

На правах рукописи

БОЛМАТЕНКОВ
Дмитрий Николаевич

Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий
испарения органических неэлектролитов

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

- Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент
Ягофаров Михаил Искандерович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук
Баранников Владимир Петрович
старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» научно-исследовательского отдела 1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново
- доктор химических наук
Тойкка Александр Матвеевич
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург
- Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

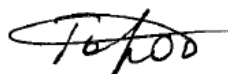
Защита диссертации состоится **27 сентября 2023 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте www.iorc.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iorc.ru

Автореферат разослан 20 июня 2023 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение энтальпий испарения представляет практический интерес при оптимизации процессов разделения и очистки органических соединений, оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, экстраполяции давления пара как функции температуры. Эта характеристика используется в термодинамических циклах при расчёте энтальпий образования и химических реакций, является количественной мерой межмолекулярных взаимодействий, используется для параметризации силовых полей в молекулярной динамике.

Энтальпия испарения органических соединений характеризуется выраженной температурной зависимостью. При этом экспериментальное определение энтальпии испарения в широком температурном диапазоне является трудоёмким процессом, осложняющимся малой летучестью органических соединений при низких температурах и возможностью их термической деградации при высоких температурах. По этой причине актуальной является разработка способов расчёта температурной зависимости энтальпии испарения.

Наличие способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения решает две задачи. Во-первых, сочетание такого способа со способами расчёта энтальпий испарения органических неэлектролитов при 298,15 К (общепринятой температуре отсчёта термодинамических функций) по структуре молекулы, характеризующимися в настоящее время наибольшей точностью, позволяет рассчитывать их энтальпии испарения при произвольной температуре. Во-вторых, актуальной является обратная задача, а именно пересчёт экспериментальных энтальпий испарения, измеренных в разных условиях, к 298,15 К, что позволяет проводить их критический анализ и дальнейший поиск количественных соотношений со структурой молекулы.

Расчёт энтальпий испарения при разных температурах возможен с использованием термохимического закона Кирхгофа, в котором фигурирует разность теплоёмкостей идеальной газовой и жидкой фаз. Поскольку экспериментальное определение этой разности сопряжено с большими трудностями, ранее было предложено несколько способов её оценки, использование которых приводит к значительным ошибкам в случае крупных молекул и самоассоциированных соединений. Эта проблема актуализирует необходимость разработки альтернативных способов расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости и соответствующих температурных поправок к экспериментально определённой или рассчитанной энтальпии испарения.

Целью работы была разработка способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов в широком температурном интервале с использованием структурных характеристик молекулы.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Сбор, измерение, расчёт и критический анализ теплоёмкостей жидкой и идеальной газовой фаз.

2. Поиск взаимосвязи между разностью теплоёмкостей жидкой и идеальной газовой фаз и физико-химическими и структурными характеристиками соединений.

3. Проверка работоспособности предложенного метода расчёта температурной зависимости энтальпии испарения с использованием литературных данных по энтальпиям испарения органических неэлектролитов, разделённых на группы по природе радикала (ароматический/алифатический/смешанный) и по способности к самоассоциации за счёт водородного связывания.

4. Экспериментальная проверка предсказательной способности предложенного метода вычисления температурной зависимости энтальпии испарения на примере труднолетучих органических соединений.

5. Сопоставление предсказательной способности разработанного подхода с альтернативными способами расчёта температурной зависимости энтальпии испарения.

Научная новизна

1. Впервые установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К.

2. Разработан способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов на основании структурных характеристик молекулы, значительно превосходящий по характеристикам существующие аналоги.

3. Разработан способ приведения энтальпий испарения, измеренных при произвольной температуре, к общепринятой температуре отсчёта термодинамических функций (298,15 К).

4. Измерены термодинамические характеристики испарения 15 труднолетучих органических соединений, ранее не изученных в широком температурном диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлено, что величина разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости определяется энергией межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, количественной мерой которой служит энтальпия испарения вещества.

2. Показана возможность оценки теплоёмкости жидкости по рассчитанной методами статистической термодинамики теплоёмкости газа и оценки теплоёмкости газа на основании экспериментально определённой теплоёмкости жидкой фазы.

3. Предложенный способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения позволяет со значительно более высокой точностью (в сравнении с существующими альтернативами) приводить энтальпии испарения органических соединений, измеряемые обычно при разных условиях, к единой

температуре, проводить их критический анализ и поиск их связи со структурой молекулы.

4. Предложенный способ расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости в сочетании с уравнением Кларка-Глю позволяет проводить теоретически обоснованную экстраполяцию экспериментальных величин давления пара органических соединений к произвольной температуре. Это может способствовать оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, оптимизации процессов очистки и разделения промышленно важных веществ и объектов тонкого химического синтеза.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлена линейная корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К, характеризующаяся статистической значимостью.

2. Показана возможность использования установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов на основании структуры молекул.

3. Продемонстрировано, что установленная корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения может быть применена для сравнительного анализа высокотемпературных энтальпий испарения и приведения их к одной температуре, в частности, к 298,15 К.

4. Показана возможность проведения контролируемой экстраполяции температурной зависимости давления насыщенного пара в область низких или высоких температур с использованием установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами, сопоставлением с литературой, а также широкой апробацией. Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых специализированных журналах (Q1 и Q2), где в числе рецензентов выступали сотрудники Национального института стандартов и технологий США.

Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведению экспериментов по измерению теплоёмкостей методом дифференциальной сканирующей и сверхбыстрой калориметрии, а также давлений пара методом сверхбыстрой калориметрии; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались автором на XIII-й Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения, Иваново, 2021), 4-м международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2021), IV Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

«Материалы и технологии XXI века» с международным участием (Казань, 2021), международном симпозиуме «International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers» (Лаурино, Италия, 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), 23-й международной конференции по химической термодинамике «International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia» (Казань, 2022). В материалах конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 11 статьях, опубликованных в зарубежных изданиях, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ, а также в 10 тезисах докладов на конференциях международного уровня.

Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем Ягофаровым М.И. Автор искренне благодарит руководителя и д.х.н., профессора Соломонова Б.Н. за ценные замечания, поддержку и помощь в подготовке публикаций. Автор также благодарит д.х.н., доц. Зиганшина М.А. за помощь в проведении экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии, к.х.н. Бузюрова А.В. за помощь в обработке результатов сверхбыстрой сканирующей калориметрии, к.х.н. Р.Н. Нагриманова за проведение экспериментов по транспирации, а также студентов и аспирантов исследовательской группы «Термохимия межмолекулярных взаимодействий» Соколова А.А., Балахонцева И.С., Нотфуллина А.А.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, перечня основных результатов и выводов, списка литературы из 319 источников и приложения. Работа изложена на 209 страницах, содержит 28 таблиц и 22 рисунка.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» при поддержке грантов РФФИ-21-73-00006, РФФИ-22-43-04412, Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (рег. номер ЕГИСУ НИОКТР 122071900028-4), а также за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Эмпирическое соотношение между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения при 298, 15 К

Температурная зависимость энтальпии испарения задаётся фундаментальным термохимическим уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_2) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}} dT \quad (1),$$

где $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ – разность теплоёмкостей идеальной газовой и жидкой фаз, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ – энтальпия испарения. Наиболее распространённым способом оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$ является использование эмпирической корреляции с теплоёмкостью жидкости, предложенной Чикосом и соавторами (*J. Struct. Chem.* 1993, 4, 271–278):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 10,58 + 0,26 \cdot C_{\text{p,m}}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) \quad (2)$$

Стандартное отклонение ур. (2) составляет $15 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

В этой работе на основании анализа доступных литературных данных по теплоёмкостям идеальной газовой и жидкой фаз был предложен альтернативный способ расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ на основе корреляции с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$ (Рис. 1).

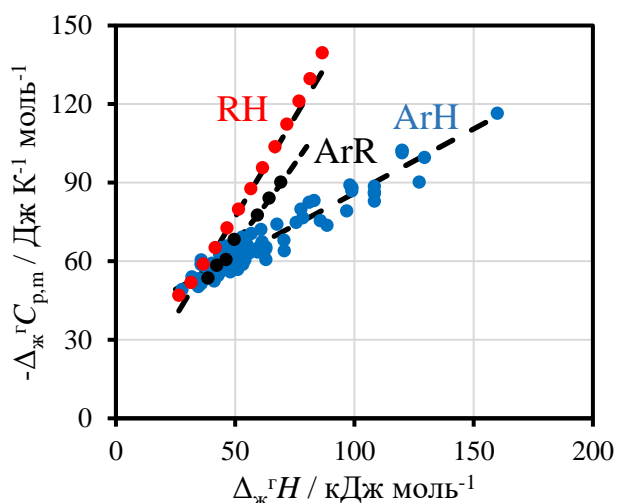


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии, ур. 3-5) зависимости $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$. Синие точки – замещённые и незамещённые ароматические соединения, красные точки – *n*-алканы, чёрные точки – 1-фенилалканы.

При этом вид корреляций отличался для ароматических и гетероароматических производных (ур. 3) и алифатических соединений и их производных (ур. 4):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 37,0 \quad (3)$$

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 0,9 \quad (4)$$

При переходе из газовой фазы в жидкую соединение теряет долю вращательных и поступательных степеней свободы, обуславливающих часть теплоёмкости газа, но приобретает дополнительный вклад в теплоёмкость, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. В качестве меры межмолекулярных взаимодействий выступает величина энтальпии испарения при $298,15 \text{ К}$.

Для алкилароматических соединений и их производных разность теплоёмкостей идеального газа и жидкости может быть получена взвешенной комбинацией уравнений 3 и 4:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R}) + 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar}) + 37,0 \cdot \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar})}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{ArR})} \quad (5),$$

где вклады ароматического и алифатического фрагментов определяются согласно *J. Mol. Liq.*, 2021, 342, 117472 (см. далее).

Коэффициенты уравнения 3 были получены на *n*-алканах, однако затем была показана возможность использования этого уравнения для оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ различных алифатических производных, для которых в литературе имелась информация по теплоёмкостям жидкости и идеального газа (см. далее).

Величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$, рассчитанные по схеме Чикоса для разветвлённых алканов, оказались систематически выше экспериментальных. Сравнение статистических характеристик новых способов оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ в соответствии с уравнениями 2-4 и метода Чикоса приведено в таблице 1. Среднеквадратичное отклонение предложенных уравнений не превышает типичную экспериментальную ошибку $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$, включающую ошибки измерения теплоёмкости жидкости и измерения/расчёта теплоёмкости идеального газа.

Таблица 1. Сопоставление статистических характеристик способов оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости.

Система	Число соединений	Среднеквадратичное отклонение (эта работа) / Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Среднеквадратичное отклонение (схема Чикоса) / Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Ароматические соединения	99	3,6 (ур. 2)	20,4
<i>n</i> -Алканы	13	3,6 (ур. 3)	11,8
Разветвлённые алканы	24	3,8 (ур. 3)	16,1
Функционализированные алифатические соединения	69	8,1 (ур. 3)	10,6
Алифатические соединения	106	6,9 (ур. 3)	12,1
Алкилароматические углеводороды	17	4,2 (ур. 4)	11,0

Особенности применения уравнений 2-4 к самоассоциированным соединениям будут обсуждаться ниже.

Для расчёта разности теплоёмкостей по уравнениям 2-4 необходимо знание энтальпии испарения при 298,15 К. Эта величина может быть вычислена на основании молекулярной структуры с использованием подхода, основанного на калориметрии растворения (*J. Mol. Liq.*, 2019, 292, 111365; *J. Mol. Liq.*, 2020,

319, 114330). В рамках этого подхода энтальпия испарения вычисляется из энтальпий сольватации и растворения жидкости согласно закону Гесса:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{раств}} H^{\text{A/S}} - \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}} \quad (6)$$

Как было показано ранее (Саматов А.А., Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К, диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, 2022, Казань), энтальпии сольватации являются аддитивными функциями от группового состава соединения и могут быть рассчитаны на основе структуры молекулы, в то время как энтальпии растворения в жидкости для систем «подобное в подобном» могут быть оценены. Так, $\Delta_{\text{раств}} H(298,15 \text{ К})$ алканов в гептане равна нулю, а $\Delta_{\text{раств}} H(298,15 \text{ К})$ несамоассоциированных ароматических соединений в бензоле составляет 1 ± 1 кДж моль⁻¹.

Для алкилароматического соединения ArR, построенного из фрагментов ароматического (ArH) и алифатического (RH) соединений, энтальпия испарения при 298,15 К может быть получена сложением вкладов соответствующих фрагментов (*J. Mol. Liq.*, 2021, 342, 117472):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(\text{ArR}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(\text{RH}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(\text{ArH}) - 6,8 \quad (7)$$

Определённые на основании уравнения 7 вклады ароматического и алифатического фрагмента в энтальпию испарения алкилароматического соединения могут быть использованы для расчёта разности теплоёмкостей по уравнению 5.

Установленные на данном этапе работы соотношения могут использоваться не только для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения (см. далее), но и служить инструментом для быстрой оценки теплоёмкости жидкости по рассчитанной методами квантовой химии теплоёмкости газа или для быстрой оценки теплоёмкости газа по экспериментально определённой теплоёмкости жидкости.

2. Предсказание высокотемпературных энтальпий испарения по молекулярной структуре

Сочетание любого из уравнений 3-5 с термохимическим уравнением Кирхгофа и подстановка рассчитанной величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$ могут быть использованы для расчёта высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов. Данная процедура представляет собой непрямой способ проверки полученных соотношений. С другой стороны, она позволяет предсказывать энтальпии испарения в широком интервале температур, опираясь исключительно на молекулярную формулу вещества, что представляет практический интерес.

2.1 Ароматические соединения

Энтальпии испарения ароматических соединений, содержащих в качестве основы полиароматические и гетероароматические системы, а в качестве

заместителей – различные функциональные группы были вычислены согласно схеме (*J. Mol. Liq.*, 2020, 319, 114330).

Экспериментальные энтальпии испарения были взяты из статей и справочников или рассчитаны из температурной зависимости давления пара. Всего было рассмотрено 134 энтальпии испарения 80 ароматических соединений в интервале температур до 650 К.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий испарения приведено на Рис. 2. Среднеквадратичное отклонение данного способа расчёта составило 1,5 кДж моль⁻¹, что сопоставимо с экспериментальной ошибкой измерения энтальпии испарения. Энтальпии испарения, пересчитанные к температурам эксперимента согласно схеме Чикоса, также оказались близки к экспериментальным (среднеквадратичное отклонение 2,0 кДж моль⁻¹), однако ошибка этого способа расчёта росла с увеличением размера молекулы. Более выраженные недостатки расчёта по схеме Чикоса для других классов соединений обсуждаются ниже.

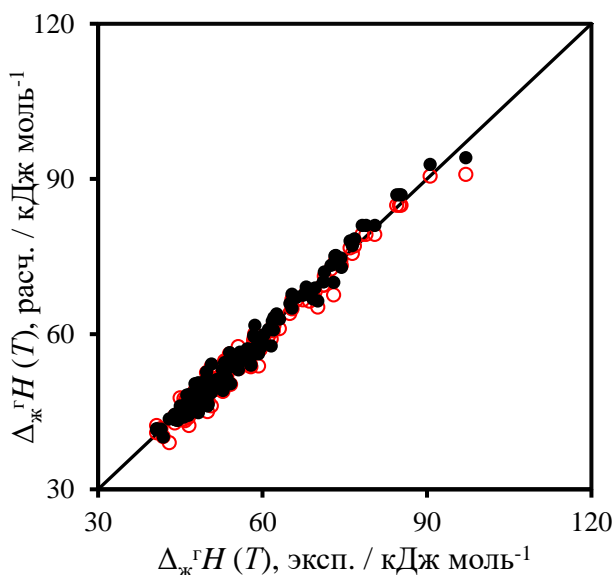


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения ароматических соединений при высоких температурах. Чёрные точки – эта работа, красные точки – расчёт по схеме Чикоса.

2.2 Алифатические соединения

В случае ароматических соединений $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, рассчитанная при 298,15 К, была принята не зависящей от температуры во всём интервале расчёта температурного интеграла (298 – 650 К). В случае нормальных алканов было обнаружено выраженное падение $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ с температурой. После усреднения доступных экспериментальных данных был получен эмпирический множитель $k = 0,85 \pm 0,10$, учитывающий падение $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ при повышении температуры и позволяющий оценивать температурный интеграл выше 400 К:

$$\int_{298,15}^T \Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(T)dT \approx (0,85 \pm 0,10) \cdot \Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) \cdot ((T/\text{К}) - 298,15) \quad (8)$$

При расчёте интеграла ниже 400 К незначительным падением разности теплоёмкостей можно пренебречь.

Энтальпии испарения 192 нормальных и разветвлённых алканов и 303 функционализированных алифатических соединений при 298,15 К были вычислены согласно (*J. Mol. Liq.*, 2019, 292, 111365) или взяты из критических обзоров (Majer, Svoboda, 1985, Oxford) и пересчитаны на температуры эксперимента. Сопоставление рассчитанных таким образом величин с экспериментальными приведено на Рис. 3.

Предложенный подход показал хорошую предсказательную способность со среднеквадратичным отклонением 1,7 кДж моль⁻¹ для алканов и 1,6 кДж моль⁻¹ для их производных. Схема Чикоса демонстрировала значительную недооценку высокотемпературных энтальпий испарения (среднеквадратичное отклонение 9,2 кДж моль⁻¹ для алканов и 3,9 кДж моль⁻¹ для их производных), что связано как с переоценкой $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$, так и с отсутствием учёта температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$. Учёт последней путем введения аналогичного эмпирического множителя лишь незначительно улучшал ситуацию.

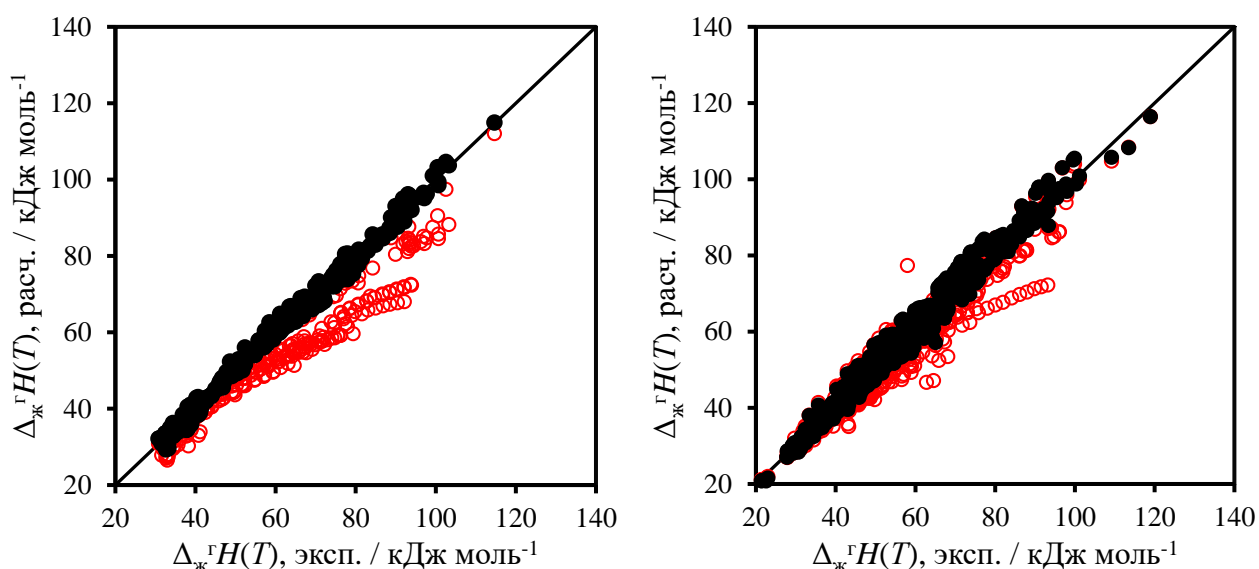


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения алканов (слева) и функционализированных алифатических соединений (справа) в интервале от 220 до 650 К. Чёрные точки – эта работа, красные точки – расчёт по схеме Чикоса.

На рассмотренном наборе соединений была проанализирована работоспособность других способов оценки энтальпии испарения при высокой температуре по молекулярной структуре. Коэн и Бенсон (*Alkanes and Cycloalkanes*, Cohen, Venson, 1992) предложили способы аддитивной оценки теплоёмкостей жидкости и газа. Было установлено, что расчёт температурных поправок для алканов в соответствии с этой схемой приводит к значительно недооценённым энтальпиям испарения при высоких температурах (среднеквадратичное отклонение 9,2 кДж моль⁻¹).

Аддитивная схема Дальмазоне и соавт. (*Fluid Ph. Equilibria*, 2006, 242, 29-42), позволяющая оценивать энтальпию испарения как функцию температуры, была проверена на 1-алкенах и 1-хлоралканах. Для этой схемы наблюдалась значительное занижение энтальпий испарения соединений, содержащих 15 и более атомов углерода.

2.3 Алкилароматические соединения

Непрямая проверка работоспособности комбинированного уравнения 4 осуществлялась посредством предсказания высокотемпературных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов. При вычислении интеграла Кирхгофа выше 400 К вклад алифатической части в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, соответствующий $1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R})$, умножался на эмпирический коэффициент 0,85, полученный ранее для алифатических соединений. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$ были вычислены согласно схеме (*J. Mol. Liq.*, 2021, 342, 117472). Всего было предсказано 314 высокотемпературных энтальпий испарения 156 алкилароматических углеводородов.

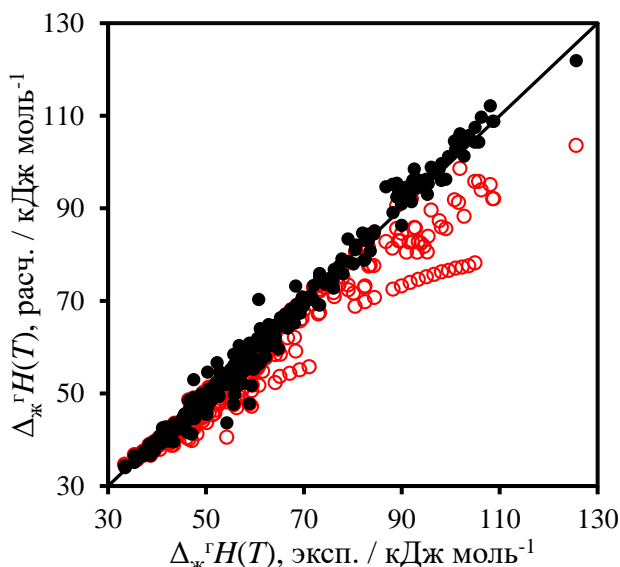


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов в интервале температур от 240 до 650 К. Чёрные точки – эта работа, красные точки – расчёт по схеме Чикоса.

Среднеквадратичное отклонение предложенного способа расчёта составило $1,9 \text{ кДж моль}^{-1}$, в то время как в схеме Чикоса вновь проявлялась тенденция к недооценке высокотемпературных энтальпий испарения (среднеквадратичное отклонение $6,1 \text{ кДж моль}^{-1}$).

Таким образом, была продемонстрирована высокая предсказательная способность комбинированного подхода, основанного на расчёте энтальпий испарения при 298,15 К (*J. Mol. Liq.*, 2019, 292, 111365; *J. Mol. Liq.*, 2020, 319, 114330, *J. Mol. Liq.*, 2021, 342, 117472) и расчёте температурных поправок на основе установленных в этой работе корреляцией и характеризующегося стандартным отклонением менее 2 кДж моль^{-1} , что сопоставимо с

экспериментальными ошибками определения энтальпии испарения. Проверка полученных соотношений на основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, описана в части 4 настоящего автореферата.

3. Расчёт температурной зависимости энтальпии испарения самоассоциированных соединений

Соединения, содержащие гидроксильные и аминогруппы, способны к образованию специфических межмолекулярных взаимодействий в виде водородных связей. Эти взаимодействия отражаются как на энтальпии испарения, так и на разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости. Кроме того, меняется характер температурной зависимости $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$. В подглавах ниже обсуждается влияние этих факторов на расчёт температурных поправок в соответствии с законом Кирхгофа.

Поскольку теоретические модели, описывающие самоассоциацию в жидкой фазе, в настоящее время недостаточно развиты, далее используются эмпирические поправки, позволяющие учесть вклад самоассоциации без обращения к труднодоступным характеристикам рассматриваемых соединений.

При анализе данных по высокотемпературным энтальпиям испарения самоассоциированных соединений, полученных из температурной зависимости давления пара, была учтена поправка на неидеальность газовой фазы согласно (*AIChE Journal*, 1974, 20(2), 263-272).

3.1 Самоассоциированные ароматические соединения

Для фенолов и анилинов из литературы были доступны лишь ограниченные данные о теплоёмкостях жидкой и идеальной газовой фаз, поэтому были проведены дополнительные измерения теплоёмкостей жидкости методом ДСК и расчёты теплоёмкостей идеального газа в приближении гармонического осциллятора - одномерного заторможенного ротатора. Также был проведён критический анализ литературных данных об энтальпиях испарения при 298,15 К с учётом данных о термодинамике плавления и сублимации. Были получены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$ для 14 фенолов и 14 анилинов. Рассчитанные на основании этих величин и уравнения 3 значения $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ оказались систематически занижены по сравнению с экспериментальными, однако величина смещения оказалась одинаковой для всех фенолов ($\approx 30 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$) и анилинов ($\approx 17 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$), в связи с чем для этих групп соединений были предложены уравнения 9 и 10, соответственно:

$$-\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K}) (\text{кДж моль}^{-1}) + 67,0 \quad (9)$$

$$-\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K}) (\text{кДж моль}^{-1}) + 54,0 \quad (10)$$

Температурная зависимость $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ учитывается введением эмпирического множителя $0,95 \pm 0,05$ при расчёте интеграла Кирхгофа во всём диапазоне температур.

Для проверки полученного подхода высокотемпературные энтальпии испарения фенолов и анилинов приводились к 298,15 К путём решения уравнения Кирхгофа относительно $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ и сопоставлялись между собой и прямыми измерениями при 298,15 К. Согласованность полученных таким образом величин $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ свидетельствовала о работоспособности способа расчёта температурных поправок, в то время как схема Чикоса систематически завышала $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$, недооценивая температурные интегралы Кирхгофа. Этот факт также подчёркивался Чикосом и соавторами в оригинальной работе (*J. Struct. Chem.* 1993, 4, 271–278).

3.2 Самоассоциированные алифатические соединения

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ алифатических спиртов и аминов, предсказанные по уравнению 3, согласуются с экспериментальными в рамках заявленной неопределённости, за исключением третичных спиртов. При этом для слабо ассоциированных аминов не было обнаружено измерения в характере температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$, поэтому для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения аминов использовался тот же подход, что и для несамоассоциированных алифатических соединений. Сопоставление рассчитанных таким образом 18 энтальпий испарения, измеренных при разных температурах, для 9 алифатических аминов с литературными приведено на Рис. 5. Полученные данные свидетельствуют о хорошем согласии результата расчёта и экспериментальных данных.

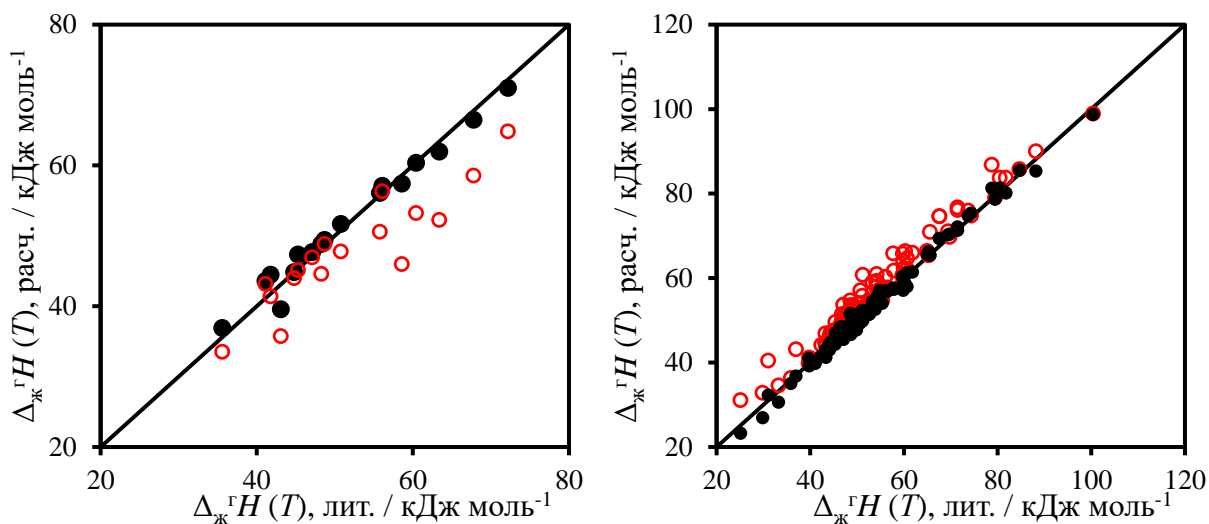


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных и предсказанных высокотемпературных энтальпий испарения алифатических аминов (слева) и алифатических спиртов (справа). Чёрные точки – эта работа, красные точки – расчёт по схеме Чикоса.

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ алифатических спиртов показала принципиально иную зависимость от температуры, чем у несамоассоциированных алифатических соединений (Рис. 6).

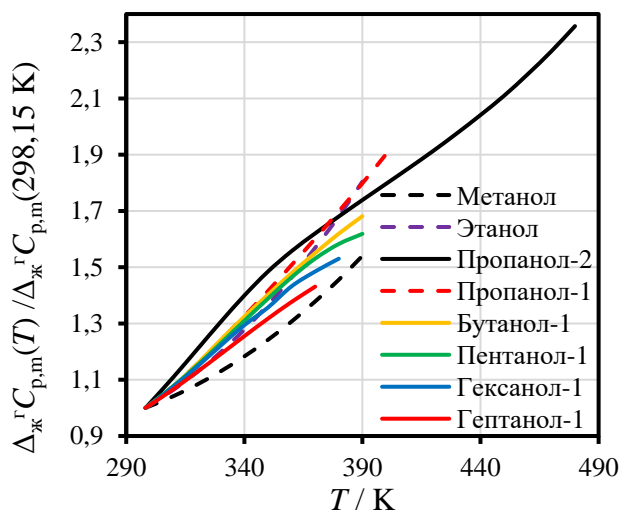


Рис. 6. Температурная зависимость относительной разности теплоёмкостей $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(T) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ некоторых алифатических спиртов.

Было установлено, что возрастание $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ может быть учтено эмпирическим коэффициентом $1,25 \pm 0,10$ выше 350 К. Сопоставление 101 экспериментальной энтальпии испарения, измеренных при разных температурах, для 36 спиртов с величинами, рассчитанными в настоящей работе (Рис. 5) свидетельствуют о хорошей работоспособности предложенной поправки.

Среднеквадратичное отклонение в случае аминов составило $1,4 \text{ кДж моль}^{-1}$, в случае спиртов $1,3 \text{ кДж моль}^{-1}$. Схема Чикоса, как и ранее, давала значительную ошибку (среднеквадратичное отклонение $5,8$ и $3,8 \text{ кДж моль}^{-1}$, соответственно).

4. Экспериментальная проверка полученных соотношений

4.1 Объекты и методы исследования

Для проверки работоспособности предложенного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения в случае объектов сложного строения, практически не описанных в литературе, были изучены соединения **1-15** (Рис. 7).

Энтальпии испарения были получены из температурных зависимостей давления пара, измеренных методами термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии (*Thermochim. Acta*, 2021, 706, 179067) и транспирации.

В рамках метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии давление насыщенного пара p определялась как функция потери массы образца при испарении вещества с поверхности сенсора в атмосферу инертного газа.

$$p = -\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{RT}{sM\beta} \quad (11)$$

где Δm – потеря массы в ходе изотермы, Δt – продолжительность изотермы, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, s – площадь

поверхности испарения, M – молярная масса испаряемого вещества, β – коэффициент массопереноса.

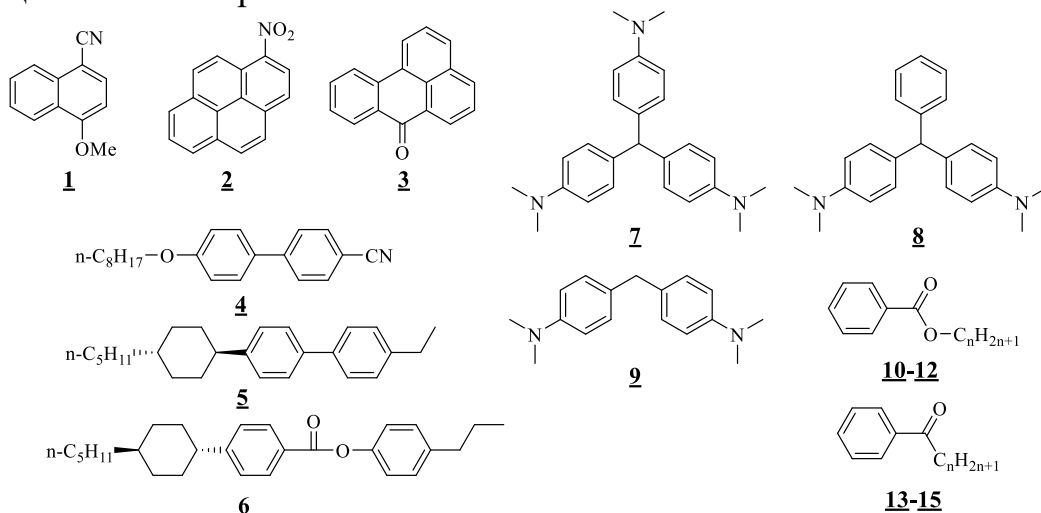


Рис. 7. Структурные формулы объектов исследования. **1** – 4-метокси-1-нафтонитрил, **2** – 1-нитропирен, **3** – бензантрон; **4-6** – жидкие кристаллы М-24, ВСН-52 и НР-53, соответственно; **7-9** – лейкокрасители лейкокристаллический фиолетовый, лейкомалахитовый зелёный и 4,4'-метиленбис(N,N-диметиланилин), соответственно; **10-12** – пентадецил ($n = 15$), гексадецил ($n = 16$) и гептадецилбензоат ($n = 17$); **13-15** – гексано ($n = 5$), октано ($n = 7$) и октадеканофенон ($n = 17$).

Там, где это было возможно, измеренные температурные зависимости давления насыщенных паров были сопоставлены с литературными значениями. Примеры такого сопоставления для 1-нитропирена и бензантрона приведены на Рис. 8.

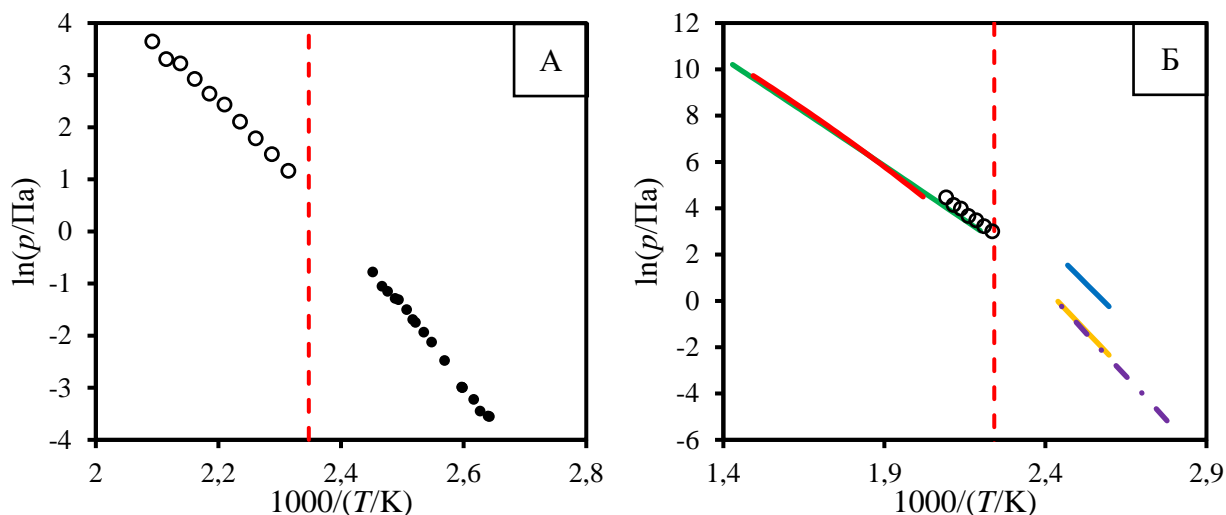


Рис. 8. Результаты измерений давления пара над 1-нитропиреном (А) и бензантроном (Б). Круги – эта работа, жидкость; чёрные точки (А) – кристалл, *Env. Toxicol. Chem.: Int. J.* 2008, 27, 1244-1249; красная линия (Б) – жидкость, Stephenson and Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, 1987; зелёная линия (Б) – жидкость, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1932, 6, 54, жёлтая линия (Б) – кристалл, *J. Chem. Thermodyn.*, 1999, 31, 1067-1075, синяя линия (Б) – кристалл, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1952, 25, 299-302, фиолетовая штрих-пунктирная линия – кристалл, *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, 76, 148-155. Вертикальные красные линии - температуры плавления 1-нитропирена (425 К) и бензантрона (444 К).

Давления пара над кристаллическим 1-нитропиреном, полученные Гольдфарб и Суубергом (*Env. Toxicol. Chem.: Int. J.* 2008, 27, 1244-1249), при экстраполяции к температуре плавления ведут к величине, согласующейся с измеренными давлениями пара над жидкостью в пределах 10 %. В случае бензантрона единственным источником, плохо согласующимся с полученными в настоящей работе данными, оказалась работа Инокучи (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1952, 25, 299-302). По всей видимости, давления насыщенного пара, определённые Инокучи, систематически завышены.

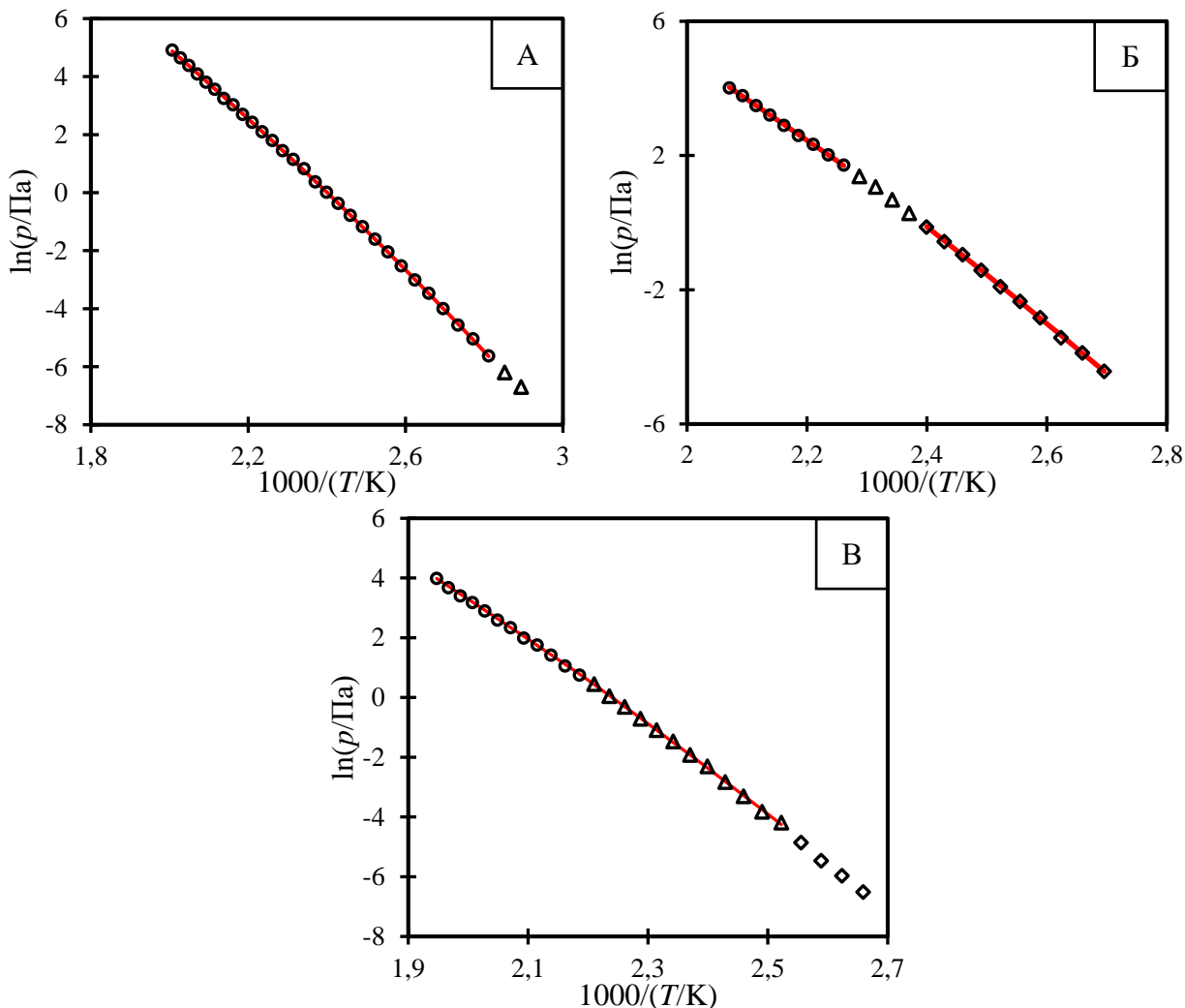


Рис. 9. Результаты измерений давления пара над жидкими кристаллами. А – М-24: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, красная линия – результат описания данных уравнением Антуана; Б – VCH-52: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, ромбы – смектическая фаза, красные линии – результат описания данных уравнением Антуана; В – HP-53: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, ромбы – смектическая фаза, красные линии – результат описания данных уравнением Антуана.

В ряде случаев температурные зависимости давлений насыщенного пара были получены впервые. Так, впервые были определены экспериментальные величины для жидких кристаллов (Рис. 9).

Определённые энтальпии парообразования над смектическими, нематическими, жидкими фазами были сопоставлены с энтальпиями фазовых

переходов, определёнными в настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии; была подтверждена взаимная согласованность этих величин.

4.2 Сопоставление предсказанных и рассчитанных энтальпий испарения

Сопоставление экспериментальных энтальпий испарения с величинами, рассчитанными на основе структуры молекулы при 298,15 К и пересчитанными на температуру эксперимента с использованием разработанного подхода и схемы Чикоса, приведено в таблице 2.

Как и ранее, экспериментальные и рассчитанные величины согласуются в пределах комбинированной ошибки измерений и расчёта. Наибольшие отклонения между экспериментальными и рассчитанными энтальпиями испарения наблюдались в случае лейкокристаллического фиолетового (соединение **7**, 3,6 кДж·моль⁻¹) и НР-53 (соединение **6**, 3,7 кДж·моль⁻¹). Ввиду низкой летучести, ошибка измерения в 3-4 % вполне допустима, когда энтальпия испарения превышает 100 кДж·моль⁻¹. В случае лейкокрасителей **7-9** были проведены дополнительные измерения теплоёмкостей жидкой фазы и расчёт теплоёмкостей идеального газа, чтобы независимо определить температурную зависимость энтальпий испарения. Для лейкокрасителей, включая лейкокристаллический фиолетовый, температурный интеграл, найденный с использованием экспериментальных теплоёмкостей, отличался от оценённого не более чем на 1,7 кДж моль⁻¹.

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и расчётных энтальпий испарения соединений **1-15**.

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T, \text{эксп.})$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T, \text{расч.})^{\text{a}}$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T, \text{расч.})^{\text{b}}$ кДж моль ⁻¹
1	83,3	410	75,3±1,6	74,6	73,3
2	106,5	455	92,1±2,1	92,5	89,9
3	100,5	460	85,1±2,2	86,5	83,7
4	123,0	427	106,5±2,0	105,5	103,4
5	121,3	463	101,7±2,8	100,1	93,4
6	142,2	486	111,5±4,0	115,2	107,5
7	149,1	425	127,0±2,0	130,6	126,3
8	130,5	390	118,6±2,0	118,3	116,0
9	103,8	380	94,6±2,0	94,0	93,3
10	115,8	407	100,3±2,2	101,0	95,7
11	120,1	412	102,1±1,9	103,9	98,1
12	124,3	427	103,0±2,0	105,4	98,4
13	73,1	343	68,9±0,8	68,9	68,7
14	81,7	348	75,3±1,1	76,4	76,0
15	124,9	409	108,3±1,3	108,8	102,1

^a Эта работа.

^b Схема Чикоса (*J. Struct. Chem.* 1993, 4, 271–278).

4.3 Использование разработанного подхода для описания температурной зависимости давления пара

Энтальпия испарения представляет не только самостоятельный интерес, но и служит для экстраполяции температурной зависимости давления пара. В случае линейной зависимости энтальпии испарения от температуры температурная зависимость давления пара задаётся уравнением Кларка-Глю (*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1966, 62, 539-547):

$$\ln(P) = \ln(P_0) - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \quad (12),$$

где индекс «0» относится к температуре 298,15 К. Корреляция между величинами $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$, установленная в этой работе, позволяет проводить теоретически обоснованную экстраполяцию экспериментальных давлений пара.

В ходе исследования гомологических серий *n*-алкил бензоатов $\text{PhCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$ и *n*-алкил фенонов $\text{PhCOC}_n\text{H}_{2n+1}$ были установлены линейные зависимости величин $\ln P(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$ от длины цепи углеводородного радикала, что позволило предсказать зависимости $P = f(T)$ для всех членов гомологического ряда. Сопоставление рассчитанных таким образом температур кипения при пониженном давлении с экспериментальными для малоизученных представителей гомологических серий приведено на Рис. 10.

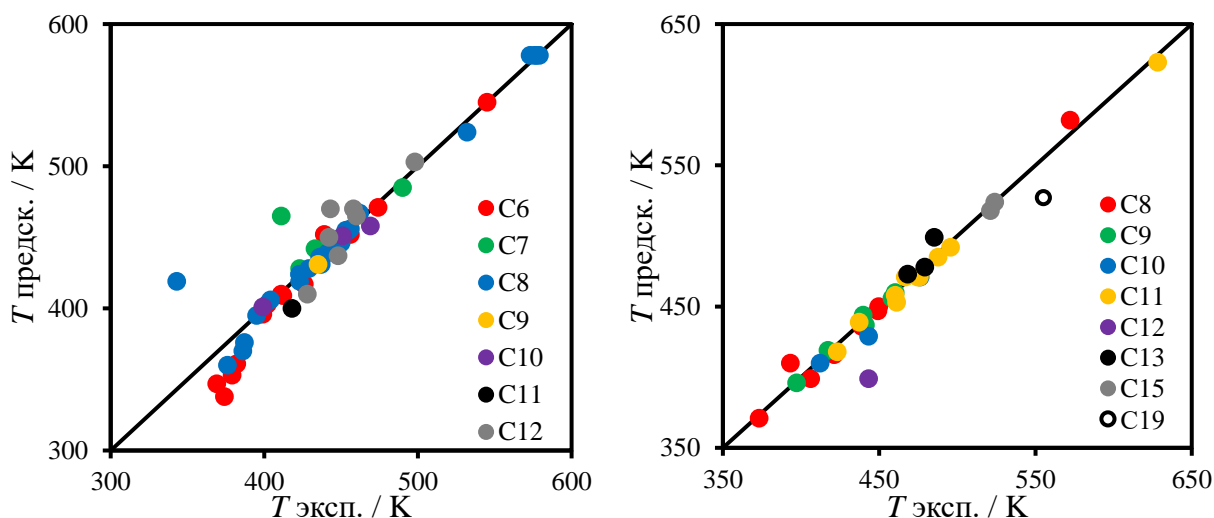


Рис. 10. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных температур кипения нормальных алкил бензоатов (слева) и нормальных алкил фенонов (справа).

Предсказанные температуры кипения находились в хорошем согласии с экспериментальными величинами, не показывая систематического смещения, в то время как игнорирование температурной зависимости энтальпии испарения или использование других способов оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ значительно ухудшало качество предсказания.

Таким образом, установленная корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К значительно повышает качество экстраполяции экспериментальной температурной зависимости давления пара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпий испарения органического соединения при 298, 15 К и показана зависимость коэффициентов этой корреляции от структурных особенностей молекулы.

2. На основе полученных соотношений между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения, а также существующих способов расчёта энтальпий испарения при 298,15 К предложен способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

3. Продемонстрирована возможность применения установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения для сравнительного анализа высокотемпературных энтальпий испарения и приведения их к одной температуре.

4. Показано, что эмпирически найденная зависимость между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения позволяет проводить высокоточную экстраполяцию экспериментальной температурной зависимости давлений пара в область низких или высоких температур.

5. Путём сопоставления с большим объёмом литературных (более 1500 экспериментальных значений) и собственных экспериментальных данных доказано, что статистические характеристики разработанного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения значительно превосходят характеристики других подходов.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Установленные в настоящей диссертационной работе соотношения между разностью изобарных теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энергией межмолекулярных взаимодействий могут быть расширены на системы с принципиально иными типами взаимодействий, такие как ионные жидкости. Кроме того, эти соотношения представляют фундаментальную основу для анализа взаимосвязи теплоёмкости жидкости и её структурных характеристик и разработки физически обоснованных способов аддитивной оценки теплоёмкости жидкости.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях (статьи):

1. Yagofarov, M.I. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M.I. Yagofarov, **D.N. Bolmatenkov**, B.N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. – 2021. – V. 158. – P. 106443.

2. Yagofarov, M.I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, **D.N. Bolmatenkov**, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 163. – P. 106586.
3. Sokolov, A.A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A.A. Sokolov, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 553. – P. 113304.
4. **Bolmatenkov, D.N.** Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Notfullin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 554. – P. 113303.
5. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. – V. 721. – P. 179455.
6. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part II. Anilines / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. - submitted
7. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, T.F. Valiakhmetov, N.O. Rodionov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2022. – V. 168. – P. 106744.
8. **Bolmatenkov, D.N.** Liquid-gas equilibria in organic liquid crystals: M-24 (4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl), BCH-52 (4-ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl) and HP-53 (4'-propyl phenyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzoate) / **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2023. – V. 565. – P. 113669.
9. Sokolov, A. A. Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction / A. A. Sokolov, M. I. Yagofarov, **D. N. Bolmatenkov**, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2023. – P. 107093.
10. Notfullin, A.A. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates / A.A. Notfullin, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022. – V. 147. – № 24. – P. 14631-14647.
11. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization thermodynamics of normal alkyl phenones / **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, A.R. Italmasov, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2023. – V. 370. – P. 121000.

Тезисы докладов:

1. **Болматенков, Д.Н.** Термодинамика испарения ароматических соединений: новые методы предсказания и экспериментальные подходы / **Д.Н. Болматенков**, М.И. Ягофаров, Б.Н. Соломонов, А.А. Нотфуллин // Сборник тезисов XIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2021.

2. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization thermodynamics of n-alkyl benzoates: reconciliation of the literature data, measurement, and prediction / **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, B.N. Solomonov // Сборник тезисов 4th International Seminar on Advanced Calorimetry. – Казань, 2021.

3. Yagofarov, M.I. An approach for the calculation of the vaporization enthalpies of organic non-electrolytes at an arbitrary temperature and verification of the approach by fast scanning calorimetry / M.I. Yagofarov, **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Sokolov, A.A. Notfullin, B.N. Solomonov // Сборник тезисов 4th International Seminar on Advanced Calorimetry. – Казань, 2021.

4. **Болматенков, Д.Н.** Термодинамические характеристики испарения сложных эфиров нормальных алифатических спиртов и бензойной кислоты / А.А. Нотфуллин, **Д.Н. Болматенков**, М.И. Ягофаров, И.С. Балахонцев, Б.Н. Соломонов // Сборник тезисов IV Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2021.

5. Notfullin, A.A. Vaporization thermodynamics of normal alkylbenzoates / A.A. Notfullin, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, B.N. Solomonov // Сборник тезисов International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers (ISCTYR). – Laurino, Italy, 2022.

6. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpy of organic non-electrolytes in a wide temperature range: pencil and paper vs experimental measurements / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, B.N. Solomonov // Сборник тезисов XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Казань, 2022.

7. Yagofarov, M.I. Temperature dependence of phase transition enthalpies of organic non-electrolytes / M.I. Yagofarov, **D.N. Bolmatenkov**, B.N. Solomonov // Сборник тезисов XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Казань, 2022.

8. Notfullin, A.A. Vaporization thermodynamics of the homologous series of n-alkyl benzoates and n-alkyl phenones / A.A. Notfullin, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, B.N. Solomonov // Сборник тезисов XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Казань, 2022.

9. Sokolov, A.A. Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction / A.A. Sokolov, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov // Сборник тезисов XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Казань, 2022.

10. Нотфуллин, А.А. Термодинамика испарения гомологических рядов линейных алкилбензоатов и фенонов А.А. Нотфуллин, **Д.Н. Болматенков**,

М.И. Ягофаров, Б.Н. Соломонов // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023». – Москва, 2023.