varieties of turbulent gas-liquid apparatuses. The gas-liquid contact is implemented and the mixture is provided with a certain amount of kinetic energy by the mixer or one of the contacting phases [9, 10].

Fig. 1 shows some types of apparatuses belonging to this class.

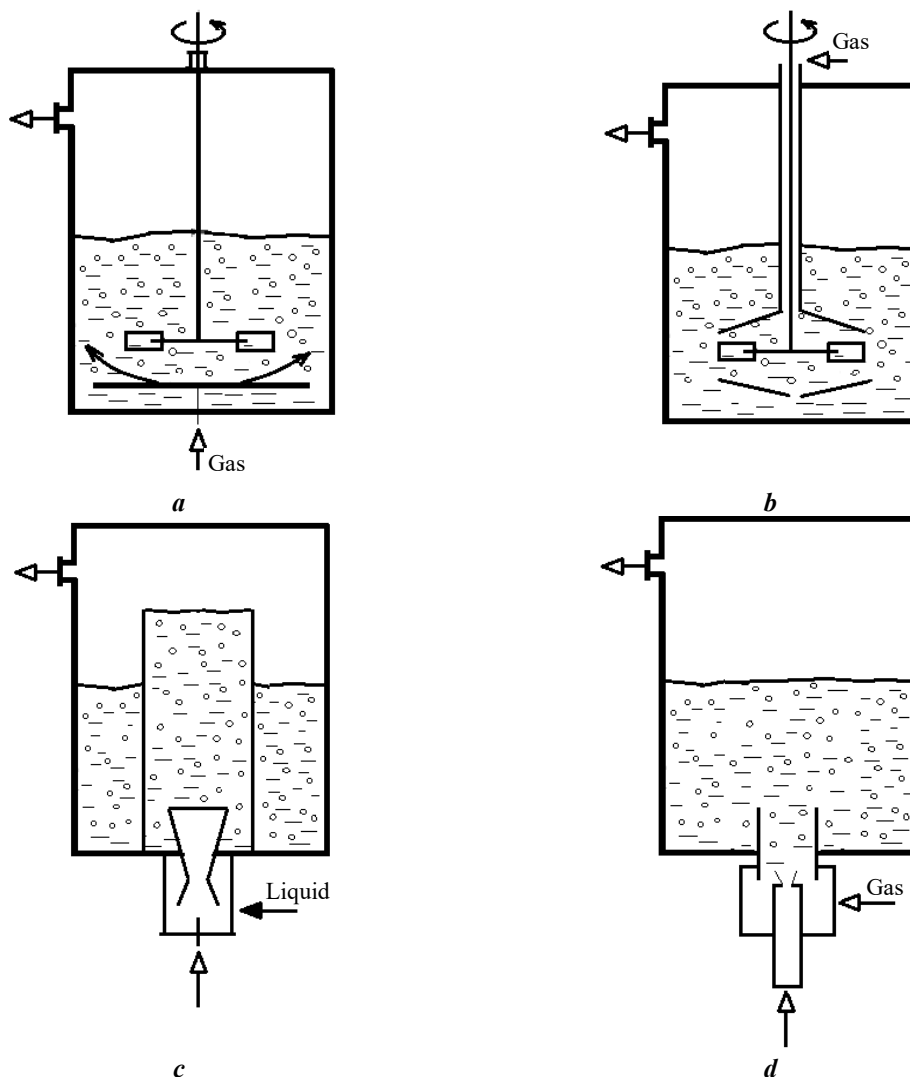


Fig. 1. Gas-liquid apparatuses with various dispersers:

a - open type turbine disperser; *b* - close type self-priming turbine dispersers; *c* - injecting and dispersing gas through the nozzle; *d* - hydrodynamic stirrer

Fig. 1, *a* shows an apparatus with an open turbine disperser. The gas is injected through a gas spray. By large shear gradient in the liquid layers, these apparatuses are more efficient in terms of creating a specific phase contact surface. They provide a higher gas flow rate per unit cross-sectional area ($q_r > 0.03 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$) than apparatuses with other types of dispersers.

The main disadvantage of hollow tube type self-priming dispersers (Fig. 1, *b*) is the small injection ratio, which causes a low specific gas flow rate.

Fig. 1, *c* shows an apparatus diagram, gas-liquid dispersion is provided by an injector. The energy supplier is the gas, entering into the nozzle. The resulting gas-liquid mixture is routed into a cylinder where a foam layer is formed. This type of apparatus does not provide a large injection coefficient.

The use of liquid-gas injector, in which the energy carrier is a liquid flowing in the form of a jet from the nozzle, injecting gas (Fig. 1, *d*), provides a high mass transfer capacity and phase contact surface.

The typical gas-liquid apparatus designs analysis allowed to develop a more efficient gas-liquid apparatus with injected gas dispersion. The main advantages of the apparatus are: 1) high



specific contact surface of the phases, 2) high specific flow rate of the gas flow, 3) the absence of dead areas, 4) simple design, 5) manufacturability, 6) ease of repair, 7) the possibility of rapid regulation of the process flow rate, 8) providing the necessary temperature conditions of the technological process.

Various theoretical and experimental studies of hydrodynamics and mass transfer allow developing a wide range of designs apparatuses of this type. Fig. 2 shows the most typical ejection gas dispersant designs [11].

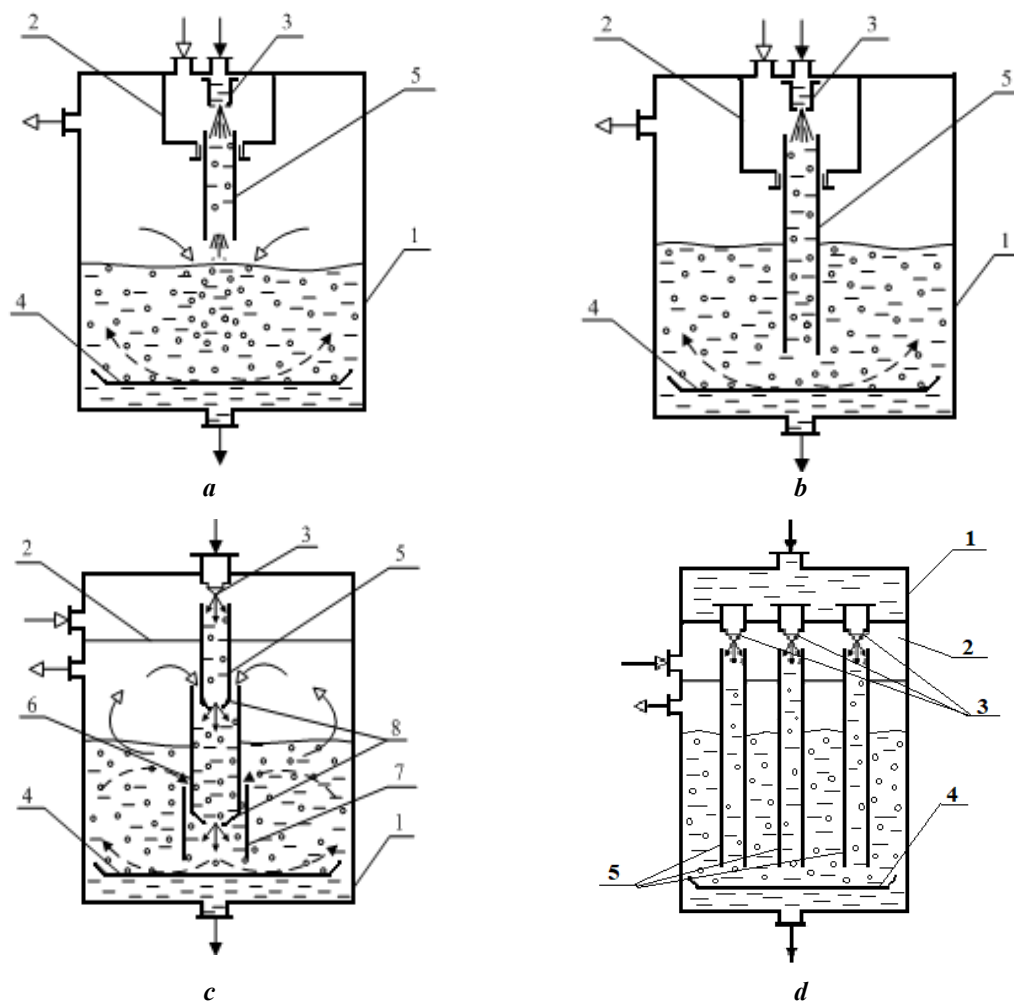


Fig. 2. Gas-liquid ejection apparatuses designs:

a - gas-liquid ejector with short ejector; *b* - gas-liquid ejector with long ejector; *c* - gas-liquid ejector with tiered ejector; *d* - multi-nozzle gas-liquid ejector;

1- cylinder; 2 - ejection chamber; 3 - liquid sprayer (flow nozzle); 4 - dispersant; 5, 6, 7 - ejectors-mixers; 8 - nozzles

The presented designs of gas-liquid-driven apparatuses use alternating change in the shape and direction of the flow, flow impact against solid countermeasure barriers, twisting, reciprocal ejection and phase injection, pulsation, effective liquid spraying for intensifying heat-exchange and mass-exchange processes.

The units work as follows: a pressurized liquid is fed into a nozzle, atomized and drawn into the induction chamber. The resulting gas-liquid mixture flows through the ejector mixer. The liquid-gas contact occurs with the surface of the atomized liquid. Depending on the ejector operating mode, its geometric parameters and the pressure drop across the nozzle, a gas-liquid two-phase flow with different liquid to gas ratios can be generated in the ejector. The two-phase



flow can be as dispersed liquid or gas phase. By proper conditions, a phase inversion can occur. This mode is the most effective because the mass transfer coefficient is highest at the moment of inversion. Leaving the ejector, the gas-liquid flow strikes the disperser. When the gas-liquid flow hits the disperser, the gas bubbles are crushed and the next stage of gas-liquid contact occurs. The mixture is then distributed according to the apparatus reaction volume where another stage of contact of the gas-liquid contact takes place.

The characteristics of the presented designs.

The gas-liquid jet and short ejector apparatus (Fig. 2, *a*) has a gas-liquid jet that additionally captures gas from the reaction volume space, increasing the gas content of the apparatus.

The tiered ejector apparatus (Fig. 2, *c*) generates significant shear rates and multiple gas-liquid contact in the ejector-mixer.

The multi-nozzle apparatus occupies a special place among gas-liquid ejectors (Fig. 2, *d*). By the results of the experiments the efficiency of these units is 15-20% higher than that of a gas-liquid ejector with a long ejector (Fig. 2, *b*).

The chemical method based on determining the effective phase contact surface, i.e., the interfacial surface actually involved in the mass exchange process, is one of the most accurate way of assessing the efficiency of gas-liquid apparatus [11]. This method is based on the chemisorption of oxygen from air and identification of the "sulphite number". This allows us to determine the process speed.

Conclusions

By the results of the experiments the apparatus with a gas-liquid jet and a short ejector provides a higher (by 6-8%) mass transfer coefficient than the traditional apparatus with a long ejector. The gas-liquid apparatus with the multi-tier ejector has a complex design, but the "sulphite numbers" are considerably higher than the other apparatuses - by more than 15%, which allows us significantly intensify the heat and mass transfer process. The multi-nozzle gas-liquid ejector has higher (by 15-20%) "sulphite numbers".

References

1. **Leont'ev V.K., Barasheva M.A.** Calculation of a gas-liquid ejection device for carrying out the absorption process. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2012. V. 55. N 12. P. 98-100 (in Russian).
2. **Basargin B.N., Galickij I.V., Gushchin Yu.I.** Mass transfer and heat exchange processes of chemical technology. *Sb. nauch. tr. Yarosl. politekhn. in-ta*. 1975. P. 39-44 (in Russian).
3. **Kan N.S., Nurgazizova T.T., Korableva O.N., Leont'ev V.K.** About the contact surface of the phases in the mixer of the gas-liquid ejection apparatus. *74 Vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnyh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem: sbornik materialov konferencii*. 2021. V. 1. P. 171-174 (in Russian).
4. **Ul'yanov B.A., Badenikov V.Ya., Likuchev V.G.** *Processes and apparatuses of chemical technology*. Angarsk: AGTA, 2005. 903 p. (in Russian).
5. **Frolov V.F.** *Lectures on the course "Processes and apparatuses of chemical technology"*. SPb.: Khimizdat, 2003. 608 p. (in Russian).
6. Patent RF N 2176929. Gas-liquid reactor / F.Sh. Hafizov, N.F. Hafizov, V.S. Andreev, V.A. Zyazin, YU.G. Moroshkin, I.F. Hafizov. 20.12.2001, Bul. N 35 (in Russian).



7. **Lepeshinskij I.L., Istomin E.L., Zarankevich I.L., Reshetnikov V.L.** Mixing device of an open-type bubble structure *Izvestiya vuzov. Aviatsionnaya tekhnika*. 2016. N 3. P. 71-75 (in Russian).
8. **Leont'ev V.K., Korableva O.N.** Calculation of the aeration energy of the working volume in gas-liquid ejection apparatuses. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. N 4. P. 48 (in Russian).
9. Pat. RF № 167023 Apparatus for gas-liquid contact / V.K. Leont'ev, O.N. Korableva, O.V. Smirnova, I.A. Nevzorov, T.V. Pogodina. 20.12.2016, Bul. N 35 (in Russian).
10. Pat. RF № 152989 Apparatus for gas-liquid contact with a combined nozzle element / V.K. Leont'ev, O.N. Korableva. 27.06.2015, Bul. N 18 (in Russian).
11. **Leont'ev V.K., Korableva O.N.** Razrabotka konstrukcij gazozhidkostnyh ezhekcionnyh apparatov. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2016. N 3. P. 8-10 (in Russian).

Received 03.05.2021

Accepted 28.05.2021



FEATURES OF EXTRACTING OF HERACLEUM SOSNOWSKY FRUITS

A. V. Pavlov, V. V. Solovyov

Pavlov A.V., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Solovyov V.V., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: pavlovav@ystu.ru; solovyovvv@ystu.ru

Keywords:

Sosnowsky hogweed fruit extraction and processing time, essential oil, chromatographic analysis, chemical technology, rubber frost resistance

This paper deals with the using of Sosnowsky hogweed processing products in the chemical industry. Essential oils containing carboxylic acid esters are the most valuable important components obtained after fruits oil extraction of the studied plant. The extraction was carried out in a Soxlet apparatus sequentially with light petroleum ether, an equal volume mixture of benzene and acetone and isopropanol. The resulting essential oil was used to prepare a compound with vaseline oil to make rubber. The use of Sosnowsky hogweed essential oils in the formula of rubber makes it possible to extend the temperature range of their use at low temperatures. The recycling of rubber containing essential oils into crumb rubber will enable it to be used in road pavements and eliminate the problem of them cracking in winter time. The recycling of rubber containing essential oils into crumb rubber allows us to use it for road surface and to eliminate the problem of winter time cracking.

Introduction

Every year, the invasive plant *Heracleum Sosnowskyi Manden*, or Sosnowsky hogweed, occupies up to 10% of the arable land in Europe [1, 2-4]. This plant can cause photochemical burns in human when contact with the skin, thus making it a potential hazard to the public [5].

Nowadays, the issue of limiting the spread of this invasive plant is decided privately by the land owner.

In the places where this plant can pose a potential threat to human health (city parks, adjacent to railways lands, and non-agricultural lands) the overgrowth of this plant is treated with strong, continuous-type herbicide "Tornado" based on glyphosate [6], which effects on the environment and can have a negative impact on human health.

On small and medium-sized agricultural lands Sosnowsky's hogweed is removed during the cultivation. In the most of the large wastelands, restrictive measures against the spread of Sosnowsky's hogweed are neither applied nor envisaged.

Limiting the spread of this plant can be achieved through the use of herbicides and by targeted, integrated processing into products required by society.

Study

The hogweed burgeon contains up to 17–31% wt. sugar [7] and was predicted as one of the promising and economically raw for biofuel production. By the monitoring of sap sugar



content at different stages of plant vegetation in 2019-2020, it was observed [8] that the maximum sap sugar content was 7.5% wt. and occurred during budding and flowering period. But bioethanol could not be obtained in relevant quantities from the sugar sap of the stems of Sosnowsky hogweed by the digestion of *Saccharomyces cerevisiae*. The substances in the juice inhibited the biological processes of sugar digestion and exhibited antimycotic properties [9]. Infrared spectra of sugar and sugar concentrate obtained from Sosnowsky hogweed were made by IR-Fourier RX-1 of "Perkin Elmer" spectrophotometer.

The sugar concentrate obtained from the sap by evaporation, as confirmed by infrared spectroscopy data (Fig. 1), is using for wood-peel pellets production as a binder and flavoring agent for the resulting pellet fuel [10].

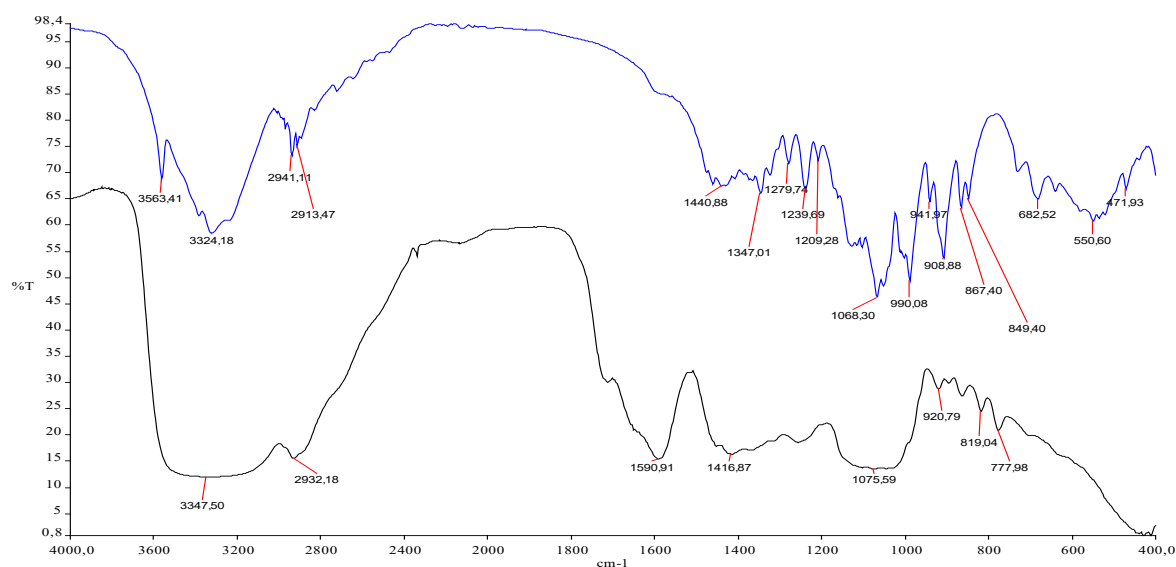


Fig. 1. IR spectra of sugar (bottom graph) and sugar concentrate from Sosnowsky hogweed (top graph)

The IR spectra of sugar concentrate and sugar (a disaccharide consisting of α -glucose and β -fructose) show absorption bands of 844 and 891 cm^{-1} , are typical for glucosides and polysaccharides, and absorption bands of 1070 cm^{-1} are typical for fructose. The presence of a broad absorption band of 3200–3600 cm^{-1} in both spectra indicates the presence of hydroxide groups bound together by hydrogen bonds in the disaccharides.

According to [11], *Heracleum Sosnowskyi* Manden fruits contain 1–10% essential oils. By GOST 31791-2017 "Essential oils and floral and herbal essential oils" these fruits cannot be used in perfumery, cosmetics and food industries or in medicine, but they can be successfully used in chemical technology, in particular for technical rubber production.

The higher frost resistance of technical rubbers may be the result of the high content of carboxylic acid esters [12] of the ester oil.

Fruits of Sosnowsky's hogweed were seeded at noon in cloudy weather and in the absence of precipitation in the period 15.08.2020 – 25.08.2020 in a floodplain meadow with coordinates: 57.717644 north latitude and 39.829009 east longitude, Yaroslavl, Russia. After mechanically removing the fruit from the umbels, the seeds were dried out of sunlight, packed in sealed cardboard boxes and stored in a cool dry place.



The essential oil was extracted from air-dry raw material one month and one year after seeding by light petroleum ether extraction in a Soxhlet apparatus and by 3-step sequential extraction method "light petroleum ether - mixture of acetone and benzene (1:1 by volume) - isopropanol" year later.

The chemical composition of essential oils was analyzed using a gas chromatograph with a DB-624 capillary column with a stationary phase of 6%, cyanopropylene phenyl 94% and a film thickness of 2.5 micrometers, 30 m length, 0.53 mm diameter, equipped with a flame ionization detector, an electronic integrator Crystallux 4000M.

We raised the column temperature from 60 °C to 200 °C at a heating rate of 4 °C/min and controlled for 2.5 min, then raised to 250 °C at a heating rate of 20 °C/min and controlled for 5 min. Medium gas: hydrogen. Column flow rate: 3.0 ml/min; injector temperature: 250 °C; detector temperature: 290 °C; flow division: 1:5; hydrogen flow rate: 30 ml/min; air flow rate: 300 ml/min.

The components were identified by their retention times. The quantitative content of the components was determined by internal rationing.

Analysis of a chromatogram of the essential oil obtained one month after its extraction shows that the essential oil contains 36 components (Table 1), of which 13 have been identified, mass content in the essential oil exceeds 1.0% (major components). The yield of the essential oil extracted with petroleum ether from the fruit of *Heracleum Sosnowskyi Manden* was 3.4% wt.

Table 1. Quantitative composition of major components of Sosnowsky hogweed fruit essential oil one month (2020) and one year (2021) after seeding.

No.	Component	Ingredient weight in essential oil, %	
		2021	2020
1	1-Hexanol	-	1.057
2	Terpene	9.523	14.671
3	Octanal	3.626	5.225
4	Hexylacetate	1.957	3.297
5	Octanol	2.927	3.257
6	Hexylisobutyrate	2.776	2.313
7	Hexylbutyrate	7.727	6.891
8	Octylacetate	25.630	27.575
9	Hexylisovalerate	2.540	2.581
10	Octylisobutyrate	1.607	2.324
11	Hexylcapronate	4.190	3.375
12	Octylisovalerat	11.562	7.568
13	Octylcapronate	1.877	1.449
14-36	Other	24.088	18.417

Table 1 shows the total amount of identified carboxylic acid esters in the essential oil is 57.5% wt., of which 27.6% wt. is octyl acetate. These results are correlating with the results of tests of essential oils [13].

Chromatographic analyses show the essential oil content of Sosnowsky hogweed fruit declines to trace levels after a one-year storage cycle, and it is a significant problem for the industrial year-round production of essential oils by extraction.



By Table 1, reanalysis of the essential oil after one year shows a quantitative decrease of terpenes, octanal, hexylacetate, octylisobutyrate and a complete absence of 1-hexanol and there is an increase in hexylbutyrate, hexylcapronate, octylisobutyrate and total unidentified components of the essential oil. The total amount of carboxylic acid esters identified increased by 2.3%.

When light petroleum ether was extracted in a Soxhlet apparatus with air-dry raw material from the fruit of Sosnowsky hogweed, stored for one year, no essential oil could be quantitatively obtained. We found only trace amounts of the components making up the essential oil. Further extraction of raw material with acetone and benzene mixture (1:1 by volume) allowed to extract additionally 12.071% wt. 1-hexanol, 1.073% wt. octylacetate and 3.243% wt. hexylisovalerate at total mass yield of 3.2%, the final extraction with isopropyl alcohol did not increase of carboxylic acid esters content of the extract.

The essential oil of Sosnowsky hogweed fruit has a nice fruity smell, typical for the carboxylic acid esters. But this oil has low processability. To improve processability of essential oil in the manufacture of rubber compound, a compound of vaseline oil with essential oil in a 1:1 ratio (vegetable oil) by volume, from which the fraction with a boiling point below 85 °C was completely removed. When making the compound with petroleum jelly medical oil the processability is increased, but the organoleptic properties are greatly reduced and the compound began to smell bad.

The kinematic viscosity of the compounds was determined with a capillary viscometer VPZH-1 according to GOST 33-2000.

Rubber mixtures based on light crepe with a compound of vaseline oil and essential oil in the ratio of 1:1 (vegetable oil) by volume and I-12A oil (industrial oil) were made on heating rollers PD-320 160/160 with friction of the rollers 1:1,08 during 15 minutes.

The methods of definition of premature vulcanization ability of rubber compounds samples according to GOST 10722-76 (ST SEV 3662-88), methods of definition of rubber compounds vulcanization characteristics according to GOST 12535-84 (ST SEV 3813-82) with use of vibroreometer "Monsanto" were used, methods for determination of elastic tensile strength properties of rubber compounds according to GOST 270-75 using ITS 8220-10 tensile breaking machine, method for determination of frost resistance of rubber compounds according to GOST 408-78.

Table 2 shows the technological characteristics of vaseline oil compounds with essential oil.

Table 2. Technological characteristics of Vaseline oil compounds with essential oils of Sosnowsky hogweed fruits

Indicator name	Essential oil content, % vol.				
	0	10	25	50	75
Refractive index, n_D^{20}	1.4721	1.4661	1.4633	1.4557	-
Density at 20 °C, g/cm ³	0.8502	0.8373	0.8122	0.8204	0.8316
Kinematic viscosity, mm ² /sec:					
at 20 °C	126.76	42.40	19.31	20.09	22.53
at 40 °C	56.61	25.52	11.10	10.21	15.87
at 50 °C	32.08	14.76	8.44	8.10	13.41
Self-ignition temperature, °C	290	270	265	260	235

According to Table 2, a compound of vaseline oil with essential oil in a ratio of 1:1 by volume has optimum processing characteristics. At this oil ratio, the kinematic viscosity values



in the temperature range under study are extremely reduced at the maximum permissible essential oil content of the compound.

Table 3 presents the comparative properties of rubber compound and technical rubber based on light crepe containing industrial oil I-12 and a compound of vaseline oil with Sosnowsky hogweed extracts.

Table 3. Comparative properties of rubber compound and technical rubber based on light crepe containing industrial oil I-12 and a compound of vaseline oil with with Sosnowsky hogweed extracts

Recipe and indicator name	Oil, wt. h.	
	Industrial I-12 (5,00)	Plant (5,00)
Sulphur	2.00	2.00
Mercaptobenzthiazole	0.65	0.65
Tetramethylthiuramdisulphide	0.30	0.30
Zinc oxide	15.00	15.00
Stearic acid	2.00	2.00
Vulcanizing ability of the rubber compound at 120 °C		
M_{\min} , units. Mooney	9	16
t_5 , min	17	7.5
t_{35} , min	20	15
Δt_5 , min	3	7.5
Rheometer characteristics of the rubber compound at 151 °C		
M_L , H·m	4.6	6.4
t_s , min	2.9	1.3
M_H , H·m	21.5	23.1
ΔM , H·m	16.9	16.7
t_{50} , min	5.5	3.0
t_{90} , min	5.8	3.8
t_r , min	40.0	-
R_V , min ⁻¹	34.8	40.7
Rubber properties (vulcanization mode in an electric curing press 151 °C x 15 min)		
f_p , MPa	24.0	24.4
ϵ_p , %	930	950
θ , %	9.6	6.7
Frost resistance coefficient at minus 45°C	0.72	0.89

Conventions

M_{\min} - minimum viscosity (torque) at 120 °C;

t_5 - the time from the start of the test when the viscosity of the rubber mixture exceeds the minimum viscosity M_{\min} by 5 units at 120 °C;

t_{35} - the time from the start of the test when the viscosity of the rubber mixture exceeds the minimum viscosity M_{\min} by 35 units at 120 °C;

M_L - minimum torque;

t_s - start time of curing at given temperature;

M_H - minimum torque;

ΔM - difference between the maximum and minimum torque;

t_{50} - time to reach 50% degree of cure at given temperature;

t_{90} - the time to reach the optimum curing time at given temperature;

t_r - reversion time;

R_V - measure of the rate of curing;

f_p - conditional tensile strength;

ϵ_p - relative elongation at break;

θ - relative residual elongation.



The technical rubber comparative properties (Table 3) show that the introduction of vegetable oil into the rubber mixture slightly increased its tendency to subvulcanize to compare with industrial oil but there is no overvulcanization of the rubber mixture sample with vegetable oil.

Rubber containing vegetable oil has the value of coefficient of cold-resistance at minus 45 °C by 23% more in comparison to rubber plasticized with industrial oil with practically the same level of deformation strength properties under uniaxial tension.

The increased frost resistance of containing vegetable oil rubber is explained by the presence of 57.5% wt. of carboxylic acid esters in the essential oil of Sosnowsky hogweed fruit. In this regard, essential oil as a component of rubber compounds is not only a softener like industrial oil I-12A, but also a plasticizer of rubbers. It allows to recycle these rubbers into rubber crumb as a component of production of polymer-bitumen binders [14, 15], reducing of road surfaces cracking at low temperature.

Conclusions and recommendations

1. The essential oil of Sosnowsky hogweed can be used as a plasticizer of technical rubbers to increase their frost resistance.
2. The essential oil content of Sosnowsky hogweed fruit declines to trace levels after a one-year storage cycle, and it is a significant problem for the industrial year-round production of essential oils by extraction.

Acknowledgements

The authors would like to express their deep gratitude to Professor A.V. Tarasov and Associate Professor O.Yu. Solovieva for their professional scientific consulting when preparing the material for the article.

References

1. **Betekhtina A.A., Rozhnina D.A., Ivanova L.A., Malygin M.V., Ivanov L.A.** Relative growth rate and its components in invasive species heracleum Sosnowskyi and congeneric native species *H. Sibiricum*. *Rossiiskij zhurnal biologicheskikh invazij*. 2018. N 4. P. 7-16 (in Russian)
2. **Kondratyev M.N., Budarin S.N., Larikova Y.S.** Physiological and ecological mechanisms of invasive penetration of Sosnowskyi hogweed (*heracleum Sosnowskyi* Manden) in exploitable agroecosystems. *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*. 2015. V. 2. P. 36-49 (in Russian)
3. **Nielsen, C., H.P. Ravn, W. Nentwig and M. Wade (eds.)** The Giant Hogweed Best Practice Manual. Guidelines for the management and control of an invasive weed in Europe. Forest & Landscape Denmark, Hørsholm, 2005. 44 p.
4. **Lutyńska R.** Studies on the acclimatization of *Heracleum sosnowskyi* Manden and its use as a fodder plant. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*. 1980. N 139. P. 3-36.
5. **Pesnya D.S., Serov D.A., Vakorin S.A., Prokhorova I.M.** Research of the toxic, mitosis modifying and mutagen effect of *Heracleum sosnowskyi*. *Yaroslavskij pedagogicheskij vestnik*. 2011. N 4. V. III, (Natural Sciences). P. 93-98 (in Russian)
6. **Miroshnikova D.I., Kiryushin V.A., Motalova T.V.** About application of glyphosate based herbicides. *Science to the Young (Eruditio Juvenium)*. 2018. N 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voprosy-primeneniya-gerbitsidov-na-osnove-glifosata> (accessed 24.05.2021). (in Russian)



7. **Dorzhiiev S.S., Pateeva I.B.** Energy-saving technology for obtaining bioethanol from the green mass of plants of the genus *Heraculum*. *Polzunovskiy Vestnik*. 2011. N 2/2. P. 251-255 (in Russian)
8. **Golovkov A.E., Vahromeeva O.V., Pavlov A.V., Solov'ev V.V.** Monitoring of the sugar content of Sosnovsky hogweed at different stages of the plant's vegetation. *Sem'desyat tret'ya vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnyh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 20 aprelya 2020 g., YAroslavl': sb. materialov konf. V 2 ch. CH. 1* [Elektronnyj resurs]. Yaroslavl': Izd-vo YAGTU, 2020. P. 164-166. 1 opt. disk (in Russian)
9. **Tkachenko K.G., Preobrazhenskaya N.E., Sacyperova I.F.** Antimicrobial effect of essential oils of some types of *Heraculum L.* *Rastitelnye Resursy*. 1988. 24(1). P. 99-104. (in Russian)
10. **Baranova N.D., Pavlov A.V.** Investigation of the properties of wood-petiole pellets. *Sem'desyat tret'ya vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnyh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 20 aprelya 2020 g., YAroslavl': sb. Materialov konf. V 2 ch. CH. 1* [Elektronnyj resurs]. Yaroslavl': Izd-vo YAGTU, 2020. P. 252-256. 1 opt. disk (in Russian)
11. **Tkachenko K.G.** Essential oils of *Heracleum Ponticum* (Lipsky) Schischk and H. Sosnowskiy Manden fruits. *Nauchnye vedomosti. Ser. estest. nauk. Bel.GU*. 2010. N 3(74). V. 10. P. 23-27 (in Russian)
12. **Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктов М.А.** Compounding principles in the field of frost-resistant rubbers. *Aviacionnye Materialy and Technologii*. 2013. N 3. P. 53-55 (in Russian)
13. **Tkachenko K.G., Zenkevich I.G.** The composition of essential oils from the fruits of some species of *Heraculum L.* *Rastitelnye Resursy*. 1987. 23(1). P. 87-91 (in Russian)
14. **Vysockaya M.A., Kuznecov D.A., Litovchenko D.P., Barkovskij D.V. Shiryaev A.O.** The need for a plasticizer in the production of polymeric - bitumen binders. *Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova*. 2019. N 5. P. 16-22. DOI: 10/ 34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094 (in Russian)
15. **Airey G.D.** Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. *Polymer Modified bitumen*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. P. 238-263.

Received 14.05.2021

Accepted 28.05.2021



LABORATORY AND SEMI-INDUSTRIAL ULTRASONIC DRYERS

S. A. Terentyev, A. V. Shalunov, V. N. Hmelev, V. A. Nesterov, R. N. Golyh

Terentyev S.A., Senior Lecturer; Shalunov A.V., Doctor of Technical Sciences, Associate Professor; Hmelev V.N., Doctor of Technical Sciences, Professor; Nesterov V.A., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Golyh R.N., Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher

Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Trofimova st., 27, Biysk, Russia, 659305

E-mail: sergey@bti.secna.ru, shalunov@bti.secna.ru, vnh@bti.secna.ru, nva@bti.secna.ru, grn@bti.secna.ru

Keywords: acoustic pressure level, drying, dispersing, ultrasonic dryer, drying curve

The paper deals with the process of convective drying of materials using potatoes as an example at 60 °C. To intensify the drying process, non-contact ultrasound with different acoustic pressure levels in the range 130-175 dB was applied. Ultrasonic drying at 175 dB reduced the drying time of potatoes by 57.1% to compare with the convection drying. We observed a step change of drying speed during the initial phase (at high moisture content) at acoustic pressure level of 150 dB. It allows to predict the activation of dehydration mechanism without a phase change, i.e., by dispersing moisture from the surface of the material to be dried. To verify the dispersion mechanism, we captured water droplets with the immersion liquid slide. The number of dispersed droplets decreased along with decreasing of material moisture content. The optimum of acoustic pressure level is 160-165 dB range in terms of reduced drying time and energy consumption. Two drum-type dryer designs have been proposed to increase the mass of material being dried at the same time. Ultrasonic drying (160-165 dB) of diced potatoes by these units was 45-47% faster than convection drying.

Introduction

Drying is an energy-intensive and time-consuming process in many industries. Therefore, the development of new technologies and apparatuses reducing energy costs and drying time is very important. Scientists are searching for ways to intensify the various materials drying processes. The issue of controlling the process temperature in order to maintain the properties of the material to be dried is a crucial one [1-5]. A promising way to reduce the temperature while increasing the drying rate is to use combined thermal and acoustic influence [6-9].

Drying time can be reduced by combining acoustic waves with convective drying with the help of the following physical mechanisms: Rayleigh - type acoustic streaming, near obstacles microstreaming, mechanical action or 'sponge effect', thermal action, near the surface pressure variation, etc. [10].

These mechanisms appear with a certain sound pressure level (at least 130 dB) [10]. The drying process is almost the same as for convection drying in the case of lower acoustic pressure level vibrations. The optimum frequency is determined by the characteristics of the material, the structure of its micropores and the size of the individual particles. In recent years, the ultrasonic frequency range (20 to 35 kHz) has been preferred because it is safer for humans (compared to audible acoustic vibrations).



Ultrasonic impact on the material to be dried can be contact (ultrasonic transducer - material to be dried) or non-contact (ultrasonic transducer - air - material to be dried).

By the contact method, the vibrating surface of the ultrasonic transducer directly affects the material to be dried, ensuring maximum transmission of acoustic energy when the contact is close. Researchers have shown decreasing of drying time in combination with convection drying compared with convection drying: in [11] 63% drying of mushrooms, in [12] - 47.7% drying of potatoes, in [2] - 80% drying of carrots.

However, according to some authors [13], the high efficiency can be attributed to the considerable thermal effect created by the mechanical friction between the material to be dried and the transducer surface, which is often an undesirable result. The main disadvantage of contact ultrasound effect is a large total area of the ultrasound transducer demand to send the ultrasonic energy directly into the material. Also, the material to be dried should have maximum contact area with the radiator. This is not technically possible when implementing the drying process on an industrial scale.

These disadvantages require the use of ultras through an intermediate gas medium. [2, 14] show that non-contact ultrasound intensifies the drying process; however, the results are not as good as contact exposure. The main reasons are the low ultrasonic transducer efficiency and the reflection of vibrations at the "transducer - air - drying material".

Effective transducers by the authors in the form of flexibly vibrating plates or disks [15-17] can reduce the drying time of pasta products by 24-26% [18], cypress-tea and textile materials by 30% [19-20]. However, these results were obtained at a sound exposure level of 150 dB or less. The ultrasonic drying process up to 175 dB has practically not been studied. The various authors have chosen the material to be dried and its size randomly, which makes it impossible to compare the results objectively.

By Dalton's law, the process of evaporation of moisture from a free surface is under isothermal conditions:

$$\frac{dm}{d\tau} = KS \frac{P_0 - P_\infty}{P_b}, \quad (1)$$

where m is mass of liquid evaporated; τ - time; K is coefficient taking into account hydrodynamic conditions at surface; S is surface area of material evaporation; P_0 is saturated vapor pressure at material surface (at surface temperature); P_∞ is partial pressure of vapor in ambient; P_b is barometric pressure in ambient.

Reducing the size of the material leads to increasing of the evaporation surface area and the drying speed. The size of the material to be dried was chosen to be a multiple of the wavelength of the ultrasonic exposure in air to provide better conditions for the vibrations to penetrate the material and excite its vibrations at the ultrasonic frequency.

Study

Ultrasonic drying was combined with convection drying in a SHINI SHD25 drying plant with integrating ultrasonic disk radiator [21] (Fig. 1).



Fig. 1. The exterior of a drying unit with ultrasonic dryer

To determine the acoustic pressure level on the pallet with the material to be dried we use the Ecophysics-110A/Engineer-110A noise level meter. Measurements were taken at the acoustic axis of the transmitter and at a distance of 70 mm from the axis at different generator settings (Table 1).

Table 1. Acoustic pressure levels at 180 mm from the disc radiator

Distance from disc axis, mm	Electronic generator installation level from maximum power, %						
	40	50	60	70	80	90	100
	Acoustic pressure level L , dB						
0	132	141	152	162	166	171	176
70	128	140	149	159	164	168	174
Average value	130	140.5	150.5	160.5	165	169.5	175

We chose potatoes as the most common vegetable in the Russian Federation. During the experiments the weight of potatoes was (250 ± 0.1) g, with a cube size of $15 \times 15 \times 15 \pm 1$ mm. Drying agent temperature $t = (60 \pm 1)$ °C. Speed of the drying agent is $(0,5 \pm 0,03)$ m/s. The air humidity is $(55 \pm 5)\%$.

The moisture content of the potatoes during the drying process was determined by the formula

$$w^0 = \frac{W}{G_c}, \quad (2)$$

where W is the mass of moisture, G_c is the mass of dry potatoes.

The drying speed was determined by numerical differentiation:

$$\frac{dw^0}{d\tau} = -\frac{w_{i+1}^0 - w_i^0}{\tau_{i+1} - \tau_i}, \quad (3)$$

where w_i^0 - the moisture content of the potatoes at time τ_i ; w_{i+1}^0 - the moisture content at time τ_{i+1} .

The potatoes were weighed every 15 minutes with an accuracy of ± 0.1 g. During the drying process the weight of potatoes was reduced by 4 times, i.e., until a moisture content of (0.14 ± 0.01) kg/kg was reached.

The drying curves for potatoes are shown in Fig. 2.

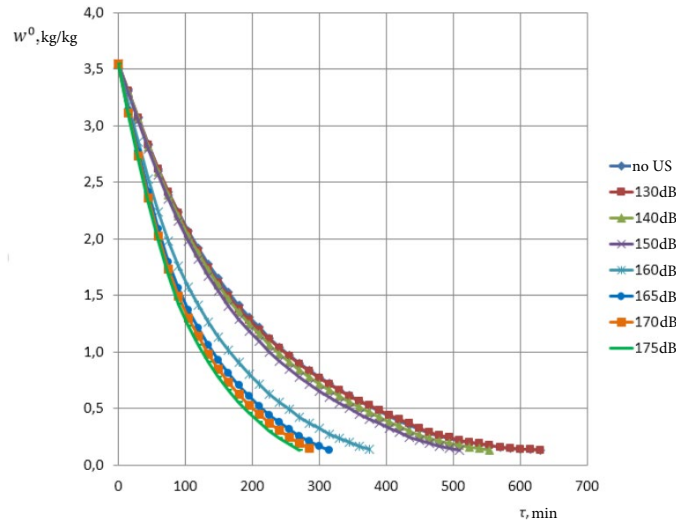


Fig. 2. Potato drying curves at different acoustic pressure levels

The drying time of the control (convection drying) experiment was 630 min. The combined effect of heated air and 175 dB ultrasonic vibrations resulted in a drying time reduction of 57.1%. (Table 2).

Table 2. Drying time for potatoes to a moisture content of 0.14 kg/kg at different acoustic pressure levels

	Acoustic pressure level L, dB							
	0	130	140	150	160	165	170	175
Drying time, min	630	630	555	510	375	315	285	270
Drying efficiency, %	0	0	12.7	19	40.5	50	54.8	57.1

The drying efficiency was determined by the reduction in process time as compared to the control experiment. There is no increase in drying efficiency at a acoustic pressure level of 130 dB. It confirms that low-intensity ultrasound has no effect. A further increase in acoustic pressure level up to 150 dB leads to a proportional reduction of drying time. There is a jump in drying efficiency at acoustic pressure levels above 150 dB.

A constant drying speed can be detected in the drying curves up to 150 dB (Fig. 3). There is no period of constant drying speed at levels of 160 dB and above.

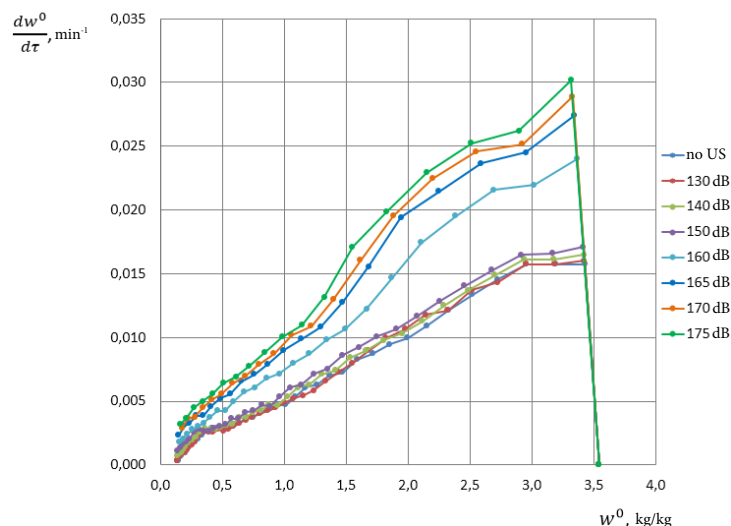


Fig. 3. Drying speed curves for potatoes at different acoustic pressure levels



For a more thorough analysis of the effect of acoustic pressure level on process efficiency, the drying rate was averaged for two equal periods of high moisture content (moisture content greater than 1.78 average) and low moisture content (<1.78). The resulting dependencies of the average drying speed on the acoustic pressure level are shown in Fig. 4.

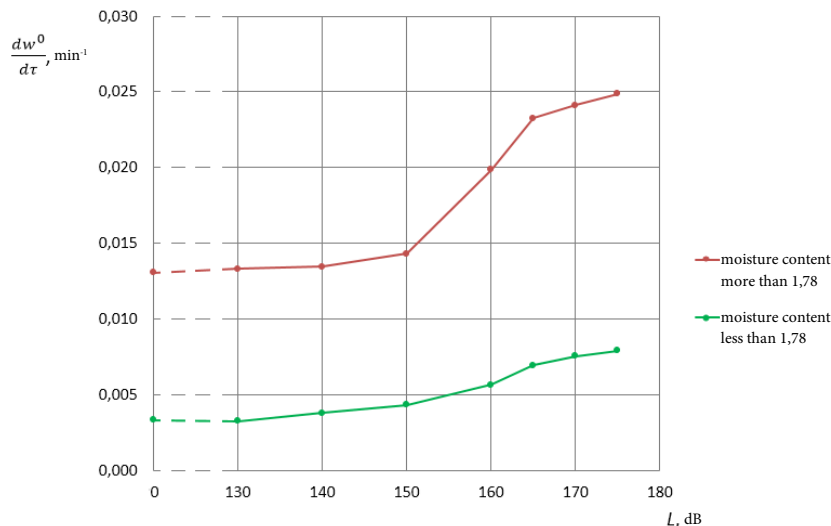


Fig. 4. Dependence of average potato drying speed on acoustic pressure level at $t = 60^\circ \text{C}$

At high moisture content (> 1.78) in the 150-165 dB range, the drying acceleration is $600 \cdot 10^{-6} (\text{m} \cdot \text{dB})^{-1}$. When the acoustic pressure level is further increased, the acceleration is less and is $160 \cdot 10^{-6} (\text{min} \cdot \text{dB})^{-1}$. An increase in the drying speed in the range 150–165 dB may be caused by moisture dispersion from the outer surface of the material.

Dispersing mechanism was carried out as follows. A slide with immersion liquid was placed under the mesh tray with the material to be dried, the dispersed water particles were deposited on it. The slide was then photographed through a Mikmed-6 (Lomo) microscope at 400x magnification (Fig. 5). The drying was carried out at a acoustic pressure level of 160 dB.

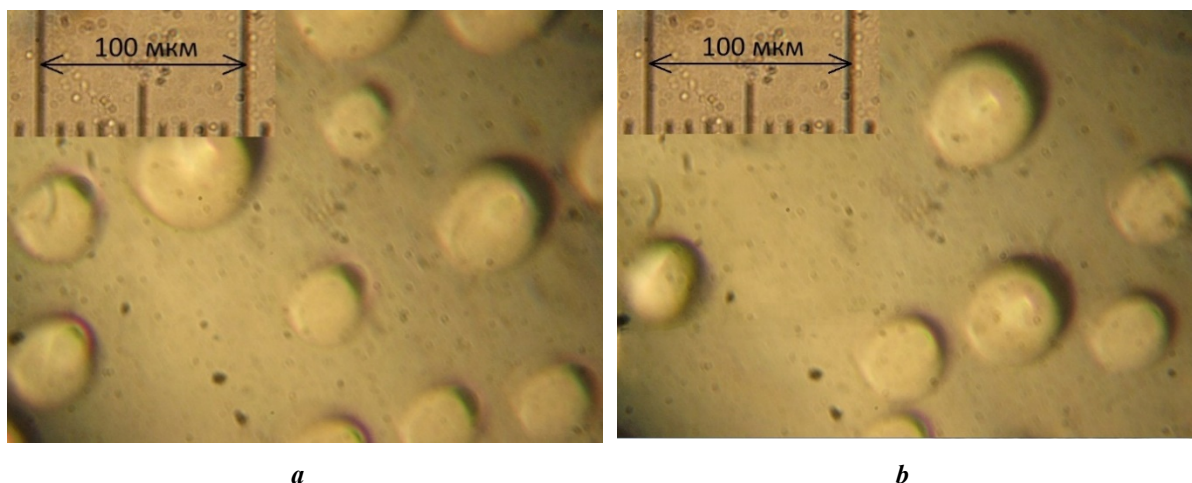


Fig. 5. Photos of the dispersed liquid at different potato moisture contents: *a* - 3.5 kg/kg; *b* - 2.2 kg/kg

There is separating and precipitating on the slide with a high moisture content (the presence of moisture on the surface) of the dried potato. As the moisture content decreases, the number of droplets decreases. There are no droplets if the moisture content is less than 1 kg/kg.



The dispersed droplets are evaporated in the volume of the drying unit if the temperature of the drying agent is high enough. However, at room temperature and sufficient drying agent rate, moisture can be carried away as droplets from the plant. It will reduce the energy consumed by the drying plant.

The proportional increase of acoustic pressure level is accompanied by a non-linear increase of the ultrasound machine power consumption. A non-contact ultrasonic level of 160-165 dB should be used for energy-efficient use of ultrasonic vibrations of the drying process.

Two drum-type dryers have been developed in combination with convection drying for semi-industrial applications of ultrasonic drying.

The horizontal drum-type dryer consists of a cylindrical body 1 and cylindrical surfaces 2 and 3, arranged coaxially with the body. There are axial perforations 5 and blades 4 in each surface, on the inner part of the body there are also blades (Fig. 6). An ultrasonic disc emitter is in front of the end wall of the dryer. Drying is by convection with ultrasonic impact of 160-165 dB. The drum rotates, draws the material to be dried 6 by the blades and transfers it from one volume of the dryer to the other through the axial perforations. This way the bulk material is always in thin layers, providing effective exposure to the drying agent and ultrasonic vibrations.

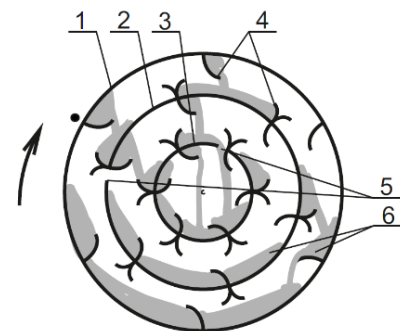


Fig. 6. Horizontal dryer cross-section

The drying speed curves for potatoes are shown in Fig. 7. Drying was carried out with the same drying agent parameters as in the laboratory setting at a sound pressure level of 160–165 dB. The mass of the potatoes was 6 kg.

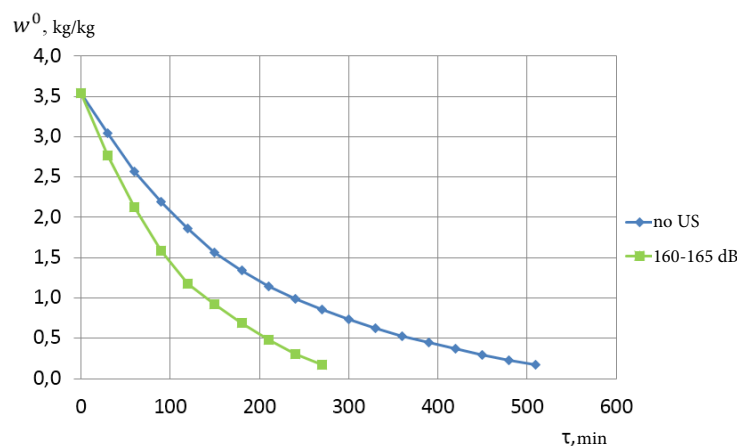


Fig. 7. Horizontal dryer drying curves

The convection drying time was 510 min, by the additional ultrasonic effect was 270 min.

The vertical drum dryer (Fig. 8) consists of a cylindrical drum 2 with a diameter D . There is inside spiral tray 3 with a decreasing inner diameter towards the top of the dryer. The dried material 1 is transferred from bottom to top by tilting and vibrating the drum by vibration drive 4, after the product is dumped down into tray 7. The ultrasonic transducer 5 affects the material by direct action (during material dumping) or by reflection from the reflectors 6 and the dryer body (when the material is on the spiral tray).

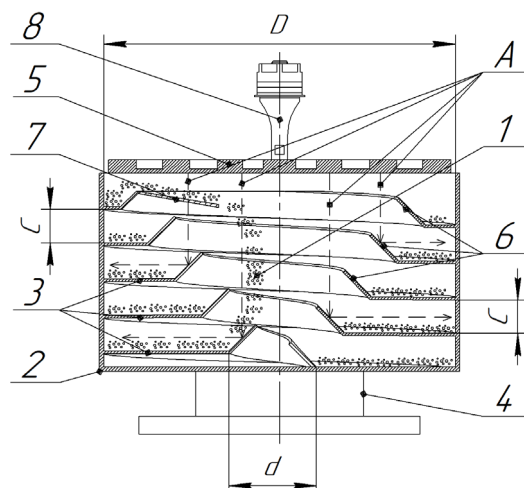


Fig. 8. Vertical-type ultrasonic drum dryer design

The convection drying time was 540 min, by the additional ultrasonic effect was 300 min (Fig. 9). The mass of the potatoes was 6 kg.

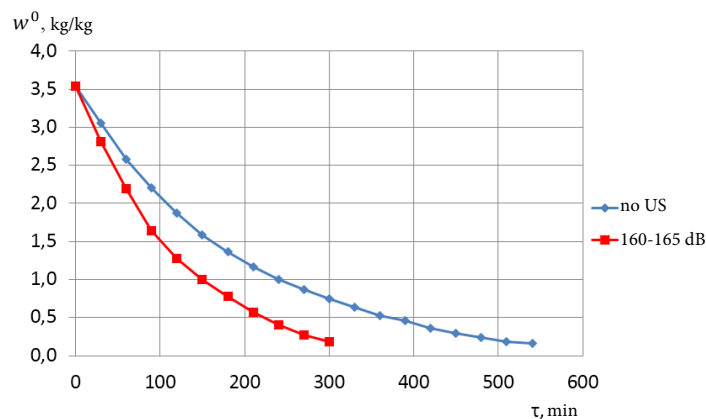


Fig. 9. Vertical drum potato drying curves

The developed drum-type dryers have reduced the drying time by 44-47% compared to convection drying.

Conclusions

The research shows the efficiency of ultrasonic non-contact influence application for intensification of materials drying on the example of potatoes. It is shown:

the maximum reduction in drying time is 57.1% at acoustic pressure level of 175 dB;

the optimum effect of ultrasound on the drying process of materials in a stationary thin layer is achieved at an acoustic affect level 160–165 dB;

for practical application of ultrasonic drying in identified optimum levels of ultrasonic pressure conditions, the designs of drying plants implementing continuous transferring (pouring) of the dried material in horizontal and vertical drums have been proposed and developed;

the drying time in the developed dryers is reduced by 44–47% to compare with the convection drying;

This makes the use of ultrasound for drying thermolabile materials extremely promising.



References

1. **Verboloz E.I., Ivanova M.A., Demchenko V.A., Fartukov S., Evona N.K.** Ultrasound drying of rose hips: a process study. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevyykh proizvodstv.* 2020. Vol. 50, N 1. P. 79-86 (in Russian).
2. **Gallego-Juarez J. A., Riera E., Blanco S. D. F., Rodriguez-Corral G., Acosta-Aparicio V. M., Blanco A.** Application of High-Power Ultrasound for Dehydration of Vegetable: Processes and Devices. *Drying Technology.* 2007. Vol. 25(11). P. 1893-1901. DOI: 10.1080/07373930701677371
3. **Fairbank H.V.** Applying ultrasound to continuous drying process. *Ultrasonic International 1975 Conference Proceedings.* Guildford, UK: IPC Science and Technology Press Ltd, 1975. P. 43-45.
4. **Szadzińska J., Mierzwa D., Pawłowski A., Musielak G., Pashminehazar R., Kharaghani A.** Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot. *Drying Technology.* 2020. Vol. 38. Iss. 1-2. P. 93-107. URL: <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1624565>
5. **Kowalski S. J.** Ultrasound in wet materials subjected to drying: A modeling study. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2015. Vol. 84. May. P. 998-1007. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.086>
6. **Baslar M., Toker O.S., Karasu S., Tekin Z.H., Yildirim B.H.** Ultrasonic applications for food dehydration. *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry.* 2016. P. 1247-1270. DOI:10.1007/978-981-287-470-2_64-1
7. **Gallego-Juárez J.A., Rodriguez G., Acosta V., Riera E.** Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2010. Vol. 17. N 6. P. 953-964. DOI:10.1016/j.ultsonch.2009.11.006
8. **Bantle M., Eikevik T.M.** A study of the energy efficiency of convective drying systems assisted by ultrasound in the production of clipfish. *J. Clean. Prod.* 2014. Vol. 65. P. 217-223. DOI:10.1016/j.jclepro.2013.07.016
9. **Beck S.M., Sabarez H., Gaukel V., Knoerzer K.** Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – a response surface approach. *Ultrason. Sonochem.* 2014. Vol. 21. N 6. P. 2144-2150. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.013>
10. **Rozenberg L. D.** Physics and technology of powerful ultrasound. In 3 books / AS OF the USSR. Acoustic in-t. Moskow: Nauka, 1967-1970 (in Russian).
11. **Rieara E., Gallego-Juarez J.A., Corral G.R., Aparicio V. M.A., Gallego E.A.** Application of high-power ultrasound for drying vegetables. 2002. Oct. P. 143-148. URL: https://www.researchgate.net/publication/39397817_Application_of_high-power_ultrasound_for_drying_vegetables
12. **Liu Y., Sun Y., Yu H., Yin Y., Li X., Duan X.** Hot Air Drying of Purple-Fleshed Sweet Potato with Contact Ultrasound Assistance. *Drying Technol.* 2017. Vol. 35. N 5. P. 564-576. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2016.1193867>
13. **Schössler K., Jäger H., Knorr D.** Effect of continuous and intermittent ultrasound on drying time and effective diffusivity during convective drying of apple and red bell pepper *J. Food Eng.* 2012. Vol. 108. N 1. P. 103-110. DOI:10.1016/j.ifset.2012.05.010
14. **Gallego-Juarez J.A., Rodriguez-Corra G., Galvez-Moraleda J.C., Yang T.S.** A new high intensity ultrasonic technology for food dehydration. *Drying Technology.* 1999. Vol. 17(3). P. 597-608. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07373939908917555>
15. **Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A.** Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power. *Ultrasonics.* 2021. Vol. 114. 106413.
16. **Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A.** Ultrasonic transducer with increased exposure power and frequency up to 100 kHz. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* 2021. Vol. 68, Iss. 5. P. 1773-1782. DOI:10.1109/TUFFC.2020.3029159
17. **Khmelev V.N., Shalunov A.V., Barsukov R.V., Abramenko D.S., Lebedev A.N.** Studies of ultrasonic dehydration efficiency. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A (Applied Physics & Engineering).* 2011. Vol. 12. N 4. P. 247-354. DOI:10.1631/jzus.A1000155
18. **Verboloz E.I., Nikolyuk O.I.** The use of ultrasound in the process of drying pasta with protein supplements. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologij.* 2017. Vol. 79, N 1(71). P. 50-54 (in Russian).



19. **Yudin A.V., Verboloz E.I.** Efficiency of drying of kiprei-tea with the use of ultrasound. *Al'manah nauchnyh rabot molodyh uchenyh Universiteta ITMO: Materialy XLVI nauchnoj i uchebno-metodicheskoy konferencii*. St. Petersburg: St. Petersburg National Research University of Information Technology, Mechanics and Optics, 2017. P. 332-335 (in Russian).
20. **Marushchak A.S., Zhernosek S.V., Ol'shanskij V.I.** Influence of acoustic vibrations of ultrasonic range on strength properties of textile materials in the processes of drying. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2019. N 2(37), P. 44–51 (in Russian).
21. **Hmelev V.N., SHalunov A.V., Hmelev M.V., Nesterov V.A., Tertishnikov P.P., Cyganok S.N.** Patent na PM RU 195247 U1. 2020 (in Russian).

Received 04.05.2021

Accepted 08.06.2021



INVESTIGATION OF THE CORROSION PROPERTIES OF PIGMENTS BY THE METHOD OF INTEGRATED THERMAL ANALYSIS

O. P. Filippova, E. S. Sergeyev

Filippova O.P., Doctor of Technical Sciences, Professor; Sergeyev E.S., Magister
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023
E-mail: filippovaop@ystu.ru

Keywords:

corrosion, anticorrosive pigment, method of integrated thermal analysis, model mixtures, polarization curves.

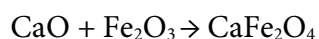
The article considers the process of obtaining anticorrosive pigments from high-tonnage galvanic waste by high-temperature treatment of a suspension with different ratios of ferrite-forming components. The integrated thermal analysis was used to study the processes during the heating of the reaction mixture.

Machinery and apparatus made of metals and alloys are corroded when used in natural or technological environments. Corrosion comes from the Latin word «corrodere» - corrode. Metal corrosion is the spontaneous destruction of metals and alloys due to their interaction with the environment. This interaction is based on chemical and electrochemical reactions and sometimes on the mechanical effects of the environment. The ability of metals to resist environmental effects is called corrosion resistance or chemical resistance of a material. The metal being corroded is called the corroding metal and the medium in which the corrosive process takes place is called the corrosive medium. Corrosion changes the properties of metals and often results in a deterioration of their functional properties [1].

Corrosion is a both physical and chemical process. The general laws of thermodynamics and kinetics of heterogeneous systems determine it. There are internal and external corrosion factors. The internal characterize the influence of the nature of the metals (composition, structure, etc.) on the type and rate of corrosion. The external determine the effect of corrosive medium composition and corrosion conditions (temperature, pressure, etc.).

More attention is being paid to obtaining pigments from waste materials with the rising cost of manufacturing corrosion protection pigments from conventional raw materials and the problem of natural resources dwindling. In terms of the fact the raw materials are industrial waste, the choice of conditions for producing the ferritic pigment did not rule out the possible influence of impurity compounds on the reaction described below. To investigate the processes occurring when heating the reaction medium, the method of complex thermal analysis was used [2].

Calcium ferrite is formed by an exchange reaction between iron oxide and calcium oxide at 800–900 °C:





It has been proposed to use large-tonnage galvanic waste - galvanic sludges namely (GS) - to produce corrosion-resistant pigments. Galvanic sludges formed after electro-coagulation and reagent treatment of the waste water of galvanic processes contain iron, calcium hydroxides and the hydroxides of other heavy metals which may influence on the anticorrosion properties of the pigment.

Almost all GS contain zinc and chrome hydroxides. Compounds of these elements are widely used in the manufacture of corrosion-resistant pigments. Chromates are effective corrosion inhibitors. This fact determines the value of the GS components as raw material for obtaining protective coatings of sufficiently high efficiency.

During GS processing the hydroxides are converted to oxides and react with each other at certain temperatures.

The presence and quantity of reaction products is determined by the composition of the GS. It can be assumed that CaFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 are calcium, zinc and copper ferrites obtained from the GS calcination and are active anti-corrosion pigments. Therefore, a corrosion protection effect is expected not only from the calcium ferrite formation but also from the zinc and copper ferrite formation [3].

An anti-corrosive pigment is produced from GS by mixing prewashed GS in a suspension with various ratios of ferrite-forming components and calcining it at 900 °C.

Suspension mixing operation in compare with dry mixing results gives more uniform distribution of fine particles, which ensures better conditions for heterogeneous ferritization reactions.

The protective effect of calcium ferrites based on GS is that in the presence of atmospheric humidity, the hydrolysis of the pigment creates a basic environment beneath the paint film, and passivation of the steel surface occurs in the presence of chromate ions [4].

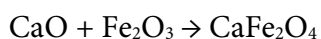
By the tests, it was found that the corrosion rate of steel in the presence of GS pigment was reduced by 94. Calcium ferrite pure components reduces corrosion rate by 11. It is due to the double mechanism of calcium ferrite action on the basis of GS, which is related to the formation of an optimal number of hydroxyl ions.

Thus, the presence of heavy cations in GS not only does not impair the properties of the pigment based on, but also contributes to a significant improvement of its anticorrosion properties.

To research the processes occurring when heating the reaction mixture, the method of integrated thermal analysis was used. Experiments were carried out with a derivatograph OD-3425-1500.

Registration parameters: sample weight 250 mg, heating in the range 20–1100 °C at a heating rate of 15 °C/min. The preparation of the initial charge consisted of mixing the pure ingredients in a mortar and removing the water by drying at 100–110 °C.

The reaction goes in the ferritization process:



The results of the thermal analysis shown in Fig. 1 suggest that three endothermic and one exothermic process are occurring when heating the charge. The first shows vague endothermic effect observed in the temperature range 100–200 °C refers to removal of adsorbed



water; the second one is observed at 450 °C and lead to dehydration of calcium hydroxide; the third one is observed at 676 °C dwells with dissociation of calcium carbonate contained in the calcium-containing waste material. A blurred exothermic effect, starting at 800 °C and continuing up to 1050 °C, corresponds to the formation of ferrite.

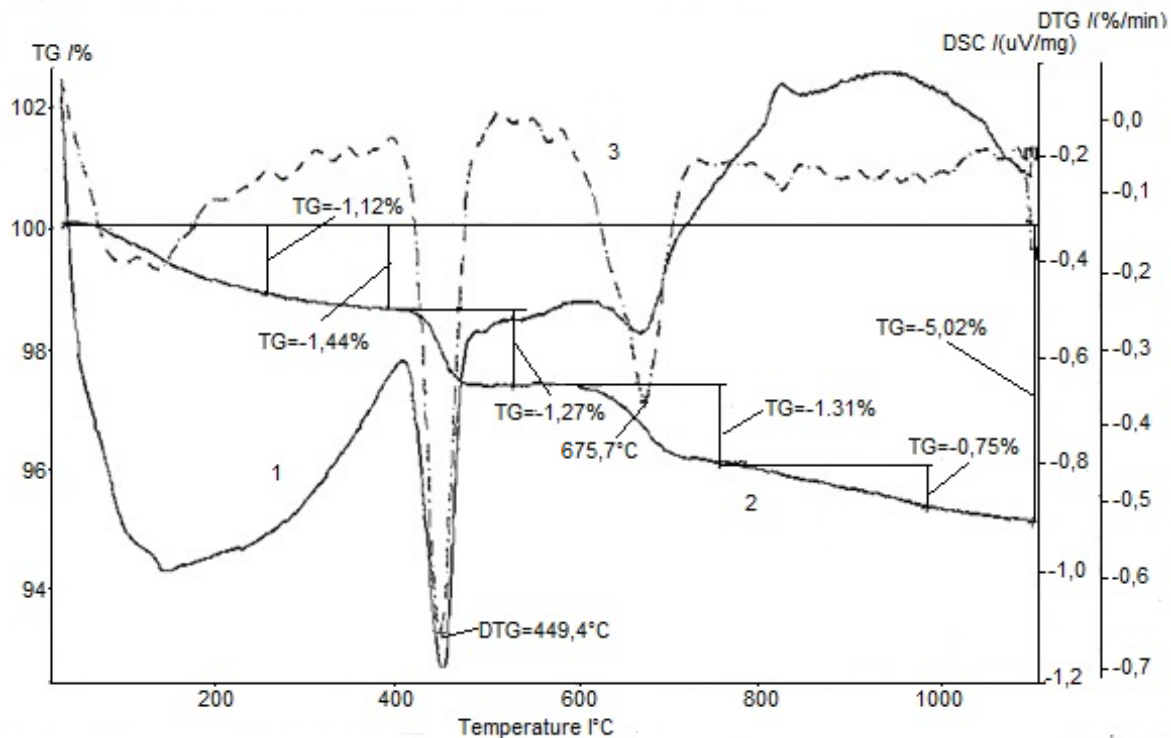


Fig. 1 Results of integrated thermal analysis of the charge:

1 - Differential thermal analysis curve; 2 - Thermal imaging curve; 3 - Differential thermal imaging curve

The results of the thermal analysis were taken into account in the subsequent search for optimum conditions of pigment synthesis [5].

Taking into account the input components are industrial waste, should be considered the possible influence of impurities on the quality of the resulting pigment [6].

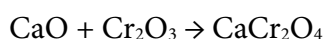
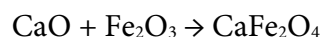
Based on the chemical analysis of the galvanic sludge model mixtures of pure components were prepared. We used these models to study the influence of heavy metals on the corrosion-resistant properties of pigments [7].

Thus, we synthesized the following model pigments. Ratio of pure components:

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 0,01$
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,15$
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,01 : 0,15$

We calcified the charge at temperature of 900 °C for an hour.

The samples react between individual oxide in these conditions. Since the main components of the charge are iron and calcium hydroxides, the first reaction will be calcium ferrite one [7]. Since GS is a mixture of hydroxides, there are other reactions that produce zinc ferrite and zinc and calcium chromates, which are currently used as anticorrosion pigments.



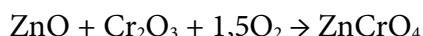
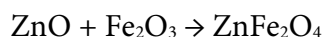
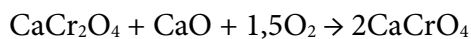


Fig. 2-5 show polarization curves of model pigments No. 1–4.

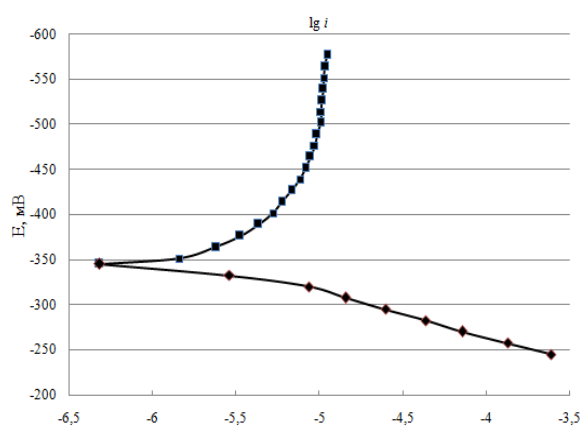


Fig. 2. Polarization curves of model pigment № 1

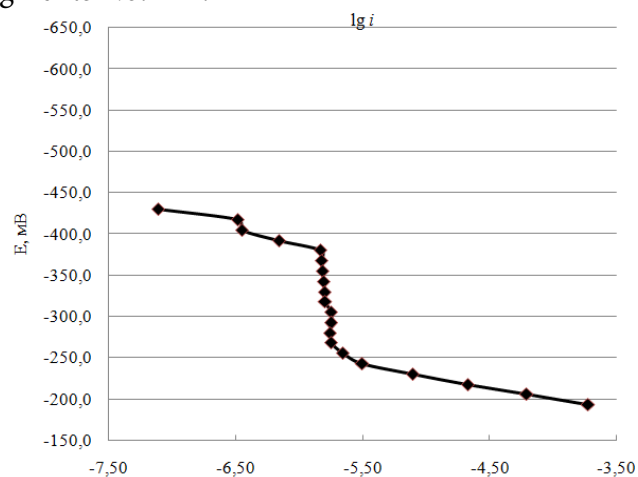


Fig. 3. Polarization curves of model pigment № 2

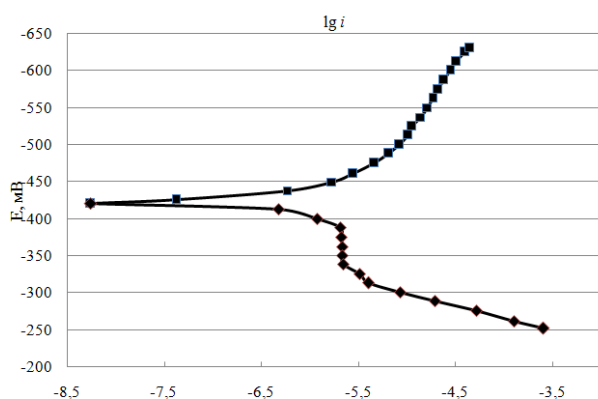


Fig. 4. Polarization curves of model pigment № 3

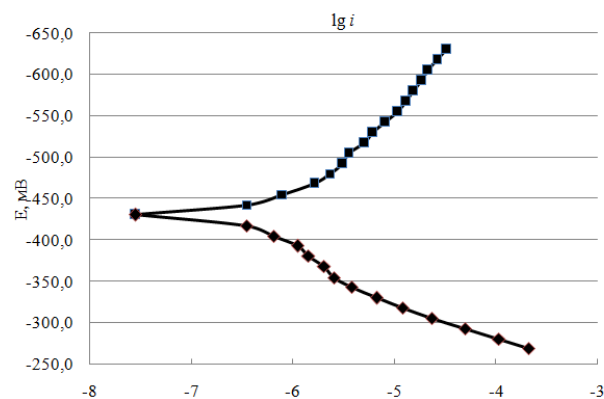


Fig. 5. Polarization curves for model pigment № 4

Corrosion current densities were determined graphically for quantitative analysis. The reduction in corrosion rate compared to background sodium chloride solution (3%) and the pigment efficiency were calculated [7].

The anticorrosion values for the model mixtures are shown in Table 1.

Table 1. The anticorrosion values for the model mixtures

Pigment formula	Corrosion current density, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Reduction ratio Corrosion rate	Efficiency, %
№1	7.31	15.35	93.48
№2	1.56	71.92	98.61
№3	3.16	35.51	97.18
№4	1.51	74.30	98.65

The prepared model mixtures have an anticorrosion activity. The presence of chrome and zinc compounds in the charge enhances the anticorrosive properties of the resulting pigment. Thus, GS can be used as a raw material for anticorrosion pigments preparation [8].



References

1. **Bahvalov G.T., Turkovskaya A.V.** Corrosion and metal protection. M.: Metallurgizdat, 2001. 400 p. (in Russian).
2. **Avdeev Ya.G., Kuznecov Yu.I.** High temperature corrosion of steels in acid solutions. Part 3. Inhibitory protection of steel by nitrogen-containing heterocyclic organic compounds and inorganic oxidants. Review. *Korroziya: materialy, zaschita*. 2021. N 2. P. 1-23. DOI: 10.31044 /1813 -7016-2021-0-2-1-23 (in Russian).
3. **Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N.** Volatile mix corrosion inhibitors of ferrous metals and universal preparations. *Korroziya: materialy, zaschita*. 2021. N 2. P. 33-40. DOI: 10.31044 /1813-7016-2021-0-2-33-40 (in Russian).
4. **Ziber M., Loautner S., Fasbender F.** Test method and device for evaluation of effective volatile corrosion inhibitors. *Korroziya: materialy, zaschita*. 2021. N 2. P. 41-48. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-41-48 (in Russian).
5. **Bahterev V.V.** A comprehensive thermal analysis of the samples of brucite. *Ural'skij geofizicheskij vestnik*. 2018. N 1(31). P. 15-23. DOI: 10.25698/UGV.2018.1.2.15 (in Russian).
6. **Kozlova L.S., Sibileva S.B., Chesnokov D.V., Kutyrev A.E.** Corrosion inhibitors (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*. 2015. N 2 (35). P. 67-65. DOI: 10/18577/2071 -9140-2015-0-2-67-75 (in Russian).
7. **Babak N.A., Maslennikova L.L., Saharova A.S., Surkov V.N.** Development of chemical classification signs of mineral waste for recycling. *Bashkirskij himicheskij zhurnal*. 2020. T. 27. N 3. P. 116-122. DOI: 10.17122/bcj-2020 -3-116 -122 (in Russian).
8. **Aubakirova I.U.** Use of sludge from water treatment plants in the production of building materials. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya*. 2020. N 4(84). P. 32-37. DOI: 10.23968 /2305 -3488. 2020.25.4. 32-37 (in Russian).

Received 12.03.2021

Accepted 23.04.2021