



## 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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) 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  $\beta RT$ .

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

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;  $\delta_i$  – 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.

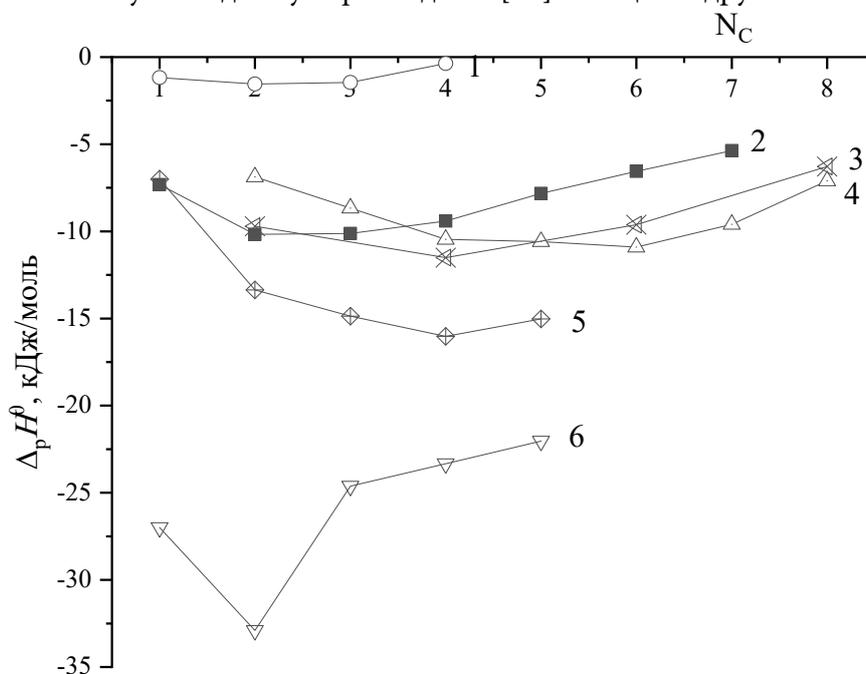


Рис. 2.3.1. Зависимости энтальпий растворения органических соединений некоторых гомологических рядов в воде при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул:

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, имеющих 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  $\Delta_r H^\circ = f(N_c)$  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  $\Delta_r H^\circ = f(N_c)$ . Зависимости энтальпий гидратации веществ нескольких гомологических рядов приведены на рис. 2.3.2.

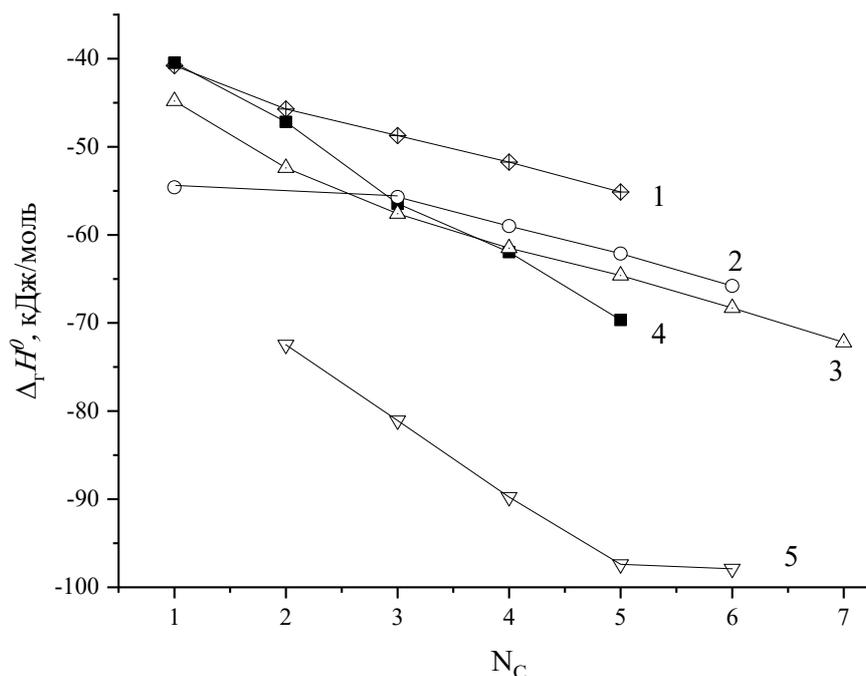


Рис. 2.3.2. Зависимости энтальпий гидратации: 2-кетонов (1), 1-аминов (2) 1-алканолов (3), монокарбоновых кислот (4), диолов (5) при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул



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 <sup>a</sup>	-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.

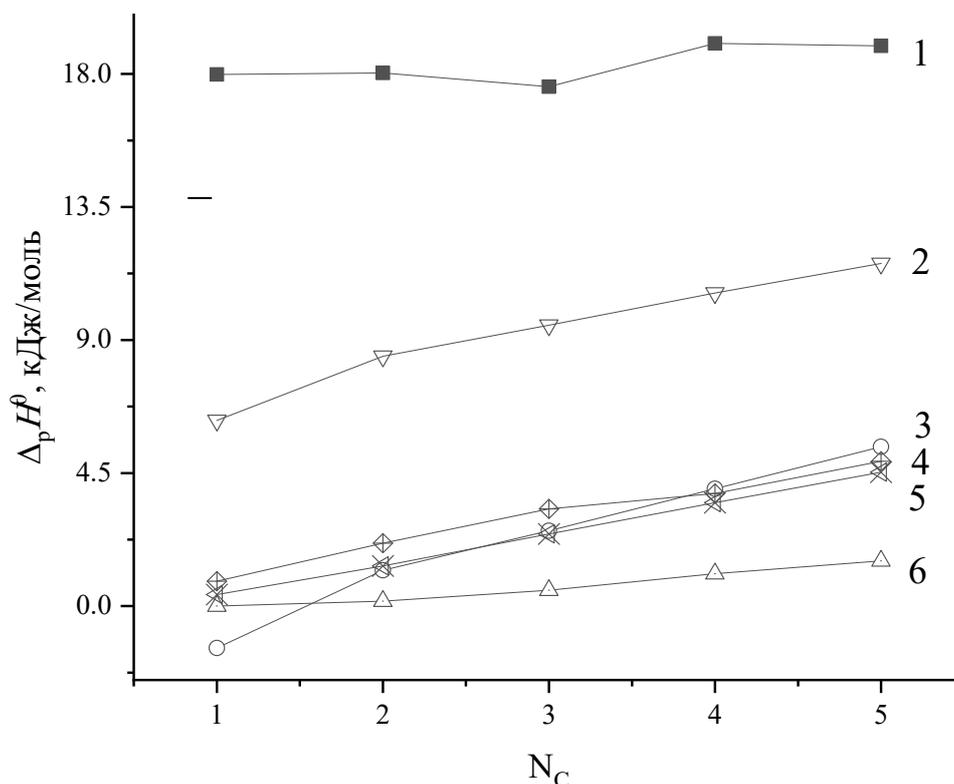
Для гидрокси-, метокси- и метилатов цитозина с одинаковым числом  $CH_2$ -групп  $\Delta_c H^\circ$  отличались. Различия были связаны с тем, каким атомом заменен атом водорода в метильной группе. Выделены следующие структурные элементы:  $CH_2(C)$ ,  $CH_2(N)$ ,  $CH_2(O)$  и  $O$ . Энтальпии их гидратации составили:  $-5.9 \pm 1.5$ ,  $-8.6 \pm 1.3$ ,  $-14.3 \pm 2.1$ ,  $-14.9 \pm 1.8$  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  $N_C$ .

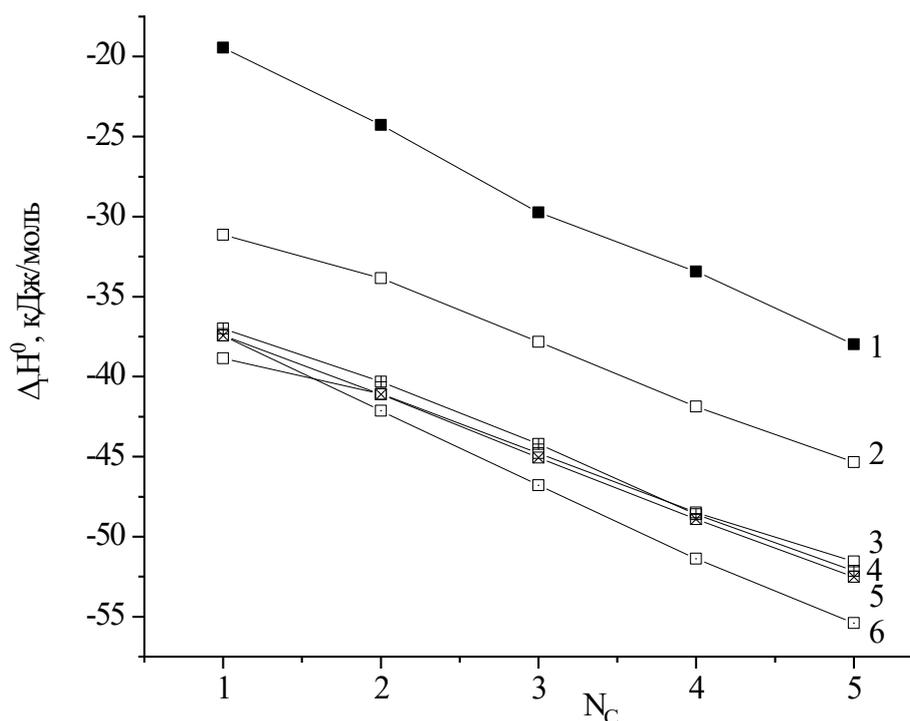


**Рис. 2.3.3.** Зависимости энтальпий растворения: 1-алканолов в циклогексане (1), пропиленкарбонате (2), диметилсульфоксиде (3), формамиде (4), этиленгликоле (5) и метаноле (6) при 298.15 К от числа атомов углерода в углеводородных радикалах их молекул

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  $\text{CH}_2$  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 <sub>2</sub>	-2.96	-0.06	-3.07	-28.31	-	-	-3.14	-24.40
Me <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-3.62	0.66	-3.42	-30.92	-	-	-3.64	-27.07
Me <sub>2</sub> NCOH	-3.70	-1.04	-3.58	-32.29	-3.56	-20.37	-3.86	-33.77
Me <sub>2</sub> NCOMe	-3.94	-0.66	-3.60	-32.69	-	-	-3.92	-35.38
H <sub>2</sub> 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 <sup>n</sup> OH	-4.60	-2.65	-4.36	-30.04	-	-	-	-
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-3.80	-33.62
CCl <sub>4</sub>	-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<sup>-1</sup>.

**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, использовали  $\Delta_{\text{и}}H$  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  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  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  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$  в энтальпию испарения.

Решением системы уравнений вида (2.3.4) для 56 алканов различного строения были определены вклады в энтальпию испарения радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$ , которые равны  $5.74 \pm 0.30$ ,  $4.96 \pm 0.06$ ,  $2.63 \pm 0.50$  и  $0.41 \pm 0.50$  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  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  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  $\text{CH}_2$ -группы в энтальпию испарения превышает вклад  $\text{CH}_3$ - группы.

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

Ряд	СН	СН <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 СН<sub>2</sub>. 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 (СН<sub>2</sub>) в выделенных группах соединений.

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

$$\Delta_r H = \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_r H(\text{H}) + \sum \Delta_r H(\text{Y}) + \delta_r H(\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{r}_{\text{Y}_1-\text{Y}_2}). \quad (2.3.6)$$

Аналогичные выражения использовались для других термодинамических функций гидратации ( $\Delta_r X^\circ$ , X = G, S, C<sub>p</sub>).

$\Delta_{\text{cav}} H$  - вклад образования полости в растворителе,  $\Delta_r H(\text{H})$  - вклад взаимодействия неполярной части молекулы с водой,  $\Delta_r H(\text{Y})$  - вклад взаимодействия полярной группы с водой,  $\delta_r H(\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{r}_{\text{Y}_1-\text{Y}_2})$  – поправка, учитывающая взаимное влияние полярных групп в полифункциональной молекуле. Величина [ $\Delta_{\text{cav}} H + \Delta_r H(\text{H})$ ] приравнивалась энтальпии гидратации углеводородов  $\Delta_r H^\circ(\text{RH})$ , 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/дм<sup>3</sup> → Гипотетический идеальный водный раствор с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>

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/дм<sup>3</sup>)

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

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  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$  величины  $S_w(R)$  равны: 2,12, 1,35, 0,57 и 0 см<sup>3</sup>/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 <sub>3</sub>	6.17	-1.36	4.81
CH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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  $\pi$ - $\pi$ -типу был сделан вывод о том, что энтальпия сольватации определяется числом делокализованных  $\pi$ -электронов в сопряженной системе связей. Оказалось, что отношение энтальпии сольватации исследованных углеводородов к числу  $\pi$ -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,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) в энтальпии сольватации соединений ароматического ряда. Для заместителей, не вступающих с молекулами органических растворителей в донорно-акцепторное взаимодействие (Cl, Br,  $\text{CH}_3$ ), 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  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле. Согласно [65] метиновая группа эквивалентна половине, а метильная – полутора  $\text{CH}_2$ -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  $\alpha,\omega$ -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  $v_w = V_w / N_A$  (нм<sup>3</sup>)

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

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

**Таблица 3.1.2.** Количество выделенных структурных элементов в молекулах углеводородов

Углеводород	(CH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>t</sub>	(C)	(CH) <sub>=</sub>	(CH) <sub>=</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0	0	4	0
CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3	0	0	0	3	0
CH <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3	2	0	0	3	0
CH <sub>4</sub>	4	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6	2	0	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6	4	0	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6	6	0	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6	8	0	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6	10	0	0	0	0
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9	0	1	0	0	0
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	12	0	0	1	0	0

Парциальные величины свойств могут иметь различные знаки. Физически эндотермичность гидратации фрагментов (CH)<sub>t</sub> 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) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>t</sub>	(C)	(CH) <sub>=</sub>	(CH) <sub>=</sub>	<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	$\Delta$	эксп	$\Delta$
MeOH	3						-7.32		37.48	
EtOH	5	0	0	0	0	0	-10.17		42.23	
Pr <sup>n</sup> OH	4	0	3	0	0	0	-10.12		47.48	
Bu <sup>n</sup> OH	4	2	3	0	0	0	-9.41		52.09	
Pe <sup>n</sup> OH	4	4	3	0	0	0	-7.82		56.78	
Hex <sup>n</sup> OH	4	6	3	0	0	0	-6.56		61.74	
Hept <sup>n</sup> OH	4	8	3	0	0	0	-5.37		66.83	
Oct <sup>n</sup> OH	4	10	3	0	0	0	-3.40		71.00	
Pr <sup>i</sup> OH	7	0	0	0	1	0	-13.05	-0.18	45.35	0.41
Bu <sup>2</sup> OH	6	0	3	0	1	0	-13.18	-0.02	49.72	-0.40
Bu <sup>i</sup> OH	3	0	6	1	0	0	-9.33	0.00	50.77	0
Bu <sup>t</sup> OH	9	0	0	0	0	1	-17.20	0.55	46.80	0.00
Pe <sup>2</sup> OH	5	0	6	0	1	0	-12.80	0.66	53.30	-2.00
Pe <sup>i</sup> OH	8		3	0			-18.60	-0.55		
Hex <sup>3</sup> OH	5	2	6	0	1	0	-12.59	-0.47	56.81	-3.25
Hept <sup>4</sup> 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.	$\Delta$	эксп.	$\Delta$
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH				-6.87	-0.08	65.60	0.02
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	6	0	0	-8.67	0.22	72.40	-0.03
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	8	0	0	-10.46	0.53	79.30	0.02
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	8	2	0	-10.59	-0.64	86.80	0.00
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	8	4	0	-10.90	-1.99	87.00	-7.32
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	8	8	0	-7.10	-0.27		
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	8	10	0	-5.40	0.39		
MeCHOHCH <sub>2</sub> OH	6	0	1	-10.48	0.18	71.20	0.00
Me(CHOH) <sub>2</sub> 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) <sub>γ</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	Y <sub>s</sub>	Y <sub>t</sub>	Δ <sub>p</sub> H°		Δ <sub>r</sub> H°	
						эксп.	Δ	эксп.	Δ
MeCOMe						-10.17		30.50	
EtCOMe	8	0	0	0	0	-10.72		34.95	
Pr <sup>n</sup> COMe	7	0	3	0	0	-10.21		38.50	
Bu <sup>n</sup> COMe	7	2	3	0	0	-9.46		42.33	
Pen <sup>n</sup> 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 <sup>i</sup> COMe	10	0	0	1	0	-10.63	-0.48	36.80	-0.14
Pr <sup>i</sup> COPr <sup>i</sup>	14	0	0	2	0	-9.60	0.47	40.44	0.15
Bu <sup>t</sup> 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) <sub>γ</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	Y <sub>s</sub>	Y <sub>t</sub>	Δ <sub>p</sub> H°	Δ <sub>r</sub> H°
MeCOOMe						-7.81	31.69
EtCOOMe	5	0	0	0	0	-8.65	36.02
Pr <sup>n</sup> COOMe	4	0	3	0	0	-8.04	40.10
Bu <sup>n</sup> COOMe	4	2	3	0	0	-7.28	44.32
Pr <sup>i</sup> COOMe	7	0	0	1	0	-8.62	38.90
Bu <sup>t</sup> 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<sub>p</sub>H° от N<sub>C</sub> и нелинейность изменения Δ<sub>r</sub>H° от N<sub>C</sub>, 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)<sub>p</sub> и (CH)<sub>s</sub> 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)<sub>γ</sub> составляет 5 и принадлежит этильному радикалу. В α,ω-диолах максимальное количество фрагментов (CH)<sub>γ</sub> 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 метилалканоев – [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 <sub>p</sub>	(CH) <sub>γ</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>t</sub>	Y <sub>s</sub>	Y <sub>t</sub>	se
Диолы (для соединений из табл. 3.1.5)	R(OH) <sub>2</sub>	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 <sub>C</sub> = 1 - 8	R <sup>n</sup> NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-18.1	-2.95	0.66	1.77				0.03
Кетоны (для соединений из табл. 3.1.6)	R <sub>1</sub> COR <sub>2</sub>	C=O	-9.14	-0.18	0.32	0.08		0.81 (0.48)	1.83	0.10
Сульфоксиды N <sub>C</sub> = 1 - 4, 6 - 8	R <sup>n</sup> SOMe	S=O	-9.80	-1.50	0.67	-1.33				0.83
Кислоты N <sub>C</sub> = 1 - 5	R <sup>n</sup> COOH	COOH	-0.48	-0.22	0.55	-0.04				0.05
Метилалканоаты (для соединений из табл. 3.1.7)	R <sup>n</sup> COOMe	COOMe	-6.55	-0.42	0.38	0.06		0.87	3.01	0.00
Алкилацетаты N <sub>C</sub> = 1 - 5	R <sup>n</sup> 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<sub>C</sub> – 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)<sub>γ</sub>. В этом проявляется влияние функциональной группы на углеводородный радикал. Однако не наблюдается отчетливо выраженной зависимости между величинами вкладов неполярного фрагмента (CH)<sub>γ</sub> 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)<sub>γ</sub> и (CH)<sub>p</sub> 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)<sub>p</sub> и (CH)<sub>γ</sub> 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 $N_C = 1 - 8$	$\text{R}^n\text{Ph}$	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 $N_C = 1 - 8$	$\text{R}^n\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	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)	$\text{R}_1\text{COR}_2$	C=O	18.48	2.03	1.90	1.95		-1.79 (0.15)	-2.34	0.23
Нитрилы $N_C = 1 - 4$	$\text{R}^n\text{CN}$	CN	29.92	1.03	1.56	1.24				0.00
Кислоты $N_C = 1 - 6$	$\text{R}^n\text{COOH}$	COOH	35.58	3.78	4.58	3.24				0.80
Метилалканоаты (для соединений из табл. 3.1.8)	$\text{RCOOMe}$	COOMe	25.19	2.17	2.11	2.08		-1.45	-2.38	0.00
Алкилацетаты $N_C = 1 - 5$	$\text{R}^n\text{OOCMe}$	OOCMe	26.91	1.51	1.42	1.96				1.09
Алкилформиаты $N_C = 1 - 4$	$\text{R}^n\text{OOCH}$	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	$\text{R}^n\text{OOCMe}$	OOCMe	-31.59	-2.32	-1.35	-1.98			
Кетоны	$\text{R}_1\text{COR}_2$	C=O	-27.62	-2.21	-1.59	-1.87		2.60	4.17
Амины	$\text{R}^n\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	-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	$\text{R}^n\text{COOMe}$	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	$\text{R}^n\text{COOH}$	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.

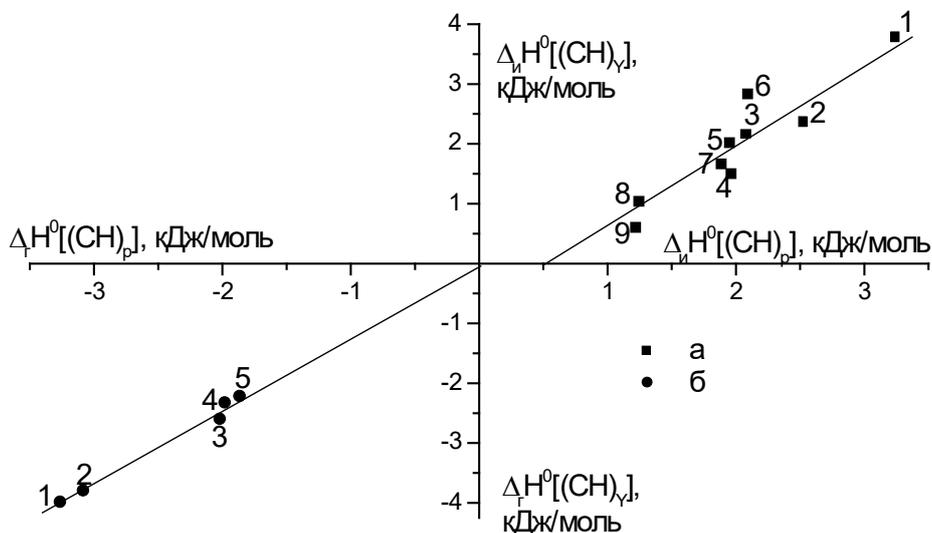


Рис. 3.1.1. Корреляции между инкрементами структурных фрагментов  $(CH)_r$  и  $(CH)_y$  в энтальпии испарения (а) и гидратации (б) соединений некоторых гомологических рядов при 298.15 К: 1 – монокарбоновые кислоты, 2 – алканола, 3 – метилалканоаты, 4 – алкилацетаты, 5 – кетоны, 6 – алкилформиаты, 7 – 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) <sub>p</sub>	(CH) <sub>Y</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	R	se	Y <sub>s</sub>	Y <sub>t</sub>
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	$\Delta_p H^\circ$	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\Delta_p H^\circ$	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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	$\Delta_p H^\circ$	-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 <sub>p</sub>	17.91	-12.45	12.96	-5.52	10.1	-15.06
(CH) <sub>Y</sub>	0.02	-2.35	-0.56	-2.59	-0.5	-2.67
(CH) <sub>s</sub>	0.34	-2.04	-0.08	-1.98	-0.13	-2.24
(CH) <sub>p</sub>	-0.06	-2.58	-0.67	-2.62	-0.57	-2.65
Y <sub>s</sub>			1.08(0.90)	2.87	-0.13	1.32
Y <sub>t</sub>			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 вкладами 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	$\rho$ , кДж/см <sup>3</sup>	$(\text{CH})_S$	$(\text{CH})_P$
H <sub>2</sub> O	2.298	-1.41	-3.29
H <sub>2</sub> NCOH	1.446	-1.91	-1.85
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	1.048	-2.03	-1.81
MeOH	0.859	-2.05	-1.69
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.281	-2.35	-1.91
MeCHCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.474	-1.81	-1.10
Me <sub>2</sub> SO	0.570	-1.59	-0.87
Me <sub>2</sub> 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 ( $\text{CH}_3$ ) вносят существенно больший вклад в  $\Delta_c H^\circ$  по сравнению с цепочечными фрагментами ( $\text{CH}_2$ ). 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  $V$ , см<sup>3</sup>/моль), энтальпии испарения ( $\Delta_v H^\circ$ , кДж/моль), плотности энергии когезии растворителей (кДж/см<sup>3</sup>) и коэффициенты уравнения (3.2.3) аппроксимации энтальпий сольватации  $n$ -алканов ( $a_v$ , кДж/моль,  $b_v$ , кДж/см<sup>3</sup>) при 298.15 К

N	Растворитель	$M$	$V_w$	$V$	$\Delta_v H^\circ$	$\rho$	$a_v$	$b_v$
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 <sub>w</sub>	V	Δ <sub>n</sub> H°	ρ	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



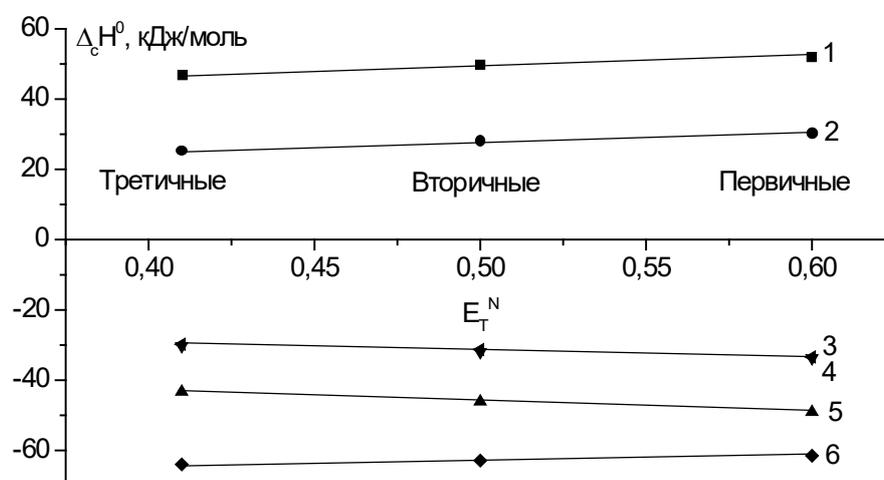
углерода, от вкладов функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода. Высказанные положения отражают уравнения (3.1.1) и (3.1.2). Расчет вкладов указанных структурных фрагментов проводили подстановкой в выражения (3.1.1) и (3.1.2) энтальпийных характеристик изомеров и вкладов 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  $(\text{CH})_t$ ,  $(\text{C})$ ,  $(Y)_s$ ,  $(Y)_t$ , 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<sub>2</sub>NCOH 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<sub>2</sub>NCOH

Иначе изменяются энтальпии гидратации изомеров. Из рис. 3.3.1 видно, что энтальпии гидратации становятся более экзотермичными от Bu<sup>n</sup>OH к Bu<sup>2</sup>OH и Bu<sup>t</sup>OH. 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<sup>2</sup>OH и Bu<sup>t</sup>OH по сравнению с Bu<sup>n</sup>OH. Из этого следует, что наблюдаемое увеличение экзотермичности гидратации молекул Bu<sup>2</sup>OH и Bu<sup>t</sup>OH 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 (CH)<sub>γ</sub>. Вклады этих групп в  $\Delta_r H^\circ$  молекул имеют максимально экзотермичные значения среди выделенных углеводородных фрагментов.



Поправки к энтальпиям гидратации на вторичную функциональную группу (см. табл. 3.1.10) имеют близкие значения для веществ разных гомологических рядов (кетоны, метилалканоаты, алканолаы). Однако можно отметить, что изомерия молекул, обусловленная содержанием функциональных групп, связанных с вторичным и третичным атомами углерода, в меньшей степени отражается на энтальпиях гидратации алканолаов. Поправки к вкладу гидратации  $(OH)_p$  для них минимальны по сравнению с метилалканоатами и кетонами.

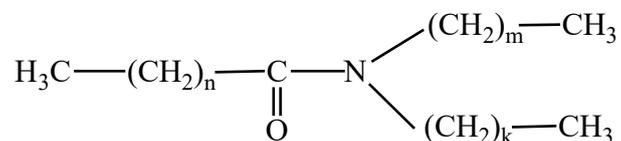
Суммарный эффект влияния изомерии на энтальпии испарения и гидратации отражается в величинах поправок к вкладу первичных функциональных групп в энтальпии растворения монофункциональных соединений в воде. Согласно таблице 3.1.8 эти поправки могут иметь различные знаки.

Полученные величины вкладов структурных фрагментов можно использовать для прогнозирования энтальпий растворения и сольватации изомеров алканолаов, диолов, кетонов и метилалканоатов в воде и неводных растворителях.

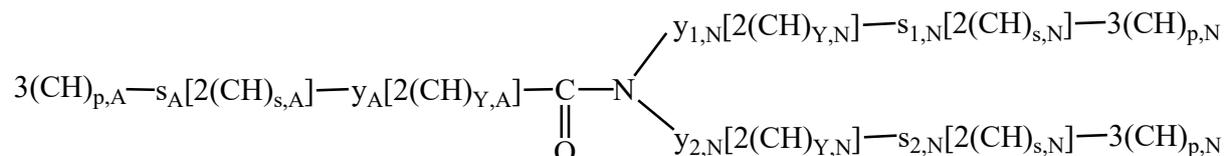
### 3.4. Энтальпийные характеристики растворения и гидратации амидов

Рассмотрим теперь энтальпийные характеристики растворения, сольватации и испарения соединений, образованных из фрагментов молекул разных гомологических рядов. Вследствие отмеченной особенности строения такие соединения иногда называют гетерофункциональными. В данном разделе будут обсуждены некоторые свойства водных растворов амидов. Интерес к исследованию растворов амидов в воде и смешанных растворителях обусловлен, главным образом, возможностью их использования для моделирования фрагментов биомолекул.

Из зависимости вкладов структурных фрагментов от природы органических соединений следует, что в молекулах органических соединений, образованных из фрагментов молекул разных гомологических рядов, следует выделять соответствующие структурные элементы. Проиллюстрируем это на примере водных растворов амидов. Общая формула молекул третичных амидов монокарбоновых кислот, содержащих углеводородные радикалы нормального строения, приведена на следующей схеме:



Ниже представлена та же формула с выделенными структурными фрагментами в молекулах амидов монокарбоновых кислот.



Ими являются связи СН первичных и вторичных атомов углерода и связи СН в радикалах, расположенных в первом окружении функциональной группы. В качестве такой группы выделен фрагмент  $O=C-N$ . Следует особо подчеркнуть, что выделенные



CН-связи, расположенные в ациле [(CH)<sub>p,A</sub>, (CH)<sub>s,A</sub>, (CH)<sub>A</sub>] и в N-заместителях [(CH)<sub>p,N</sub>, (CH)<sub>s,N</sub>, (CH)<sub>N</sub>] 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) <sub>p,N</sub>	(CH) <sub>s,N</sub>	(CH) <sub>N</sub>	(CH) <sub>p,A</sub>	(CH) <sub>s,A</sub>	(CH) <sub>A</sub>	(NH)
H <sub>2</sub> NCOH	1.97	-58.2	0	0	0	0	0	1	2
MeHNCOH	-7.00		0	0	3	0	0	1	1
Me <sub>2</sub> NCOH	-15.22	-62.1	0	0	6	0	0	1	0
Et <sub>2</sub> NCOH	-17.97	-68.3	0	0	10	0	0	1	0
MeHNCOMe	-13.36		0	0	3	0	0	3	1
Pr <sup>n</sup> HNCOMe	-15.76		3	0	4	0	0	3	1
Bu <sup>n</sup> HNCOMe	-14.72		3	2	4	0	0	3	1
Me <sub>2</sub> NCOMe	-21.42	-71.7	0	0	6	0	0	3	0
Et <sub>2</sub> NCOMe	-24.08	-78.2	0	0	10	0	0	3	0
MeHNCOEt	-14.87		0	0	3	3	0	2	1
Me <sub>2</sub> NCOEt	-22.34		0	0	6	3	0	2	0
MeHNCOPr <sup>n</sup>	-16.02		0	0	3	3	2	2	1
MeHNCOBu <sup>n</sup>	-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)<sub>A</sub> 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  $\text{H}_2\text{O}$  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) <sub>N</sub>		(CH) <sub>A</sub>		(NH)		(Y)		N <sub>3</sub> PO	R	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)<sub>A</sub> в  $\Delta_r H^\circ$  в три раза превышает вклад группы (CH)<sub>N</sub>. Сопоставление величин для гетерофункциональных и монофункциональных соединений, приведенных в таблицах 3.4.2 и 3.1.10, показывает, что величина вклада связи (CH)<sub>A</sub> в  $\Delta_r H^\circ$  амидов не соответствует величине вклада связи (CH)<sub>Y</sub>, входящей в ближайшее окружение карбоксильной группы карбоновых кислот. Также не наблюдается количественного соответствия между вкладом связи (CH)<sub>N</sub> в  $\Delta_r H^\circ$  амидов с вкладом связей, входящих в ближайшее окружение функциональной группы первичных аминов. Однако можно отметить, что вклад связей (CH)<sub>Y</sub> в  $\Delta_r H^\circ$  карбоновых кислот существенно более экзотермичен вклада групп (CH)<sub>Y</sub> 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-дихлорэтане. Величины DN для формамида, N,N-диметилформида, N,N-диэтилформида, N,N-диметилацетида, N,N-диэтилацетида 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-метилформида, N-этилформида, N-метилацетида, N-этилацетида N-метил-N-этилформида и N-метил-N-этилацетида 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/моль<sup>2</sup> 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  $\text{СН}_3$  – полутора метиленовым группам);  $H_{\text{СН}_2\text{-Y}}$  – 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  $h_{\text{xx}}$ . 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  $\Delta P^{\circ}$  – 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 ( $\bar{V}_2^\infty$ ) алканолов и параметры регрессии. Для расчета использованы литературные данные по  $\bar{V}_2^\infty$  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	$\bar{V}_2^\infty$		(CH) <sub>γ</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>t</sub>	(OH) <sub>s</sub>	(OH) <sub>t</sub>	(OH) <sub>p</sub>
		Эксп.	Расчет							
1	MeOH	38.17		3	0	0	0	0	0	
2	EtOH	55.2		5	0	0	0	0	0	
3	Pr <sup>n</sup> OH	102.6		4	4	3	0	0	0	
4	Bu <sup>t</sup> OH	86.72		2	0	6	1	0	0	
5	Bu <sup>n</sup> OH	87.8		9	0	0	0	0	1	
6	Pe <sup>2</sup> OH	102.6		6	2	3	0	1	0	
7	Pe <sup>3</sup> OH	101.2		5	0	6	0	1	0	
8	Pr <sup>n</sup> OH	70.74	70.06	4	0	3	0	0	0	
9	Bu <sup>n</sup> OH	86.67	86.30	4	2	3	0	0	0	
10	Hex <sup>n</sup> OH	118.7	118.80	4	6	3	0	0	0	
11	Pr <sup>2</sup> OH	71.93	71.45	7	0	0	0	1	0	
12	Bu <sup>2</sup> OH	86.57	86.30	6	0	3	0	1	0	
13	Pe <sup>t</sup> OH	101.9	102.66	8	0	3	0	0	1	
14	Hex <sup>2</sup> OH	118.5	118.80	6	4	3	0	1	0	
15	Hex <sup>3</sup> OH	117.1	117.41	5	2	6	0	1	0	
16	Hept <sup>2</sup> OH	134.4	135.04	6	6	3	0	1	0	
17	Hept <sup>3</sup> OH	133.3	133.65	5	4	6	0	1	0	
18	Hept <sup>4</sup> 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  $\bar{V}_2^\infty$  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 ( $\gamma_2^\infty$ ) в водном растворе и энтропии растворения ( $\Delta_p S^\circ$ ) в воде алканолов при 298.15 K

Свойство	(OH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>γ</sub>	(CH) <sub>s</sub>	(CH) <sub>p</sub>	(CH) <sub>t</sub>	(OH) <sub>s</sub>	(OH) <sub>t</sub>	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 <sup>i</sup> OH, Oc <sup>n</sup> 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 <sup>i</sup> OH, Pe <sup>neo</sup> 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
$\gamma_2^\infty$	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 ( $\beta$ ), 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 ( $\text{CH}_2$ -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: $Y = (-O-C(=O)-)$	Структурный фрагмент	Алифатические насыщенные одноатомные спирты, $Y = -OH$		Структурный фрагмент	Алифатические насыщенные кетоны, $Y = (-C(=O)-)$
CH <sub>p,A</sub>	5.11±0.31	CH <sub>p</sub>	5.83±0.65	6.53±1.00	CH <sub>p</sub>	5.57±0.29
CH <sub>s,A</sub>	7.92±0.12	CH <sub>s</sub>	6.07±0.11	5.86±0.18	CH <sub>s</sub>	6.75±0.25
CH <sub>t,A</sub>	8.37±1.37	CH <sub>t</sub>	1.92±1.61	-1.32±3.13	CH <sub>t</sub>	11.18±3.31
CH <sub>Y,A</sub>	2.76±0.44	CH <sub>Y</sub>	5.83±1.97	7.29±2.78	CH <sub>Y</sub>	8.17±0.91
Y <sub>p</sub>	-34.57±2.88	Y <sub>p</sub>	-17.07±9.95	-23.29±14.05	Y <sub>p</sub>	-65.98±7.46
Y <sub>pp</sub>	-7.29±1.56	Y <sub>pp</sub>	5.57±4.60	7.43±6.33	Y <sub>pp</sub>	0.00±0.00
		Y <sub>t</sub>	-22.12±7.76	-30.09±11.37	Y <sub>t</sub>	-
Y <sub>s</sub>	0.71±1.23	Y <sub>s</sub>	-11.07±3.72	-16.01±6.04	Y <sub>s</sub>	-14.72±4.25
CH <sub>Y,Ac</sub>	6.59±0.24					
CH <sub>s,Ac</sub>	6.66±0.29					
CH <sub>p,Ac</sub>	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 Hydrocarbons 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 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> in xPO{No(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> + (1-x)H<sub>2</sub>O 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  $\alpha,\omega$ -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. 3<sup>rd</sup>. 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