

На правах рукописи

САМАТОВ
Айзат Алмазович

**Термохимия фазовых переходов и сольватации
алифатических соединений при 298,15 К**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2022

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Нагриманов Руслан Наильевич

Официальные оппоненты:

Батов Дмитрий Вячеславович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
научно-исследовательского отдела 1, Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Востриков Сергей Владимирович
кандидат химических наук, начальник лаборатории
«Перспективные технологии и материалы водородной
энергетики», Самарский государственный технический
университет

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки **Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова** Российской
академии наук

Защита диссертации состоится **30 ноября 2022 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. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова
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 «10» октября 2022 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.В. Горопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Термохимические параметры процессов испарения и сублимации имеют большое фундаментальное и прикладное значение. Знание термохимии фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) необходимо для расчёта тепловых эффектов химических реакций, энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, энергии образования в газовой фазе, проверки квантово-химических расчётов. Прикладной аспект термохимических параметров фазовых переходов заключается в предсказании растворимости соединений, расчёте оптимальных температур процессов их разделения и в оценке концентрации вещества в атмосфере.

В течение последних двух столетий для определения энтальпий испарения/сублимации был разработан ряд прямых (калориметрических) и косвенных (по зависимостям давления пара от температуры) экспериментальных методов. Тем не менее, большинство методов измерения термодинамических параметров процессов испарения и сублимации применимы только к летучим соединениям (с давлением насыщенного пара >1 кПа). Для таких соединений, как правило, не наблюдается расхождений в результатах различных исследовательских групп. Для труднолетучих соединений хорошо себя зарекомендовали такие методы, как метод Кнудсена, микровесы, транспирация и термогравиметрический анализ. Однако, следует отметить, что качество результатов этих методов в большой степени зависит от квалификации исследователя, использующего соответствующий прибор. Измерение труднолетучих соединений требует температур на 100-200 К выше 298,15 К. В таком случае возникает необходимость пересчёта полученных величин к 298,15 К с использованием уравнения Кирхгофа, для применения которого необходимо знание теплоёмкостей веществ в газообразном и конденсированном состоянии. При этом экспериментальное определение теплоёмкости веществ в газовой фазе возможно лишь для самых простых молекул (например, метана). Результаты классических конвекционных методов также сильно зависят от чистоты исследуемых образцов. Каждый из этих факторов в разной степени влияет на величину энтальпии испарения/сублимации. Поэтому часто наблюдаются расхождения в результатах различных исследовательских групп. Таким образом, разработка альтернативных методов определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К, которые лишены описанных ранее недостатков, является **актуальной** темой исследования.

Степень разработанности темы исследования. В работах Соломонова и соавторов (ДАН – 1979, ЖОХ – 1982) был предложен, а позднее развит в диссертационной работе Нагриманова (кандидатская диссертация-2016) метод калориметрии растворения, который позволяет определять энтальпии испарения и сублимации веществ при 298,15 К. Согласно этому методу, энтальпия испарения/сублимации определяется через энтальпии растворения и сольватации в одном и том же растворителе. Использование такого подхода позволяет избежать трудностей, которые возникают при определении энтальпий

испарения/сублимации при повышенной температуре. Энтальпия сольватации в описанных работах определялась из линейных соотношений между энтальпией сольватации и мольной рефракцией, а для ароматических и гетероароматических соединений была предложена аддитивная схема расчёта. Однако для алифатических соединений, предложенная ранее аддитивная схема расчёта, не может быть использована.

Целью работы стала разработка новых способов определения энтальпий фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) алифатических соединений при 298,15 К с использованием метода калориметрии растворения.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать схему расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в выбранном растворителе.

2. Получить новые экспериментальные данные по энтальпиям растворения алифатических соединений. Выявить закономерности в соотношениях между энтальпией растворения и строением алифатического соединения.

3. На основе разработанной схемы расчёта энтальпии сольватации и новых экспериментальных данных по энтальпиям растворения, определить энтальпии фазовых переходов и энтальпии образования алифатических соединений при 298,15 К и сопоставить с имеющимися в литературе данными.

4. Установить соотношения между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в *n*-гептане.

Научная новизна:

1. Разработан новый способ определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К с использованием калориметрии растворения и разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации в *n*-гептане.

2. Впервые были определены энтальпии испарения 46 алифатических соединений с использованием метода калориметрии растворения. Методом транспирации были экспериментально изучены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения 1,5-дибромпентана, 1,6-дибромгексана, 1,8-дибромоктана, 1,9-дибромнонана, 2-ундеканона, 3-ундеканона, 4-ундеканона, 5-ундеканона, 6-ундеканона.

3. Впервые были получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения 125 алифатических соединений в *n*-гептане. Выявлены степенные зависимости между энтальпией растворения в *n*-гептане и числом атомов углерода в гомологических рядах алифатических соединений. На основе полученных зависимостей был разработан способ определения энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К.

4. Установлены соотношения между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в *n*-гептане. На основе полученных соотношений был разработан способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К.

Теоретическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении закономерностей между строением алифатического соединения и энтальпиями

растворения и сольватации в *n*-гептане. В работе были разработаны способы определения энтальпий фазовых переходов алифатических соединений при 298,15 К.

Практическая значимость работы:

Полученные в работе температурные зависимости давления насыщенного пара могут быть использованы при расчёте параметров равновесия «жидкость-газ» необходимых для очистки веществ методами ректификации. Измеренные величины энтальпий растворения алифатических соединений в *n*-гептане могут быть использованы для оценки растворимости твёрдых органических веществ.

Методология и методы исследования. В настоящей работе были использованы физические методы исследования: калориметрия растворения для измерения энтальпий растворения, метод транспирации для измерения давления насыщенного пара в широком температурном интервале и метод газовой хроматографии для подтверждения чистоты веществ и определения энтальпий испарения. Для получения данных по энтальпиям образования изучаемых соединений в газовой фазе были использованы квантово-химические расчёты.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый способ расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К.

2. Соотношения для расчёта энтальпии растворения жидких алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К.

3. Новые способы определения энтальпий испарения/сублимации и плавления алифатических соединений при 298,15 К.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных различными методами, а также сопоставлением с литературными величинами. Материалы диссертационной работы опубликованы в специализированных журналах.

Личный вклад автора заключается: в осуществлении калориметрических измерений теплот растворения алифатических соединений в *n*-гептане, в очистке и осушке растворителя и растворяемых веществ, измерении давления насыщенного пара веществ в широком температурном диапазоне методом транспирации, в газохроматографическом анализе чистоты исследуемых веществ, в математической обработке экспериментальных данных, в сборе и анализе литературных данных, в обобщении полученных результатов совместно с научным руководителем, а также в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции «4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (СЕЕС-ТАС)» (Молдавия, г. Кишинев, 2017 г.), на международной конференции «12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry» (Румыния, г. Брашов, 2018 г.), на международной конференции 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (СЕЕС-ТАС5) (Италия, г. Рим, 2019 г.), на XXII международной конференции по химической термодинамике в России (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), на

международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2020 г.), на международных семинарах «2nd International Seminar on Advanced Calorimetry» (г. Казань, 2018 г.) и «3rd International Seminar on Advanced Calorimetry» (г. Казань, 2019 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях международных изданий, рекомендованных ВАК РФ, а также в 10 тезисах докладов на конференциях всероссийского и международного уровня. Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем, к.х.н., доцентом Нагримановым Р.Н. Автор выражает ему искреннюю благодарность за внимание к работе и всестороннюю поддержку проводимых исследований. Автор также благодарит к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. за помощь в конструировании установки по исследованию давления пара (метод транспирации), к.х.н., доц. Новикова В.Б. за консультации при проведении калориметрического эксперимента, д.х.н., проф. Веревкина С.П., и к.х.н. Зайцева Д.Г. за консультацию в проведении эксперимента по методу транспирации и проведении квантово-химических расчётов, а также д.х.н. проф. Соломонова Б.Н. за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90253, проекта Министерства науки и высшего образования РФ № 14.Y26.31.0019, а также за счет средств субсидии Министерства образования и высшего образования РФ, выделенных Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 0671-2020-0061.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В основе метода калориметрии растворения, как метода определения энтальпий испарения/сублимации ($\Delta_{\text{исп/субл}} H^{A_i}$) при 298,15 К, лежит уравнение (1), которое связывает эти величины с энтальпией растворения ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$) и энтальпией сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$):

$$\Delta_{\text{исп/субл}} H^{A_i} = \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} \quad (1)$$

Энтальпия растворения (энтальпия смешения при бесконечном разбавлении) в уравнении (1) определяется экспериментально на калориметре растворения, а энтальпия сольватации рассчитывается. В рамках диссертационной работы разрабатывается схема расчёта энтальпии сольватации алифатических соединений. Полученные значения энтальпий испарения и сублимации по уравнению (1) затем сопоставляются с данными, полученными с помощью классических методов исследования фазовых переходов. Если сопоставление успешное, то считается, что предложенная схема расчёта энтальпии сольватации может быть использована для определения энтальпий испарения и сублимации других алифатических соединений с помощью калориметрии растворения.

1. Разработка схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане.

Энтальпия сольватации в уравнении (1) может быть рассчитана с помощью предложенного ранее соотношения между энтальпией сольватации и молекулярной рефракции соединений. Такие соотношения могут быть использованы для определения энтальпий сольватации ароматических углеводородов и их производных, а также для ряда монофункциональных производных алканов. Детальный анализ этого соотношения показал, что оно плохо описывает энтальпию сольватации алифатических соединений, содержащих сильно полярные группы, а также энтальпию сольватации соединений, содержащих несколько групп. Кроме того, такие соотношения не универсальны и для описания энтальпий сольватации разветвлённых соединений возникает необходимость использовать поправки. Другой способ описания энтальпии сольватации органических неэлектролитов основан на представлении об аддитивности энтальпии сольватации. Такой подход был реализован для определения энтальпий сольватации ароматических соединений, и его использование для расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений не было предусмотрено.

Поскольку разрабатываемый в работе способ определения энтальпий испарения и сублимации при 298,15 К основан на расчёте энтальпии сольватации, то возникает вопрос о возможности расчёта энтальпии испарения через представление об аддитивности данной функции. Проверка этого предположения была реализована на изучении вклада метиленовой группы в энтальпию испарения при 298,15 К в различных классах алифатических соединений. Для этого энтальпии испарения при 298,15 К были сопоставлены с числом атомов углерода в гомологических рядах алифатических соединений. Тангенс угла наклона полученной зависимости соответствует вкладу метиленового фрагмента в гомологическом ряду (рисунок 1а).

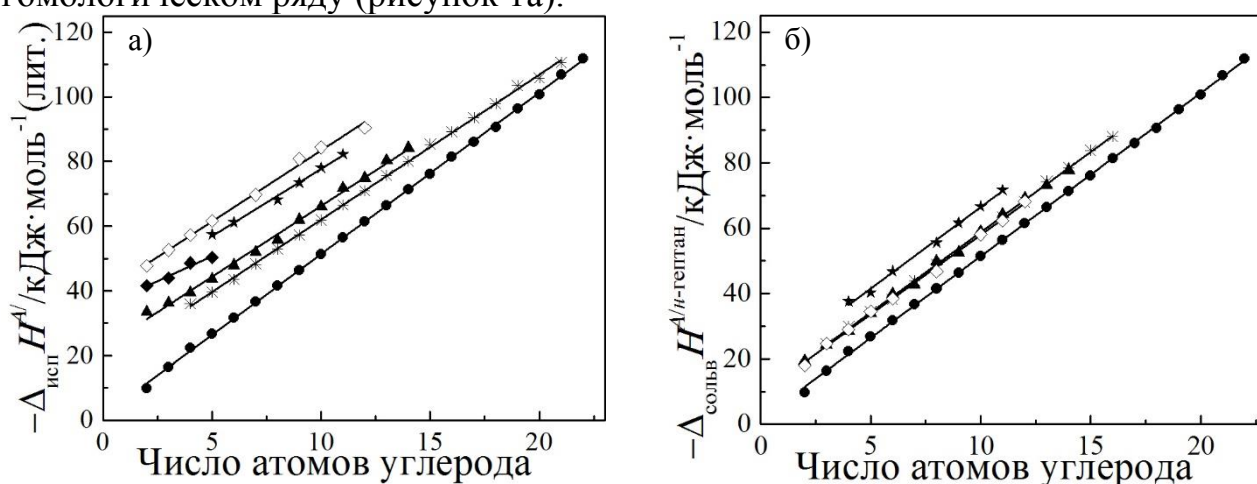


Рисунок 1 – Сопоставление энтальпий испарения (а), энтальпий сольватации в *n*-гептане (б) от числа атомов углерода в соединениях: ● - *n*-алканы, ◇ - *n*-спирты, ▲ - *n*-нитрилы, * - сложные эфиры, ★ - диметиловые эфиры, ◆ - *n*-нитроалканы.

Как видно из рисунка 1а, во всех случаях наблюдаются линейные зависимости, тангенсы углов наклона которых различаются. Это является следствием различной величины вклада метиленовой группы в энтальпию испарения в различных классах алифатических соединений. Например, величина вклада метиленового фрагмента в *n*-алканах составляет 4,99 кДж·моль⁻¹, что существенно отличается от вклада метиленовой группы в *n*-нитроалканах, который составляет 3,08 кДж·моль⁻¹. Эти различия могут оказать существенное влияние на расчёт энтальпии испарения производных углеводородов с большим числом атомов углерода. Аналогичное сопоставление было проведено между энтальпиями сольватации различных классов алифатических веществ в *n*-гептане и числом атомов углерода в молекуле. Как видно из рисунка 1б, тангенсы углов наклона прямых в случае энтальпии сольватации близки, что говорит о том, что вклад метиленовой группы в энтальпию сольватации в различных классах алифатических соединений одинаков. Поэтому для разработки схемы расчёта, основанной на принципе аддитивности, методологически правильно использовать энтальпии сольватации, а не энтальпии испарения.

Разработка аддитивной схемы расчёта энтальпии сольватации состояла из следующих стадий. Во-первых, был произведён выбор растворителя, в котором будут определены тепловые эффекты растворения. Во-вторых, были проанализированы литературные данные по энтальпиям растворения и энтальпиям испарения/сублимации с целью нахождения надёжных величин, которые могут быть использованы для дальнейших термохимических расчётов. В-третьих, определены групповые вклады в энтальпию сольватации соединений в выбранном растворителе и, в-четвертых, проведена проверка предложенного метода расчёта энтальпии сольватации на основе литературных данных.

1.1 Процедура выбора растворителя для алифатических соединений

Главными критериями при выборе растворителя в методе калориметрии растворения являются: хорошая растворяющая способность, а также возможность вступать только в неспецифические взаимодействия с растворённым веществом. Поскольку объектами исследования были выбраны алифатические соединения и их производные, которые могут быть представлены в виде углеводородной части и заместителя (функциональной группы), то в качестве растворителя для этих соединений был выбран углеводород *n*-гептан, который соответствует перечисленным выше требованиям. Кроме того, энтальпия сольватации углеводородного фрагмента соединения может быть легко рассчитана из энтальпии испарения соответствующего по структуре алкана. Это связано с тем, что энтальпия растворения жидкого при нормальных условиях алкана в другом алкане близка к нулю и уравнение (1) переходит в уравнение (2):

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} = \Delta_{\text{исп}} H^{A_i} \quad (2)$$

Для проверки выполнения уравнения (2) в *n*-гептане, были собраны экспериментальные энтальпии растворения жидких углеводородов различного строения в *n*-гептане.

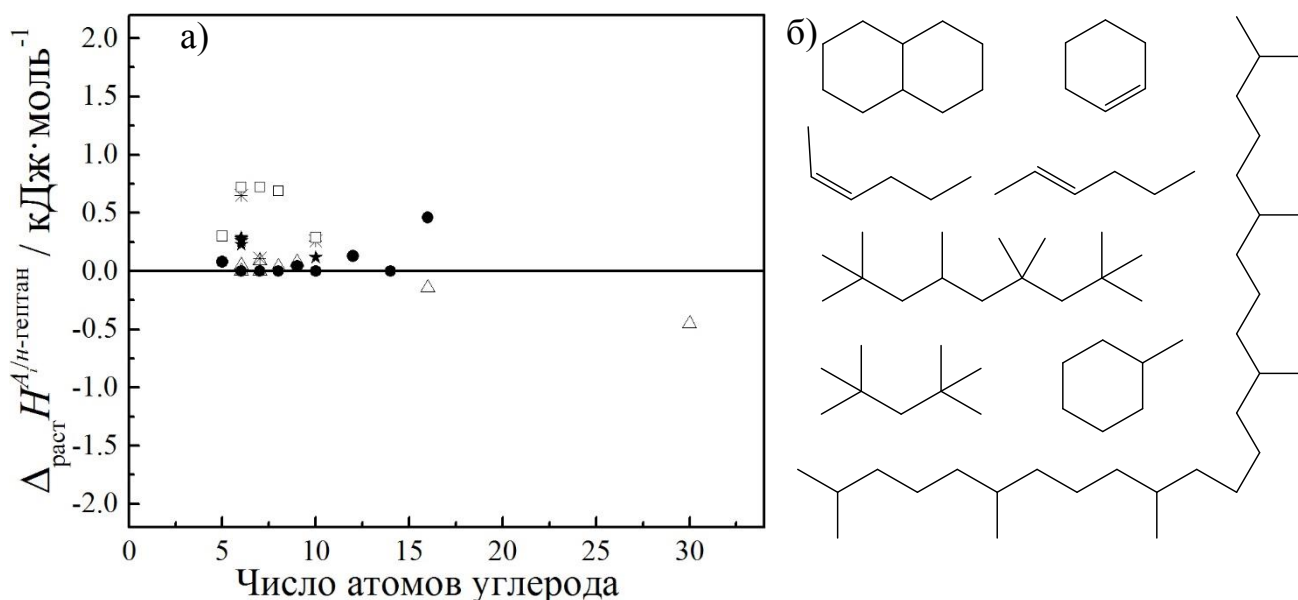


Рисунок 2 – (а) Зависимость энтальпии растворения в *n*-гептане различных углеводородов от числа атомов углерода в молекуле при 298,15 К: ● – *n*-алканы, □ – циклоалканы, △ – разветвлённые алканы; ★ – алкены; ✱ – циклоалкены.

(б) Примеры структур соединений, представленных на рисунке 2(а).

Исходя из данных рисунка 2, можно сделать вывод, что жидкие при нормальных условиях углеводороды, вне зависимости от строения и длины алкильного радикала, растворяются в *n*-гептане с нулевым тепловым эффектом (в пределах $0,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Таким образом, энтальпия сольватации углеводорода в *n*-гептане может быть найдена из его энтальпии испарения по уравнению (2).

1.2 Анализ литературных величин энтальпий испарения/сублимации и растворения алифатических соединений в *n*-гептане.

Успешность схемы расчёта энтальпий сольватации существенно зависит от достоверности экспериментальных данных, которые были использованы для её разработки. Поэтому далее будет описана процедура критического анализа литературных величин энтальпий испарения/сублимации и растворения в *n*-гептане необходимых для расчёта энтальпии сольватации по уравнению (1).

1.2.1 Критический анализ данных по энтальпиям растворения алифатических соединений в *n*-гептане

В работе были собраны имеющиеся данные по энтальпиям растворения при бесконечном разбавлении 126 алифатических соединений при 298,15 К в *n*-гептане. В том числе, энтальпии растворения были получены обработкой 150 различных концентрационных зависимостей избыточных теплот смешения алифатических соединений с *n*-гептаном. Процедура определения энтальпий растворения из данных по избыточным теплотам смешения заключалась в следующем. На первом этапе, из величин избыточных теплот смешения были рассчитаны энтальпии растворения при соответствующих мольных долях растворяемого вещества. Далее концентрационные зависимости энтальпий растворения были использованы для определения энтальпий растворения при

бесконечном разбавлении путем экстраполяции полученных зависимостей на нулевую концентрацию растворенного вещества. Для неассоциированных за счёт водородных связей растворяемых веществ были получены линейные уравнения зависимостей. В случае ассоциированных растворяемых веществ наблюдались более сложные формы концентрационных зависимостей энтальпий растворения. В связи с этим для определения энтальпий растворения при бесконечном разбавлении веществ, способных к образованию водородной связи, были использованы полиномиальные уравнения.

В большинстве случаев собранные из различных источников энтальпии растворения хорошо согласуются между собой. В случае несогласованности литературных данных, энтальпии растворения в *n*-гептане были измерены в настоящей работе. Всего в работе были измерены энтальпии растворения 172 алифатических соединений: спиртов, простых и сложных эфиров, галогеналканов и других классов алифатических соединений. Для 137 соединений, энтальпии растворения в *n*-гептане были измерены впервые.

В настоящей работе было найдено, что в гомологических рядах алифатических соединений существуют зависимости между энтальпией растворения в *n*-гептане и числом атомов углерода в соединении. Пример такой зависимости между энтальпиями растворения жидких первичных *n*-нитрилов в *n*-гептане и числом атомов углерода в молекуле нитрила приведён на рисунке 3.

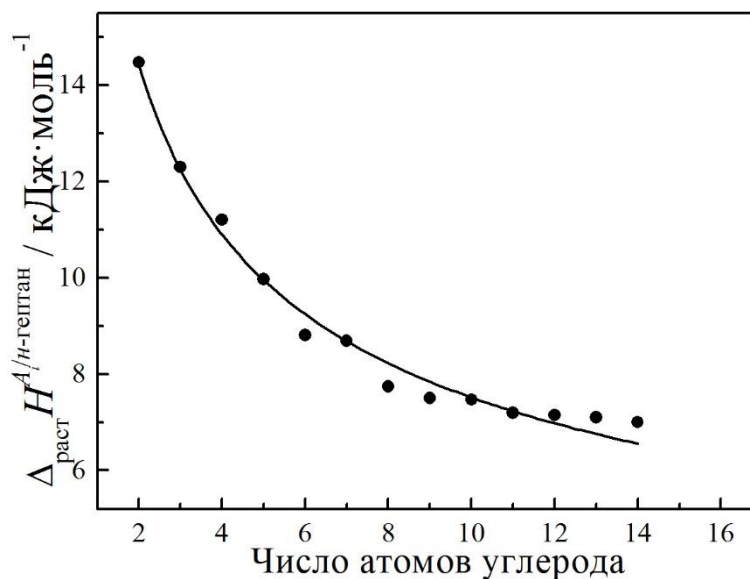


Рисунок 3 – Зависимость энтальпии растворения жидких первичных *n*-нитрилов в *n*-гептане от числа атомов углерода в нитриле.

Во всех рассмотренных классах алифатических соединений наблюдается уменьшение энтальпии растворения с увеличением длины алкильного хвоста. Наибольший эндотермический эффект растворения наблюдается для первого члена ряда, затем происходит резкое уменьшение энтальпии растворения. Далее по мере увеличения числа атомов углерода наблюдаются уже незначительные изменения энтальпий растворения. Полученные зависимости можно описать с помощью степенной зависимости вида:

$$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} = a \cdot N_c^b \quad (3),$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, а N_c – число атомов углерода в соединении.

Полученные в настоящей работе параметры уравнения (3) для различных классов алифатических соединений приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Параметры уравнения (3) для различных классов алифатических соединений нормального строения.

Класс соединений	a	b	Диапазон N_c	SD ^a
спирты (первичные)	24,5±0,3	-0,04±0,01	1-12	0,3
альдегиды	16,6±1,1	-0,54±0,04	3-10	0,3
кетоны	17,2±2,1	-0,60±0,06	3-11	0,7
сложные эфиры	15,3±1,3	-0,66±0,05	3-16	0,4
простые эфиры	8,4±2,4	-1,24±0,17	4-10	0,1
амины (первичные)	8,1±0,6	-0,22±0,04	3-11	0,3
нитрилы (первичные)	19,1±0,5	-0,41±0,01	2-14	0,3
иодалканы (первичные)	4,9±0,2	-0,41±0,03	3-7	0,1
бромалканы (первичные)	3,2±0,2	-0,26±0,03	3-15	0,1
ди- α,ω -метиловые сложные эфиры	42,6±4,1	-0,58±0,05	5-11	0,5

^a Стандартное отклонение.

Согласно параметрам уравнения (3), приведённых в таблице 1, энтальпии растворения жидких алифатических соединений в n -гептане могут быть оценены с точностью 0,7 кДж·моль⁻¹. Поскольку в целом экспериментальные методы определения энтальпии испарения имеют ошибку измерения на уровне 1 кДж·моль⁻¹, предсказанные по уравнению (3) значения энтальпий растворения могут быть использованы для расчета энтальпий испарения по уравнению (1).

Кроме того, в работе было изучено влияние положения функциональной группы на энтальпию растворения жидких алифатических соединений в n -гептане. В случае изомерных сложных эфиров, кетонов и спиртов энтальпия растворения в n -гептане слабо зависит от положения функциональной группы. Однако, при переходе к другим функциональным производным, было обнаружено, что энтальпия растворения в n -гептане может существенно зависеть от положения функциональной группы. Так, например, на рисунке 4 представлены энтальпии растворения изомерных бромалканов в n -гептане.

Как видно из рисунка 4, положение брома оказывает существенное влияние на энтальпию растворения бромалканов в n -гептане. Таким образом, для изомерных бромалканов следует использовать отличные от первичных бромалканов параметры уравнения (3).

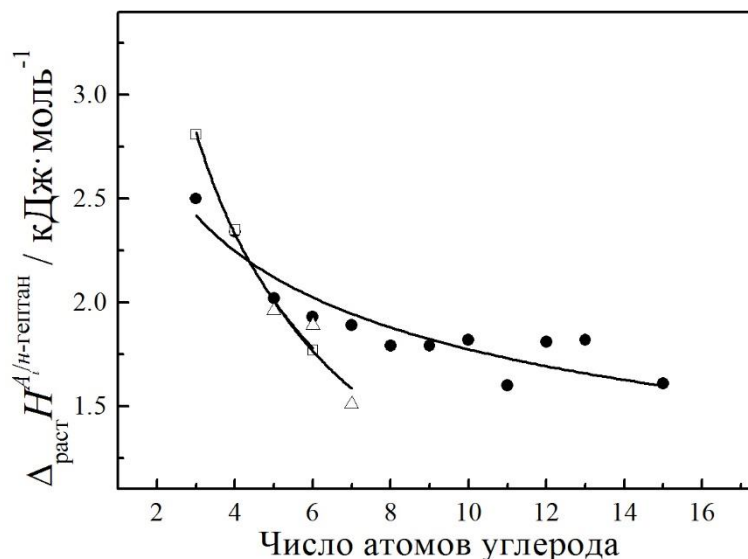


Рисунок 4 – Зависимость энтальпии растворения жидких бромалканов в *n*-гептане от числа атомов углерода в молекуле: ● – 1-бромалканы; □ – 2-бромалканы и △ – 3-бромалканы.

Таким образом, в работе были получены соотношения между строением жидкого алифатического соединения и его энтальпией растворения в *n*-гептане. Было показано, что внутри гомологических рядов, существуют степенные зависимости энтальпии растворения в *n*-гептане от длины алкильного хвоста. Для ряда соединений, таких как спирты, эфиры и кетоны положение функциональной группы слабо влияет на энтальпию растворения в *n*-гептане. В то же время, для других классов алифатических соединений, например, для бромалканов такое влияние следует учитывать. Полученные закономерности между строением алифатического соединения и его энтальпией растворения в *n*-гептане позволили оценить надёжность этих величин.

1.2.2 Критический анализ энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений

В настоящей работе были собраны и проанализированы энтальпии испарения/сублимации 335 соединений на основе более 300 литературных источников. Процедура критического анализа энтальпий испарения/сублимации заключалась в следующем. На первом этапе представленные в литературе экспериментальные данные по давлениям насыщенного пара изучаемых соединений были сопоставлены между собой. Литературные источники, в которых отклонения давлений насыщенного пара от средних значений составляет более 25%, считались ненадёжными. Затем, экспериментальные температурные зависимости давления насыщенного пара изучаемых соединений были использованы для расчёта энтальпии испарения/сублимации при средней температуре эксперимента по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп/субл}} H}{RT^2} \quad (4)$$

На следующем этапе все экспериментальные данные по энтальпиям испарения/сублимации были пересчитаны от температуры эксперимента (T) к 298,15 К по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{исп/субл}} H(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{исп/субл}} H(T) + \Delta_{\text{ж,кр}}^{\text{г}} C_{p,m} \cdot (T - 298,15 \text{ К}) \quad (5),$$

где $\Delta_{\text{ж,кр}}^{\text{г}} C_{p,m}$ – это разность теплоёмкостей между жидкой/кристаллической и газовой фазой.

На последнем этапе критического анализа все энтальпии испарения/сублимации, полученные из данных по давлениям пара, а также измеренные другими методами, проверялись на наличие промахов. Промахом считались величины отличные от средней величины на более чем три стандартных отклонения.

Таким образом, были отобраны достоверные величины энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К для расчёта энтальпий сольватации при 298,15 К.

1.3 Схема расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане.

Аддитивная схема расчёта энтальпии сольватации может быть выражена следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (\text{расч}) = \sum_{i=1}^g n_i \cdot h_i \quad (6),$$

где n_i – количество групповых вкладов, h_i – групповой вклад.

В настоящей работе в качестве группового вклада были использованы отдельные атомы или группы, которые содержат не более одного атома углерода. Групповые вклады, которые составляют скелет кольца циклического соединения, отличаются от соответствующих групп в открытой цепи. При этом, вклады углеродного скелета не зависят от природы заместителя. Однако, вклад заместителя может зависеть от структуры углеводородного радикала.

Вклады в энтальпию сольватации групповых фрагментов были найдены с использованием метода линейной регрессии:

$$F = \sum_{i=1}^k (\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (\text{расч})_i - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (\text{эксп})_i)^2 \quad (7),$$

где $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (\text{расч})$ – это энтальпия сольватации, рассчитанная по уравнению (6), $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (\text{эксп})$ – это экспериментальная энтальпия сольватации, найденная по уравнению (1) с использованием критически проанализированных энтальпий растворения (раздел 1.2.1) и испарения/сублимации и (раздел 1.2.2).

Групповые вклады в энтальпию сольватации в *n*-гептане, полученные по уравнению (7), представлены в таблице 2. Значения в круглых скобках соответствуют количеству соединений, использованных для расчета структурного параметра. Величины, приведённые в квадратных скобках, были получены исходя из энтальпии сольватации одного соединения. Стандартные ошибки в определении вкладов в энтальпию сольватации приведены в столбце 4 таблицы 2.

Таблица 2. Групповые вклады в энтальпию сольватации алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К в кДж·моль⁻¹.

	Групповой вклад	Величина группового вклада	Стандартная ошибка
1	2	3	4
<i>1. Углеводородные группы</i>			
Первичный <i>sp</i> ³ углерод	-CH ₃	-5,83 (194)	0,13
Вторичный <i>sp</i> ³ углерод	-CH ₂ -	-4,91 (141)	0,03
Третичный <i>sp</i> ³ углерод	>CH-	-2,67 (58)	0,24
Четвертичный <i>sp</i> ³ углерод	>C<	+0,47 (35)	0,40
Вторичный <i>sp</i> ² углерод	=CH ₂	-4,59 (22)	0,24
Третичный <i>sp</i> ² углерод	=CH-	-4,88 (35)	0,15
Четвертичный <i>sp</i> ² углерод	=C<	-4,05 (19)	0,34
<i>2. Циклические углеводородные группы</i>			
Вторичный <i>sp</i> ³ углерод	-C _c H ₂ -	-5,61 (43)	0,05
Третичный <i>sp</i> ³ углерод	>C _c H-	-3,19 (27)	0,17
Четвертичный <i>sp</i> ³ углерод	>C _c <	+0,47 (6)	0,44
Третичный <i>sp</i> ² углерод	=C _c H-	-5,12 (9)	0,21
Четвертичный <i>sp</i> ² углерод	=C _c <	-5,09 (3)	0,61
<i>3. Функциональные группы</i>			
Гидроксильная (спирты)	-OH	-8,19 (22)	0,22
Карбонильная	>C=O	-9,91 (16)	0,30
Альдегидная	-C(=O)-H	-10,73 (10)	0,32
Оксигруппа	-O-	-4,85 (16)	0,15
Сложноэфирная	-C(=O)-O-	-12,68 (32)	0,13
Нитрильная	-CN	-13,57 (13)	0,31
Аминогруппа (Первичная)	-NH ₂	-9,44 (7)	0,36
Аминогруппа (Вторичная)	-NH-	-6,97 (4)	0,48
Нитрогруппа	-NO ₂	-22,6 (2)	0,7
Тиольная	-SH	[-14,03]	
Сульфонильная	>SO ₂	[-45,16]	
Сульфидная	>S	[-13,49]	
Фтор	-F (-CH ₂ -)	[-7,71]	
Хлор	-Cl (-CH ₂ -)	-10,10 (10)	0,15
	-Cl(>CH-)	-8,74 (7)	0,13
	-Cl(>C<)	-8,18 (4)	0,13
Бром	-Br (-CH ₂ -)	-13,23 (13)	0,16
	-Br(>CH-)	-12,20 (5)	0,34
	-Br(>C<)	[-12,22]	
Йод	-I (-CH ₂ -)	-17,04 (7)	0,24
	-I(>CH-)	-16,59 (2)	0,51
	-I(>C<)	[-16,46]	

Расчитанные с помощью предложенных групповых вкладов энтальпии сольватации 314 алифатических соединений были сопоставлены с экспериментальными данными.

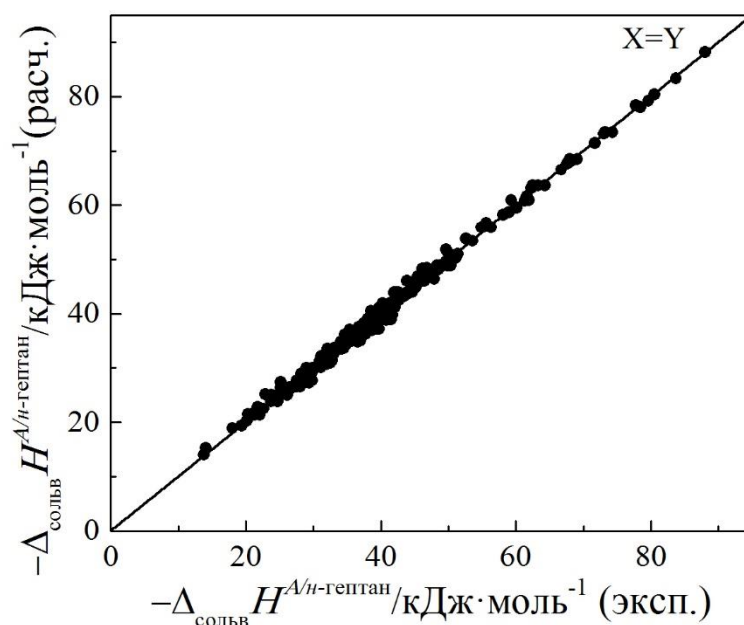


Рисунок 5 – Сопоставление рассчитанных по уравнению (6) и экспериментальных данных по энтальпиям сольватации алифатических соединений при 298,15 К.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий сольватации 314 алифатических соединений в *n*-гептане, показало, что предложенные групповые вклады позволяют рассчитать энтальпии сольватации с величиной стандартного отклонения 0,9 кДж·моль⁻¹.

2. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений.

Согласно методу калориметрии растворения, энтальпии испарения и сублимации определяются из разности энтальпий растворения и сольватации. Энтальпии сольватации для алифатических соединений могут быть рассчитаны по предложенной в работе аддитивной схеме (раздел 1.3). Энтальпии растворения могут быть измерены экспериментально с помощью калориметрии растворения, либо могут быть оценены с использованием соотношений между энтальпией растворения жидких алифатических соединений в *n*-гептане от числа атомов углерода в гомологических рядах (раздел 1.2.1). Таким образом, в настоящей работе были рассчитаны энтальпии испарения и сублимации 104 алифатических соединений при 298,15 К. Для 58 соединений, рассчитанные энтальпии испарения были сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Для 46 соединений, энтальпии испарения при 298,15 К были определены впервые.

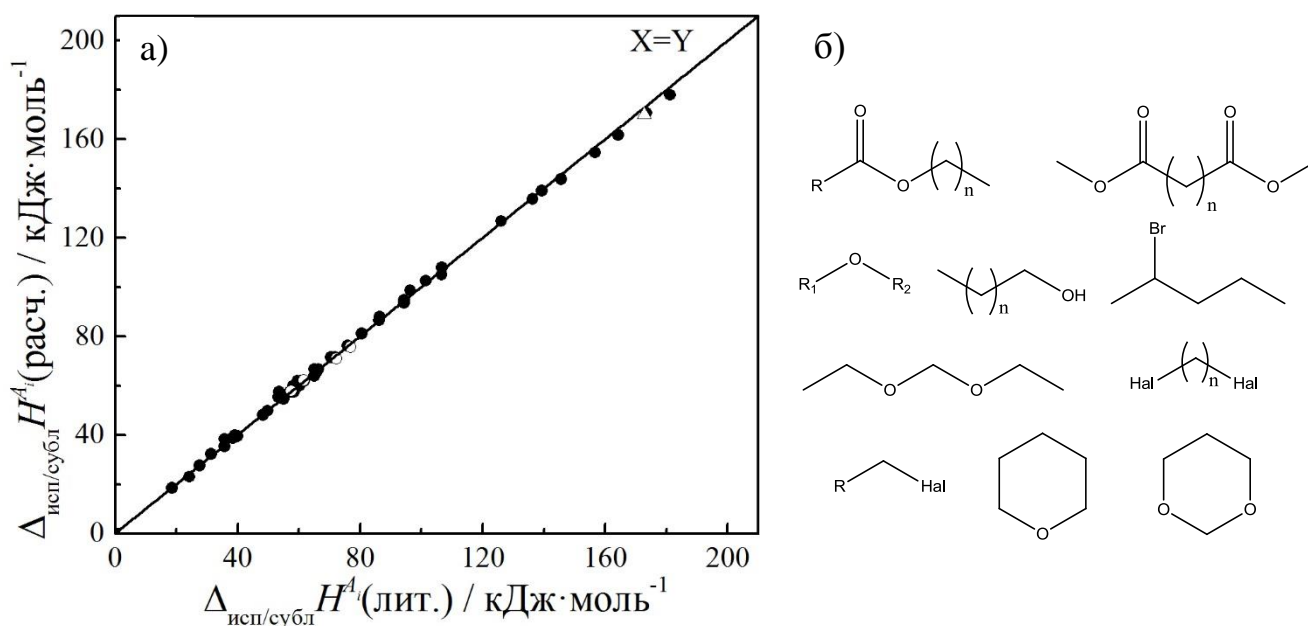


Рисунок 6 – а) Сопоставление рассчитанных по уравнению (1) и литературных данных по энтальпиям испарения/сублимации при 298,15 К: ● – литературные энтальпии испарения; ○ – энтальпии испарения, измеренные в настоящей работе; △ – энтальпия сублимации метилоктадеканоата. б) Примеры структур соединений, для которых были определены энтальпии испарения/сублимации.

Сопоставление с литературными данными показало, что для 30 соединений отклонение между литературной и рассчитанной по уравнению (1) величиной составляет менее 1 кДж·моль⁻¹. Для 11 соединений различие между литературными и рассчитанными величинами составляет более 2 кДж·моль⁻¹. Кроме того, в настоящей работе были измерены энтальпии испарения некоторых дибромалканов и изомерных линейных ундеканонов методами транспирации и корреляционной газовой хроматографией. На Рисунке 6, измеренные в настоящей работе энтальпии испарения представлены белыми кружками, отклонения между рассчитанными и экспериментальными величинами составляет не более 1,7 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, в настоящей работе был разработан способ определения энтальпий испарения и сублимации алифатических соединений при 298,15 К с использованием аддитивной схемы расчёта энтальпии сольватации и калориметрии растворения. На 58 изученных ранее соединениях было показано, что стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными данными составляет 1,0 кДж·моль⁻¹. Используя разработанный способ, были впервые определены энтальпии испарения 46 алифатических соединений при 298,15 К.

3. Применение найденного в работе соотношения между энтальпией растворения и строением алифатического соединения для определения энтальпий плавления при 298,15 К.

Ранее в работах Соломонова и соавторов была предложен способ определения энтальпий плавления органических соединений при 298,15 К ($\Delta_{\text{пл}} H^A(298,15 \text{ К})$) по уравнению:

$$\Delta_{\text{пл}} H^{A_i} (298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{кр}, 298,15 \text{ K}) - \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{ж}, 298,15 \text{ K}) \quad (8),$$

где $\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{кр}, 298,15 \text{ K})$ – это экспериментально определяемая энтальпия растворения кристаллического вещества, $\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{ж}, 298,15 \text{ K})$ – энтальпия растворения квазиравновесного жидкого соединения. Квазиравновесной жидкостью в работе называется гипотетическое состояние жидкости ниже $T_{\text{пл}}$, устойчивое к кристаллизации.

Ранее было показано, что при выборе растворителя близкого по физико-химическим свойствам к растворяемому соединению, вклад энтальпии растворения квазиравновесной жидкости равен 1 ± 1 кДж·моль⁻¹. В случае ароматических соединений таким растворителем является бензол. В разделе 1.1 было показано, что энтальпии растворения алифатических углеводородов в *n*-гептане близки к нулю в пределах 0,5 кДж·моль⁻¹. Для функциональных производных алифатических соединений существуют соотношения между энтальпией растворения жидких соединений и длиной алкильной цепи, что позволяет экстраполировать уравнение (3) для соединений, которые при 298,15 К являются кристаллическими. Полученные таким образом энтальпии растворения квазиравновесных жидкостей были использованы для определения энтальпий плавления 10 алифатических соединений при 298,15 К по уравнению (8). В таблице 3 приведены рассчитанные и литературные величины энтальпий плавления.

Таблица 3 – Рассчитанные по уравнению (8) и литературные энтальпии плавления при 298,15 К (в кДж·моль⁻¹)

Соединение (A_i)	$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{кр})$	$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{ж})$	$\Delta_{\text{пл}} H^{A_i} (\text{расч.})$	$\Delta_{\text{пл}} H^{A_i} (\text{лит.})$
метилоктадеcanoат	69,8±0,3	2,2±0,4	67,6±0,5	67,5±4,2
диметилосалат	37,2±0,3	18,9±0,5	18,3±0,6	20,0
1-тридеканол	66,4±0,9	22,3±0,3	44,1±0,9	44,3±0,4
1-тетрадеканол	68,2±0,2	22,3±0,3	45,9±0,4	45,8±1,0
1-пентадеканол	73,9±0,5	22,2±0,3	51,7±0,6	52,0±0,5
1-гексадеканол	76,9±0,4	22,2±0,3	54,7±0,5	54,5±0,8
1-гептадеканол	81,1±0,7	22,1±0,3	59,0±0,8	60,4±1,2
1-октадеканол	83,7±0,4	22,1±0,3	61,6±0,5	62,6±1,6
1,12-дибромдодекан	49,7±0,1	4,7±0,4	45,0±0,4	44,6
1-додециламин	50,1±0,6	4,7±0,3	44,9±0,7	43,0

Как видно из данных в таблице 3, полученная по уравнению (8) энтальпия плавления при 298,15 К хорошо согласуется с литературной величиной в пределах ошибки эксперимента. Стандартное отклонение между рассчитанными и литературными данными составляет 1,1 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, использование соотношения между энтальпией растворения и числом атомов углерода в гомологических рядах позволяет определять энтальпии плавления алифатических соединений при 298,15 К. При этом, было показано, что изученный ранее диапазон числа атомов углерода в таблице 1

может быть расширен для оценки энтальпий растворения квазиравновесного жидкого состояния вещества в *n*-гептане.

4. Применение схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане для определения энтальпий образования в конденсированном состоянии при 298,15 К.

Ранее было показано, что метод калориметрии растворения в совокупности с методами неэмпирических квантовых расчётов высокого уровня может быть использован для определения энтальпий образования в конденсированном состоянии ($\Delta_{\text{обр}} H^{A_i}(\text{ж/тв})$) органических соединений по уравнению (9):

$$\Delta_{\text{обр}} H^{A_i}(\text{ж/тв}) = \Delta_{\text{обр}} H^{A_i}(\text{газ}) - \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} + \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} \quad (9),$$

где энтальпия растворения ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$) является экспериментальной величиной, а энтальпия образования вещества в газовой фазе ($\Delta_{\text{обр}} H^{A_i}(\text{газ})$) рассчитывается квантово-химическими методами. Энтальпия сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$) может быть рассчитана по аддитивной схеме для алифатических соединений по уравнению (5). Как ранее было отмечено, существует линейное соотношение между энтальпией сольватации органических неэлектролитов и мольной рефракцией. В настоящей работе была получена зависимость энтальпии сольватации органических неэлектролитов в *n*-гептане от мольной рефракции для 79 соединений:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = (1,019 \pm 0,009) \cdot MR^{A_i} + (5,81 \pm 0,37) \quad (10)$$

Как было отмечено ранее, уравнение (10) не может быть использовано для соединений, содержащих сильно полярную группу или несколько функциональных групп. Для таких случаев следует использовать разработанную в разделе 1.2.3 аддитивных схему. Однако, в ряде случаев, уравнение (10) может быть полезно, поскольку это соотношение выполняется для структурно более разнообразных соединений (вода, бензол, фуран и др.). Таким образом, рассчитанные энтальпии сольватации различными способами в совокупности с экспериментальными энтальпиями растворения были использованы для расчёта энтальпий образования по уравнению (9).

Сопоставление рассчитанных по уравнению (9) энтальпий образования в конденсированной фазе с литературными данными приведено на рисунке 6.

Как видно из Рисунка 6, наблюдается хорошая согласованность между рассчитанными и экспериментальными данными по энтальпиям образования в конденсированном состоянии в пределах 1,5 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, было показано, что энтальпии образования алифатических соединений в конденсированной фазе могут быть получены из квантово-химических расчётов и данных, полученных методом калориметрии растворения.

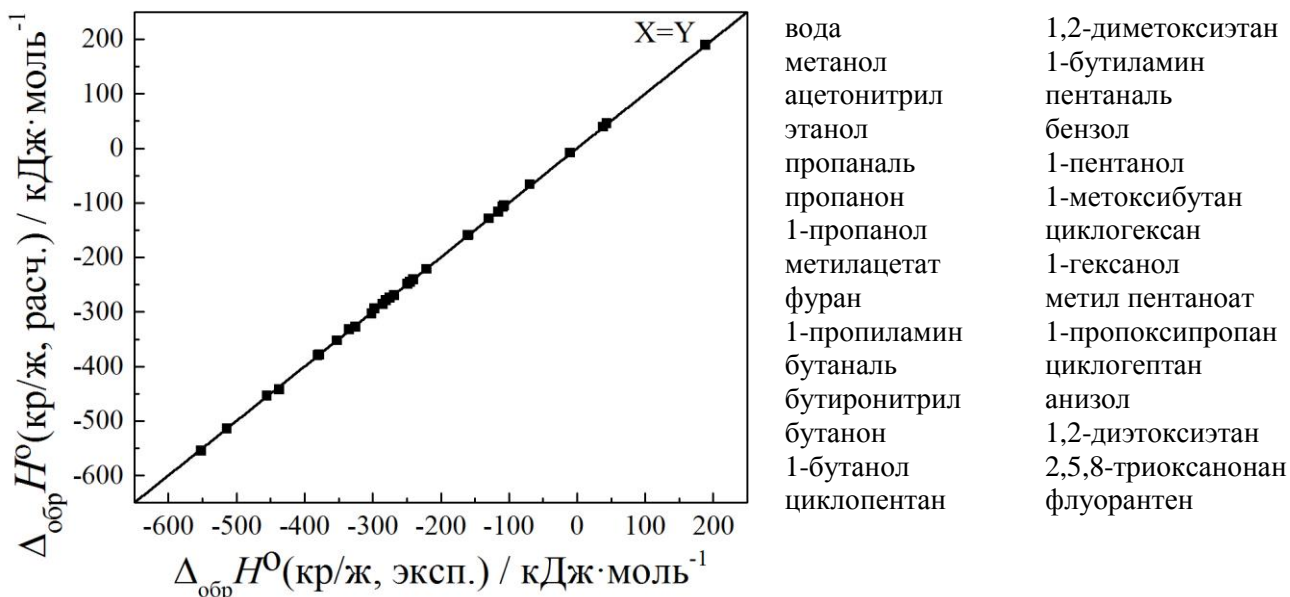


Рисунок 7 – Сопоставление рассчитанных и литературных данных по энтальпиям образования в конденсированном состоянии при 298,15 К.

5. Разработка способа определения энтальпий испарения алифатических соединений с использованием линейного соотношения между энтальпией испарения и энтальпией сольватации в *n*-гептане

Экспериментальное определение энтальпии растворения алифатических соединений может быть затруднено в случае изучения труднорастворимых, легколетучих и гигроскопичных соединений. В этих случаях, определение энтальпий испарения при 298,15 К возможно с использованием соотношения между энтальпией сольватации алифатического соединения в *n*-гептане и его энтальпией испарения:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{A_i} = a \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} + b \quad (11)$$

На рисунке 8 приведены зависимости между энтальпиями сольватации в *n*-гептане и энтальпиями испарения для моно- и дигалогеналканов.

Как видно из рисунка 8, существует общая зависимость между энтальпией испарения и сольватации для различных моногалогеналканов. Для дигалогеналканов также существует общая линейная зависимость. Аналогичные зависимости были получены для других классов алифатических соединений, параметры уравнения (11) приведены в Таблице 4.

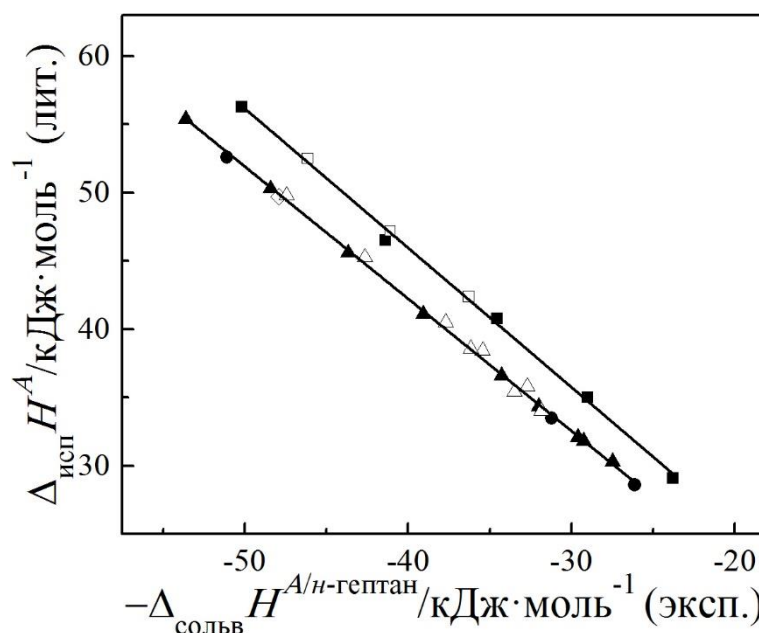


Рисунок 8 – Сопоставление энтальпий испарения и сольватации галогеналканов (\diamond -моно-фторалканы, Δ -моно-хлоралканы, \blacktriangle -моно-бромалканы, \bullet -моно-иодалканы, \square -ди- α,ω -хлоралканы, \blacksquare -ди- α,ω -бромалканы).

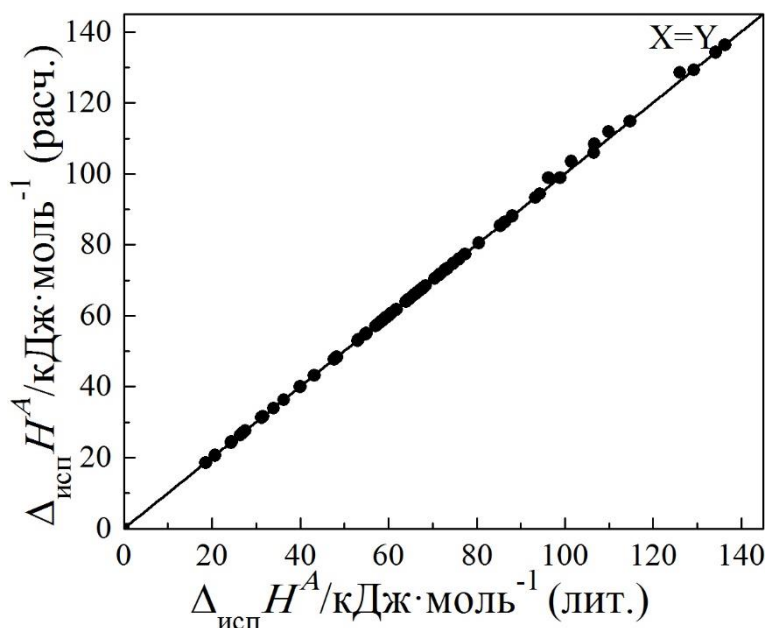
Таблица 4 – Параметры уравнения (11) для различных классов алифатических соединений.

Класс соединения	Параметры уравнения		SD ^a	N ^b
	a	b		
моногоалогеналканы	$-0,97 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,4$	0,3	21
дигалогеналканы	$-1,02 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,8$	0,4	8
спирты	$-0,97 \pm 0,01$	$23,7 \pm 0,4$	0,7	19
кетоны и альдегиды	$-0,92 \pm 0,01$	$9,1 \pm 0,6$	0,6	20
нитрилы (первичные)	$-0,91 \pm 0,01$	$13,1 \pm 0,7$	0,8	11
простые эфиры	$-0,96 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,3$	0,2	9
сложные эфиры	$-0,94 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,4$	0,7	24
амины(первичные)	$-0,96 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,4$	0,3	7
ди- α,ω -метилловые сложные эфиры	$-0,81 \pm 0,02$	$24,0 \pm 1,6$	0,7	6

^a Стандартное отклонение

^b Число соединений, использованных для нахождения корреляции.

Как можно заметить из данных в таблице 4, для изученных классов соединений, погрешность определения энтальпий испарения при 298,15 К по уравнению (11) не превышает $0,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Далее уравнение (11) было применено для определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К, которые не были использованы для определения параметров уравнений. На Рисунке 9 приведён сопоставительный анализ между рассчитанной по уравнению (11) энтальпией испарения и литературными величинами, которые были пересчитаны к 298,15 К.



фторэтан	2-додеканон
1-иод-3-метилбутан	4-нонанол
1-хлордекан	2-метил-2-пентанол
пропилоктадеканоат	3,5,5-триметил-1-гексанол
метилтрикозаноат	тридецилацетат
тетрадециламин	дипентил эфир
тридецилацетат	децил метил эфир
метилоктадеканоат	тетрадеканаль
диметилноксалат	1-гептадеканол
гексадеканнитрил	1-октадеканол
гептадеканнитрил	1-эйкозанол
унидеканаль	и другие
бутил гептил эфир	
пропил октил эфир	

Рисунок 9 – Сопоставление литературных и рассчитанных по уравнению (11) энтальпий испарения при 298,15 К.

С помощью уравнения (11) были рассчитаны энтальпии испарения 74 алифатических соединений самого различного строения. Из сопоставления с литературными величинами было найдено, что среднее отклонение между экспериментальными и рассчитанными величинами составляет $1,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что согласуется с ошибкой экспериментальных методов исследования.

Таким образом, в работе был предложен способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К с использованием линейной зависимости между энтальпией сольватации алифатических соединений в *n*-гептане и энтальпией испарения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе аддитивной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане и применении калориметрии растворения был предложен способ определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К. Этот способ был проверен на 58 алифатических соединениях, для которых энтальпии фазовых переходов были изучены ранее. Стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными данными составляет $1,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
2. Разработанный способ был применён для определения энтальпий испарения 46 алифатических соединений, которые не были изучены ранее. Рассчитанные величины согласуются в пределах $1,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ с экспериментальными энтальпиями испарения, полученными в настоящей работе методами транспирации и корреляционной газовой хроматографией.
3. Было показано, что ранее предложенный метод калориметрии растворения может быть использован для определения энтальпий образования в конденсированном состоянии алифатических соединений при 298,15 К.

Стандартное отклонение между данными, полученными с помощью метода калориметрии растворения и литературными величинами составляет 1,5 кДж·моль⁻¹.

4. Предложен способ определения энтальпий плавления кристаллических алифатических соединений при 298,15 К, основанный на степенных зависимостях энтальпий растворения жидких гомологов в *n*-гептане от длины их алкильной цепи. Стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными данными, составляет 1,1 кДж·моль⁻¹.

5. Разработан способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К, основанный на соотношениях между энтальпиями испарения и сольватации в *n*-гептане. Показано, что стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными энтальпиями испарения алифатических соединений составляет 1,3 кДж·моль⁻¹.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах

1) Nagrimanov, R.N. Thermochemical properties of mono- and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, A.V. Buzyurov, A.G. Kurshev, M.A. Ziganshin, D.H. Zaitsau, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2018. – Vol. 668. – P. 152-158.

2) Nagrimanov, R.N. Improving the method of solution calorimetry for evaluation of the enthalpies of phase transitions and condensed state enthalpies of formation / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, D.H. Zaitsau, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – Vol. 128. – P. 141-147.

3) Nagrimanov, R.N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15K / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2019. – Vol. 292. – P. 111365.

4) **Samatov, A.A.** Vaporization/sublimation enthalpies of mono- and dimethyl-esters estimated by solution calorimetry method / Samatov A.A., Nagrimanov R.N., Miroshnichenko E.A., Solomonov B.N. // *Thermochim. Acta.* – 2020. – Vol. 685. – P. 178529.

5) Nagrimanov, R.N. Additive scheme of solvation enthalpy for halogenated aliphatic hydrocarbons at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2022. Vol. 710 – P. 179155.

Тезисы докладов

1) Nagrimanov, R.N. Non-additivity in the thermochemical properties of phase transitions of heteroaromatic compounds [Text] / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, B.N. Solomonov // *Book of abstracts of 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4).* – Chisinau, Republic of Moldova, August 28-31, 2017. – P. 78.

2) **Samatov, A.A.** Solution calorimetry in application for determination of phase transitions of linear alcohols [Text] / A.A. Samatov, R.N Nagrimanov, B.N. Solomonov // *Abstracts of the 2nd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2018).* – Kazan, Russia, October 10-12, 2018. – P.43.

- 3) **Samatov, A.A.** The determination of fusion, vaporization and sublimation enthalpies of linear aliphatic alcohols by solution calorimetry method [Text] / A.A. Samatov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // Book of abstracts of 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12). – Brasov, Romania, August 27-30, 2018. – P. 77.
- 4) **Samatov, A.A.** Thermochemical properties of mono- and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K [Text] / A.A. Samatov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // Abstracts of the 2nd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2018). – Kazan, Russia, October 10-12, 2018. – P.44.
- 5) Nagrimanov, R.N. Improving the method of solution calorimetry for evaluation of the enthalpies of phase transitions and condensed state enthalpies of formation [Text] / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, B.N. Solomonov // Book of abstracts of XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019). – Saint Petersburg, Russia, June 19-23, 2019. – P. 17.
- 6) **Samatov, A.A.** Vaporization Enthalpies of Mono- and Dibromoalkanes [Text] / A.A. Samatov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // Book of abstracts of XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019). – Saint Petersburg, Russia, June 19-23, 2019. – P. 298.
- 7) Nagrimanov, R.N. Solvation enthalpy and how it can be useful [Text] / R.N. Nagrimanov, **A.A. Samatov**, B.N. Solomonov // Book of abstracts of 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5). – Roma, Italy, August 27-30, 2019. – P. 111.
- 8) **Samatov, A.A.** Validation of vaporization enthalpies of ketones [Text] / A.A. Samatov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // Abstracts of the 3rd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2019). – Kazan, Russia, October 15-18, 2019. – P.45.
- 9) **Samatov, A.A.** Group contribution scheme for bromo-substituted compounds [Text] / A.A. Samatov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // Abstracts of the 3rd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2019). – Kazan, Russia, October 15-18, 2019. – P.44.
- 10) **Саматов, А.А.** Термохимия фазовых переходов алифатических соединений при 298.15 К [Электронный ресурс] / А.А. Саматов, Р.Н. Нагриманов // Сборник тезисов международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020», Москва, Россия, Ноябрь 16-20, 2020.