На правах рукописи

КОННОВА

Мария Евгеньевна

Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений - перспективных носителей водорода

1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: Проф. к.х.н. Веревкин С.П.

Условные обозначения, принятые в работе

<i>T</i> _c – критическая температура, К	$\Delta_{f} \operatorname{H}^{\scriptscriptstyle 0}_{\mathrm{m}}$ - стандартная молярная энтальпия					
<i>P</i> _c – критическое давление, Па	образования вещества, кДж·моль-1					
<i>T</i> _b – нормальная температура кипения, К	<i>К_x</i> – жидкофазная константа равновесия,					
J_x - индекс Ковача при температуре анализа Т	выраженная через мольные доли					
$\Delta^{\sf g}_{{ m cr},{ m l}} H^{\scriptscriptstyle 0}_{p,{ m m}}$ - стандартная молярная энтальпия	К _р – газофазная константа равновесия,					
испарения (сублимации), кДж·моль-1	выраженная через парциальные					
$\Delta^{g}_{\mathrm{cr},\mathrm{l}}C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$ - разность мольных теплоемкостей в	давления					
газовой и конденсированной фазе при 298.15	$\Delta_{ m r} H_{ m m}^{\scriptscriptstyle 0} $ (l, cr) – стандартная молярная					
К, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	энтальпия реакции в жидкой или					
LOHC – Liquid Organic Hydrogen Carriers =	газовой фазе, кДж·моль-1					
Жидкие органические носители водорода	$\Delta_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{m}}^{\circ}$ (l, cr)- стандартная молярная					
HR – Hydrogen rich = гидрированные	энтропия реакции в жидкой или					
соединения	газовой фазе, кДж·моль⁻1					
HL – Hydrogen lean = дегидрированные	$S_{ m m}^{^{\rm o}}$ - стандартная молярная энтропия					
соединения	вещества, Дж·моль-1·К-1					
WBR – well-balanced reactions = метод	$C_{n,m}^{\circ}$ - стандартная молярная					
сбалансированных реакций	теплоемкость. Лж.моль ⁻¹ ·К ⁻¹					
АТ - метод атомизации	$\Lambda^1 H^0$ - crannanting Mongoniag					
TC – thermochemistry – термохимия						
	эпталыния плавления, кдж.шоль					

Введение 5 9 1. Литературный обзор 1.1 Перспективные технологии хранения водорода 9 9 1.1.1 Водород в виде сжатого газа 1.1.2 Физические адсорбенты 11 11 1.1.3 Гидриды 12 1.1.4 Жидкие органические носители водорода 16 1.2.1 Бензоидные ароматические системы как возможные накопители водорода 19 1.2.2 Гетероциклические ароматические системы как потенциальные носители водорода 21 1.2.3 Бензилтолуол и дибензилтолуол: третье поколение перспективных носителей водорода 22 1.3 Термодинамические аспекты процесса гидрирования-дегидрирования 2 25 2.1 Объекты исследования 25 2.2 Изучение равновесия гидрирования-дегидрирования перспективных носителей 25 водорода 2.3 Измерение давлений насыщенного пара методом транспирации 29 2.3.1 Аппроксимация экспериментальных давлений паров 30 2.3.2 Термодинамика сублимации/испарения 32 32 2.4. Подтверждение надежности экспериментальных энтальпий испарения с помощью соотношений структура-свойство 32 2.4.1. Метод индексов удерживания Ковача 33 2.4.2. Зависимость энтальпии испарения от числа атомов углерода в молекуле 2.4.3 Корреляция энтальпии испарения с нормальной температурой кипения T_b 34 34 2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия 35 2.6 Калориметрия сгорания 39 2.7 Квантовохимические расчеты 41 3. Результаты и их обсуждение 3.1 Система бифенил-бициклогексан 41 41 3.1.1 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования бифенила 3.1.2 Получение энтальпий газофазного гидрирования бифенила термохимическими 48 методами 55 3.1.3 Расчет энтальпии образования в газовой фазе с помощью квантовохимических методов.

3.1.4 Термодинамический анализ реакций гидрирования/дегидрирования бифенила	57
3.1.5 Соотношения «структура-свойство» производных бифенила	58
3.2 Индолы как перспективные носители водорода	61
3.2.1 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования в системе	61
индол/пергидроиндол	
3.2.2 Термохимическое исследование системы индол/пергидроиндол	69
3.2.3 Квантово-химическое исследование системы LOHC индол/пергидроиндол	74
3.2.4 Валидация экспериментальных энтальпий образования производных индола с	85
помощью соотношений структура-свойство	
3.2.5 Стандартные молярные термодинамические функции производных индола	86
3.2.6 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования в системе 1-	88
метилиндол/ октагидро-1-метилиндол	
3.2.7 Термохимия N-алкил-замещенных производных индола	97
3.2.8 Квантово-химическое исследование N-алкил-замещенных индолов	103
3.2.9 Метилзамещенные индолы в качестве систем LOHC	110
3.3 Система 2-метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин	121
3.4 Система флуорантен/пергидрофлуорантен как перспективный носитель	136
водорода	
3.4.1 Константы равновесия системы LOHC флуорантен/пергидрофлуорантен	139
3.5 Термохимия аминоспиртов – потенциальных носителей водорода	150
3.5.1 Калориметрия сгорания аминоспиртов	153
3.5.2 Экспериментальное и теоретическое определение энтальпии образования	154
аминоспиртов в газовой фазе	
3.5.3 Энергетика обратимого дегидрирования 2-аминоэтанола с получением	157
пиперазин-2,5-диона.	
Заключение	162
Список использованных источников	163
Приложение	181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень ее разработанности. Зависимость современной энергетической и транспортной системы от ископаемых видов топлива влечет за собой две серьезные проблемы: неблагоприятные последствия для окружающей среды, связанные с выбросами углекислого газа, и быстрая истощаемость запасов сырья. В связи с этими проблемами в мире наблюдается тенденция к переходу на альтернативные источники энергии, среди которых водород рассмарривается как наиболее перспективный энергетический ресурс. Такой переход всей энергетической системы в целом, несмотря на преимущества с точки зрения экологии и рационального природопользования, сталкивается с серьезными проблемами, связанные с внедрением в производство, которые невозможно решить без тщательного термодинамического анализа.

Молекула водорода, с учетом ее чрезвычайно высокой энергоемкости, безусловно является наиболее перспективным энергоносителем. Однако по причине очень низкой плотности водорода практическая реализация приемов его хранения и высвобождения в нужное время до сих пор остается серьезной проблемой на пути использования H₂ в качестве альтернативного топлива.

На данный момент многообещающей технологией является хранение водорода с помощью системы жидких органических носителей водорода, поскольку они позволяет использовать существующую инфраструктуру для жидкого топлива и обладает высокой емкостью хранения водорода (способны связывать до 6-7% масс. H₂). Жидкие органические носители водорода представляют собой органические соединения (например, ароматические углеводороды или их гетероциклические аналоги), которые обратимр связывают и освобождают водород в ходе каталитической реакции гидрированиядегидрирования.

Оптимизацию и внедрение данных новых технологий трудно представить без надежных термодинамических данных. Таким образом, информация, полученная о свойствах индивидуальных веществ интересна не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Проект №14.Z50.31.0038 от 20.02.2017 (решение Правительства Российской Федерации №220).

5

<u>Цель работы</u> Термодинамическое исследование систем для аккумулирования водорода с использованием ненасыщенных органических и гетероциклических соединений.

<u>Задачи работы</u>

- исследовать методом химического равновесия реакции гидрированиядегидрирования перспективных носителей водорода. Экспериментально определить термодинамические характеристики реакций и взаимосогласованность этих результатов с калориметрическими и квантово-химическими результатами.

- измерить давление насыщенного пара методом переноса и определить энтальпии испарения/сублимации для соединений, рассматриваемых как перспективные носители водорода.

- получить калориметрические данные по энтальпиям сгорания и плавления производных индола и амино-спиртов (как перспективных носителей водорода).

- взаимосогласовать полученные экспериментальные и теоретические термодинамические результаты с использованием эмпирических корреляций между структурой молекулы и их свойствами.

- рассчитать стандартные энтальпии образования выбранных соединений методами сбалансированных реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных композитными квантово-химическими методами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

• Впервые изучено равновесие реакции гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических и гетероциклических соединений. Определены составы равновесных смесей, константы равновесия, энтальпии и энтропии реакции.

• Было показано, что оценка констант равновесия и термодинамических характеристик реакции гидрирования-дегидрирования в газовой фазе может быть выполнена с помощью расчетных значений, полученных методами квантовой химии.

• для 23 соединений экспериментально определены давления насыщенных паров методом переноса, рассчитаны их энтальпии испарения или сублимации.

• Впервые определены энтальпии сгорания и плавления производных индола, аминоспиртов.

• Впервые определены структуры и энергии устойчивых конформеров для производных бифенила, индола, 2-метилиндолина, флуорантена и амино-спиртов. С помощью квантово-химических методов был произведен расчет энтальпии образования указанных соединений.

Практическая и теоретическая значимость работы

Информация по константам равновесия реакции гидрирования-дегидрирования и энтальпии реакции необходимы при оптимизации и внедрении концепции жидкого органического носителя водорода.

Результаты проделанной работы послужат пополнением базы данных по термохимическим и термодинамическим свойствам органических соединений. Эта информация является необходимой для формирования методов надежного прогнозирования термодинамических свойств на основе закономерностей «строение молекулы – свойство» с привлечением квантово-химических методов.

Полученные термодинамические свойств ключевых органических соединений, относящихся к полилициклическим ароматическим углеводородам, N-гетероциклам, амино-спиртам помогут определить направления переработки возобновляемого растительного сырья с получением топлив и ценных химических продуктов.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для решения поставленных задач использовались экспериментальные и теоретические методы. Экспериментальная часть работы представлена методами физикохимического анализа (метод химического равновесия, метод транспирации, калориметрия сгорания, дифференциально-сканирующая калориметрия, хроматографические методы). Теоретическая часть работы основана на известных зависимостях «структура-свойство», которые позволяют проверить и взаимосогласовать полученные данные, а также на использовании квантово-химических методов.

<u>Основными научными результатами и положениями, выносимыми на защиту,</u> являются:

- результаты исследования реакций гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических и гетероциклических соединений в широком диапазоне температур, методом химического равновесия, в газовой и жидкой фазе, в присутствии катализатора;

- измерение давлений насыщенного пара и энтальпий испарения/сублимации методом переноса;

- измерение энтальпий плавления с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии

 измерение энтальпий сгорания в конденсированном состоянии с использованием калориметра сгорания для выбранных соединений;

- расчет стандартных энтальпий образования выбранных соединений методами сбалансированных реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных композитными квантово-химическими методами.

7

- взаимосогласование экспериментальных и теоретических результатов и рекомендация валидированных термохимических свойств для инженерных расчетов.

Степень достоверности.

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью ис-пользованных экспериментальных и инструментальных методов исследования, воспроизводимостью и взаимосогласованностью полученных данных, корректной обработкой результатов и широкой апробацией полученных результатов.

<u>Апробация работы.</u> Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы (Москва, 2018), XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г.), VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018), 1st International Conference in Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (June 6-9, 2018. Budapest, Hungary), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2019» (June 19-23, 2019, Saint Petersburg, Russia), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. RTAC-2020, XXVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 12-23 апреля 2021), 4 Kalorimetrietage (Braunschweig, Germany, 26 – 28 May 2021), XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2022) (Казань, 22-27 августа 2022).

Публикации по теме. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей, 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

<u>Личный вклад соискателя.</u> Диссертантом лично проводились эксперименты по изучению равновесия гидрирования-дегидрирования жидких органических носителей водорода, а также эксперименты по получению давлений насыщенных паров методом переноса, калориметрические измерения, проводилась обработка и интерпретация полученных результатов. Совместно с научным руководителем проводились квантовохимические расчеты и анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Перспективные технологии хранения водорода

Переход от ископаемых видов топлива на возобновляемые источники энергии, среди которых водородная энергетика, рассматривается как наиболее перспективное решение и является актуальной проблемой современного мира, обуславливаемой растущим спросом на энергию и высокими требованиями к экологии. Такое внимание к водороду как перспективной альтернативе ископаемым видам топлива объясняется следующим: при сгорании водорода в роли топлива в качестве единственного продукта реакции будет выступать вода; если при этом водород получают путем электролиза воды, то реализуется экологичная энергетическая система без выбросов углекислого газа. Стоит также отметить, что водород характеризуется высокой гравиметрической плотностью энергии (его теплота сгорания составляет 33.3 кВтч/кг или 120 МДж/кг: ни один другой энергоноситель не имеет более высокой гравиметрической плотности энергии) [1].

Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики следует указать проблему безопасного хранения и транспортировки водорода, поскольку водород взрывоопасен и обладает высокими скоростями диффузии в газах, жидкостях и твердых материалах. Принципиально, водород может быть сжат, сжижен или связан в твердые или жидкие материалы для хранения и последующего использования в турбинах, в двигателях внутреннего сгорания ивысокоэффективных топливных элементах. Например, водород может быть физически адсорбирован металлами и адсорбентами с высокоразвитой поверхности (углеродными нанотрубками, фуллеренами, цеолитами, площадью металлорганическими композитами и др.) [2], а посредством образования химической связи, может аккумулироваться в гидридах, боранах и жидких органических носителях водорода (рис. 1) [3].

Последние исследования в данной области в основном сосредоточены на материалах, которые могут хранить физически- или химически связанный водород. Материалы для хранения водорода должны обладать такими характеристиками, как высокая гравиметрическая плотность водорода, значительная скорость его высвобождения, низкое потребление энергии хранения, а также экономичность или низкая стоимость и безопасность.



Рис. 1 Материалы и методы хранения и транспортировки водорода [3].

1.1.1 Водород в виде сжатого газа.

В настоящее время методы физического связывания водорода технически наиболее организованны. Водород может храниться в виде сжатого газа при высоких давлениях 150-200 атмосфер или в жидком виде при криогенной температуре 20 К. Плотность жидкого водорода при его температуре кипения составляет всего 70 г/л. Сжижение водорода - энергетически затратный процесс: водород (наряду с гелием и неоном) является одним из немногих газов, температура которых увеличивается при расширении из-за эффекта Джоуля-Томсона. Чтобы сжижать водород, его необходимо охладить до температуры ~193 К [4]. Это может быть достигнуто путем предварительного охлаждения газа с использованием жидкого азота. Кроме того, жидкий водород очень летуч, а испаренный газообразный водород может образовывать взрывоопасную смесь с воздухом. В случае рассматриваемых методов хранения их отличительной особенностью является отсутствие взаимодействия между водородом и материалом (устройством) хранения, поскольку эти материалы характеризуются низкой объемной плотностью водорода [5-6].

Для хранения небольших количеств водорода в сжатом состоянии чаще всего используют стандартные стальные баллоны с рабочим давлением до 15-20 МПа. Механическая работа, необходимая для сжатия газа, составляет W~2-3 кВт·ч/кг, а общие энергозатраты на хранение водорода в стандартных баллонах превышают 10-15% от теплотворной способности водорода, при этом реальное содержание водорода в них не превышает 1.2-1.5% мас., а объёмная плотность составляет 0.010-0.012 г/л [6].

1.1.2 Физические адсорбенты

Физическая адсорбция - это процесс, при котором вещество адсорбируется на поверхности через слабые ван-дер-ваальсовые взаимодействия. Адсорбция водорода на материалах с высокоразвитой площадью поверхности является привлекательной технологией по сравнению с хранением сжиженного водорода в газовых баллонах, поскольку позволяет связывать водород в больших количествах. Но водород в таких системах связан слабо и теплота адсорбции очень мала из-за слабой силы притяжения между водородом и поверхностью. Данная особенность выгодна с точки зрения десорбции водорода, например, когда водород поставляется в топливный элемент, но для связывания больших количеств водорода становится неблагоприятной, поскольку для этого требуются очень низкие температуры и/или высокие давления. Примерами физических адсорбентов для связывания водорода являются различные углеродные материалы, цеолиты, металлорганические каркасы (MOF-Metal Organic Framework) [4, 6].

Следует отметить, что металлорганические каркасы на сегодняшний день являются наиболее перспективными адсорбентами для связывания водорода за счет большой удельной площади поверхности, наличия функциональных полярных групп и открытых металлических центров, а также малого удельного веса. Интересным примером металлорганических каркасов является MOF-177 (Zn₄O(btb)2, btb=1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол), так как он обладает высокой удельной поверхностью ~5000 м²/г и способен связывать до 7.5% при 7 МПа и 77 К [7].

1.1.3 Гидриды

Для данной группы материалов характерно относительно высокое содержание водорода и умеренные температуры дегидрирования, но их недостатками являются необратимость процесса и энергоемкая регенерация. При использовании комплексных гидридов и металлогидридов сталкиваются с проблемами в области термодинамики, малой скоростью реакции дегидрирования или низким содержанием водорода.

Например, Zuettel *et al.* [8] исследовали LiBH₄, гидридную соль, содержащую 18 мас.% водорода. Дегидрирование катализировалось SiO₂ и 13.5 мас.% водорода выделялось при 473 К – 623 К, однако регенерация LiBH₄ оказалась сложной задачей. Новое направление исследований гидридов как носителей водорода включает нанопористые гидриды, такие как γ-Mg(BH₄)₂, которые интересны более высоким содержанием водорода, поскольку водород хранится как на внутренней поверхности материала, так и химически

связан с бором. В последнее время также исследуются реакционноспособные гидридные композиты, в которых два или более водородсодержащих соединения могут вступать в реакцию с выделением водорода. Примерами таких композитов являются сочетание борогидрида металла и амида металла типа LiBH₄-2LiNH₂, где температура выделения водорода снижена до 403 К – 523 К по сравнению с LiBH₄ [9]. Однако, борогидриды не рекомендуется использовать как среду для накопления водорода из-за возможности образования токсичных летучих боранов, термодинамической стабильности и сложной регенерации продуктов [10].

Гидрид алюминия AlH₃ содержит значительное количество водорода (~10% мас.), однако из-за слабой энергии связывания, которая отражается в низком значении энтальпии десорбции – 5 - 8 кДж·моль⁻¹, не представляется возможным регенерировать гидрид алюминия из Al и H₂ при умеренном давлении [11]. Гидрид магния MgH₂ также обладает достаточно высокой гравиметрической емкостью, но в данном случае энергия связи этого соединения слишком велика: 66 - 75 кДж/моль H₂, что требует температуры около 563 К при давлении 0.1 МПа для десорбции водорода [10].

Выборочное сравнение характеристик различных носителей водорода приведено в таблице 1.

Таблица 1

Технология хранения	Гравиметрическая	Объемная	Рабочее	Рабочая
	емкость, кг Н2/кг	плотность,	давление,	температура,
		кг H_2/m^3	МПа	K
Сжатый Н2	-	17-33	35-70	Окр. среды
Сжиженный Н2	-	35-40	0.1	20
Адсорбция (на	5-7	20-30	5-10	77
активированном угле)				
Низкотемпературные	2-3	< 120	0.1-3	Окр. среды
гидриды (LaNi, FeTi)				
Высокотемпературные	3-8	< 150	0.1-1	> 373
гидриды (MgH ₂ ,				
MgNiH ₂)				
Химические гидриды	3-5	20-30	1	350-473
(NaBH ₄)				
Жидкие органические	4.5-7.2	70	0.1	Окр. среды
носители водорода				
(LOHC)				

Сравнение характеристик для носителей водорода [12]

1.1.4 Жидкие органические носители водорода

LOHC представляют собой ароматические или гетероциклические соединения, хранение и высвобождение водорода в которых реализуется за счет обратимой реакции каталитического гидрирования-дегидрирования. Основными преимуществами LOHC являются высокие значения объемной и гравиметрической плотности, обратимость реакций гидрирования-дегидрирования, коммерческая доступность [1, 3, 9, 13].

В 1968 году Oswin впервые получил соответсвующий патент, описав обратимое гидрирование ароматических соединений для накопления водорода [15]. Возможность использования для этих целей ароматических соединений была продемонстрирована в 1980-х годах на примере системы толуол/метилциклогексан (МЦГ). Концепция LOHC позволяет безопасно хранить водород в достаточно больших объемах (до 5-8% мас.), при этом водород не испаряется и не происходит саморазрядка системы. Системы для хранения водорода работают на основе каталитического процесса гидрирования-дегидрирования (рис. 2), их основное преимущество - это возможность использования существующей распределительной инфраструктуры, так как LOHC могут храниться в резервуарах, подобных тем, которые уже используются для хранения жидких видов топлива, таких как дизель или бензин.



Рис. 2 Схематическое изображение цикла гидрирования-дегидрирования LOHC [1]

На рис. 3 представлена схема организации процесса транспортировки и хранения водорода, основанная на применении концепции LOHC. Полученный электролизом воды водород немедленно используется для гидрирования ненасыщенных молекул LOHC, а получаемые при этом насыщенные органические молекулы могут длительное время храниться при нормальных условиях без потерь энергии. После этого систему, содержащую водород в виде насыщенных молекул, транспортируют (автомобильным, железнодорожным, морским транспортом или по существующим трубопроводам для сырой нефти) к потребителям энергии, где насыщенные молекулы подвергают дегидрированию с получением газообразного водорода, который затем используется для получения энергии [16].



Рис. 3 Схема транспортировки и хранения водорода в системе с жидким органическим носителем [16]

В ряде публикаций [16–18] обсуждается использование муравьиной кислоты в качестве материала для хранения водорода, поскольку H₂, образующийся в ходе реакции, не содержит монооксида углерода. В реакции используются водорастворимые рутениевые катализаторы, которые селективно разлагают НСООН на H₂ и CO₂ в водном растворе. Диоксид углерода, который является побочным продуктом в процессе разложения, можно использовать в качестве переносчика водорода, гидрируя его обратно до муравьиной кислоты. Муравьиная кислота содержит до 4.3 % масс водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В литературе также встречаются примеры систем жидких органических носителей водорода, основанных на образовании амидных связей из аминоспиртов [19, 20]. Используя преимущество благоприятной термодинамики образования амидной связи из дешевых и легкодоступных исходных материалов, таких как этаноламин или этанол/этилендиамин (рис. 4), данные системы можно рассматривать как подходящие для дальнейшего развития крупномасштабных промышленных процессов хранения водорода и использования его в качесте энергетического ресурса. В работе [20] проведено описание селективного гидрирования широкого спектра циклических амидов до диолов и аминов с использования и гидрирования были получены системы с гравиметрической емкостью по водороду 6.6 % мас.



Рис. 4 Реакция гидрирования этаноламина и этилендиамина [20]

Концепция LOHC позволяет решить не только проблему накопления водорода, но и сложности хранения водорода и его транспортировки на дальние расстояния. В статье [21] было приведено сравнение возможностей хранения водорода с помощью LOHC с такими методами, как транспортировка сжиженного водорода, использование трубопровода и транспортировка водорода под давлением в газовых баллонах. Авторы работы пришли к выводу, что транспортировка водорода в качестве сжиженного газа является существенно более дорогой, чем использование LOHC для этих целей. Однако в зависимости от расстояния транспортировки водорода доставка в виде газа или по трубопроводу является более экономичной (в случае если расстояние до пункта доставки не более 300 км) [21, 22]. Markiewicz *et al.* [23] провел оценку воздействия соединений LOHC на окружающую среду и здоровье человека. В результате было показано, что многие соединения на основе нефтепродуктов не менее токсичны, чем LOHC, и что даже дизельное топливо имеет много недостатков в плане безопасности его использования. Поскольку соединения LOHC очень разнообразны по свой природе, однозначная оценка об экологических последствиях применения LOHC и их воздействии на здоровье пока не представляется возможным.

Выделяют три поколения жидких органических носителей водорода: первое поколение представлено системой толуол/МЦГ, которая оставалась единственной системой, изучаемой в рамках концепции LOHC в течение нескольких десятилетий. Однако выокие и технологически невыгодные температуры дегидрирования в этой системе затрудняют ее практическое применение. Начиная с 2000-х годов, фокус был перенаправлен на изучение азотсодержащих гетероциклических соединений на основе карбазола, и они стали вторым и более перспективным поколением LOHC. Наиболее изученным соединением данного поколения является N-этилкарбазол [12, 25–27]. Однако дороговизна исходного LOHC ограничивает масштабное применение этих систем. К третьему поколению относят бензилзамещенные толуолы, обычно состоящие из двух или трех бензольных колец (рис. 5). Эти соединения широко используются в промышленности

– как высокотемпературные теплоносители (Marlotherm) и производятся крупномасштабно [28].



Рис. 5 Примеры трех поколений LOHC [28].

Существует ряд основных требований, предъявляемых к жидким органическим носителям водорода:

- Энтальпия гидрирования должна быть в пределах от 42 до 54 кДж/моль·H₂;
- Система должна иметь низкие значения давления паров при температуриах практической эксплуатации (20-100°С) для снижения огне- и взрывоопасности;
- Гравиметрическая емкость больше 5.5 % мас.;
- LOHC должен обладать низкой температурой плавления (T_m < 233 K), для того чтобы носитель оставался жидким даже при низких температурах;
- Нетоксичность;
- Низкая стоимость и доступность;
- Химическая и термическая стабильность [28, 29].

Не каждое ароматическое соединение соответствует этим требованиям, поэтому поиск оптимальных структур для LOHC стал одной из основных целей этой диссертации.

1.2.1 Бензоидные ароматические системы как возможные накопители водорода

Как известно, гидрирование и дегидрирование являются каталитическими процессами. Гидрирование представляет собой экзотермическую реакцию, соответственно дегидрирование является эндотермическим, и в зависимости от используемого химического соединения требуются повышенные температуры.

В 80-х годах прошлого века стал активно развиваться интерес к хранению водорода с использованием систем LOHC. Нефтяной кризис, произошедший в эти годы, способствовал активному изучению таких систем как толуол/МЦГ (как представитель первого поколения LOHC, рис. 5). МЦГ обладает емкостью хранения 6.1 % мас., однако энтальпия дегидрирования МЦГ равна 202.5 кДж·моль⁻¹, что требует проведение реакции при температуре выше 573 К для высвобождения водорода [1]. Такая высокая температура приводит К образованию побочных продуктов, закоксованности используемых катализаторов, а также к высоким затратам энергии. Среди недостатков системы толуол/МЦГ следует также отметить низкие температуры кипения компонентов, что приводит к необходимости стадии конденсации и очистки. Однако, японской компанией Chivoda Corporation, невзирая на данные проблемы, была разработана схема внедрения системы толуол / МЦГ и планируется ее широкое применение [31].

Одним из способов снижения температуры дегидрирования может являться введение алкильного заместителя в молекулы циклоалкана. Температура дегидрирования оказывается ниже для алкилзамещенных циклов, что, вероятно, связано с созданным индуктивным эффектом, благоприятствующим высвобождению водорода. Преимуществом данных систем является то, что все соединения, включая их дегидрированные продукты, представляют собой жидкости при обычных температурах и давлениях.

Высокая температура процесса дегидрирования МЦГ привела к более глубокому изучению полициклических ароматических систем. Среди полицикличнеских соединений в литературе рассмотрены: декалин [31, 32], бициклогексил, терциклогексан [33], пергидроантрацен, пергидропирен, пергидрофлуорен, пергидрофлуорантен [2]. А также гидрированные формы хризена, пицена, коронена и даже гексабензокоронена [35]. Гравиметрическая емкость для системы декалин/нафталин составляет 7.2% мас. и 7.4% мас. при дегидрировании до коронена [9]. Среди перечисленных соединений декалин является единственным жидким при условиях окружающей среды, в то время как остальные соединения являются твердыми, а также их продукты дегидрирования, включая нафталин, полученный из декалина, имеют высокие температуры плавления, например, T_m=421 К для пирена, 711 К для коронена. Вследствие этого необходимо использовать растворители, например, толуол, с целью получения растворов данных соединений, что влечет за собой снижение общего содержания водорода в молекуле и понижает безопасность технологических процессов. Ред [35] предлагал использовать смеси двух или более компонентов, которые могут образовывать эвтектические смеси. Также введение заместителей, например, н-алкильных, алкоксильных или эфирных групп, в кольцевую

структуру полициклической молекулы, позволяет снизить их температуру плавления, но и в этом случае снижается содержание выделяемого водорода [9].

В статье [35] сравнивается энтальпия хемосорбции для различных материалов, используемых в качестве хранителей водорода (углеродные нанотрубки, различные гидриды металлов и LOHC). Показано, что для соединений с высокими энтальпиями, как правило, требуются высокие температуры высвобождения водорода, а в случае низких значений энтальпии материалы могут не иметь способности повторно гидрироваться. На показана зависимость энтальпии гидрирования рис. 4 для полиароматических углеводородов от числа конденсированных ароматических колец. Следует отметить, что для соединений с большим числом колец характерна низкая энтальпия гидрирования. Экспериментальные данные по дегидрированию пентацена (ΔH_{hvd} = 73.2 кДж/ моль H₂) и коронена (ΔH_{hyd} = 57.7 кДж /моль H₂) подтверждают эти данные, однако для этих соединений показано, что пентацен и коронен способны выделить всего 0.15 мас.% и 1 мас. % водорода, соответственно [36]. Также было показано, что π-сопряженные ароматические молекулы, содержащие пятичленные кольца, являются более эффективными водородными субстратами, поскольку они имеют более низкую энтальпию дегидрирования, чем соответствующая сопряженная система в шестичленном кольце.



Рис. 6 Зависимость энтальпии гидрирования реакции от числа ароматических колец в молекуле [36].

Декалин является потенциально интересным носителем водорода, благодаря своему жидкому агрегатном состоянию и высокому содержанию водорода (7.2 мас.%), удельная

энергоемкость составляет 2.2 кВтч/л. При использовании в качестве растворителя толуола емкость и энергетическая плотность системы декалин/нафталин снижаются до 3.8 мас.% и 1.1 кВтч/л [37]. Кроме того, потери в результате испарения при хранении малы из-за высоких температур кипения, но эндотермичность реакции дегидрирования приводит к необходимости применения высоких температур, что может привести к дезактивации катализатора.

Общим недостатком рассмотренных ароматических систем является низкая селективность на стадии реакции дегидрирования, которая вызвана реакциями гидрокрекинга, гидрогенолиза, раскрытием кольца [9], [38]. Тем не менее, эти циклоалканы при условии создания низкотемпературного процесса на суперактивном катализаторе, подходят для крупномасштабной и дальнемагистральной доставки водорода из-за их низкой цены и высокой чистоты получаемого водорода.

1.2.2 Гетероциклические ароматические системы как потенциальные носители водорода

Следующим вторым поколением жидких органических носителей являются гетероциклические ароматические системы (Рис. 5). Впервые эти системы были предложены Соорег и Рег в 2004 году [39]. В качестве органического носителя водорода ими был выбран N-этилкарбазол, полностью гидрированный продукт которого пергидро-N-этилкарбазол обладает водородной емкостью 5.8 %. Реакцию гидрирования для данной системы LOHC проводят при 403 - 433 К и давлении 70 бар, используя катализаторы на основе благородных металлов, например, рутений на оксиде алюминия. Реакция дегидрирования протекала в присутствии Pt или Pd катализаторов при 473-503 К и давлении, немного превышающем условия окружающей среды [33, 34]. Однако, при комнатной температуре N-этилкарбазол твердый ($T_{n,n}$ = 341 K), а также имеет ограниченную термическую стабильность, что приводит к сложностям для его применения в качестве LOHC из-за накопления побочных продуктов распада в системе [40].

В патенте Pez *et al.* [34] было показано, что введение гетероатома (N, S или O) в кольцевую систему существенно снижает энтальпию дегидрирования. Это позволяет высвобождать водород при более низких температурах. Кроме того, давление пара в условиях реакции уменьшается за счет большей молекулы и более низкой температуры. Положительный эффект включения атома азота в цикл LOHCs на снижение температуры дегидрирования показан на рис. 7.



Рис. 7 Зависимость температуры дегидрирования от содержания атомов азота в циклогексане [41]

Среди всех N-гетероциклов индол и его производные обладают наиболее подходящими кинетическими и термодинамическими свойствами, что мотивирует исследование этих соединений для применения в качестве LOHC. Кроме того, их структуры аналогичны производным карбазола, а низкие температуры плавления, более низкие температуры дегидрирования и удовлетворительные емкости хранения сделали их привлекательными в качестве потенциальных систем LOHC [42]. В статье [43] было сделано предположение, что алкильное замещение на пирролидиновых кольцах производных индола значительно снижает энтальпию, хотя и приводит к снижению гравиметрическую емкость.

В работах [44], [45] рассматривались превращения 2-метилиндола и N-этилиндола в качестве возможных носителей водорода. Гидрирование на Ru/Al₂O₃ катализаторе протекало при температурах 393-463 К и давлении 7 и 9 МПа, дегидрирование на Pdкатализаторе проходило в температурном интервале 433-473 К. Авторы отмечают, что гидрирование исходных соединений до октагидро-2-метилиндола и октагидро-Nэтилиндола проходило быстро с высокой селективностью, а водород, полученный при дегидрировании, высокую чистоты. Однако имел степень термодинамические характеристики реакций И состояние химического равновесия гидрированиядегидрирования 2-метилиндола и N-этилиндола остались в данной работе не изученными.

Еще одна перспективная N-гетероциклическая система LOHC, пергидрофеназин/феназин, обладает емкостью хранения водорода 7.2 мас.%, как сообщает Forberg [46]. Интересно, что октагидро-феназин был синтезирован из продукта гидрогенолиза лигнина и аммиака. Лигнин может быть преобразован в циклогексан-1,2-диол в результате реакции гидрогенолиза, затем с помощью катализатора Pd₂Ru@SiCN производят синтез октагидрофеназина из циклогексан-1,2-диола и аммиака.

Принимая во внимание умеренные температуры дегидрирования и высокую водородную емкость, гетероциклические азотсодержащие соединения попадают в спектр потенциально перспективных LOHC. Не решенным остается вопрос их стабильности в условиях каталитического превращения, а также такие проблемы как стоимость, токсичность, что требует дальнейшей оценки и исследований.

1.2.3 Бензилтолуол и дибензилтолуол: третье поколение перспективных носителей водорода

К третьему поколению органических соединений - перспективных систем LOHC, относят бензилтолуол и дибензилтолуол (ДБТ) [28]. Среди преимуществ системы дибензилтолуол/пергидродибензилтолуол выделяют легкость в обращении с точки зрения транспортировки и распределения, поскольку она представляет собой жидкость как в гидрированной, так и в дегидрированной форме в условиях окружающей среды. В стандартных условиях более 700 литров водорода можно хранить и транспортировать на литр ДБТ [12].

В работе [47] гидрирование дибензилтолуола протекало при температуре 413 К, и для проведения обратной реакции потребовалась температура - 543 К. При этом полное время гидрирования составило 35 мин., а дегидрирование в течение 180 и 300 мин. протекало на 56.5 и 60.1% соответственно. Из испытанных платиновых катализаторов на различных носителях наиболее эффективным оказался катализатор 3 мас.% Pt/Al₂O₃. Изученная система имела высокую термическую стабильность и оказалась эффективной в условиях непрерывной стационарной работы [15]. Хотя дибензилтолуол имеет несколько преимуществ, таких как низкая стоимость, и низкая летучесть, он не является коммерчески доступным в виде чистого соединения, а представляет собой структурную изомерную смесь дибензилтолуола с чистотой > 98 % [12], что не снижает его практической ценнности.

Таким образом, технология хранения водорода в жидких органических носителях является перспективным методом транспортировки и доставки водорода. Одним из важных критериев выбора оптимального LOHC является благоприятная термодинамика процесса, соответственно изучение равновесия гидрирования-дегидрирования потенциальных соединений-носителей водорода - актуальная задача.

1.3 Термодинамические аспекты процесса гидрирования-дегидрирования

Процессы гидрирования являются одними из важных классов реакций в промышленности и термодинамический анализ процесса в их изучении играет значительную роль. Важной особенностью реакций гидрирования и дегидрирования является их обратимость. Пониженные температуры благоприятны для процесса гидрирования из-за экзотермичности процесса, следовательно, для дегидрирования, которое характеризуется эндотермичностью, необходимы высокие температуры [48]. Когда ароматические соединения гидрируются, разрушаются π -связи ароматической структуры и образуются σ -связи С-С нафтенов. Этот процесс требует меньше энергии, чем расщепление σ -С-С, следовательно, тепло, выделяемое при насыщении, больше, чем тепло, выделяемое при расщеплении σ -С-С.

В таблице 2 приведены константы равновесия и стандартные энтальпии реакции ряда для ряда процессов многостадийного ароматического гидрирования в газовой фазе [49]. Для ароматических углеводородов, содержащих более одного кольца, гидрирование протекает через последовательные стадии, причем каждая из стадий реакции гидрирования является обратимой. Для ароматических соединений с тремя ароматическими кольцами в общем случае константа равновесия выше для гидрирования первого кольца, чем для последующих колец.

В работах [50] и [51] были определены составы некоторых смесей ароматических углеводородов в газовой фазе при нескольких температурах и давлениях после достижения равновесия (табл. 2).

Таблица 2

_		$\lg K_p$			$\Delta_{\rm r} H^0/$
Реагент	Продукт	200 °C	300 °C	400 °C	кдж моль
Нафталин	Тетралин	1.26	-1.13	-2.80	-140
Тетралин	транс-Декалин	0.74	-2.95	-5.56	-193
Нафталин	транс-Декалин	2	-4.08	-8.36	-333
Бифенил	Циклогексилбензол	3.13	-1.2	-4.25	-225
Циклогексилбензол	Бициклогексил	2.47	-1.86	-4.91	-225

Константы равновесия и стандартные энтальпии реакций гидрирования [49]

Бифенил	Бициклогексил	5.6	-3.06	-9.16	-450
Фенантрен	Дигидрофенантрен	-0.61	-1.57	-2.25	-50
Фенантрен	Тетрагидрофенантрен	0.63	-1.79	-3.49	-100
Фенантрен	Октагидрофенантрен	1.16	-3.64	-7.12	-251
Фенантрен	Пергидрофенантрен	2.54	-6.02	-12	-439
Инден	Индан	4.34	2.5	1.2	-96
Индан	Нонин	1.24	-2.47	-5.07	-191
Аценафтен	Тетрагидроаценафтен	0.61	-1.55	-3.07	-113
Аценафтен	Пергидроаценафтен	-0.65	-5.4	-8.74	-247
Флуорен	цис-Гексагидрофлуорен	0.54	-2.87	-5.27	-177
Флуорен	Пергидрофлуорен	-0.96	-7.54	-12.17	-351

Результаты многостадийного ароматического гидрирования, представленные в таблице 2, показывают, что термодинамическая конкуренция между гидрированием первого кольца и конечного кольца в трех- и четырех-кольцевых конденсированных ароматических соединениях зависит от температуры [52]. Так как большее количество молей водорода участвует в гидрировании конечного кольца по сравнению с другими кольцами (три моля по сравнению с одним или двумя молями для гидрирования фенатрена), гидрирование первого кольца обычно менее термодинамически предпочтительно, чем гидрирование конечного кольца. Следовательно, работа при высоком парциальном давлении водорода является обязательной для полного гидрирования ароматических углеводородов.

В статье [36] было показано, что энергия ароматической стабилизации полиароматических углеводородов определяется относительным количеством секстетных структур в молекуле. Предполагается, что молекулы, обладающие большим количеством ароматических секстетов, будут иметь благоприятную температуру дегидрирования. Также в работе [36], используя расчетный метод функционала плотности (DFT), было обнаружено, что энтальпия гидрирования конденсированных полициклических углеводородов значительно ниже для структур, которые включают пятичленные кольца, так для антрацена среднее значение энтальпии гидрирования составляет -66 кДж·моль⁻¹/H₂, а для флуорена - 62 кДж·моль⁻¹/H₂. В литературе такое различие объясняется влиянием пятичленного кольца флуорена.

В основном при рассмотрении термодинамики процесса гидрирования и дегидрирования рассматривают только относительную энергию полностью гидрированных и дегидрированных молекул. Реакции каталитического гидрирования и дегидрирования в большинстве случаев включают ряд промежуточных продуктов. Таким образом, относительные энтальпии образования промежуточных продуктов будут иметь центральное значение для обратимости реакции. Это особенно важно для более термодинамически сложной химии процесса дегидрирования. В идеале дегидрирование молекулы H-LOHC до (LOHC + H₂) происходит по пути I (рис. 8), который включает в себя последовательность шагов изменения энтальпии. В альтернативном пути, нерегулярное изменение энтальпии приведет к неполному превращению, и в лучшем случае только небольшое равновесное количество полностью дегидрированного продукта будет обнаружено в смеси. Суммарно реакция может фактически иметь несколько возможных путей; один из них в значительной степени будет зависеть от используемого катализатора и условий реакции [36].



Рис. 8 Возможные пути гидрирования LOHC [36].

Таким образом, существует большое количество возможных кандидатов среди органических соединений на роль накопителей водорода, и, учитывая их особенности и разнообразие, можно потратить много времени на подбор нужного соединения. Термодинамический анализ реакции гидрирования-дегидрирования поможет оптимизировать поиск наиболее эффективного с точки зрения химических процессов вещества. В данной работе в качестве возможных LOHC были выбраны полициклические ароматические соединения и их гетероциклические аналоги.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Для проведения термохимических экспериментов в основном использовались коммерческие образцы с чистотой, превышающей 0.98-0.99 % мас. (как указано производителем). В большинстве случаев образцы были дополнительно очищены перед проведением термохимических экспериментов. Также некоторые образцы были синтезированы и предоставлены партнерами по сотрудничеству. Степень чистоты определяли (перед проведением термохимических экспериментов) методом газовой хроматографии. Использовалась капиллярная колонка HP-5 с длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки 0.25 мкм, газовый хроматограф был снабжен пламенно-ионизационным детектором. Массовую долю воды в образцах определяли с помощью титратора Mettler Toledo DL38 Karl Fischer с реагентом HYDRANAL[™].

Объектами исследования в качестве носителей водорода в настоящей работе были выбраны полиароматические углеводороды (бифенил, флуорантен), ряд гетероциклических соединений (индол, 1-метилиндол, 2-метилиндол, 2-метилхинолин) и ряд аминоспиртов (1-амино-2-спирты, 2-амино-1-спирты п-алканол-амины с n = 1 – 4 (или 3-амино-1-пропанол, 4-амино-1-бутанол, 5-амино-1-пентанол, 6-амино-1-гексанол), 2-амино-2-метил-1-пропанол).

2.2 Изучение равновесия гидрирования-дегидрирования перспективных носителей водорода

Изучение равновесия гидрирования-дегидрирования проводили в автоклаве R-201 емкостью 300 мл (рис. 9).





Рис. 9 Схема автоклава R-201 (Корея, сплав Хастеллой С-276)

В реактор загружали катализатор (Pd/SiO₂, Ni/SiO₂ или Pt/SiO₂), растворитель (нгексан или н-гептан) и объект исследования. Концентрация исследуемого образца в растворителе была выбрана в количестве 2% мас. Каталитическое гидрирование/дегидрирование объектов исследования проводили в широком диапазоне температур от 413 К до 648 К. Достижение химического равновесия в разных сериях опытов подтверждалось широким варьированем мольного соотношения H₂:субстрат и количества катализатора в реакционной смеси. Поскольку после синтеза катализаторов Pd, Рt или Ni находятся на носителе в виде ионов, перед проведением эксперимента все катализаторы проходили процедуру восстановления до чистого активного металла. Для прокаленный этого В автоклав помещали катализатор, после чего система герметизировалась и продувалась водородом. Затем набирался водород, до давления 20-30 атм и катализатор термостатировался в течение 2-4 часов при температуре 623-673 К. Время и температура восстановления катализатора определялись природой катализатора.

Анализ реакционных смесей проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе Кристалл-2000М, оснащенном капиллярной колонкой марки ZB-35 (Zebron) компании Phenomenex, длинной 30 метров, диаметром 0.25 мм, толщина плёнки жидкой фазы 0.25 мкм, фаза содержит 35 % фенильных и 65 % метильных заместителей в молекуле полисилоксана. Условия хроматографического анализа подбирались индивидуально для каждой системы и обеспечивали полное разделение смесей.

Идентификация компонентов смеси была выполнена на газовом хроматомассспектрометре GHMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с использованием 100 м капиллярной хроматографической колонки ZB-1 (характеристики масс-детектора: диапазон регистрируемых масс от 1.5 до 1090 m/z; чувствительность в режиме электронного удара SCAN: 1 пг октафторнафталина S/N 500 для m/z=272; в режиме SIM: 100 пг октофторнафталина S/N 500 для m/z=272. Максимальная частота обработки данных 100 Гц, 100 сканов/с; максимальная скорость сканирования 20000 а.е.м./с, минимальный интервал между сканами 10 мс (100 сканов/с). Блок хроматографа: частота опроса сигнала хроматографического детектора до 250 Гц, возможность варьировать постоянную времени детекторов в интервале от 4 мс до 2с.)

Перед опытом автоклав герметизировали и продували водородом. С целью варьирования соотношения водород:субстрат в автоклав закачивали заданное количество водорода (контроль по давлению). Для проведения обратной реакции дегидрирования из реактора полностью удалялся водород, и система несколько раз продувалась азотом.

Исследование равновесия реакции гидрирования/дегидрирования может быть выполнено как в жидкой, так и в газовой фазе. С целью определения фазы в которой

26

проходит процесс, был поставлен специальный эксперимент по определению фазовой (жидкость-пар) диаграммы для модельной смеси бифенил/гептан (рис. 10).



Рис. 10 а) Фазовая (жидкость-пар) диаграмма смеси 2% мас. бифенила с 98% гептана; b) фазовая диаграмма гептана [53].

В результате было получено, что фазовое (жидкость-пар) состояние системы определяется свойствами растворителя, т.к. критическая точка модельной смеси совпадает с критической точкой н-гептана (рис. 10). И соответственно, водород и углеводороды практически не оказывают влияния на фазовое состояние системы из-за небольшого их количества. Таким образом, фазовое состояние системы при выполнении эксперимента контролировалось по фазовой диаграмме растворителя (рис. 10).

Как правило, реакции гидрирования-дегидрирования протекают в жидкой фазе, следовательно, эксперимент и определение термодинамических характеристик в жидкой фазе в рамках данной работы является наиболее интересными.

Для химической реакции в жидкой фазе, например, для следующей реакции:

$$A + B \leftrightarrow C + D \tag{1}$$

термодинамическая константа равновесия, *K*_a, определяется как отношение активностей *a*_i продуктов и реагентов в условиях равновесия:

$$K_a = \Pi (a_i)^{v_1} = a_{\rm C} \cdot x_{\rm D} / a_{\rm A} \cdot a_{\rm B}$$
⁽²⁾

где *a_i*-активность, *v_i* -стехиометрический коэффициент компонента i. Если стандартным состоянием является чистое вещество, то активность *a_i* связана с молярной долей *x_i* уравнением:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$
, где $\gamma_i \cdot = 1$ для $x_i = 1$ (3)

Таким образом, истинная термодинамическая константа равновесия, *K*_a, может быть записана:

$$K_a = K_x \cdot \frac{\gamma_C \cdot \gamma_D}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \tag{4}$$

где равновесное соотношение компонентов K_x определяется соотношением измеряемых молярных долей x_i участников реакции:

$$K_{\chi} = \frac{x_C \cdot x_D}{x_A \cdot x_B} \tag{5}$$

В то время как равновесное соотношение K_x зависит от состава реакционной смеси, находящейся в равновесии, термодинамическая константа равновесия K_a не зависит. Состав равновесной смеси и концентрации x_i могут быть измерены любым подходящим аналитическим методом, и с помощью уравнения 5 могут быть получены значения K_x .

Если допустить, что изучаемый раствор подчиняется законам идеального раствора, то активности компонентов будут равны их мольным долям, следовательно, определение термодинамической константы равновесия подчиняется следующему соотношению:

$$K_a \cong K_x \tag{6}$$

_

Более детально это допущение будет обосновано в разделе 3.1.1.

Жидкая фаза реакционной массы в условиях эксперимента контролировалась по РVТ диаграмме, которая рассчитывалась по уравнению SRKEoS [54] в приближении что реакционная масса состоит из растворителя и водорода:

где *P* – давление, Па; *T* – абсо *жочная* тах (*йэра́цура́цура́с*), К, V – мольный объем, м³/моль; *a* (*й*) – параметры уравнения Редлиха-Квонга. Такое приближение было необходимо, так как для большинства объектов исследования отсутствуют экспериментальные данные о критических свойствах. Данное приближение допустимо, так как даже самый легкокипящий из объектов исследования имеет температуру кипения выше, чем у растворителя.

Обычно реакции гидрирования в системе LOHC сначала протекают под кинетическим контролем, пока система не достигнет равновесия. После установления равновесия система работает под термодинамическим контролем, при этом распределение реагентов и промежуточных продуктов определяется термохимическими свойствами (энтальпией образования и энтропией) участвующих молекул. Согласно нашим исследованиям, правильное определение равновесного уровня всех концентраций является сложной задачей. Есть ряд причин, которые могут повлиять на достижение химического равновесия. Одним из них является отравление и потеря активности катализатора. Другой причиной является избыток одного из реагентов в реакционной смеси, что затрудняет равновесие по принципу Ле Шателье. Поэтому корректность результатов по константам равновесия проверяется в многочисленных сериях экспериментов, в которых широко

варьируются составы субстратов и катализаторов. Химическое равновесие может быть установлено только в том случае, если константы равновесия стабильны и воспроизводимы в течение длительного времени, независимо от типа и количества катализатора и исходного состава субстратов.

2.3 Измерение давлений насыщенного пара методом транспирации

Метод транспирации (метод переноса) - это удобный метод измерения абсолютного давления пара при различных температурах для получения энтальпий испарения и сублимации. Этот метод надежен для давлений пара в диапазоне от 0.001 до 3000 Па.



Рис. 11 U-образный стеклянный сатуратор



Рис. 12 Схематическое изображение установки метода транспирации

1- баллон с газом-носителем (азот); 2 – вентиль на газовой линии; 3- измеритель скорости газового потока; 4- термостатируемая измерительная ячейка; 5- U-образная трубка, наполненная стеклянными шариками, смешанными с исследуемым веществом; 6- термометр; 7- охлаждающаяся ловушка, T=243 K.

Примерно 0.7 г образца смешивали со стеклянными шариками и помещали в Uобразный стеклянный сатуратор с контролируемой внутренней температурой (рис. 11-12). Схема установки показана на рисунке 12. Если исследуемое соединение твердое, то такое же количество соединения растворяли, например, в метаноле или ацетонитриле, затем смешивали со стеклянными шариками и далее растворитель полностью испаряли, в результате чего стеклянные шарики покрывались тонким слоем соединения; затем они также помещались в U-образный стеклянный сатуратор. В случае наличия примесей в исследуемом соединении, его предварительно кондиционировали в сатураторе при расходе азота 1-2 л/ч, температуре 20-60 °C в течение 30-60 мин. Отсутствие примесей после 29 процедуры предварительного кондиционирования определяли методом ГХ-анализа собранного образца.

Стеклянные шарики диаметром 1 мм обеспечивают поверхность, достаточную для достижения фазового равновесия. При постоянной температуре (± 0.1 K) поток азота пропускали через сатуратор, и переносимое равновесное количество газообразного материала собиралось за определенное время в охлаждающей ловушке. Скорость потока азота оптимизировали таким образом, чтобы не нарушить равновесия насыщения проходящего газа при каждой температуре опыта.

Скорость газа варьировалась от 1 до 7 л/ч. Выбор параметра обусловлен тем, что при скорости потока ниже 1 л/ч вещество будет переноситься из ловушки за счет диффузии. В случае скорости потока газа выше 7 л/ч проходящий несущий газ может быть ненасыщен веществом (в зависимости от температуры эксперимента). Скорость газового потока определяли с помощью мыльно-пленочного расходомера (0101-0113 Hewlett-Packard). Корректность работы мыльно-пленочного расходомера была проверена с использованием цифрового регулятора расхода газа (Bronkhorst Hi-Tec E-7500-AAA).

Количество вещества, собранного в ловушке, определяли с помощью газожидкостной хроматографии (методом внешнего стандарта). Калибровку для каждого образца проводили с использованием н-алканов в качестве внешнего стандарта. Для калибровки анализировали 4 или 5 смесей растворов исследуемого вещества и внешнего стандарта с концентрациями, соответствующими диапазону концентраций, полученных в условиях эксперимента по транспирации. Для проведения анализа использовали капиллярную колонку HP-5 (5%-фенил-метилполисилоксан) с длиной колонки 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки 0.25 мкм. Газовый хроматограф был оборудован пламенно-ионизационным детектором.

2.3.1 Аппроксимация экспериментальных давлений паров

Абсолютное давление пара p_i при каждой температуре T_i определяли по количеству вещества, собранного за определенное время. Принимая, что смесь газа-носителя и паров вещества подчиняется закону Дальтона в исследуемых интервалах температур, p_i рассчитывалось по уравнению (8):

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_a / V \cdot M_i; \qquad V = (n_{N2} + n_i) \cdot R \cdot T_a / P_a, \qquad (8)$$

где V – объем газовой фазы, состоящий из n_{N2} молей газа-носителя и n_i молей исследуемого газообразного соединения при атмосферном давлении P_a и температуре T_a (температура окружающей среды).

30

Абсолютные значения давления насыщенного пара, *p_i*, измеренные методом транспирации были аппроксимированы с использованием уравнения 9 [55]:

$$R \times \ln(p_i / p_{ref}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\mathrm{cr,l}}^{\mathrm{g}} C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$
(9)

где *а* и *b* – аппроксимационные параметры, $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{\circ}$ - разность молярных теплоемкостей газа и кристаллической (или жидкой) фазы. *T*₀ - произвольная температура, выбранная как *T*₀ = 298.15 K, *p_{ref}* = 1 Па и *R* – универсальная молярная газовая постоянная. Для определения $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{\circ}$ существуют различные методы [56], [57]. Значения $C_{p,m}^{\circ}(cr)$ и $C_{p,m}^{\circ}(l)$ могут быть легко измерены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [58] или могут быть получены с помощью аддитивного метода [59]. Поскольку экспериментальное определение значения $C_{p,m}^{\circ}(g)$ (особенно для низколетучих соединений) невозможно, $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{\circ}$ - значения оцениваются различными эмпирическими уравнениями.

В этой работе значения $\Delta_1^g C_{p,m}^{\circ}$ и $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^{\circ}$ были рассчитаны по методике Chickos и Acree [60], [61], используя следующие эмпирические уравнения 10 и 11:

$$\Delta_1^g C_{p,m}^{\circ} (298.15 \text{ K}) = -0.26 \times C_{p,m}^{\circ} (l, 298.15) + 10.58$$
 (10)

$$\Delta_{\rm cr}^{\rm g} C_{p,\rm m}^{\rm o}(298.15 \,\rm K) = -0.15 \times C_{p,\rm m}^{\rm o}(\rm cr, 298.15) + 0.75 \tag{11}$$

где $C_{p,m}^{\circ}(l$ или сг, 298.15 K) экспериментальные данные или полученные в соответствии с методом групповой аддитивности [59].

Хорошо известно [62], [63], что экспериментальные значения давлений пара, измеренных в широком диапазоне температур удобно аппроксимировать с использованием уравнения Clarke и Glew [64]:

$$R \times ln\left(\frac{p_i}{p^{\circ}}\right) = -\frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^{\circ}(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^{\circ}(\theta)\left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^{\circ}(\theta)\left[\frac{\theta}{T} - 1 + ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right] (12)$$

где p_i -давление насыщенного пара исследуемого вещества при температуре T, p° – стандартное давление ($p^{\circ} = 1$ Па, в данной работе), θ – произвольная температура (в данной работе использовали $\theta = 298.15$ K), R – универсальная молярная газовая постоянная, $\Delta_{cr,l}^{g}G_{m}^{\circ}(\theta)$ – разница в стандартной молярной энергии Гиббса между газовой и конденсированной фазами при выбранной температуре, $\Delta_{cr,l}^{g}H_{m}^{\circ}(\theta)$ – стандартная молярная энтальпия сублимации. Преимущество уравнения 12 состоит в том, что коэффициенты этого уравнения напрямую связаны с термодинамическими функциями сублимации/испарения: $\Delta_{cr,l}^{g}G_{m}^{\circ}(\theta)$, $\Delta_{cr,l}^{g}H_{m}^{\circ}(\theta)$, и $\Delta_{cr,l}^{g}C_{p,m}^{\circ}$, которые являются аппроксимирующими параметрами уравнения 12.

В этой работе уравнение Clarke и Glew (12) использовалось для аппроксимации литературных данных по давлению насыщенных паров в широком температурном диапазоне, либо для совместной обработки наших данных транспирации и литературных данных. Величины $\Delta_{cr,l}^{g}C_{p,m}^{o}$ полученные по уравнению 12 были критически сравнены с результатами расчетов по уравнениям 10 и 11, и результат сравнения служил критерием окончательного выбора величин $\Delta_{cr,l}^{g}C_{p,m}^{o}$ при обработке экспериментальных данных.

2.3.2 Термодинамика сублимации/испарения

Давление пара, измеренное при различных температурах, *T*, было использовано для получения стандартных молярных энтальпий (сублимации/испарения), используя следующее уравнение:

$$\Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T) = -b + \Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} C_{p,{\rm m}}^{\rm o} \times T$$
⁽¹³⁾

Значения $\Delta_{cr.l}^{g} C_{p,m}^{\circ}$ в большинстве случаев были рассчитаны по уравнениям 10 и 11.

Энтропии сублимации/испарения при температурах *T* были также получены из температурных зависимостей давления пара с использованием уравнения (14):

$$\Delta_{\mathrm{cr},\mathrm{l}}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) = \Delta_{\mathrm{cr},\mathrm{l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}/T + R \cdot \ln(p_{i}/p^{\mathrm{o}})$$
(14)

где $p^{\circ} = 0.1$ МПа.

Как правило, погрешности энтальпий сублимации/испарения $u(\Delta_{cr,l}^{g}H_{m}^{0})$ представлены как двойное стандартное отклонение (при уровне достоверности 0,95, k = 2). Они рассчитываются в соответствии с методикой, описанной в [65] и включают погрешности, обусловленные условиями эксперимента, погрешностями в определении давления пара, а также погрешности отнесения энтальпии к температуре сравнения T = 298.15 K.

2.4. Подтверждение надежности экспериментальных энтальпий испарения с помощью соотношений структура-свойство

2.4.1. Метод индексов удерживания Ковача

Для проверки надёжности экспериментальных энтальпий испарения был использован корреляционный газохроматографический метод (ГХ) [66]. Как правило, энтальпии испарения, являются функцией индексов Ковача в гомологическом ряду таких органических веществ, как алканы, спирты и алифатические эфиры [67], а также алкилбензолы [66]. Метод основан на корреляции экспериментальных значений $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K) с их индексами Ковача [68]. Расчет индексов Ковача проводили по уравнению:

$$J_{\chi} = \frac{\lg(t_{\chi}) - \lg(t_N)}{\lg(t_{N+1}) - \lg(t_N)} \times 100 + 100N$$
(15)

где x относится к приведенному времени t_x определяемого компонента; N – число атомов углерода н-алкана элюирующего до, и (N + 1) – число атомов углерода н-алкана, элюирующего после исследуемого вещества.

Согласно установленной процедуре, все времена удерживания корректируются на «мертвое» время удерживания. Достоинством метода является наличие большего количества данных об индексах удерживания Ковача [69]. С помощью линейной корреляции $\Delta_1^{g} H_m^0$ (298.15 K) = $f(f_x)$, можно оценить взаимосогласованность данных структурно близких соединений и оценить неизвестные величины $\Delta_1^{g} H_m^0$ (298.15 K), если f_x соединений известны. Этот метод также может быть использован для прогнозирования энтальпий испарения органических веществ не только для гомологического ряда компонентов, но и в группах соединений похожих по структуре, однако рекомендуется проверить его применимость в случае каждой выбранной группы.

2.4.2. Зависимость энтальпии испарения от числа атомов углерода в молекуле

Зависимость термодинамических свойств от длины цепи в гомологических рядах веществ позволяет также проверить достоверность экспериментальных результатов. В частности, с помощью корреляции энтальпии испарения от числа атомов углерода в алкильном заместителе в молекуле для гомологического ряда веществ можно предсказать энтальпию испарения исследуемого соединения [67]. Было показано, что энтальпии испарения демонстрируют линейную корреляцию от числа атомов углерода (N_c) в алкильной цепи в алкилацетатах [70], альдегидах [71], нитрилах [72] и алкилбензолах [66]. Таким образом, корреляция энтальпий испарения для исследуемого ряда соединений с длиной алкильного заместителя позволяет дополнительно взаимосогласовать имеющиеся экспериментальные данные.

2.4.3 Корреляция энтальпии испарения с нормальной температурой кипения Ть

Данный подход, основанный на корреляции энтальпии испарения с нормальной температурой кипения, T_b , хорошо зарекомендовал себя в работах [73], [74] на примере метоксизамещенных фенолов и метоксизамещенных бензальдегидов. На основании зависимости между энтальпиями испарения и нормальными температурами кипения для набора гомологического ряда исследуемых веществ, можно оценить и валидировать экспериментальные данные. Также данный метод позволяет спрогнозировать неизвестные значения энтальпии испарения не только для представителей гомологического ряда, но и в группах структурно похожих соединений (например, метоксизамещенные фенолы и бензальдегиды).

2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температуры плавления и стандартные молярные энтальпии плавления, $\Delta_{cr}^{l} H_m^{o}$, кристаллических соединений были измерены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [75]. Данные по температурам плавления и энтальпиям плавления получали с помощью прибора Mettler Tolledo DSC. Приблизительно 10 мг образца помещали в стандартный алюминиевый тигель объемом 40 мкл. Тигель и образец взвешивали с помощью микровесов (Sartorius MSE3.6P-000-DM) с разрешением $1 \cdot 10^{-6}$ г. Для каждого вещества режим измерения выбирался индивидуально и зависел от ожидаемого значения температуры плавления или от значения того же параметра, найденного в литературе.

Характер режима также определялся особенностями кристаллизации каждого образца. Каждый образец нагревался со скоростью 10 К·мин⁻¹ до значения температуры, которая была на ~30-40 К выше температуры плавления исследуемого вещества. Затем образец охлаждали для кристаллизации со скоростью 10 К·мин⁻¹. Такая процедура обеспечивала достаточный контакт между образцом и дном тигля. Эксперименты с ДСК были повторены 5 раз. Калибровку ДСК проверяли по плавлению эталонных образцов индия, галлия, свинца и октана. Двойное стандартное отклонение энтальпии плавления в тестовых измерениях для контрольного соединения составляло \pm 0.3 кДж·моль⁻¹ и \pm 0.3 К для температуры плавления. Температуры плавления принимали как температуру начала наблюдаемого подъема пика, скорректированную на нулевую скорость нагрева. Обычно термохимические расчеты выполняются при температуре T = 298.15 К. Энтальпия плавления $\Delta_{cr}^{l} H_m^0(T_{fus})$ была отнесена к T = 298.15 К помощью уравнения [76]:

$$\Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(T_{\rm fus}/\text{K}) - (\Delta_{\rm cr}^{\rm g} C_{p,\rm m}^{\rm o} - \Delta_{\rm l}^{\rm g} C_{p,\rm m}^{\rm o}) \times [(T_{\rm fus}/\text{K}) - 298.15 \text{ K}]$$
(16)

где $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{o}$ и $\Delta_{l}^{g} C_{p,m}^{o}$ - разность молярных теплоемкостей исследуемого вещества газовой и кристаллической или жидкой фаз соответственно. С помощью данного уравнения были рассчитаны молярные энтальпии плавления, $\Delta_{cr}^{l} H_{m}^{o}$ (298.15 K). Погрешность, связанная с приведением энтальпии плавления от T_{fus} до эталонной температуры оценено как 30% от величины температурной поправки [77].

2.6 Калориметрия сгорания

Наиболее признанным общепринятым методом измерения энергии сгорания соединений в конденсированном состоянии (твердом или жидком) является калориметрия сгорания [78]–[80]. Образец интересующего соединения помещали в кислородную атмосферу внутрь калориметрической бомбы, которую погружали в теплоизолированный сосуд с водой и поджигали. Измеренное повышение температуры в калориметре использовали для определения энергии реакции окисления (например, для углеводородного соединения):

$$C_nH_m + [n+(m/4)]O_2 \rightarrow nCO_2 + (m/2)H_2O$$
 (17)

Энергия реакции сгорания пересчитывается в энтальпию этой реакции при стандартных условиях. Для любой химической реакции ее энтальпия реакции, $\Delta_r H_m^{\circ}$ определяется в соответствии с Законом Гесса как сумма энтальпий образования всех продуктов минус сумма энтальпий образования всех реагентов:

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o} = \Sigma \,\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o} \,_{\rm продукты} - \Sigma \,\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o} \,_{\rm pearentrum} \tag{18}$$

Энтальпии образования продуктов реакции (2), воды и CO₂, определены с точностью на уровне 0.1 кДж·моль⁻¹, таким образом значение $\Delta_f H^{\circ}_m(C_nH_m)$ для интересующего соединения получают с точностью на уровне 1-2 кДж·моль⁻¹ для молекул среднего размера. Энтальпии образования CO₂ и H₂O, $\Delta_f H^{\circ}_m(CO_2, g)$ и $\Delta_f H^{\circ}_m(H_2O,)$ составляют -393.51 ± 0.13 кДж·моль⁻¹ и -285.83 ± 0.04 кДж·моль⁻¹ соответственно и рекомендованы CODATA [81], [82]. Несмотря на то, что точность измерений энергии, выделяемой в калориметре, близка к $\approx 0.01\%$, достоверность полученной энтальпии сгорания зависит от чистоты используемого образца, которая должна быть более 99 % мол. Поэтому многие реакционноспособные, нестабильные соединения или даже изомеры исключаются из термохимического исследования из-за этих трудностей в достижении уровня необходимой чистоты и чувствительности методов, необходимых для определения следовых количеств примесей.

Для определения энтальпий образования использовался калориметр сгорания со статической бомбой из нержавеющей стали с внутренним объемом 330 мл. Схема показана на рисунке 13. Образец исследуемого соединения прессовали, если вещество было твердым, или помещали в полиэтиленовую ампулу, материал которой характеризуется эмпирической формулой СН_{1.93}, если вещество было жидким. Каждый образец помещали в два платиновых тигля, вставленных один в другой. Каждый тигель был обработан пламенем газовой горелки для удаления всех следов органических веществ от предыдущих опытов. Платиновая проволока диаметром 0.05 мм (Heraeus) была закреплена между запальными электродами. Для соединения образца с проволокой использовалась хлопчатобумажная нить эмпирической формулы CH_{1.774}O_{0.887}. Массы тиглей, хлопчатобумажной нити, полиэтиленовой ампулы и образца были измерены с точностью ± 10⁻⁶ г с использованием весов Mettler Toledo (компаратор Mettler AT21). В нижнюю часть бомбы было добавлено около 1 мл дистиллированной воды, что делается с целью насыщения кислорода в бомбе водяным паром и для того чтобы вся образующаяся при сгорании исследуемого вещества вода находилась в жидком состоянии (рис. 13-14). Масса этого количества воды была измерена с точностью до ± 0.01 г с использованием весов Sartorius (специальная версия 4-21-5904 Sartorius Fast Factory).







Рис- 14 Размещение образца в центральной части бомбы.

Рис. 13 Калориметр сгорания: 1 – внутренняя стенка термостата, 2 – нагреватель для регулировки начальной температуры, 3 – внешняя стенка, 4 – синхронный двигатель, 5 – крышка калориметрической ячейки, 6 – крышка калориметрического сосуда, 7 – калориметрический сосуд, 8 – крышка термостата, 9 – калориметрическая ячейка, 10 – статическая бомба из нержавеющей стали, 11 – основание бомбы, 12 – крепление калориметрической ячейки.

Бомбу трижды продували кислородом под давлением 1.01 МПа с целью удалить атмосферный азот. После продувки в бомбу закачивался кислород до 3.04 МПа, затем
бомбу переносили внутрь калориметра, который заполняли (в среднем) 3030 г (±0.01 г) дистиллированной воды. Продолжительность предварительного, основного и конечного периодов составляла примерно по 30 минут каждый.

Сжигание образца было инициировано в конце предварительного периода путем разряда конденсатора через платиновую проволоку. После окончания последнего периода экспериментальные данные считывались и сохранялись с помощью программного обеспечения калориметра сгорания в персональном компьютере для последующей обработки. Бомбу извлекали из калориметра, а затем медленно спускали давление. Если на поверхности тигля обнаруживалась сажа, масса сажи измерялась гравиметрически и учитывалась при обработке результатов; для этой цели тигли сушили в печи при 403 К в течение 30 минут, затем охлаждали, и массу сажи определяли как разницу между текущей массой тиглей и их начальной массой, определенной до эксперимента. Однако эксперименты с сажей рассматривались как малонадежные и в окончательную обработку результатов не включались.

Внутреннюю часть крышки бомбы и поверхность нижней части бомбы промывали дистиллированной и деионизированной водой, которую дополнительно собирали для определения количества азотной кислоты, образовавшейся из следов атмосферного N₂, остающегося в бомбе, или из азота, входящего в состав исследуемого соединения, путем титрования 0.1 моль·дм⁻³ NaOH с использованием метилового красного в качестве индикатора. Чтобы избежать присутствия других типов азотистых кислот, собранную воду кипятили несколько минут до полного окисления любых азотистых кислот до азотной кислоты. Измеренное количество азотной кислоты было взято для корректировки результата эксперимента.

Энергетический эквивалент калориметра ε_{calor} , был получен в результате калибровачных экспериментов по калориметрии сгорания бензойной кислоты (образец SRM 39j, прибор Parr, код партии Parr № 05791), массовая энергия сгорания которой $\Delta_c u^0$ (sample SRM 39i, Parr Instrument) = -26454 ± 12 Дж·г⁻¹. Для получения значения энергетического эквивалента было проведено не менее 10 экспериментов. При любых изменениях в конструкции калориметра сгорания постоянство энергетического эквивалента было проведено не менее 10 экспериментов. При любых изменениях в конструкции калориметра сгорания постоянство энергетического эквивалента было экспериментов того же типа с образцами бензойной кислоты.

Поскольку эксперименты по калориметрии сгорания проводятся в условиях постоянного объема, и, следовательно, теплота реакций горения q эквивалентна изменению специфической энергии сгорания, $\Delta_c u^{\circ}$ (Дж·г⁻¹), при давлении p и температуре T:

$$q = C * \Delta T = \Delta_{\rm c} u^{\circ} \tag{19}$$

где C – калориметрическая константа (энергетический эквивалент калориметра ε_{calor} ,) и ΔT – разница между конечной и начальной температурой процесса, скорректированная с учетом теплообмена. Для расчета молярной энтальпии образования исследуемого вещества следует энергию сгорания из уравнения 19 перевести в молярную внутреннюю энергию $\Delta_c U_m^{\circ}$:

$$\Delta_{\rm c} U_{\rm m}^{\rm o} = \Delta_{\rm c} u^{\rm o} \cdot M \tag{20}$$

где *М* – молярная масса исследуемого вещества. Далее стандартная молярная энтальпия реакции сгорания рассчитывается в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o} = \Delta_{\rm c} U_{\rm m}^{\rm o} + RT \cdot \Delta {\rm n} \tag{21}$$

где R = 8.31446 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная, T –эталонная температура сравнения равная 298.15 К и Δn рассчитывается как разница количества молей газообразных продуктов и исходных веществ $\Delta n = n(CO_2) - n(O_2) = a - (a + \frac{b}{4}) = -\frac{b}{4}$. Кроме того, поскольку энтальпии образования продуктов реакции, воды и CO₂, известны, значение стандартной молярной энтальпии образования вещества C_aH_b, $\Delta_f H_m^o$ (C_aH_b, cr/l) рассчитывается по закону Гесса (например в случае углеводородов):

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}(\mathcal{C}_a \mathcal{H}_b, \ {\rm cr} \ / \ {\rm l}) = a \cdot \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}(\mathcal{C}\mathcal{O}_2, {\rm gas}) + \frac{b}{2} \cdot \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}(\mathcal{H}_2\mathcal{O}, {\rm liq}) - \Delta_{\rm c} H^{\circ}_{\rm m}$$
(22)

Энтальпии образования в конденсированной фазе соединения имеют практическое значение для расчета энергетических балансов промышленных химических процессов и энтальпий образования в газовой фазе, которые представляют теоретический интерес, т.к. $\Delta_f H_m^0(g)$ отражает энергетические свойства изолированной молекулы и позволяют оценить внутримолекулярные взаимодействия. Поэтому результаты для $\Delta_f H_m^0(cr / l)$, полученные методом калориметрии сгорания могут быть использованы для дальнейшего расчета стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе по уравнениям:

$$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g},\,298~{\rm K}) = \Delta^{\rm g}_{\rm cr} H^{\rm o}_{\rm m}(298~{\rm K}) + \Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm cr},\,298~{\rm K}) \tag{23}$$

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g}, 298 \text{ K}) = \Delta_{\rm l}^{\rm g} H^{\circ}_{\rm m}(298 \text{ K}) + \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}, 298 \text{ K})$$
(24)

2.7 Квантовохимические расчеты

Квантовохимические методы последние десятилетия являются неотъемлемой частью любого исследования, поскольку они находят применение для решения множества

задач. В случае термохимического исследования, композиционные квантово-химические методы помогают разрешить противоречия в результатах различных экспериментов, а также способны прогнозировать значения неизвестных энтальпий образования в газовой фазе.

В настоящей работе для теоретического расчета энтальпии образования в газовой фазе исследуемых соединений были использованы композитные методы семейства G*, а также методы теории функционала плотности (DFT). Подробная информация о вычислениях для каждого исследуемого соединения приведена в соответствующих главах обсуждений результатов.

Гармонические и ангармонические частоты основных конформеров были использованы для определения нулевой энергии и температурных вкладов в энтальпию для M06/QZ4P в приближении жесткий ротатор – ангармонический осциллятор (RRAO).

Энтальпии *H*₂₉₈ наиболее стабильных конформеров для каждого изомера были рассчитаны с использованием методов G3MP2, G4MP2 и G4. Значения *H*₂₉₈ были преобразованы в теоретические стандартные молярные энтальпии образования с использованием методов атомизации или сбалансированных реакций.

В методе атомизации с помощью квантовохимических методов получали значение энергии атомизации, которую затем использовали для определения определении значения энергии атомизации из образования вещества в газовой фазе при 0 К по уравнению [83]:

$$\Delta_{f}H_{0}^{"}(\text{мол}) = \sum_{i} \Delta_{f} H_{0}^{"}(\text{ат}_{i}) - \Delta_{at} H_{0}^{"}(\text{мол}),$$
 (25)

где $\Delta_{f}H_{0}^{0}$ (мол) -энтальпия образования вещества в газовой фазе при 0 К, $\Delta_{f}H_{0}^{0}(\text{ат}_{i})$ энтальпия образования изолированных атомов, известная из эксперимента, $\Delta_{at}H_{0}^{0}(\text{мол})$ рассчитанная энергия атомизации молекулы, которая определяется как разность между суммой энергий атомов, составляющих молекулу и энергией молекулы.

Таким образом получается энтальпия образования при 0 К, которую затем пересчитывали на 298.15 К:

$$\Delta_{f}H_{298}^{0}(\text{мол}) = \Delta_{f}H_{0}^{0}(\text{мол}) + (H_{298}^{0} - H_{0}^{0})(\text{мол}) - \sum_{i}(H_{298}^{0} - H_{0}^{0})(\text{ат})$$
(26)

Альтернативой метода атомизации является метод изодесмических реакций. Изодесмическими называют реакции (реальные или гипотетические), в которых число химических связей каждого типа сохраняется. Поскольку тепловой эффект такой реакции находится как разность полных энергий продуктов и реагентов с учетом энергии нулевых колебаний и тепловых поправок, то значительная часть ошибок в определении энергетических характеристик молекул взаимно компенсируется и тепловой эффект рассчитывается с высокой точностью [84]. Для большой эффективности расчета используется метод сбалансированных реакций (WBR), который основывается на выборе реакций с небольшими значениями энтальпии реакций, а также уравнений реакций, при которых в обеих частях уравнения сохраняются и связи и ближайщее окружение.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Термодинамический анализ процессов гидрирования-дегидрирования LOHC

В фокусе данной работы находилась энергетика химических процессов эффективного использования водорода. Знание тепловых эффектов процесса аккумулирования и высвобождения водорода для различных LOHC дает возможность оценивать энергетические затраты при их использовании, а информация о константах равновесия гидрирования-дегидрирования на каждой стадии процесса позволяет прогнозировать и оптимизировать составы реакционных смесей. Совокупность указанных данных лежит в основе термодинамического анализа, который позволяет определить оптимальные условия для практического использования LOHC и сделать обоснованный выбор перспективных образцов.

Таким образом, тема диссертационного исследования является актуальной как с фундаментальной точки зрения, в контексте изучения физико-химических свойств веществ и установления закономерностей в изменении величин термодинамических характеристик реакций и соединений от строения молекул, так и с практической, в связи с задачей поиска оптимального накопителя водорода и подбора оптимальных условий для внедрения систем аккумулирования водорода.

3.1 Система бифенил-бициклогексан

Система бифенил-бициклогексан является привлекательным кандидатом за счет 7.2% своей высокой емкости по водороду масс. Значение энтальпии ____ гидрирования/дегидрирования играет решающую роль в выборе подходящего кандидата в качестве хранителя водорода, к сожалению, набор термохимических данных для различных соединений LOHC ограничен. Следовательно, с целью изучения термодинамических характеристик химических реакций гидрирования нами выбран метод химического равновесия.

3.1.1 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования бифенила

Для системы бифенил-бициклогексан изучение равновесия гидрированиядегидрирования проводили на Pt-, Pd-, Ni- катализаторах, нанесенных на SiO₂. Paнее исследование химического равновесия гидрирования бифенила было проведено в работе [51], однако температурная зависимость констант равновесия показывает большой разброс экспериментальных точек, приводящий к очень неопределенным значениям энтальпии реакции. В данной работе изучено химическое равновесие гидрирования-дегидрирования бифенила и его производных (рис. 15) в широком диапазоне температур от 553 до 648 К.



Рис. 15 Схема гидририрования бифенила

Химическое равновесие изучалось в сверхкритической фазе (СКФ) и газовой фазе. Для области сверхкритической жидкости температура, давление и плотность реакционной массы в экспериментальных условиях были больше критических температуры, давления и плотности. Для области газовой фазы температура и давление были больше критических температуры и давления, а плотность была меньше критической плотности.

При расчете константы термодинамического равновесия необходимо учитывать неидеальность системы с учетом всех компонентов реакционной смеси (включая растворитель). Обычно это делается с помощью любого уравнения состояния. Однако использование уравнений состояния требует достоверных данных о критических свойствах веществ (T_c , P_c , V_c) и нормальной температуре кипения (T_b). К сожалению, такие данные отсутствуют для фенилциклогексана и бициклогексана. Использование методов прогнозирования для получения недостающей информации приведет к непредсказуемым

ошибкам в определении активностей. Поэтому при расчете констант равновесия были сделаны следующие допущения.

1 допущение. Активность, *a_i*, равна произведению коэффициента активности, *γ_i*, и парциального давления компонента, *P_i*:

$$a_i = \gamma_i \cdot P_i \tag{27}$$

Тогда, для реакции R-I константа равновесия будет равна

$$K_{a} = K_{\gamma} \cdot K_{p} = \frac{\gamma_{\phi \text{енилциклогексан}}}{\gamma_{\text{би}\phi \text{енил}} \cdot \gamma_{H_{2}}^{3}} \cdot \frac{P_{\phi \text{енилциклогексан}}}{P_{\text{би}\phi \text{енил}} \cdot P_{H_{2}}^{3}}$$
(28)

2 *допущение*. Парциальное давление компонента равно произведению общего давления в системе и молярной доли, *x_i*, этого компонента:

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{общ}} \tag{29}$$

Следовательно, для реакции R-II уравнение примет вид:

$$K_{a} = K_{\gamma} \cdot K_{p} = \frac{\gamma_{\phi e н u л ц u к л o r e \kappa c a h}}{\gamma_{\delta u \phi e н u л} \cdot \gamma_{H_{2}}^{3}} \cdot \frac{x_{\phi e н u л ц u k л o r e \kappa c a h} \cdot P_{o \delta u}}{x_{\delta u \phi e н u n} \cdot P_{total} \cdot x_{H_{2}}^{3} \cdot P_{o \delta u}^{3}}$$
(30)

3 допущение. В связи с тем, что общее содержание бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана в реакционной массе составляет менее 1.5 % моль, систему можно считать сильно разбавленной, поэтому:

$$\frac{\gamma_{\phi енилциклогексан}}{\gamma_{бифенил}} \approx \frac{\gamma_{бициклогексан}}{\gamma_{\phi енилциклогексан}} \approx \frac{\gamma_{бициклогексан}}{\gamma_{бифенил}} \approx 1$$
 (31)

и $\gamma_{H_2} = (1 + 3.3 \cdot 10^{-4} \cdot P_{H_2})$

Отклонение системы от идеальности учитывалось уравнением $\gamma_{H_2} = (1 + 3.3 \cdot 10^{-4} \cdot P_{H_2})$, которое было взято из литературного источника [51].

Выполнив все необходимые преобразования, получаем уравнение для расчета константы равновесия реакции R-I:

$$K_{a} = K_{\gamma} \cdot K_{p} = \frac{1}{(1+3.3 \cdot 10^{-4} \cdot P_{H_{2}})^{3}} \cdot \frac{x_{\phi e \mu u \pi u \kappa \pi \sigma rek ca H}}{x_{\delta u \phi e \mu u \pi} \cdot x_{H_{2}}^{3} \cdot P_{o \delta u \mu}^{3}}$$
(32)

Для реакций R-II и R-III уравнения для констант равновесия рассчитывается по аналогичному принципу (исключение в случае реакции R-III: количество молей водорода и давление берется в шестой степени).

Константу газофазного равновесия для реакции R-IV рассчитывали по уравнению:

$$K_a = \frac{x_{\phi e \mu u \pi u k \pi e \kappa cah}^2}{x_{\delta u \phi e \mu u \pi} \cdot x_{\delta u u u k \pi o r e \kappa cah}}$$
(33)

Согласованность полученных тепловых эффектов реакций с данными химического равновесия и калориметрии, а также дальнейшее подтверждение квантово-химическими расчетами позволили оправдать эти допущения. Результаты изучения химического равновесия для реакций R-I - R-IV представлены в Табл. 3.

Таблица 3

Р	еакция	D /		V	1 77	Состав
		P _{av} /atm	<i>1</i> /K	Ka	lnK_a	смеси ^а
		30.48±1.32	553±1	1.89±0.79	0.64±0.42	f
		44.95±2.43	573±1	$0.19{\pm}0.075$	-1.65±0.43	d, i
	СКФ	59.59±3.43	598±1	0.058 ± 0.025	$-2.84{\pm}0.50$	a, c
		71.2±3.23	623±1	0.0066 ± 0.0015	-5.01±0.19	g, e
D 1		81.86±17.02	648±1	0.0028 ± 0.0018	-5.87 ± 0.76	b, h
K-1		27.84 ± 0.5	573±1	8.80E-03±8.38E-04	-4.73±0.099	1
	Fananag	33.34 ± 0.55	598±1	1.54E-03±2.57E-04	-6.48 ± 0.17	k
1 азовая фаза	52.66 ± 0.68	608±1	5.16E-04±1.45E-04	-7.57 ± 0.28	0	
	49.15±1.45	623±1	4.56E-04±5.19E-05	-7.69 ± 0.13	m	
		64.85 ± 1.45	648±1	5.36E-05±1.38E-05	-9.83±0.31	n
		29.67 ± 0.46	553±1	0.36 ± 0.086	-1.02 ± 0.24	f
		44.11 ± 1.86	573±1	0.040 ± 0.012	-3.21 ± 0.28	d, i
	СКФ	59.46±3.12	598±1	0.014 ± 0.0056	-4.27 ± 0.46	a, c
P_2	70.66 ± 2.89	623±1	0.0016 ± 0.00054	-6.44 ± 0.29	g, e	
	93.79±7.21	648±1	0.00047 ± 0.00031	-7.66 ± 0.70	b, h	
N- 2	R-2 —	28.12 ± 0.76	573±1	1.73E-03±2.85E-04	-6.4±0.17	1
	Горорая	33.24 ± 0.48	598±1	3.82E-04±6.28E-05	-7.9±0.15	k
	Пазовая	52.47 ± 0.5	608±1	8.19E-05±1.95E-05	-9.4 ± 0.23	0
	фаза	45.08 ± 3.35	623±1	7.34E-05±2.57E-05	-9.5±0.36	m
		64.22 ± 0.98	648±1	1.15E-05±3.12E-06	-11.4 ± 0.25	n
		29.67 ± 0.46	553±1	0.56 ± 0.27	-0.58 ± 0.50	f
		44.11 ± 1.86	573±1	0.008 ± 0.0047	-4.77±0.61	d, i
	СКФ	59.46±3.12	598±1	0.0008 ± 0.00056	-7.13±0.98	a, c
		70.66 ± 2.89	623±1	1.02E-05±4.66E-06	-11.48 ± 0.38	g, e
D 3		93.79±7.21	648±1	1.38E-06±1.24E-06	-13.48 ± 1.58	b, h
K- 3		27.94 ± 0.44	573±1	1.56E-05±2.91E-06	-11.07 ± 0.20	1
	Газорая	33.24 ± 0.48	598±1	5.69E-07±1.71E-07	-14.38 ± 0.29	k
	Пазовая	52.2 ± 0.37	608±1	5.66E-08±2.20E-08	-16.69±0.39	0
	φασα	48.2 ± 0.88	623±1	4.90E-08±3.22E-09	-16.83±0.07	m
		64.22 ± 0.98	648±1	7.15E-10±2.37E-10	-21.06±0.33	n
		30.14 ± 0.92	553±1	4.44±0.21	1.49 ± 0.05	f
		44.17±2.57	573±1	4.26±0.39	1.45 ± 0.09	i
	СКФ	59.88±3.48	598±1	4.44 ± 0.51	1.49 ± 0.11	a, c
R-4		68.81±1.65	623±1	4.66±0.050	1.54 ± 0.011	e
т		98.01±1.95	648±1	4.48±0.13	1.50 ± 0.03	h

Результаты изучения химического равновесия для реакций R-I - R-IV

20			т с по				
	63.5±0.56	648±1	4.90 ± 1.14	1.59 ± 0.25	n		
	Газовая фаза	48.66±1.15	623±1	4.62±0.21	1.53±0.04	m	
		52.93±0.81	608 ± 1	6.62 ± 0.22	1.89 ± 0.03	0	
		33.14 ± 0.44	598±1	3.97 ± 0.24	1.38 ± 0.06	k	
		27.54 ± 0.34	573±1	4.81±0.26	1.57±0.06	1	

^аСостав исходного сырья представлен в Таблице П2

В данной работе проведено равновесное исследование реакций гидрирования как в сверхкритической, так и в газовой фазе. Как видно из рис. 16-19, константы равновесия для обоих типов исследований различны, но наклоны температурных зависимостей констант равновесия для каждой реакции (отвечающих за энтальпию реакции) очень близки. Как следствие, $\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}(g)$ измеренной в газовой и сверхкритической фазе для реакции R-1, R-II или R-III неразличимы в пределах экспериментальных погрешностей.



Рис. 16 Зависимость константы равновесия реакции от обратной температуры для R-I: ■- измеренное в сверхкритической фазе (СКФ); ●- газовая фаза; ▲ – измерения в газовой фазе, взятые из литературы [51]



Рис. 17 Зависимость константы равновесия реакции от обратной температуры для R-II: -

измеренное в сверхкритической фазе (СКФ); • – газовая фаза



Рис. 18 Зависимость константы равновесия реакции от обратной температуры для R-III: ■- измеренное в сверхкритической жидкой фазе (СКФ); ● – газовая фаза; ▲ – измерения в газовой фазе, взятые из литературы [51]



Рис. 19 Зависимость константы равновесия реакции от обратной температуры для R-IV: ■– измеренное в сверхкритической жидкой фазе (СКФ); ● – газовая фаза

Результаты были сравнены с литературными данными, полученными Frye [51]. Эксперименты Frye [51] проводились в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали, подключенном к манометру. После загрузки сырьем и катализатором реактор вакуумировали и доводили водородом до выбранного начального давления. Затем его нагревали и выдерживали при нужной температуре до тех пор, пока давление не достигало постоянного значения. Время при постоянной температуре варьировалось от 30 минут до 70 часов в зависимости от температуры. Наконец, весь равновесный продукт быстро

извлекался и анализировался на газовом хроматографе. Из этого описания следует, что экспериментальные условия, которые Frye [51] использовал для изучения реакций гидрирования R-I и R-III, весьма схожи с теми, которые были проделаны в этой работе для измерений в газовой фазе. Однако константы равновесия, измеренные Frye несколько, но систематически ниже по сравнению с нашими результатами (рис. 16 и рис. 18). Эти различия можно было бы объяснить калибровкой хроматографического метода, а также неточностью измерений температуры в реакторе. Тем не менее, энтальпии реакции из [51], учитывая большие погрешности, в целом согласуются с нашими новыми данными.

Исследование равновесия реакции R-IV имело важное значение для установления общей согласованности экспериментальных энтальпий реакции. С теоретической точки зрения эта реакция должна быть термонейтральной. Действительно, как термохимические, так и G4 расчеты подтверждают это предположение в пределах погрешностей. Также значения $\Delta_r H_m^o(T)$, полученные в газовой и сверхкритической фазах, для реакции R-IV близки к нулю в пределах экспериментальных погрешностей.

Термодинамические характеристики реакций газофазного гидрирования R-I-R-IV, полученные из констант равновесия, приведенных в таблице 3 приведены в таблице 4.

Таблица 4

получен	полученные из констант равновесия, приведенных в таблице 3.						
Реакция	Я	$T_{\rm av}$ /	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({ m g})/$	$\Delta_{\rm r} S^{\circ}_{\rm m}({\rm g})/$			
		К	кДж∙моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
	СКФ	600.5	-202.1±4.6	-362.8±7.8			
	Газ	610.5	-201.6±6.8	-391±11			
R-I	Frye [51]	650.0	-216±45	-402±36			
	среднее		-202.0±3.8	-373.1±6.3			
	TC	298.15	-198.2±1.9				
	G4	298.15	-196.9±3.5				
	СКФ	600.5	-202.3±5.0	-376.5±8.3			
ршΙ	Газ	610.5	-202.4±7.5	-406±12			
К-11	среднее		-202.3±4.2	-386.0±6.8			
	TC		-195.6±2.2				
	СКФ	600.5	-399±10	-730±17			
	Газ	610.5	-399±13	-787±22			
R-III	Frye [51]	650.0	-462±47	-864±87			
	среднее		-400.7±7.8	-754±13			
	TC	298.15	-393.4±1.9				
	G4	298.15	-392.0±3.5				
	Газ	600.5	$1.1{\pm}0.8$	14.2 ± 1.4			
R-IV	СКФ	610.5	2.8 ± 5.5	18.0±9			
	TC	298.15	-2.6 ± 2.9				
	G4	298.15	-1.8±3.5				

Термодинамические характеристики реакций газофазного гидрирования R-I-R-IV, полученные из констант равновесия, приведенных в таблице 3.

 $CK\Phi =$ исследование равновесия в сверхкритической жидкости, TC = термохимические данные (полученные в соответствии с Законом Гесса); G4: энтальпия реакции была рассчитана с использованием G4 непосредственно из H_{298} участников реакции.

Из таблицы 4 видно, что значения $\Delta_r H_m^0(T)$ для реакций R-I - R-IV относятся к средним температурам исследования равновесия, которые превышают 600 К. Для целей хранения водорода в данной системе важно оценить, насколько эти энтальпии реакции отличаются от энтальпий реакций, рассчитанных в соответствии с законом Гесса на основе термохимических данных, при температуре T = 298.15 К. Соответственно необходимы надежные данные о $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K})$ для бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана как основных участников реакций R-I - R-IV. Оценка этих данных описана ниже.

3.1.2 Получение энтальпий газофазного гидрирования бифенила термохимическими методами

Проведение дополнительных термохимических экспериментов позволяет обеспечить согласованность полученных экспериментальных и теоретических данных. Для оценки результатов, полученных методом химического равновесия необходимы данные о энтальпиях образования в газовой фазе соединений. Таким образом, для определения стандартной молярной энтальпии образования в газовой фазе, можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\rm l}^{\rm g} H^{\circ}_{\rm m}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm lig}, 298.15 \text{ K})$$
(34)

Величины $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(liq, 298.15 \text{ K})$ необходимые для расчетов по уравнению 34 были найдены в литературе. Стандартные молярные энтальпии испарения $\Delta_{l}^{g}H_{m}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ для производных бифенила были получены в данной работе и представлены далее.

Термодинамика сублимации и испарения производных бифенила

Информацию о энтальпиях сублимации/испарения производных бифенила можно получить, воспользовавшись уравнением 13, при анализе p - T данных, выполненных с помощью метода транспирации. Поскольку в литературных источниках имеется обширная информация о давлениях насыщенного пара бифенила [85-88], а также в статье [89] получены новые и более точные значения $\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{o}$ (298.15 K), задачей нашего исследования было определить давления насыщенного пара и энтальпию сублимации/испарения соединений-продуктов промежуточного и полного гидрирования бифенила (Рис. 20) для получения надежной информации о тепловых эффектах реакции гидрирования.









фенил-циклогексан

цис-1-фенилциклогексен

4-фенилциклогексен

бициклогексан

Рис. 20 Производные бифенила, рассмотренные в данной работе

Первые данные о давлении паров фенилциклогексана были получены Stull [90], эти данные значительно отличаются от более поздних исследований давления пара фенилциклогексана [91]–[95], как видно из рис. 21. Это может быть связано с тем, что источники собранных первичных данных недостаточно хорошо документированы и недоступны в настоящее время. Давления паров для фенилциклогексана, полученные в этой работе, очень хорошо согласуются с результатами Kasehgari *et al.* [93], измеренными статическим методом в сопоставимом диапазоне температур (рис. 21).



Рис. 21. Зависимость логарифма давлений насыщенных паров фенилциклогексана, измеренных различными методами, от обратной температуры:

○ – транспирация, результаты измеренные в данной работе • –статический метод [93]; Δ – статический метод [94]; × – транспирация [92]; ж –из источника [91]; • – Stull [90]; • – эбуллиометрия [95]. Давления паров 1-фенилциклогексена, были измерены в данной работе впервые и представлены в приложении (Таблица П1).

На рис. 22 сравниваются литературные данные давлений паров для бициклогексана. Результаты, полученные Wieczorek и Kobayashi [96] статическим методом, не сопоставимы с нашими данными из-за значительно отличающихся температурных интервалов. Полученные в этой работе давления пара согласуются (рис. 22) с давлениями паров, измеренные методом эбуллиометрии [97]. В работе [98] давления паров бициклогексана измеряли статическими (изотенископ) методами в диапазоне от 283 К до 333 К. Как видно из рис. 22, их давление паров сравнимо только с результатами, находящимися в диапазоне выше 10 Па.



Рис. 22 Зависимость давлений насыщенного пара для бициклогексана:
 – транспирация, результаты полученные в данной работе; Δ – статический метод [96]; ж
 – статический метод [98]; × – эбуллиометрия [97]

Для сравнения приведенные в литературе энтальпии испарения были скорректированы к эталонной температуре T = 298.15 К с использованием значений $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ из Таблицы ПЗ.

В таблице 5 собраны результаты по энтальпиям испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}$ производных бифенила, взятые из литературы, которые мы сравнили с нашими данными.

Таблица 5

Соединение	Метод ^а	<i>Т</i> - диапазон	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T_{\rm av})$	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{o}(298.15 \text{ K})$	Лит.
		Κ	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻¹	
фенил-циклогексан	n/a	340.7-513.2	55.8±2.0	63.6±2.1	[90]
	n/a	421-513	55.1±1.5	60.7±1.7	[91]
	С	298.15		59.9±0.3	[101]
	Т	333.2-433.2	54.8±0.2	60.2 ± 0.4	[92]
	S	283.3-462.7	56.0±0.1	59.8±0.3	[93]
	S	343.6-462.7	53.1±0.1	59.6±0.5	[93]
	SC	298.15		59.9±1.2	[102]
	Е	407.7-456.4	51.1±0.4	59.8±0.7	[95]
	Т	285.6-340.8	58.7±0.1	59.6±0.2	Таблица П1
	J_x			59.7±0.5	Таблица 6
				59.8±0.3 ^b	
1-фенил-циклогексен	Т	288.5-353.0	61.1±0.1	62.6±0.2	Таблица П1
	J_x			62.5±0.5	Таблица 6
				62.6±0.4 ^b	
4-фенил-циклогексен	J_x			60.9±0.5	Таблица 6
бициклогексан	S	283-333	50.9±0.8	$(51.4\pm0.9)^{c}$	[98]
	E	331.2-511.4	51.6±1.0	59.3±1.1	[91], [97]
	С	298.15		58.0±0.2	[101]
	С	298.15		58.5±0.6	[101]
	S	424.3-577.0	47.6±0.2	60.6 ± 0.8	[96]
	Т	275.3-338.0	60.1±0.1	60.4±0.2	Таблица П1
	J_x			60.2 ± 0.5	Таблица б
				59.4±0.3 ^b	

Компиляция энтальпий испарения $\Delta_1^g H_m^\circ$, для производных бифенила

^а Методы: n/a = не указан метод в источнике; C = калориметрия; T = транспирация; E = эбуллиометрия; S = статический метод; SC = калориметрия растворения; J_x = корреляция энтальпий испарения с индексами Ковача

^b Средневзвешенное значение (за весовой коэффициент принята погрешность энтальпии испарения).

^с Данные в скобках исключены из расчета средневзвешенного значения.

Как видно из таблицы 5, энтальпии испарения, полученные косвенно из температурных зависимостей давления пара [91]–[95], очень хорошо согласуются с нашими новыми измерениями. Более того, эти результаты также хорошо согласуются с результатами напрямую измеренными при 298.15 К с помощью калориметрии [101]. Также значение $\Delta_1^{g} H_m^0$ (298.15 K), измеренное с помощью высокоточной калориметрии растворения, отлично согласуется с результатами, полученными другими методами. Мы усреднили все девять значений для фенилциклогексана в таблице 5 и получили средневзвешенное значение $\Delta_1^{g} H_m^0$ (298.15 K) = 59.8 ± 0.3 кДж·моль⁻¹, которое рекомендуется для дальнейших термохимических расчетов.

Для бициклогексана в литературе представлены *p* - *T* данные в широком температурном интервале (Рис. 22). Из рис. 22 видно, что наше значение энтальпии испарения и литературные данные хорошо согласуются между собой. Однако, значение

энтальпии испарения $\Delta_1^g H_m^0$ (298.15 K) в случае измерения с помощью калориметрии [101], несколько ниже (но в пределах экспериментальных погрешностей) результатов, косвенно полученных из температурных зависимостей давления пара [96], [97]. Для большей достоверности результатов, данные полученные в этой работе усреднялись с литературными, и мы получили средневзешенное значение $\Delta_1^g H_m^0$ (298.15 K) = 59.4 ± 0.3 кДж·моль⁻¹, которое рекомендуется для дальнейших термохимических расчетов.

Определение энтальпий испарения с помощью индексов удерживания Ковача

С целью оценки достоверности результатов прямых И косвенных $\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}$ был экспериментальных измерений энтальпии испарения использован корреляционный газохроматографический метод [103]–[105]. Данный метод позволяет установить согласованность результатов путем корреляции экспериментальных значений $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K) с их газохроматографическими индексами Ковача [68]. Для корреляции с энтальпиями испарения, измеренными в данной работе, были взяты литературные данные [106] об индексах удерживания Ковача, *J_x*, для циклических углеводородов и производных бифенила (табл. 6).

Таблица 6

Соединение	J_x^{a}	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K})_{\rm exp}$	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm b}$	Δ^{c}
		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻¹
циклогексан	655	33.1±0.2 [107]	33.1	0.0
циклогексен	667	33.6±0.2 [107]	33.6	0.0
бензол	670	33.9±0.2 [107]	33.7	0.2
фенилциклогексан	1314	59.6±0.2 ^d	59.7	-0.1
4-фенил-циклогексен	1345	-	60.9	-
1-фенил-циклогексен	1384	62.6 ± 0.2^{d}	62.5	0.1
н-бутил-циклогексан	1061	49.4±0.2 [107]	49.5	-0.1
бициклогексан	1327	60.4 ± 0.2^{d}	60.2	0.2

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) производных циклогексана с индексами Ковача J_x .

^а Данные, полученные на неполярной колонке [106]

^b Рассчитано с помощью уравнения 35 со стандартным отклонением ± 0.5 кДж моль⁻¹.

^с Разница между экспериментальными и расчетными по ур.35 значениями

^d Экспериментальные данные, полученные транспирацией (Таблица П1)

Как и ожидалось, значения $\Delta_1^{g} H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ линейно коррелировали со значениями J_x для выбранного набора структурно сходных соединений. Для набора индексов Ковача для производных циклогексана (табл. 6) была получена следующая линейная корреляция:

$$\Delta_1^g H_m^o(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot моль^{-1}) = 6.73 + 0.0403 \times J_x$$
 (35)

Таким образом, энтальпии испарения для фенилциклогексана, фенилциклогексена и бициклогексана, полученные из корреляций с индексами Ковача очень хорошо согласуются с результатами метода транспирации (табл. 6). Из табл. 6 видно, что различия между экспериментальными и полученными с помощью корреляции по уравнению (35) значениями энтальпии испарения в основном ниже 0.2 кДж·моль⁻¹. Следовательно, применение данной корреляции дает значения энтальпий испарения с оценочной погрешностью ±0.5 кДж·моль⁻¹.

Взаимосогласованные результаты по энтальпиям испарения теперь могут быть использованы в уравнении 34 для расчета энтальпии образования соединени в жидкой фазе.

Стандартные молярные энтальпии образования в жидкой фазе

Стандартные молярные энтальпии образования в жидкой фазе, $\Delta_{\rm f} H^{"}_{\rm m}$ (liq), необходимые в уравнении 34 были взяты из литературных источников, критически проанализированы, усреднены и приведены в таблице 7. Мы использовали эти результаты для расчета теоретических реакций гидрирования/дегидрирования производных бифенила (в табл. 4 они обозначены как TC) и сравнили их с нашими результатами, полученными при исследовании химического равновесия. Взаимосогласованность результатов подтвердит надежность как литературных энтальпий образования, так и надежность методики изучения химического равновесия, разработанной в данной работе.

Таблица 7

Соединение	$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})$	$\Delta^{g}_{l}H^{o}_{m}{}^{b}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$
1	2	3	4	5	6
фенилциклогексан	-6931.9±1.3 [108]	-76.8±2.1			
	-6929.6±2.5 [101]	-79.2±3.0			
		-82.1 ± 4.0^{d}			
		-78.3±1.6 ^e	59.8±0.3	-18.5±1.6	-18.2
цис-1-фенил- циклогексен	-6706.1±6.7 [106]	(-16.8±6.9)			
		26.8±1.8 ^g	62.6±0.4	$89.4{\pm}1.8^{\rm f}$	
транс-1-фенил- циклогексен				286±13 ^h	
4-фенил- циклогексен		$34.3{\pm}2.1^{j}$	60.9±1.0	$95.2{\pm}1.8^{\rm i}$	
бициклогексан	-7537.5±6.3[109]	(-328.8±6.5)			
	-7596.5±5.0 [109]	-269.8 ± 5.3			
	-7602.8±5.0 [110]	-263.5 ± 5.3			

Термохимические данные для производных бифенила при *T*=298.15 К (кДж·моль⁻¹)^а

	-7592.7±1.4 [108]	-273.6±2.2			
	-7589.9±2.3[101]	-276.4±2.8			
		-280.4 ± 7.9^{k}			
		-273.5±1.5 ^e	59.4±0.3	-214.1±1.5	-214.2
бифенил		113.9±1.1[89]	65.8±0.2[89]	179.7±1.1[89]	179.6

^а Погрешности в этой таблице выражены как двойное стандартное отклонение (уровень достоверности 0.95, k = 2). Значения, указанные в скобках, считаются ошибочными. Значение, выделенное жирным шрифтом, является средневзвешенным и рекомендуется для термохимических расчетов.

^b Таблица 5.

^с Рассчитано методом G4 с использованием скорректированного метода атомизации. Расширенная погрешность оценивается как ± 3.5 кДж·моль⁻¹ [111].

^d Рассчитано из экспериментальной энтальпии реакции R-I по закону Гесса.

^еСредневзвешенное значение.

^f Рассчитано из экспериментальной энтальпии реакции (Рис. 25).

^g Рассчитывается как разница между столбцами 5 и 4.

^h Рассчитано из экспериментальной энтальпии реакции (Рис. 26).

^і Рассчитано из экспериментальной энтальпии реакции (Рис. 24).

^ј Рассчитывается как разница между столбцами 5 и 4.

^к Рассчитано из экспериментальной энтальпии реакции R-III по закону Гесса

Энтальпии сгорания для фенилциклогексана приведены в литературе в двух источниках [101], [108]. Стандартные молярные энтальпии сгорания $\Delta_c H_m^{\circ}(liq)$ и стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H_m^{\circ}(liq)$ относятся к реакции:

$$C_{12}H_{16}(liq) + 16 \times O_2(g) = 12 \times CO_2(g) + 8 \times H_2O(liq)$$
 (36)

Данные для фенилциклогексана, полученные с помощью калориметрии, отличаются высоким качеством, т.к. исследуемые образцы были тщательно очищены, чистота образцов соответствовала 0.9993 [108] и 0.9996 [101]. Значения $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{liq}, 298.15 \text{ K})$, полученные в обоих исследованиях, согласуются в пределах их экспериментальных погрешностей (табл. 8). Кроме того, мы использовали экспериментальную энтальпию реакции реакции R-I из таблицы 4 и рассчитали энтальпию образования фенилциклогексана в жидкой фазе с использованием закона Гесса. Значение $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{liq}, 298.15 \text{ K}) = 82.1 \pm 4.0 \text{ кДж·моль}^{-1}$ (табл. 7) хорошо согласуется с прямыми калориметрическими результатами. Все три значения были усреднены и для дальнейших расчетов рекомендуемая величина энтальпии образования для фенилциклогексана $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{liq}, 298.15 \text{ K}) = 78.1 \pm 1.6 \text{ кДж·моль}^{-1}$.

В литературе приведено пять результатов по энтальпии сгорания бициклогексана [101], [106], [108]–[110]. Стандартные молярные энтальпии сгорания $\Delta_c H^{\circ}_m$ (liq) и стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H^{\circ}_m$ (liq) относятся к реакции:

$$C_{12}H_{22}(liq) + 17.5 \times O_2(g) = 12 \times CO_2(g) + 11 \times H_2O(liq)$$
 (37)

В статье Gollis [110] энтальпии сгорания были получены с помощью Раггкалориметра согласно A.S.T.M. D240-57T. Чистоту образца определяли с помощью газовой хроматографии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектрофотометрии. За исключением одного результата, значения $\Delta_f H^{\circ}_m$ (liq, 298.15 K) представленные в литературе, хорошо согласуются с учетом пределов их экспериментальных погрешностей (таблица 7). Экспериментальная энтальпия реакции R-III из таблицы 4 была использована для расчёта энтальпии образования бициклогексана в жидкой фазе по закону Гесса. Значение $\Delta_f H_m^0$ (liq, 298.15 K) = -280.4 ± 7.9 кДж·моль⁻¹ (таблица 7) согласуется с данными калориметрических исследований. Все значения были усреднены и рекомендованная величина для бициклогексана $\Delta_f H_m^0$ (liq, 298.15 K) = -273.5 ± 1.5 кДж·моль⁻¹.

Свойства бифенила как жидкого органического носителя водорода были ранее валидированы с помощью дополнительных экспериментальных и вычислительных методов в статье [89]. Термохимические данные, для бифенила и его производных, относящиеся к этому исследованию, собраны в таблице 7. Используя уравнение 34, были рассчитаны энтальпии образования производных бифенила в газовой фазе (Таблица 7, колонка 5). Мы использовали эти результаты для расчета теоретических реакций гидрирования/дегидрирования производных бифенила (в таблице 4 обозначены как ТС) и сравнили их с нашими результатами, полученными при исследовании химического равновесия. Взаимосогласованность результатов (Таблица 4) подтвердило надежность как выбранных литературных энтальпий образования, так и надежность методики изучения химического равновесия, разработанной в данной работе.

3.1.3 Расчет энтальпии образования в газовой фазе с помощью квантовохимических методов.

Экспериментальное изучение химического равновесия, а также термохимические исследования множества потенциальных LOHC является трудно выполнимой задачей. Привлечение надежных расчетных методов позволит охватить более широкий круг интересных соединений. Результаты, полученные в этой работе (Таблица 7, колонка 5) дали возможность оценить надежность квантово-химических рассчетных методов. Сравнение экспериментальных газофазных энтальпий образования и рассчетных величин позволит взаимно валидировать и эксперимент и теорию.

Для получения теоретических значений $\Delta_f H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K})$ бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана использовали квантово-химический метод G4. Конформационный анализ и оптимизация структур бифенила, фенил-циклогексана и бициклогексана выполнен с помощью метода силового поля MM3 [112] и метода B3LYP/6-31g(d,p) [113].

Энтальпии *H*₂₉₈ наиболее стабильных конформеров для каждого изомера (рис. 23) рассчитывались методом G4.



бициклогексан

Рис. 23 Наиболее стабильные конформеры бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана, рассчитанные методом G4.

С помощью метода атомизации из значений H_{298} (таблица П4) были получены теоретические стандартные молярные энтальпии образования, представленные в таблице 8.

Таблица 8

Экспериментальные и теоретические энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ при T = 298.15 К ($p^{o} = 0.1$ МПа) для производных бифенила.

Соединение	Эксп. ^а	G4-(AT) ^b	G4-(AT) _{corr} ^c
бифенил	179.7±1.1[89]	175.2	179.6
фенил-циклогексан	-18.5±2.7	-21.7	-18.2
бициклогексан	-214.1±1.5	-216.8	-214.2

^а Данные из табл. 7.

^b Рассчитано методом G4 с помощью процедуры атомизации с двойным стандартным отклонением ± 3.5 кДж моль⁻¹.

^с Рассчитано по ур. 38

Энтальпии образования, полученные методом атомизации не редко систематически отклоняются от экспериментальных значений [114]. Для уточнения расчета энтальпии образования бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана было использовано корреляционное уравнение:

$$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm theor} = 1.0046 \times \Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g},\,{\rm AT}) + 3.6 \quad {\rm R}^2 = 0.9999 \tag{38}$$

Используя эту корреляцию, были рассчитаны "скорректированные" энтальпии образования этих соединений, G4-(AT)_{corr} (табл. 8), и эти значения хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Хорошее согласие, наблюдаемое между теоретическими и экспериментальными значениями Δ_fH⁰_m(g, 298.15 K) для производных бифенила, можно рассматривать как свидетельство внутренней согласованности термохимических результатов, полученных в этой работе (табл. 8), которые теперь могут быть рекомендованы в качестве надежных данных для дальнейших термохимических расчетов реакций гидрирования.

Таким образом, выполненные нами в данной работе квантово-химические расчеты показывают, что композитные методы могут быть рекомендованы для термодинамического анализа реакций гидрирования/дегидрирования подобных реакций.

3.1.4 Термодинамический анализ реакций гидрирования/дегидрирования бифенила

Значения $\Delta_r H^{\circ}_m(T)$, полученные для реакций R-I - R-IV, при исследовании химического равновесия относятся к температурам значительно выше 600 К. Эти условия соответствуют температурному диапазону практического дегидрирования LOHC. Как видно из таблицы 6, сравнение энтальпий реакции $\Delta_r H^{\circ}_m(T\approx 600 \text{ K})$, полученных в этой работе, с энтальпиями, рассчитанными в соответствии с законом Гесса из термохимических данных, представленных в таблице 8 при эталонной температуре T = 298.15 К, позволяет сделать вывод о том, что рекомендованные в этой работе термохимические данные, при T = 298.15 К, могут быть без особых опасений использованы для оценки энергетики реакций гидрирования при повышенных температурах без сложных поправок на различия в теплоемкости, как того требует уравнение Кирхгофа. Этот вывод особен важен для успешного применения базы термохимическиз данных для всевозможных продуктов гидрирования/дегидрирования различных перспективных LOHC.

Обратимая реакция гидрирования/дегидрирования бифенила выражается как:

$$C_{12}H_{10}(liq) + 6 H_2(g) = C_{12}H_{22}(liq)$$
(39)

Экспериментальная энтальпия реакции, $\Delta_r H_m^0 = (-400.7 \pm 7.8)$ кДж·моль⁻¹, получена из исследования равновесия реакции, приведенного в данной работе (табл. 4). Для практических расчетов удобно соотносить этот тепловой эффект с мольным количеством водорода, поглощенным в системе. Тогда полное гидрирование бифенила сопровождается выделением тепла $\Delta_r H_m^0 = -66.8$ кДж·моль⁻¹/H₂ (табл. 9).

Таблица 9

Термодинамический анализ реакций гидрирования/дегидрирования в газовой фазе и сравнение термодинамики реакций гидрирования/дегидрирования в жидкой фазе для кандидатов LOHC при 298.15 К и *p*⁰ = 0.1 МПа

кампаунд!	$\Delta_r G^{\circ}_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})^{\mathrm{a}}$	$\Delta_r H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})^{\rm b}$	$\Delta_r S^{\circ}_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})^{\mathrm{b}}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})/{\rm H_2^{\rm c}}$
	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·моль-1·К-1	(кДж·моль ⁻¹ /Н ₂)
бифенил	-182.8 ^d	-400.7 ^d	-730.9	-66.8 ^d
бензол	-97.8	-206.0	-363.0	-68.7
этил-бензол	-91.6	-201.6	-369.2	-67.2
н-пропил-бензол	-90.1	-200.4	-370.0	-66.8
н-бутил-бензол	-310.5	-200.2	370.1	-66.7

^а Рассчитано по уравнению $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \times \Delta_r S_m^\circ$. ^b Рассчитано в соответствии с законом Гесса, используя данные Таблицы П5.

^с Рассчитано по ур. 34.

^d Данные из Табл. 4.

Для сравнения энтальпии реакции гидрирования/дегидрирования бензола и алкилбензолов приведены в таблице 9, и они также находятся на уровне -67 кДж·моль⁻¹/H₂. Однако бифенил имеет значительно более низкое давление пара при температуре окружающей среды по сравнению с алкилбензолами. Следовательно, LOHC на основе бифенила в качестве основного компонента с добавлением ароматических соединений, которые понижают его температуру плавления, считается перспективным кандидатом, за счет благоприятной термодинамики, доступности и стоимости.

3.1.5 Соотношения «структура-свойство» производных бифенила

Проведенный анализ данных стандартных энтальпий образования в жидкой фазе $\Delta_{\rm f} H^{^{\rm o}}_{\rm m}({
m liq},\ 298.15~{
m K})$ (табл. 7), а также стандартных молярных энтальпий испарения $\Delta_1^g H_m^0$ (298.15 K) (табл. 5) для производных бифенила позволил рассчитать экспериментальные стандартные молярные энтальпии образования в газовой фазе с помощью уравнения 34. Величины $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})_{exp}$, несомненно, важны для оптимизации технологий хранения водорода. Кроме того, нашей фундаментальной задачей было установить взаимосвязь между структурой и свойствами молекул производных бифенила с целью разработки метода прогнозирования энергетики структурно подобных циклических молекул. Также зависимости структура-свойство помогают оценить энергетику молекул, которые еще не были исследованы экспериментально. Например, для определения энтальпий образования фенилциклогексенов рассмотрим две серии циклических соединений, показанных на рис. 24. Экспериментальные данные для метилзамещенных производных циклогексана имеются в литературе [115], [116], и их можно использовать для сравнения с фенил-замещенными производными циклогексана. Как и ожидалось, реакции дегидрирования метилциклогексана и фенилциклогексана (рис. 24) имеют подобные значения энтальпии реакции. Это сходство предполагает, что энтальпия изомеризации 1-фенилциклогексена в 4-фенилциклогексен также сопоставима с энтальпией изомеризации 1-метилциклогексена в 4-метилциклогексен, данное значение энтальпии составляет $\Delta_r H_m^0(g) = 5.8 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 24) [115].



Рис. 24 Реакции частичного дегидрирования метилциклогексана и фенилциклогексана.

Экспериментальные значения, представленные на рис. 24 $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})_{exp}$ для производных циклогексана взяты из Pedley *et al.* [115]. Экспериментальные значения $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})_{exp}$ для производных бифенила взяты из таблицы 7.

На рис. 24 показано, что энтальпию образования в газовой фазе 4-фенициклогексена можно рассчитать с помощью энтальпии образования 1-фенициклогексена: $\Delta_f H_m^0$ (g, 298.15 K)= 89.4 + 5.8 = 95.2 ± 1.8 кДж·моль⁻¹ (табл. 7). Энтальпию образования в газовой фазе 1фенилциклогексена рассчитывали по закону Гесса, используя значения энтальпии образования фенилциклогексана (табл. 7) и экспериментальной энтальпии реакции $\Delta_r H_m^0$ (g) = -107.9±0.8 кДж·моль⁻¹ (рис. 25), измеренной калориметрией гидрирования [115].



Рис. 25. Реакции гидрирования 1-фенилциклогексена в фенилциклогексан. Экспериментальные значения $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$ для фенилциклогексана взяты из таблицы 7. Все значения приведены в кДж·моль⁻¹.

Приведенные значения энтальпии образования для 1-фенилциклогексена соответствуют цис-1-фенилциклогексену, поскольку он является наиболее стабильным изомером по сравнению с транс-1-фенилциклогексеном. Экспериментальная энтальпия реакции изомеризации была измерена методом калориметрии [117] и составляет $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g) = 196.6 ± 12.6 кДж моль⁻¹ (Рис. 26).



Рис. 26. Реакция изомеризации цис-1-фенилциклогексена в транс-1-фенилциклогексен. Значения приведены в кДж·моль⁻¹.

Данный экспериментальный результат позволяет рассчитать $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K}) = 286 \pm 13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (табл. 7) для термодинамически менее стабильного транс-изомера 1фенилциклогексена. Поскольку транс-изомер представляет собой сильно напряженную молекулу, то информация об энтальпии образования в газовой фазе может быть полезна, например, для тестирования квантово-химических расчетов высокого уровня.

Таким образом, по результатам этого раздела можно сформулировать следующие выводы:

- Изучено равновесие гидрирования/дегидрирования в газофой фазе и тепловые эффекты реакции определены из температурной зависимости констант равновесия.
- Тепловые эффекты реакции были получены из термохимических данных и квантово-химических расчетов. Эти «теоретические» результаты очень хорошо согласуются с результатами исследования химического равновесия.
- Экспериментальные энергетические эффекты реакции гидрирования/дегидрирования в газовой фазе при реальных условиях (*T*=600 K) сопоставимы с «теоретическими» результатами, полученными при эталонной температуре *T*=298.15 К. Это наблюдение свидетельствует о том, что изменение теплоемкостей продуктов гидрирования и дегидрирования мало зависит от температуры. Таким образом, практические расчёты химических реакций при повышенных температурах могут быть проведены с использованием доступных справочных данных при *T*= 298.15 K, либо с использованием квантовохимических расчетов.
- Соотношения «структура-свойство» производных бифенила, изученных в данном разделе позволили оценить общие закономерности, специфические для циклических соединений и оценить энтальпии образования частично гидрированных производных бифенила.

3.2 Индолы как перспективные носители водорода

Как было описано ранее (раздел 1.2.2), гетероциклические соединения также представляют интерес с точки зрения перспективных систем для хранения водорода. преимуществом гетероциклических компонентов Основным по сравнению с гомоциклическими ароматическими соединениями является более низкая энтальпия реакции выделения водорода при дегидрировании. В литературе среди азотсодержащих гетероциклов в качестве LOHC наиболее изученными соединениями является карбазолы, но, как указывалось ранее, продукт полного гидрировиния N-этилкарбазола имеет ограниченную термическую стабильность и при комнатной температуре твердый, что приводит к определенным сложностям при его использовании в качестве LOHC. Таким образом, нами для исследования в качестве альтернативы карбазолу были выбраны индолы.

3.2.1 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования в системе индол/пергидроиндол

Равновесие реакции гидрирования/дегидрирования в системе индол/пергидроиндол изучались в диапазоне температур от 413 до 493 К на Pt, Pd, Ni-катализаторах нанесённых на SiO₂. Наши предварительные исследования системы LOHC индол/октагидроиндол показали, что гидрирование индольных колец является кинетически предпочтительным процессом, и времени для уравновешивания промежуточных соединений недостаточно. Для ускорения установления равновесия в реакционной системе было решено начинать изучение не с индола, а с промежуточного интермедиата индолина, поскольку в этом случае равновесие будет легко достигнуто для всего комплекса химических реакций приведенных ниже:



Рис. 27 Равновесие реакций гидрирования в системе индол/пергидроиндол

Продукты гидрирования индолина идентифицированные в равновесной смеси представлены на рис. 28.



Рис. 28 Продукты гидрирования индолина идентифицированные в равновесной смеси

Идентификацию продуктов в реакционной смеси проводили на газовом хроматомасс-спектрометре GHMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с использованием 100 м капиллярной хроматографической колонки. Масс-спектр индола и индолина полученные в настоящей работе – (m/z) 117, 90, 63, 39 и (m/z) 119, 91, 63, 39 хорошо согласуется по основным пикам с литературными результатами (база данных NIST [118]).

В реакционной массе было обнаружено два пика с массой 121 г/моль, вероятно, это может соответствовать структурам: 4,5,6,7- тетрагидроиндолу (4'Н-индол) и 2,3,3а,7атетрагидроиндолу (цис и транс-4Н-индол). Первая стадия распада в гетероциклических соединениях с атомом азота, как правило, связана с выбросом нейтральной частицы HCN или H₂CN [119]. Масс-спектр, представленный характеристическими ионами (m/z) 121, 93, 80, 65, 51, 39, отвечает, по-видимому, 4'Н-индолу. Вероятно, молекулярный ион распадается с выбросом HCN и образованием иона 93. Дальнейшая фрагментация представлена ароматической серией ионов.

Для другой структуры (предположительно транс-4H-индол) получен спектр (m/z) 121, 106, 91, 77, 65, 51, 39, где наибольшую интенсивность имеет ион 106. Вероятно, механизм распада для данного соединения характерен механизму фрагментации пирролидинов, характеризующихся разрывом С-Н или С-С связей [120], что и

обуславливает высокую интенсивность иона 106. Далее механизм идет с образованием катиона тропилия 91 m/z, который обуславливает ароматичность молекулы.

Также в смеси идентифицированы 2 соединения, соответствующие спектру (m/z) 41, 56, 69, 84, 105, 123, что вероятно соответствует структуре гексагидроиндолов 6Н-индол и 6'Н-индол.

Для октагидроиндола получен спектр (m/z) 30, 41, 56, 68, 69, 82, 125, который полностью согласуется с базой данной NIST [118].

Типичная зависимость состава реакционной системы от времени контакта при гидрировании индолина показана на Рис. 29.



Рис. 29 Типичная зависимость состава реакционной смеси от времени контакта при гидрировании индолина (Катализатор = 4.4 % мас (6% Pd/SiO₂); $P_{0_{H_2}}$ = 17.9 атм; Н₂/Индолин = 4.1 моль/моль. Левая ось – состав реакционной массы без учета водорода и растворителя. Правая ось – температура реакции (в К).

Более детально распределение тетра- и гекса-гидроиндолов в равновесной смеси показано на рис. 30 (при тех же условиях проведения процесса).



Рис. 30 Зависимость состава реакционной смеси для тетра и гекса-гидроиндолов от времени контакта при гидрировании индолина (Катализатор = 4.4 % мас. (6%Pd/SiO₂); P_{0H_2} = 17.9 атм; H₂/Индолин = 4.1 моль/моль. Левая ось – состав реакционной массы без учета водорода и растворителя. Правая ось – температура реакции (в К).

Содержание индолина в реакционной массе убывает монотонно, и его концентрация незначительно повышается только при увеличении температуры реакции до 463 К за счет обратимости процесса. Основным продуктом гидрирования (до 80% мольных) при 423 К является октагидроиндол. Однако, с повышением температуры более значимыми становятся реакции дегидрирования, что приводит к снижению количества октагидроиндола в реакционной массе (рис. 29).

Количество гексагидроиндола в реакционной массе с повышением температуры увеличивалось не существенно (рис. 29). Наблюдался небольшой скачок концентрации при изменении температур от 413 до 443 К, что позволяет сделать вывод о том, что основной путь образования гексагидроиндола - это реакции дегидрирования пергидроиндола.

Интересно отметить, что при гидрировании индолина при 423 К в начальный момент времени образуется индол, который затем гидрируется, достигая равновесной концентрации (рис. 29). При повышении температуры сначала до 443 К, а затем до 463 К наблюдалось незначительное увеличение количества индола в реакционной массе (рис. 29) за счет смещения равновесия в сторону продуктов дегидрирования.

При гидрировании индолина до тетрагидроиндола (реакции R-II и R-II') в реакционной массе преимущественно образуются два изомера цис- и транс-4H-индол, а содержание 4'H-индола значительно меньше. С повышением температуры реакции содержание 4H-индолов в реакционной массе возрастает (443 K рис. 29). Таким образом,

можно сделать вывод, что гидрирование индолина и индола протекает преимущественно по пути восстановления ненасыщенных связей в азотном кольце. Такой состав реакционных масс можно объяснить возникающим взаимодействием между активным центром катализатора и атомом азота в молекуле индолина или индола. Это приводит к активации азотного кольца в реакциях гидрирования. По этой причине одновременно происходит перегруппировка двойных связей в направлении азотного кольца, и из всех возможных структур гексагидроиндола в реакционной массе были обнаружены только 6Hиндол и 6'H-индол (рис. 29 и 30). Численные значения концентрации участников реакции гидрирования были использованы для расчета констант равновесия реакций парциального гидрирования R-I, R-II, и R-III и реакции исчерпывающего гидрирования R-IV, R-V и R-VI.

Фундаментальный вопрос, на который необходимо ответить перед дальнейшим описанием констант равновесия для данной системы, заключается в том, к какой фазе (жидкой или газовой) должны относиться эти константы, т.к. мольные доли продуктов и исходных веществ измеряются в растворе гексана в условиях почти бесконечного разбавления, а парциальное давление водорода P_{H_2} преобладает над реакционной смесью, то следует соотнести эти условия к газовой фазе. Однако, согласно нашим расчетам, выполненных для объемов 50 мл и 150 мл исходной смеси, загруженной в автоклав, было получено, что большинство реагентов находятся в жидкой фазе, даже при повышенных температурах эксперимента и значительных количествах H₂. Расчеты и допущения, которые были произведены, аналогичны описанным для системы бифенил-бициклогексан. Результаты исследования химического равновесия реакций, представленных на рис. 27, сведены в табл. 10. Полученные термодинамические характеристики реакций приведены в таблице 10.

Резулі	Результаты изучения химического равновесия в системе индол/пергидрондол							
Реакция	P _{av} /атм	<i>T</i> /K	Ka	+/- ts	ln <i>K</i> a	+/- ts	Состав	
							смеси"	
	12.3	373.15	1.10	0.67	0.097	0.05	а	
	10.8	423.15	0.22	1.58	-1.51	1.05	e, f	
	9.1	433.15	0.17	3.69	-1.79	1.21	a, c, d	
	12.5	443.15	0.13	0.05	-2.05	0.22	e	
	14.8	448.15	0.11	0.03	-2.18	0.39	f	
R-I	16.1	453.15	0.099	0.36	-2.30	0.95	b, c	
	16.01	463.15	0.08	0.06	-2.55	0.30	e	
	17.2	473.15	0.06	0.06	-2.78	1.59	c, d	
	27.0	493.15	0.04	0.85	-3.21	1.21	a, b	
	38.9	513.15	0.03	0.02	-3.61	0.45	b	
	41.98	533.15	0.02	0.03	-3.98	0.39	с	
R-II	8.7	433.15	0.50	0.06	-0.69	0.13	с	

Таблица 10

	12.6	443.15	0.11	0.04	-2.28	0.33	e
	17.7	453.15	1 64	0.63	0.42	0.20	b
	16.0	463 15	0.40	0.15	-0.98	0.38	e
	27.8	493.15	0.40	0.15	-1 52	0.30	b b
	9.0	433.15	14.12	10.16	2.65	0.25	acd
	12.5	443.15	6.62	11 33	1.89	0.10	и, е, ч е
	17.7	453.15	3.21	1 28	1.16	0.6	b
R-II'	16.01	463 15	1.60	0.41	0.47	0.12	e
IX 11	16.01	473.15	0.82	0.50	-0.19	0.12	c C
	27.1	493.15	0.02	0.84	-1 44	1.67	a
	38.9	513.15	0.07	0.01	-2.59	0.62	u h
	8.8	433.15	20.79	5.32	3.03	0.32	<u>с</u>
	12.5	443.15	671	34 74	1 90	1.02	e
	17.7	453 15	2.28	1 84	0.82	0.73	b
R-III	16.01	463 15	0.81	0.26	-0.21	0.15	e
K III	16.01	473.15	0.01	0.20	-1.20	0.15	c C
	27.9	493.15	0.05	0.01	-3.06	0.30	e h
	38.9	513.15	0.008	0.01	-4 78	0.50	h
	8.8	433.15	1 21	0.01	0.12	$\frac{0.37}{0.42}$	c d
	12.6	443 15	0.28	0.05	-1 27	0.12	с, u е
R-III′	12.0	453 15	0.28	0.03	-2 51	0.17	c C
IX III	16.0	463 15	0.08	0.02	-1 78	0.20	e
	16.6	473.15	0.16	0.03	-2.98	0.51	C C
	9.4	433.15	1243.93	4972.06	7.13	1 12	a c d
	12.5	443.15	385.82	2636.15	5.96	1.04	и, с, и е
	17.7	453.15	126.01	24.26	4.84	0.59	b
R-IV	16.01	463.15	43.19	15.52	3.77	0.29	e
	16.4	473.15	15 49	3 65	2.74	0.72	c
	27.1	493.15	2.26	16.03	0.81	1.92	a b
	38.9	513.15	0.38	0.35	-0.96	0.52	h
	8.7	433.15	306.32	126.42	5.65	0.41	c
	12.6	443.15	798.83	337.14	6.60	0.44	e
R-V	17.7	453.15	7.56	0.33	2.02	0.04	b
	16.0	463.15	29.68	13.86	3.29	0.47	e
	27.8	493.15	7.56	0.33	2.02	0.05	b
	9.0	433.15	17.80	12.15	2.88	0.86	a. c. d
	12.5	443.15	9.19	15.88	2.22	0.57	e
	17.7	453.15	4.89	0.40	1.59	0.09	b
R-V′	16.01	463.15	2.67	0.47	0.98	0.14	e
	16.43	473.15	1.50	0.00	0.40	0.00	с
	27.8	493.15	0.51	2.77	-0.68	1.58	a. b
	38.9	513.15	0.19	0.16	-1.68	0.64	b
	9.0	433.15	17.95	16.11	2.89	0.52	a. c
	12.5	443.15	12.97	4.09	2.56	0.22	e
D 111	17.7	453.15	9.51	1.17	2.25	0.11	b
R-VI	16.01	463.15	7.07	0.96	1.96	0.16	e
	27.1	493.15	3.12	3.25	1.14	0.77	a, b
	38.8	513.15	1.91	0.22	0.65	0.16	b
	7.9	423.15	2399.30	189.91	7.78	0.08	e
K-VI	8.8	433.15	167.78	97.54	4.97	0.59	с
-	-						

12.6 443.15 270.81 47.53 5.59 0.18 e 16.0 463.15 65.32 16.34 4.16 0.21 e	20		T	6 16					
12.6 443.15 270.81 47.53 5.59 0.18 e		16.0	463.15	65.32	16.34	4.16	0.21	e	
		12.6	443.15	270.81	47.53	5.59	0.18	e	

^аСостав исходного сырья представлен в Таблице Пб

Графическое представление результатов исследования равновесия этой системы показаны на графиках рис. 31 и 32. Составы исходных смесей приведены в таблице приложений Пб.



Рис.31 Зависимость константы равновесия от температуры для реакций гидрирования индола



Рис.32. Зависимость константы равновесия от температуры для реакций: \bullet - R-II; \blacksquare - R-III'; \triangle - R-V; \bullet - R - VI'.

Таблица 11

Реакция			$\Lambda \mu^0(\alpha)/$	$\Lambda S^{0}(\alpha)/$
теакци	7	V V	$\Delta_r \pi_m(g)$	$\Delta_r S_m(g)$
		Λ	кДж∙моль	Дж·моль ¹ К
R-I	E	454	-42.2 ± 8.1	-112 ± 18
	TC	298.15	-41.4 ± 1.6	
	G4	298.15	-42.8 ± 3.5	
R-II	E	454	-0.3 ± 18	-7 ± 40
	G4	298.15	-2.1 ± 3.5	
R-II′	E	462	-121.8 ± 6.8	-257 ± 15
	G4	298.15	-110.3 ± 3.5	
R-III	E	461	-180.5 ± 6.4	-391 ± 14
	G4	298.15	-162.9 ± 3.5	
R-III′	Е	447	-123.9 ± 9.8	-287 ± 22
	G4	298.15	-116.5 ± 3.5	
R-IV	E	460	-186.8 ± 8.1	-372 ± 18
	TC	298.15	-184.8 ± 1.9	
	G4	298.15	-181.1 ± 3.5	
R-V	E	454	-219 ± 23	-454 ± 50
	G4	298.15	-226.0 ± 3.5	
R-V'	E	462	-105.4 ± 6.1	-219 ± 13
	G4	298.15	-113.6 ± 3.5	
R-VI	Е	462	-51.8 ± 3.4	-95.5 ± 7.4
	G4	298.15	-61.0 ± 3.5	
R-VI'	E	442	-104 ± 15	-191 ±34
	G4	298.15	-107.5 ± 3.5	

Термодинамические характеристики реакций в системе индол/пергидроиндол

Е = Данные из температурных зависимостей констант равновесия; TC = термохимические данные (полученные в соответствии с Законом Гесса); G4: энтальпия реакции была рассчитана с использованием G4 непосредственно из *H*₂₉₈ участников реакции.

Тепловой эффект гидрирования двойной связи в азотсодержащем пятичленном цикле для реакции R-I равен -42.2 ± 8.1 кДж·моль⁻¹. Дальнейшее гидрирование индолина до пергидроиндола по реакции R-IV равен -186.8 ± 8.1 кДж·моль⁻¹. В результате получили, что тепловой эффект гидрирования индолина в пергидроиндол в направлении R-I-R-IV (рис. 28) равен -229.0 кДж·моль⁻¹. При рассмотрении других путей образования пергидроиндола в направлении R-II в R-V или R-III в R-VI получили практические идентичные значения суммарной энтальпии реакции гидрирования индола до пергидроиндола. Такое взаимное эффектов согласование тепловых реакции свидетельствует 0 надежности термодинамических данных полученных в табл. 10 и 11. Сравнение тепловых эффектов для реакций R-I и R-VI, полученных с помощью метода химического равновесия, с данными термохимического (ТС, таблица 11) и квантовохимических расчетов (G4, таблица 11), подтверждает согласованность результатов в рамках экспериментальных погрешностей. Детали термохимического (ТС, таблица 11) и квантовохимических расчетов будут обсуждены в последующих главах.

3.2.2 Термохимическое исследование системы индол/пергидроиндол

В данном разделе описывается изучение термохимических свойств индола и его частично (индолин) и полностью (Н8-индол) гидрированных производных. Из различия свойств этих веществ, в частности энтальпий реакции, можно сделать выводы о термодинамике реакции. Для расширения области применения и улучшения понимания перспектив применения индола в качестве LOHC были также рассмотрены метилированные производные индола. Соединения, рассматриваемые в данном разделе приведены в таблице 12.

Таблица 12

Соединения, рассматриваемые в данном разделе						
Структура		Структура				
	Индол		2-Метилиндол			
	Индолин	HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ HZ H	2-Метилиндолин			
HZ HZ	8Н-индол	H HZ H	8Н-2-Метилиндол			

В таблице 13 представлены результаты метода транспирации: коэффициенты *a* и *b* уравнения (9), стандартные молярные энтальпии сублимации/испарения $\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{o}$, стандартные молярные энтропии сублимации/испарения $\Delta_{cr,l}^{g} S_{m}^{o}$ и стандартные молярные энергии Гиббса сублимации/испарения $\Delta_{cr,l}^{g} G_{m}^{o}$ при температуре T = 298.15 К. Основные данные по давлениям насыщенных паров для производных индола показаны в Таблице П1.

Термохимические данные, полученные методом транспирации						
Соелинение	с. а	b	$-\Delta^{g}_{cr,l}C^{o}_{p,m}{}^{b}$	$\Delta^{\rm g}_{{\rm cr},{\rm l}}H^{\rm o}_{\rm m}{}^{\rm c}$	$\Delta^{\rm g}_{{\rm cr},{\rm l}}S^{\rm o}_{\rm m}{}^{\rm d}$	$\Delta^{\rm g}_{{ m cr},{ m l}}G^{ m o}_{ m m}$
Соединение	и		Дж·К⁻¹·моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль-1
индол (cr)	283.3	-82861.1	25.1	75.4±1.3	162.5±2.4	26.9±0.1
индолин (l)	290.8	-80648.7	67.7	60.5 ± 0.6	127.4±1.6	11.5 ± 0.2
H8-индол (l)	293.7	-75474.3	73.6	53.5 ± 0.7	$124.4{\pm}1.6$	16.5 ± 0.1
2-метил-индол (cr)	304.5	-93204.6	27.1	85.1±1.2	181.7 ± 1.4	31.0±0.1
2-метил-индолин (l)	307.7	-85660.1	75.9	63.0±0.4	136.1±0.8	11.6 ± 0.2
2-метил-Н8-индол (l)	311.3	-81609.0	79.9	57.8 ± 0.8	135.6±1.8	17.3 ± 0.1

^а Погрешности выражены как стандартные погрешности (при уровне достоверности 0.68, k = 1).

^b Рассчитано по методике, разработанной Acree и Chickos [60] с использованием экспериментальных теплоемкостей $C_{p,m}^{o}($ cr или liq) из этой таблицы.

^с Рассчитано по уравнению 13.

^d Рассчитано по уравнению 14.

Таблица 13

Сравнение литературных и экспериментальных данных молярных энтальпий сублимации/испарения для производных индола приведено в таблице 14. Результаты по давлениям насыщенных паров и энтальпии испарения для H8-индола, 2-метил-индолина и 2-метил-H8-индолина отсутствуют в литературе, и были получены нами впервые. В литературе представлена обширная информация о давлении паров и энтальпиях сублимации/испарения индола и индолина (табл. 14). Для корректного сравнения приведенные в литературе энтальпии сублимации/испарения производных индола были приведены к значению температуры T = 298.15 К с использованием $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0}$ (табл. 13).

Таблица 14

Соединение	Метод ^а	Т- диапазон	$\Delta^{\rm g}_{\rm cr,l} H^{\rm o}_{\rm m}(T_{\rm av})$	$\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K})^{b}$	Лит.
		Κ	Дж∙моль-1	Дж·моль-1	
индол (cr)	Κ	283-328	74.9 ± 2.0	75.1±2.0	[121]
	VG	283-301	$70.0{\pm}2.0$	(69.9 ± 2.0)	[122]
	Κ	291.8-319.1	74.2 ± 2.8	74.4±3.0	[123]
	Κ	298-315	$95.0{\pm}4.0$	(95.1±4.0)	[124]
	Κ	275-303	77.8 ± 3.4	77.6±3.4	[125]
	Κ	275.2-291.1	78.4±2.2	$78.0{\pm}2.8$	[126]
	Т	290.4-325.2	73.7±0.8	74.0±1.2	[127]
	SC			$75.0{\pm}2.0$	[128]
	SC			75.0±1.7	[129]
	SC			75.3±1.7	[129]
				74.9±0.6	табл. 15
	Т	293.1-323.2	75.1±0.7	75.4±1.3	табл. П1
				75.0±0.4 °	
индолин (l)	DC	329.1	65.6±0.6	61.9±1.9	[126]
	E	380.9-547.3	50.9 ± 0.2	61.6±1.7	[130]
	Т	280.6-338.3	60.3 ± 0.4	$61.0{\pm}0.8$	[131]
	Т	288.7-335.2	59.6 ± 0.5	60.5 ± 0.6	табл. П1
				60.8±0.9 ^c	
H8-индол (l)	Т	277.9-329.2	53.3±0.4	53.5±0.7	табл. П1
2-метил-индол (cr)	DC	360.1	91.7±1.0	87.6±2.4	[132], [133]
				85.5±1.0	табл.15
	Т	298.3-330.1	84.7 ± 0.4	85.1±1.2	табл. П1
				85.5±0.7 °	
2-метил-индол (cr)	IP	340.0-430.0	66.3±0.2	72.1±1.0	[132], [134]
	E	427.3-595.0	58.0 ± 0.2	72.2±2.2	[132], [134]
				72.1±0.9 ^c	
2-метил-индолин (1)	Т	283.2-333.0	62.4±0.3	63.0±0.4	табл. П1
2-метил-Н8-индол (1)	Т	275.1-313.2	58.2±0.6	57.8±0.8	табл. П1

Стандартные энтальпии сублимации/испарения $\Delta^{g}_{cr,l}H^{_{0}}_{m}$ индолов.

^а Методы: DC = Кальве-калориметрия; T = транспирация; K = эффузионный метод Кнудсена; SC = калориметрия растворения; VG = измерение вязкости; IP = наклонно-поршневой метод; E = эбуллиометрия. ^b Погрешность энтальпии сублимации/испарения $U(\Delta_{cr,l}^g H_m^o)$ представляет собой расширенную погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2), рассчитанной по процедуре описанной в [65, 135], которая включает в себя погрешности, связанные с условиями эксперимента и эмпирическим уравнением, давлениями паров, погрешности, связанные с приведением энтальпий испарения до температуры *T* = 298.15 K.

^с Средневзвешенное значение (в качестве весового коэффициента была взята погрешность). Значения в скобках были исключены при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, были рекомендованы для термохимических расчетов

Данные, представленные в таблице 14 по энтальпии сублимации индола, находятся в хорошем согласии за исключением двух значений: 69.9 ± 2.0 Дж·моль⁻¹ [122] и 95.1 ± 4.0 Дж·моль⁻¹ [124]. Стоит отметить, что недавно разработанный метод, основанный на результатах высокоточной калориметрии растворов [128], [129], также дает значение энтальпии сублимации индола в тесном согласии с другими методами (табл. 14). Таким образом, при расчете средневзвешенного значения энтальпии сублимации индола два отклоняющихся значения не были взяты в обработку, и рекомендованная энтальпия сублимации составляет $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 72.6 \pm 0.8 \text{ кДж·моль}^{-1}$.

Полученное в данной работе значение энтальпии испарения индолина, находится в пределах погрешности результатов, измеренных методом транспирации [127] (табл. 14) и методом Кальве-калориметрии [121]. Для индолина средневзвешенное значение энтальпии испарения составляет $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) = 60.7 ± 0.5 кДж·моль⁻¹.

Значение $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 65.6 \pm 0.6 \text{ кДж·моль}^{-1}$ при 329.1 К для 2-метилиндола получено с помощью метода дроп-калориметрии в сочетании со значением энтальпии для газовой фазы $\Delta_{298.15 \text{ K}}^{329.1 \text{ K}} H_{m}^{0}(g)$, рассчитанной методом группового вклада Stull *et al.* [136]. В работе Chirico *et al.* [132] это значение было пересчитано с использованием энтальпии газовой фазы, рассчитанной квантово-химическими методами, и составляет 87.6 ± 2.4 кДж·моль⁻¹ при 298.15 К. Последнее значение согласуется с нашим результатом транспирации $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 85.1 \pm 1.2 \text{ кДж·моль}^{-1}$ в рамках комбинированных экспериментальных погрешностей (табл. 14).

Полезным методом для установления согласованности экспериментальных данных фазовых переходов является общее термохимическое уравнение:

$$\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K})$$
(40)

Таким образом, для оценки наших новых значений для индола и 2-метилиндола было использовано ур. 40. В случае индола была получена энтальпия сублимации $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 75.4 \pm 1.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ (табл. 14), а энтальпия испарения, измеренная в работе [127] равна $\Delta_{l}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 65.3 \pm 0.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ (табл. 14). Взаимосогласованность этих данных можно проверить с помощью ур. 40 и экспериментальной энтальпии плавления индола $\Delta_{cr}^{l} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 9.6 \pm 0.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ (табл. 15) следующим образом:

$$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{"}$$
 (298.15 K, индол) = 65.3 + 9.6 = 74.9 ± 0.7 кДж·моль⁻¹ (41)

Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными методом транспирации $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = 75.4 \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Энтальпии испарения 2-метилиндола были измерены Chirico *et al.* [132] с использованием наклонно-поршневой манометрии и эбуллиометрии (табл. 14). Энтальпия плавления представлена в таблице 15, соответственно уравнение для энтальпии сублимации 2-метилиндола имеет вид :

 $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}(298.15 \text{ K}, 2-\text{метилиндол}) = 72.1 + 13.4 = 85.5 \pm 1.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (42)

Этот косвенный результат согласуется с экспериментом по транспирации $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}(298.15 \text{ K}) = 85.1 \pm 1.2 \text{ кДж·моль}^{-1}$ и с результатами метода Кальве-калориметрии $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}(298.15 \text{ K}) = 87.6 \pm 2.4 \text{ кДж·моль}^{-1}$ (табл. 14). Соответствие данных по индолу и 2-метилиндолу подтверждает согласованность фазовых переходов, полученных для этих соединений.

Таблица 15

	T _{fus} , K	$\Delta^{\rm l}_{\rm cr} H^{\rm o}_{\rm m}$	Лит.	$\Delta^{\mathrm{l}}_{\mathrm{cr}} H^{0}_{\mathrm{m}} {}^{b}$	$\Delta_{1}^{g}H_{m}^{0}$	$\Delta^{g}_{cr}H^{0}_{m}d$
Соединение		при T _{fus}			298.15 K	CI III
1	2	3	4	5	6	7
индол	325.9	10.6 ± 0.5	[137]			
	326.3	10.9 ± 0.5	[138]			
	325.9	10.6 ± 0.2	[127]			
	325.5	12.1 ± 1.0	[128]			
	325.7	10.9 ± 0.3	эксп.			
	325.9	10.7 ± 0.2	среднее	9.6±0.4	65.3±0.6[127]	74.9±0.7
2-метилиндол	329.4	15.7±1.0	[138]			
	332.0	14.84 ± 0.03	[132]			
	331.1	14.7 ± 0.2	эксп.			
	332.0	14.8 ± 0.1	среднее	13.4 ± 0.4	72.1±0.9	85.5±1.0

Термодинамика фазовых переходов (кДж·моль-1)^а

^а Погрешность в этой таблице представляет собой расширенную погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^b Экспериментальная энтальпия плавления $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{o}$ измерена при T_{fus} и приведена к 298.15 К с помощью ур. 16, где $\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{o}$ и $\Delta_{1}^{g}C_{p,m}^{o}$ из табл. 13.

^с Средние значение из табл. 14.

^d Рассчитано по ур. 40.

^е Средневзвешенное значение. В качестве весового коэффициента использовалась экспериментальная погрешность. Значения, выделенные жирным шрифтом, рекомендуются для термохимических расчетов.

Калориметрия сгорания: стандартные молярные энтальпии образования индолов.

Для расчета энтальпии образования индолов были проведены эксперименты по калориметрии сгорания. Удельная энергия сгорания $\Delta_{C} u^{o}$ была измерена в серии из пяти экспериментов для каждого соединения. Вспомогательные данные, необходимые для
пересчета результатов сгорания, представлены в Таблице П7, Таблице П8, в которых приведены результаты экспериментов по сгоранию для каждого соединения. Результаты для $\Delta_{c} u^{o}$ и $\Delta_{c} H_{m}^{o}$ приведены в Таблице П9 и Таблице П10, и они относятся к реакциям:

индол:
$$C_8H_7N(cr) + 9.75 \times O_2(g) = 8 \times CO_2(g) + 3.5 \times H_2O(liq) + 0.5 N_2(g)$$
 (43),

индолин:
$$C_8H_9N(liq) + 10.25 \times O_2(g) = 8 \times CO_2(g) + 4.5 \times H_2O(liq) + 0.5 N_2(g)$$
 (44),

8Н-индол:
$$C_8H_{15}N(liq) + 11.75 \times O_2(g) = 8 \times CO_2(g) + 7.5 \times H_2O(liq) + 0.5 N_2(g)$$
 (45),

2-метил-индол: C₉H₉N(cr) + 11.25×O₂(g) = 9×CO₂(g) +4.5×H₂O(liq) + 0.5 N₂(g) (46),

2-метил-H8-индол:
$$C_9H_{17}N(liq)+13.25\times O_2(g)=8\times CO_2(g)+8.5\times H_2O(liq)+0.5N_2(g)$$
 (48).

Таблица 16

Соединение	$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm cr,l})$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm cr,l})$	$\Delta^{g}_{cr,l}H^{\circ b}_{m}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{\rm c}^{\rm c}$
1		2	3	4	5
индол (cr)	-4278±30 [139]	(130±30)			
	-4265±4 [140]	(117±5)			
	-4240.5±5.0 [124]	92.0±5.1			
	-4235.0±0.7 [141]	86.5±1.3			
	-4236.0±1.4 [127]	87.6 ± 1.8			
	-4235.8±1.3 [эксп]	87.3±1.6			
		87.2 ± 0.9^{d}	75.0±0.4	162.2 ± 1.0	160.9 ± 1.5
индолин (liq)	-4492.4±2.2 [126]	58.1±2.4			
	-4497.7±2.0 [127]	63.4±2.2			
	-4494.0±1.0 [130]	59.7±1.5			
	-4493.6±1.3 [эксп]	59.3±1.7			
		60.0±0.9 ^d	60.8±0.9	120.8±1.3	117.5 ± 1.4
Н8-индол (liq)	-5174.3±1.5 [эксп]	-117.5±1.8	53.5 ± 0.7	-64.0±1.9	-63.1±1.4
2-метил-индол (cr)	-4865.6±2.4 [133]	37.7±2.7			
	-4864.8±1.1 [132]	36.9±2.6			
	-4862.6±1.5 [эксп]	34.8 ± 1.9			
		36.1±1.3 ^d	85.5±0.7	121.6±1.5	121.3±2.0
2-метил-индолин	-5130.8±1.5 [эксп]	17.2 ± 1.9	63.0±0.4	80.2±1.9	80.3±1.6
2-метил-Н8-индол	-5814.1±1.8 [эксп]	-157.1±2.1	57.8 ± 0.8	-99.3±2.2	-99.5±1.3

Термохимические данные для производных индола при T=298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, в кДж·моль⁻¹)^а

^а Погрешность в данной таблице выражено как двойное стандартное отклонение. Значения, указанные в скобках, считаются ошибочными. Значение, выделенное жирным шрифтом, является средневзвешенным и рекомендуется для термохимических расчетов.

^b Из таблицы 14.

^с Усредненные результаты квантово-химических расчетов (табл. 17)

^d Средневзвешенное значение. В качестве весового коэффициента использовалась экспериментальная погрешность

Andre и Berthelot [139] первыми определили энтальпию сгорания индола. Stern и Clebs [140] определили энтальпию сгорания индола в кристаллическом состоянии при 298.15 К. Оба результата значительно отличаются от последующих определений. В работе [124] содержатся термохимические данные для большого числа азотсодержащих

соединений, однако информация о чистоте образцов отсутствует. В работе [141] сообщается о проведении эксперимента по сгоранию индола с чистотой 99.90% мол., и это значение согласуется с нашим результатом сгорания (табл.17).

Энтальпия сгорания индолина в жидком состоянии была определена ранее Ribeiro da Silva *et al.* [126], а также в работе [127]. Оба эти значения взаимосогласованы в рамках экспериментальных погрешностей (табл. 16). Измеренное в этой работе значение энтальпии сгорания хорошо согласуется с предыдущими результатами.

Энтальпия сгорания для 2-метилиндола в кристаллическом состоянии была определена ранее Ribeiro da Silva *et al.* [133] и Chirico *et al.* [132] Их значения хорошо согласуются с полученными в этой работе (табл. 16). Нами были посчитаны средневзвешенные значения для индола, индолина и 2-метилиндола. Эти усредненные значения рекомендованы для дальнейших термохимических расчетов. Эксперименты по сгоранию H8-индола, 2-метил-индолина и 2-метил-H8-индола были проведены впервые, и результаты представлены в таблице 16.

Экспериментальные стандартные молярные энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(g)_{exp}$ получены из экспериментальных результатов измерений давления пара и результатов калориметрии сгорания в соответствии с общими термохимическими уравнениями (23 и 24). Результаты приведены в таблице 16. Поскольку термохимические данные по трем производным индола были измерены впервые, мы использовали квантовохимические расчеты для подтверждения надежности наших новых результатов.

3.2.3 Квантово-химическое исследование системы LOHC индол/пергидроиндол

В данном разделе использовались методы G4, G3MP2 и CBS-APNO для расчета теоретических значений $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15)$ производных индола с целью проверки наших новых экспериментальных результатов. Согласие или несоответствие между теоретическими и экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15)$ является ценным индикатором взаимной согласованности.

Поиск структур устойчивых конформаций проводился с использованием метода UFF [145]. Оптимизация конформеров проводилась с использованием G3MP2. Структуры основных конформеров были идентифицированы с помощью программы Amsterdam Density Functional (ADF) [145] с помощью методов M06L/TZ2P и M06/QZ4P. Базисные наборы были построены с использованием орбитальных функций типа Слейтера. Частоты гармоник рассчитывались с помощью метода M06L/TZ2P. Энтальпии *H*₂₉₈ наиболее

стабильных конформеров для каждого соединения (рис. 33) были рассчитаны с использованием методов G4, G3MP2, и CBS-APNO.



Рис. 33 Наиболее стабильные конформеры производных индола.

Значения H_{298} были преобразованы в стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$ с использованием метода атомизации (AT), а также с использованием метода «сбалансированных реакций» (WBR). Для метода сбалансированных реакций рассмотрены 5-6 реакций для каждого производного индола (таблица П11 - П16). Используя надежные экспериментальные энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})$ референтных соединений (табл. П17), были рассчитаны $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})$ theor. Результаты квантово-химических расчетов обобщены в таблице 18.

Таблица 18

(кДж·моль ¹).							
Соединение	Эксп. ^а	G4 AT ^b	G4 WBR ^c	G3MP2 AT ^b	G3MP2 WBR ^c	CBS-APNO WBR ^c	$\Delta_{\rm f} {\it H}_{\rm m}^{^{\rm 0}}(g)_{\rm theor}{}^{\rm d}$
индол	162.2±1.0	160.4±3.5	161.0±1.3	158.8±4.1	160.9±1.1	161.2±2.0	160.9±1.5
индолин	120.9±1.3	117.6±3.5	117.3±1.4	116.0±4.1	117.7±1.1	117.6±1.3	117.5±1.4
октагидроиндол	-64.0±1.9	-63.5±3.5	-64.1±1.6	-60.5±4.1	-63.3±1.2	-62.7±1.1	-63.1±1.4
2-метил-индол	121.6±1.5	120.2±3.5	121.7±1.8	118.9±4.1	121.8±1.6	120.7±2.7	121.3±2.0
2-метил-индолин	80.2±1.9	79.4±3.5	80.1±1.4	78.0±4.1	80.5±1.3	80.7±1.7	80.3±1.6

Экспериментальная и теоретическая энтальпия образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ при $T = 298.15 \text{ K} (p^{\circ} = 0.1 \text{ M}\Pi a)$ для производных индола, рассчитанная различными методами (кДж·моль⁻¹).

Как видно из Таблицы 18, теоретические значения G4 практически неотличимы $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$ от экспериментальных результатов, независимо от того, применялся ли метод атомизации или сбалансированных реакций. Из табл. 18 также следует, что теоретические значения $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$ G3MP2, рассчитанные по WBR, также хорошо согласуются с экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K})_{\text{exp.}}$ Результаты CBS-APNO, полученные с помощью WBR, также очень хорошо согласуются с экспериментальными $\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K})_{\text{exp.}}$

Квантово-химический метод G4 был дополнительно использован для подтверждения нашей идентификации продуктов частичного дегидрирования индола, проведенного в разделе 3.1.2.

Правильная идентификация тетрагидро- и гексагидроиндолов является сложной задачей из-за очень схожих свойств изомерных структур в ряде этих соединений. Идентификация ГХ-МС веществ, обнаруженных в реакционных смесях при исследованиях равновесия гидрирования индола, требует дополнительной проверки. Методом G4 Были рассчитаны энтальпии образования всех возможных тетра- и гексагидрированных интермедиатов, а также обсуждена энергетика реакций с их участием.

Структуры и G4 энтальпии образования, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)_{G4}$, интермедиатов представлены в таблице 19.

Таблица 19 Наиболее стабильные конформеры тетра и гексагидроиндолов, рассчитанные методом G4, и их газофазные энтальпии образования

Индол	Структура	Δ _f H [°] _m (g) _{G4} / ^a кДж·моль ⁻¹
-------	-----------	---

^аИз таблицы 17.

^b Рассчитаны методом G4 или G3MP2 с помощью метода атомизации, расширенная погрешность составляет

^{±3.5} кДж·моль⁻¹ для G4 [111], и для метода G3MP2 [146] оценивается как ±4.1 кДж·моль⁻¹.

^с Рассчитаны G4, G3MP2, и CBS-APNO.

^d Рассчитано для каждого соединения как средневзвешенное значение из столбцов 3-7 из этой таблицы.







^а Рассчитано с помощью метода атомищации

Энтальпии постадийного гидрирования двойных связей в шестичленном и пятичленном кольцах индола показаны на рис. 34 – 36.

Рис. 34. Гидрирование индола через интермедиат с тремя двойными связями (реакция R-I и R-IV на рис. 28). Энтальпии реакции $\Delta_r H^{\circ}_m$ (g, 298. 15 K) рассчитаны с использованием G4 энтальпий образований участников реакций, приведенных в табл. 19. Энтальпии реакции выражены в кДж·моль⁻¹

Как видно на рис. 34, первой стадией гидрирования двойной связи в азотсодержащем кольце является энергетически умеренная реакция с энтальпией -42.8 кДж·моль⁻¹ (реакция R-I на рис. 28). Гидрирование трех двойных связей в бензольном кольце энергетически более затратно и требует -181.1 кДж·моль⁻¹ (Реакция R-IV на рис. 28). Общая энтальпия реакции для полного гидрирования индола составляет (-42.8 - 181.1) = -223.9 кДж·моль⁻¹. Как правило, общая энтальпия реакции гидрирования индола одинакова независимо от промежуточного продукта, как уже показано в разделе 3.1.2.

Энергия реакции гидрирования индола через промежуточный продукт с двумя двойными связями представлена на рис. 35.



Рис. 35 Гидрирование индола через интермедиат с двумя двойными связями. Энтальпии реакции $\Delta_r H_m^{\circ}(g, 298.\ 15\ K)$ рассчитаны с использованием G4 энтальпий образований участников реакций, приведенных в табл. 19. Энтальпии реакции выражены в кДж·моль⁻¹

Поскольку конечная общая энергия гидрирования индола до пергидроиндола остается постоянной, особо стоит рассмотреть первую стадию от индола до промежуточного продукта с двумя двойными связями. Существует девять возможных местоположений двух двойных связей внутри шестичленных и пятичленных колец (см. рис. 35). Энергетика этих реакций гидрирования колеблется от 4.3 до -110.3 кДж·моль⁻¹. Для большинства из этих реакций (см. 50-56 на рис. 35) энтальпийные эффекты находятся в диапазоне от -2 до -27 кДж·моль⁻¹, и трудно отметить закономерность среди них. Единственными заметными исключениями являются реакции 57 ($\Delta_r H_m^0 = -110.3$ кДж·моль-

1) и 58 ($\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ = -58.2 кДж·моль⁻¹), где энтальпии реакции значительно больше, чем у других. С термодинамической точки зрения наиболее термонейтральной реакцией в этом ряду является реакция 50 (или R-II, как показано на рис. 28), и действительно, в реакционной смеси были идентифицированы 4H-индолы (см. раздел 3.1.2). Следует отметить, что близкая к нулю энтальпия Гиббса реакции ($\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\circ}$ = 3±18 кДж·моль⁻¹, рассчитанная по данным таблицы 11) также подтверждает приоритет этого направления реакции. Несколько удивительно, что 4′ H -индол как продукт наиболее экзотермической реакции 57 (или R-II, как показано на рис. 28) в этой серии также был идентифицирован в реакционной смеси (см. раздел 3.1.2). Однако энергия Гиббса этой реакции ($\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\circ}$ = -5 ± 7 кДж·моль⁻¹), рассчитанная по данным таблицы 11, также близкая к нулю, подтверждает спектроскопическую идентификацию 4′H-индола в реакционной смеси.

Энергетика гидрирования индола через промежуточное соединение с одинарными двойными связями показана на рис. 36.



Рис. 36 Гидрирование индола через интермедиат с одной двойной связью. Энтальпии реакции $\Delta_r H^{\circ}_m(g, 298. 15 \text{ K})$ рассчитаны с использованием G4 энтальпий образований участников реакций, приведенных в табл. 19. Энтальпии реакции выражены в кДж·моль⁻¹

В реакционной смеси было идентифицировано всего два из всех возможных (рис.36) гекса-производных индола, но в данном случае сложно однозначно по спектроскопической идентификации описать их структуры. Возможны девять положений одинарной двойной связи внутри шести- или пятичленных колец (см. рис. 36). Энергетика этих реакций гидрирования находится в диапазоне от -94 до -163 кДж·моль⁻¹. Оказывается, что энтальпия гидрирования двойной связи в шестичленном кольце не так отрицательна, как у молекул, в которых двойная связь находится в N-содержащем пятичленном кольце.

Наибольшие энтальпийные эффекты проявляются в реакциях 11 ($\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\circ}$ = -162.9 кДж·моль⁻¹) и 12 ($\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\circ}$ = -142.0 кДж·моль⁻¹), где азот *sp*²-гибридизован в молекуле гексагидроиндола. Подобно интерпретации энергетики тетрагидроиндолов, была особо рассмотрена реакция 59 (или R-III на рис. 27) с наиболее отрицательным тепловым эффектом, а 6H -индол в реакционной смеси идентифицировали спектроскопически. Следует отметить, что близкая к нулю энтальпия Гиббса данной реакции ($\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\circ}$ = -4 ± 6 кДж·моль⁻¹, рассчитанная по данным табл. 11) также свидетельствует о приоритете такого направления реакции. Так как в идентификации промежуточных продуктов реакционной смеси была некоторая неоднозначность, то результаты квантово-химических расчетов для реакций 59 - 67 помогли определить реакцию 13 (или R-III' и R-VI' на рис. 27), для которой расчетные и экспериментальные значения показали большее соответствие. Близкая к нулю энтальпия Гиббса этой реакции ($\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\circ}$ = 5 ± 10 кДж·моль⁻¹), рассчитанная по данным табл. 11), также подтверждает приоритетеность выбора этой реакции.

Теоретические газофазные энтальпии образования интермедиатов в системе индол/октагидроиндол LOHC

Энтальпии образования промежуточных продуктов в реакциях R-II-R-VI (рис. 28) не могут быть измерены экспериментально, поскольку синтез и очистка этих соединений слишком сложны. Однако, эти данные необходимы для термодинамического моделирования процессов гидрирования/дегидрирования. Для вычисления теоретических значений $\Delta_f H^{0}_{m}(g, 298.15 \text{ K})$ тетра- и гексагидроиндолов, участвующих в качестве промежуточных продуктов в реакциях R-II- R-VI, использовались методы G4, G3MP2 и

CBS-APNO. Эти данные также важны для расчета теоретических энтальпий реакции $\Delta_r H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$, чтобы затем сравнить эти данные с экспериментальными результатами исследований равновесия (табл. 11).

Наиболее стабильные конформеры производных индола были найдены с использованием метода UFF [145], оптимизированного с использованием G3MP2, а энтальпии *H*₂₉₈ для каждого соединения были рассчитаны с использованием методов G4, G3MP2 и CBS-APNO.

Таблица 20

Индол	Структуры	Δ _f H [°] _m (g) _{G4} / ^a кДж·моль ⁻¹
Н NH транс-2,3,3а,7а- тетрагидро-1Н-индол транс-Н4-индол)		
Н NH цис-2,3,3а,7а-тетрагидро- 1Н-индол (цис-Н4-индол)		
Калания и страгидроиндол (Н4'-индол)		
3,3а,4,5,6,7-гексагидро- 2Н-индол (Н6-индол)		

Наиболее стабильные конформеры промежуточных продуктов реакций R-II-R-VI и их энтальпии образования в газовой фазе, рассчитанные методом G4.



^а Рассчитаны с помощью метода атомизации.

Для метода сбалансированных реакций были рассмотрены по 3 реакции для каждого производного индола (они приведены в таблицах П19 - П21). Используя надежные экспериментальные энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H^o_m(g, 298.15 \text{ K})$ референтных соединений (табл. П17), были рассчитаны $\Delta_f H^o_m(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$. Результаты квантовохимических расчетов обобщены в таблице 21.

Таблица 21

Экспериментальная и теоретическая энтальпия образования в газовой фазе $\Delta_f H^{\circ}_m(g)$ при $T = 298.15 \text{ K} (p^{\circ} = 0.1 \text{ M}\Pi a)$ для производных индола, рассчитанная различными методами (кДж·моль⁻¹).

Соединение	Эксп. ^а	G4 AT ^b	G4 WBR ^c	G3MP2 AT ^b	G3MP2 WBR ^c	CBS-APNO WBR ^c	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}(g)_{\rm theor}{}^{\rm d}$
индол	162.2±1.0	160.4±3.5	161.0±1.3	158.8±4.1	160.9±1.1	161.2±2.0	160.9±1.5
индолин	120.8 ± 1.3	117.6±3.5	117.3±1.4	116.0±4.1	117.7 ± 1.1	117.6±1.3	117.5±1.4
Н8-индол	-64.0±1.9	-63.5±3.5	-64.1±1.6	-60.5 ± 4.1	-63.3±1.2	-62.7±1.1	-63.1±1.4
цис-Н4-индол	-	180.4 ± 3.5		181.3±4.1			
транс-Н4-индол	-	162.3±3.5	161.6±2.0	162.2 ± 4.1	161.4 ± 2.4	166.9±4.1	162.2±1.3
Н4′-индол	-	49.9±3.5	49.2 ± 2.0	48.7 ± 4.1	50.3±2.4	51.1±2.4	50.1±1.2
Н6′-индол	-	44.4 ± 3.5		43.0±4.1			
Н6-индол	-	-2.7±3.5	-2.2±1.6	-0.7±4.1	-2.1±1.8	-0.1±1.8	-1.6±0.9

^аИз таблицы 17.

^b Рассчитаны методом G4 или G3MP2 с помощью метода атомизации, расширенная погрешность составляет ±3.5 кДж·моль⁻¹ для G4 [111], и для метода G3MP2 [146] оценивается как ±4.1 кДж·моль⁻¹.

^с Рассчитаны G4, G3MP2, и CBS-APNO.

^d Рассчитано для каждого соединения как средневзвешенное значение из столбцов 3-7 из этой таблицы.

Как видно из таблицы 21, теоретические значения G4 $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)_{theor} сопоставимы с экспериментальными результатами, независимо от того, какой метод применялся (атомизации или сбалансированных реакций). Также следует, что теоретические значения G3MP2 $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)_{theor}, рассчитанные по методу WBR, хорошо согласуются с экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)_{exp}. Результаты CBS-APNO, полученные с помощью WBR, тоже очень хорошо согласуются с экспериментальными $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)_{exp}.

Были рассчитаны энтальпии образования цис-Н4-индола, транс-4H-индола, 4'Hиндола, 6'H-индола и 6H-индола в качестве промежуточных продуктов в реакциях от R-I до R-VI (табл. 21), которые затем были использованы для расчета энтальпий реакций. Сравнение «теоретических» энтальпий реакции (G4, табл. 11) с данными исследований химического равновесия (Е, табл. 11) и данными термохимии (TC, табл. 11) подтверждает хорошую согласованность результатов в пределах погрешностей эксперимента. Такое хорошее согласие является доказательством правильности допущений, использованных для обработки результатов химического равновесия.

3.2.4 Валидация экспериментальных энтальпий образования производных индола с помощью соотношений структура-свойство

Для дополнительного подтверждения согласия между экспериментальными и теоретическими значениями $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K) были использованы соотношения структура-свойство. Для этого были выбраны две схемы реакций гидрирования: индол \rightarrow индолин \rightarrow H8-индол, а также 2-метил-индол \rightarrow 2-метил-индолин \rightarrow 2-метил-H8-индол (рис. 37). Следует ожидать, что введение метильного заместителя в пятичленное кольцо (рис. 37 слева) не изменит энергетику реакций гидрирования по сравнению с метилированными производными индола (рис. 37 справа).



Рис. 37 Реакции гидрирования производных индола. Экспериментальные значения $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})_{exp}$ взяты из табл. 16 и приведены в кДж·моль⁻¹.

Как видно из рис. 37, действительно, энтальпии гидрирования для реакций с участием индола, совпадают (в пределах экспериментальных погрешностей) с аналогичными реакциями для метил-производного. Кроме того, энтальпийный эффект введения метильного заместителя, совпадает для индола ($40.6 \pm 1.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и индолина ($40.7 \pm 2.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Для пары Н8-индол и 2-метил-Н8-индол этот вклад снижен до значения $35.3 \pm 2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, но такое снижение можно объяснить эффектом напряжения кольца в обоих алифатических циклических соединениях, которые очень специфичны для различных циклов.

Хорошее соответствие, наблюдаемое между теоретическими и экспериментальными значениями $\Delta_f H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K})$ для производных индола, а также логическая взаимосвязь структура-свойство, показанная на рисунке 37, может рассматриваться как свидетельство внутренней согласованности термохимических результатов, рассмотренных в этой работе. Таким образом, полученные результаты можно рекомендовать как надежные свойства для дальнейших термохимических расчетов реакций гидрирования/дегидрирования с участием этих соединений.

3.2.5 Стандартные молярные термодинамические функции производных индола

Возможность оценки свойств идеального газа и конденсированной фазы органических соединений имеет важное значение для материаловедения и биохимии. Основное термодинамическое уравнение для свободной энергии Гиббса помогает оценить осуществимость химического процессса:

$$\Delta_{\rm f} G_{\rm m}^{\rm o} = \Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o} - T \times \Delta_{\rm f} S_{\rm m}^{\rm o} \tag{68}$$

Таким образом, желательно получить значения $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f S_m^\circ$ на основе экспериментов, расчетными методами или сочетанием теоретических и экспериментальных методов. Стандартные молярные энтропии S_m° (cr/l, 298.15 K) производных индола были рассчитаны вычитанием вклада $\Delta_{cr/l}^g S_m^\circ$ из энтропии в состоянии идеального газа. Значения S_m° (cr/l, 298.15 K) для производных индола представлены в таблице 22.

Таблица 22

Термодинамические свойства производных индола (Дж·K⁻¹·моль⁻¹ при T = 298.15 K).

Соединение	$\Delta^{g}_{cr/l}S^{o}_{m}a$	$S_{\rm m}^{\rm o}$ (g) ^b	$S_{\rm m}^{\rm o}$ (cr/l) ^c
	эксп.	расч.	расч.
индол (cr)	162.5±2.4	332.3	169.8
индолин (liq)	127.4±1.6	342.8	215.4
Н8-индол (liq)	$124.4{\pm}1.6$	385.5	247.3
2-метил-индол (cr)	181.7±1.4	368.8 [137]	187.1
2-метил-индолин (liq)	136.1±0.8	405.0	263.1
2-метил-Н8-индол (liq)	135.6±1.8	406.1	269.2

^а Из давлений насыщенных паров, рассчитанных с помощью ур. (2) и (3) (табл. П1).

^b Рассчитано с помощью подхода RRHO [131].

^с Рассчитано как сумма $S_m^{\circ}(g)$ из этой таблицы и энтропии сублимации/испарения $\Delta_{cr/l}^g S_m^{\circ}(298.15 \text{ K}).^d$

Таблица 23

Стандартные экспериментальные молярные термодинамические свойства индолов при T = 298.15 K.

Соединение		$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{^{ m o}}$ a	$\Delta_{f}S_{m}^{^{o}}$	$\Delta_{\rm f} G_{ m m}^{^{ m o}}$	$S_{\mathrm{m}}^{^{\mathrm{o}}\mathrm{b}}$	$C_{p,\mathrm{m}}^{^{\mathrm{o}}}$ c
		кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
индол	cr	87.2±0.9	-428.7	215.0	169.8	162.2
	gas	162.2 ± 1.0	-266.2	241.6	332.3	120.9
индолин	liq	60.2±1.2	-513.7	213.3	215.4	219.5
	gas	120.8 ± 1.3	-386.3	236.0	342.8	127.5
Н8-индол	liq	-117.5±1.8	-873.3	142.9	247.3	242.3
	gas	-64.0±1.9	-735.1	155.2	385.5	151.5
2-метил-индол	cr	36.1±1.3	-550.1	200.1	184.7 [137]	175.5 [137]
	gas	121.6±1.5	-366.0	230.7	368.8 [137]	146.1 [137]
2-метил-индолин	liq	17.2 ± 1.9	-602.2	196.8	263.1	251.3
	gas	80.2 ± 1.9	-460.3	217.4	405.0	174.0
2-метил-Н8-индол	liq	-157.1±2.1	-987.7	137.4	269.2	266.5
	gas	-99.3±2.2	-850.8	154.4	406.1	178.6

^а Таблица 16.

^ь Таблица 22.

^с Таблица П18.

Стандартные молярные энтропии образования $\Delta_f S_m^{\circ}$, в газе и конденсированной фазе (cr или liq) были рассчитаны на основе ур. (17), используя значения S_m° из таблицы 22 и значения энтальпии образования $C_{\text{графит}}$ (5.74 ± 0.13) Дж·K⁻¹·моль⁻¹, для H₂(g) (130.52 ± 0.02) Дж·K⁻¹·моль⁻¹, и для N₂(g) (191.61 ± 0.01) Дж·K⁻¹·моль⁻¹ [157].

Значения стандартных энергий Гиббса образования, $\Delta_f G_m^{\circ}$, были рассчитаны по значениям $\Delta_f H_m^{\circ}$ и $\Delta_f S_m^{\circ}$ (табл. 22). Стандартные молярные термодинамические функции в конденсированной и газовой фазе, представленные в таблице 22, могут быть использованы для оптимизации технологии важных для промышленности реакций гидрирования/дегидрирования, а также для проверки теоретических и эмпирических методов прогнозирования термодинамических свойств.

3.2.6 Исследование равновесия гидрирования-дегидрирования в системе 1метилиндол/ октагидро-1-метилиндол

В рамках нашего исследования также было интересно рассмотреть реакции гидрирования/дегидрирования индола с метильным заместителем на атоме азота. Тем более, что обе формы как гидрированная (октагидро-1-метилиндол), так и дегидрированная (1-метилиндол) имеют низкие температуры плавления, высокую стабильность и высокую температуру кипения (при этом температуры дегидрирования ниже температуры кипения) [152]. Такие свойства системы позволяют успешно реализовать концепцию хранения и транспортировки водорода.

Реакции гидрирования/дегидрирования системы 1-метилиндола/октагидро-1метилиндол представлены на рис. 38.



Рис. 38 Равновесие реакций гидрирования в системе 1-метилиндол/ октагидро-1-метилиндол

Для данной системы каталитическое гидрирование/дегидрирование проводили в диапазоне температур от 413 до 493 К на Pt, Pd, Ni катализаторах. Детали эксперимента представлены в предыдущей главе.

Идентификацию продуктов проводили на газовом хроматомасс-спектрометре GHMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с использованием 100 м капиллярной хроматографической колонки (см. 3.1.2).

Промежуточные продукты, идентифицированные в равновесной смеси при гидрировании 1-метилиндола представлены на рис. 39.



Рис. 39 Промежуточные продукты гидрирования 1-метилиндола

Масс-спектры для 1-метилиндола и 1-метил-индолина имеются в литературе и полученные нами данные полностью им соответствуют, а именно: для 1-метилиндола нами был записан спектр (m/z) 130, 103, 89, 77, 65, 51, 39, 27 и для и 1-метил-дигидроиндола (m/z) 132, 117, 103, 91, 77, 65, 51, 36.

В базе данных NIST [118] отсутствует спектр для молекулы октагидро-1-метилиндола. Однако, спектр для октагидро-3-метил-индола имеется в литературных данных, что дает нам возможность сравнить полученные нами данные. Спектр для октагидро-3-метилиндола представлен следующими характеристическими ионами (m/z) 139, 124, 96, 82, 68, 56, 41, 30. Нами для молекулы 1-метил-октагидроиндола записан следующий спектр (m/z): 139, 122, 96, 82, 67, 41. По основным характеристическим ионам данные совпадают, что позволяет сделать вывод о правильности идентификации.

Для 4,5,6,7-тетрагидро-1-метилиндола литературные данные по спектрам отсутствуют. Нами был получен спектр (m/z): 135, 117, 107, 92, 77, 65, 36. Вероятно, фрагментация данной молекулы идет по двум механизмам. Первый характерен выбросу радикала, что приводит к образованию иона индола – 117. Второй механизм вызван элиминированием молекулы HCN, с образованием иона 107.

В работе [152] была рассчитана энергетика производных индола с помощью метода DFT и показано, что наиболее стабильной структурой 1-метил-тетрагидроиндолов является 4,5,6,7-тетрагидро-1-метилиндол. Анализ ГХ-МС, в свою очередь, показал только одну структуру с молекулярной массой, соответсвующей тетрагидро-1-метилиндолам. Следовательно можно предположить, что этот пик принадлежит 4,5,6,7-тетрагидро-1-метилиндолов, не было обнаружено ГХ-МС.

На рис. 40 показаны профили распределения продуктов в зависимости от времени контакта при температурах 413 и 493 К с использованием катализатора 12% Ni/SiO₂.



Рис.40 Типичная зависимость состава реакционной смеси от времени контакта при гидрировании 1-метилиндола (Катализатор = 9.1 % мас. 12% Ni/SiO₂). Левая ось – состав реакционной массы без учета водорода и растворителя. Правая ось – температура реакции (в К). - Н8-1-метилиндол, ◆- Н4-1-метилиндол, -Н2-1-метилиндол, ▲-1-метилиндол.

Основным продуктом гидрирования 1-метилиндола при 413 К является 1-метилпергидроиндол (Н8-1-МИД) в количестве до 90% мольных %. Примечательно, что количество продукта гидрирования двойной связи в азотном кольце, а именно 1метилиндолина не превышает 1-3 % мол. Также 1-метил-гексагидроиндолы в реакционной массе гидрирования 1-метилиндола не образуется. Единственным промежуточным продуктом реакции является 1-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индол (Н4-1-МИД). Данный продукт образуется в большом количестве в первый момент гидрирования, но затем гидрируется дальше в пергидропроизводное (Н8-1-МИД) (рис. 40).

При повышении температуры реакции до 493 К дополнительного образования 4H-1-МИД не происходит, наоборот данный продукт расходуется путём дегидрирования в 1метилиндолин. Также количество H8-1-МИД при 493 К начинает резко сокращаться. При этом, за счет равновесности процесса, в реакционной массе образуется в значительных количествах исходный 1-метилиндол и 1-метил-индолин (H2-1-МИД). При этой температуре также промежуточные продукты гексагидро-1-метилиндолы в реакционной массе не обнаружены.

Таким образом, при гидрировании 1-метилиндола преимущественно гидрируется углеводородное кольцо через интермедиат Н4-1-МИД, в отличии от гидрирования

индолина или индола. В случае, когда атом азота «защищён» алкильной группой, как в 1метилиндоле, гексагидро продукт в реакционной массе отсутствует.

Такой состав реакционных масс совпадает с результатами расчета DFT в работе [152], где оценивалась реакция дегидрирования H8-1-МИД. В результате рассчета получили, что путь дегидрирования наиболее вероятен через образование 4,5,6,7-тетрагидро-1-метилиндола, а путь с образованием гексапроизводного энергетически невыгоден. Также ими методом GC-MSD был обнаружен только один стабильный промежуточный продукт в смеси - 4,5,6,7-тетрагидро-1-метилиндол, что совпадает с нашими исследованиями равновесия гидрирования-дегидрирования системы 1-метилиндол/H8-1-метилиндол.

Стабильность субстратов в условиях гидрирования-дегидрирования

Для потенциальных LOHC важно сохранять стабильность и химическую чистоту в течение многих циклов гидрирования-дегидрирования. В данной работе мы оценивали селективность по направлению гидрирования и дегидрирования систем в зависимости от температуры процесса-метилиндол/октагидро-1-метилиндол в диапазоне температур 140–210°C, а также сравнили их с данными для системы индол/октагидроиндол в диапазоне температур 150–220°C. Время контакта было достаточным для установления равновесия. Результаты представлены на рисунке 41.



Рис. 41 Селективность по направлению гидрирования-дегидрирования а – Индолин; b – 1-Метилиндол

Как показано на рис. 41, система с участием 1-метилиндола более стабильна чем с индолином. Так, например, при 200°С для 1-метилиндола селективность по реакциям гидрирования снижается с 99.8 % до 95% за 100 минут контакта, а для индолина с 99.5 до 12% за тоже время контакта.

Анализ термокаталитической устойчивости этих двух систем при времени контакта необходимым для достижения химического равновесия показал (рис. 41), что система, содержащая индолин сохраняет устойчивость при температурах не выше 170-180°С. Выше этих температур наблюдается резкое падение содержания индолина и продуктов его гидрирования/дегидрирования в реакционной массе (рис. 41). Система, содержащая 1метилиндол стабильна при температурах вплоть до 200°С (рис. 41).

Таким образом, при получении констант равновесия и термодинамических характеристик реакций гидрирования-дегидрирования системы с участием индолина температурный диапазон был ограничен 190°С, а для 1-метилиндола - 210°С.

Константы равновесия в системе 1-метилиндол/Н8-1-метилиндол

Численные значения концентрации участников реакции гидрирования были использованы для расчета констант равновесия реакций парциального гидрирования R-I и R-II, и реакции исчерпывающего гидрирования R-III и R-IV. Расчеты были проведены аналогично тому как это описано для системы бифенил-бициклогексан. Полученные константы равновесия приведены в таблице 24. Аналогично допущениям, принятым в разделе 3.1.2, константы равновесия отнесены к жидкой фазе, в которой находились участники реакции гидрирования.

Таблина 24

	5		1				F 1 .
метилпергид	рондол						
Реакция ^а	$P_{\rm av}$,	<i>T</i> , K ^c	$K_{a}{}^{d}$	+/- ts ^e	ln <i>K</i> a	+/- ts ^e	Исх.сырье ^f
	атм ^b						
	9.3	413.15	0.89	0.25	-0.12	0.33	с
	17.9	433.15	0.50	0.07	-0.69	0.14	a
ЪΙ	39.4	443.15	0.39	0.39	-0.95	0.27	d
K-1	17.2	453.15	0.30	0.24	-1.20	1.25	a, b
	40.6	463.15	0.24	0.61	-1.44	0.79	d
	18.5	473.15	0.19	0.04	-1.67	0.24	b
	9.5	413.15	3.24	0.22	1.17	0.07	С
	19.2	423.15	0.51	0.02	-0.68	0.03	f
рп	17.7	433.15	0.47	0.04	-0.75	0.09	a
K-11	39.3	443.15	0.11	0.01	-2.18	0.09	d
	15.7	453.15	0.53	0.02	-0.63	0.04	b
	18.4	473.15	0.11	0.01	-2.21	0.07	b

Результаты изучения химического равновесия в системе 1-метилиндол / 1 -

	21.2	483.15	0.014	0.002	-4.25	0.15	e
	9.0	413.15	335.46	121.63	5.82	0.35	с
	19.5	423.15	96.35	35.28	4.57	0.27	f
R-III	17.8	433.15	29.31	1.38	3.38	0.13	а
	19.5	453.15	3.18	0.72	1.16	0.08	а
	21.5	483.15	0.16	0.05	-1.83	0.34	e
	8.6	413.15	162.94	17.51	5.09	0.11	с
	19.1	423.15	5.79	1.05	1.74	0.19	f
	17.7	433.15	14.16	1.15	2.65	0.08	а
K-1 V	39.0	443.15	1.24	0.06	0.21	0.04	d
	15.8	453.15	7.00	0.49	1.94	0.07	b
	40.6	463.15	0.37	0.01	-0.99	0.01	d

^а Реакции представлены на рис.38.

^bСреднее давление в системе при достижении химического равновесия.

^с Температура равновесия

^d Термодинамическая константа равновесия

^еПогрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2).

^fСостав исходного сырья представлен в Таблице П22

Анализ зависимостей констант (и логарифмов констант) равновесия и R-I-R-IV (рис. 42) от температуры показывает термодинамическую вероятность осуществления реакции. Так если константа равновесия больше 1, а логарифм константы больше нуля, то термодинамически более выгодной является прямая реакция, иначе – обратная.



Рис. 42 Зависимость константы равновесия от температуры для реакций R-I – R-IV

Как показано на рис. 42, реакции гидрирования термодинамически выгодны для реакций R-I и R-II только при температурах ниже 420 К. Реакции дегидрирования становятся термодинамически более выгодными, начиная с температуры 480 К, в случае реакции R-III (дегидрирование 1 – метилпергидрондола в дигидропроизводное).

Гидрирование во всем диапазоне температур, показанном на рис. 42, термодинамически более выгодно для реакции R-IV.

Термодинамические характеристики реакций гидрирования, представленных на рис. 38, собраны в Таблице 25.

_термодинамические характеристики реакции в системе 1 -метилиндол 116-1-метилин						
Реакция ^а	Метод ^ь	T/K	$\Delta_{ m r} H_{ m m}^{ m o}$	$\Delta_{ m r}S_{ m m}^{ m o}$		
			кДж∙моль⁻¹	Дж·моль-1·К-1		
R-I	E	443.5	-42.1 ± 8.7	-103 ± 20		
	TC	298.15	-45.0 ± 2.8			
	G4	298.15	-43.8 ± 3.5			
R-II	E	442.0	-100.8 ± 5.6	-237 ± 13		
	G4	298.15	-108.0 ± 3.5			
R-III	E	445.4	-181.3 ± 5.4	-391 ± 12		
	G4	298.15	-183.3 ± 3.5			
R-IV	E	450.7	-123 ± 18	-265 ± 42		
	G4	298.15	-119.1 ± 3.5			

Термолицаминеские узрактеристики реакций в системе 1 -метилициол/H8-1-метилициол

^а Реакции, представленные на рис.38. Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0,95, k = 2)

^b Методы: E = данные температурных зависимостей констант равновесия из табл. 24; TC = термохимия (получены в соответствии с законом Гесса); G4 = энтальпия реакции рассчитана с использованием H_{298} участников реакции, взятой непосредственно из G4-протокола.

Как видно из таблицы 25, значения $\Delta_r H_m^0$ для реакций от R-I до R-IV относятся к средним температурам исследований равновесия, которые составляют примерно 440-450 К. Для системы LOHC индол/октагидроиндол было показано, что эти энтальпии реакции неотличимы от энтальпий реакции, рассчитанных по закону Гесса из термохимических данных при температуре T = 298.15 К (см. 3.2.2). Также для реакции R-I, приведенной в таблице 25, значение $\Delta_r H_m^0$ (443.5 K) = -42.1 ± 8.7 кДж·моль⁻¹, полученное из исследования равновесия, очень близко к термохимическому значению $\Delta_r H_m^0$ (g, 298.15 K) = -45.0 ± 2.8 кДж·моль-1, которое было рассчитано с использованием достоверных данных для 1метилиндола и 1-метилиндолина, измеренных в данной работе с помощью калориметрии сгорания (см. таблицу 26 и 27).

Из табл. 25 следует, что тепловой эффект гидрирования двойной связи в азотсодержащем пятичленном цикле для реакции R-I составляет -42.1 ± 8.7 кДж·моль⁻¹. Дальнейшее гидрирование 1-метилиндолина в октагидро-1-метилиндол по реакции R-III составляет -181.3 ± 5.4 кДж·моль⁻¹. В результате было установлено, что суммарный эффект гидрирования 1-метил-индола в октагидро-1-метилиндол в направлении R-I к R-III (рис. 38) составляет -223.4 кДж·моль⁻¹. Такой же результат -223.8 кДж·моль⁻¹ (рис. 43) получен для образования октагидроиндола в направлении от R-II к R-IV. Такое взаимное соответствие суммарных тепловых эффектов реакции свидетельствует достоверности 0

Таблица 25

термодинамических данных, полученных в таблицах 24 и 25. Кроме того, сравнение энергетических эффектов систем 1-метилиндолин/октагидро-1-метилиндол, с обсуждаемой системой в 3.2.1 (индол/октагидроиндол), показывает, что они практически совпадают в пределах экспериментальных погрешностей. Это наблюдение подтверждает результаты исследований равновесия, проведенных в обеих системах, а также позволяет распространить такое энергетическое сходство на другие возможные системы LOHC, где в молекулы включены вторичный и третичный азот.

Термодинамический анализ реакций гидрирования

Константы равновесия (таблица 24) и термодинамические характеристики, полученные в таблице 25, помогают провести термодинамический анализ взаимопревращений исходного субстрата через промежуточные продукты в конечный полностью гидрированный продукт. Анализ основан на уравнении Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_{\mathbf{r}} G_{\mathbf{m}}^{^{\mathrm{o}}} = -RT \times \ln K_{p} (T) = \Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{^{\mathrm{o}}} - T \times \Delta_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{m}}^{^{\mathrm{o}}}$$
(69)

Используя энтальпии и энтропии реакций от R-I до R-IV из таблицы 25, изменение энергии Гиббса для этих реакций рассчитывали по уравнению 47 и они приведены на рис. 43.



Рис.43 Полный термодинамический анализ превращений в системе 1-метил-индол/октагидро-1-метилиндол.

Эти значения $\Delta_r G_m^{\circ}$ помогают понять, почему концентрации обоих промежуточных продуктов H2-1-метилиндола и H4-1-метилиндола очень низки в равновесной смеси. Действительно, слегка положительные значения для реакций R-I и R-II указывают на то, что обе эти реакции термодинамически менее выгодны, чем реакции R-III и R-IV с отрицательными значениями $\Delta_r G_m^{\circ}$, как показано на рис. 43. Далее, H2-1-метилиндол и H4-

1-метилиндол исчезают из реакционной смеси сразу после образования, и их количества ограничиваются равновесными концентрациями.

Еще одним преимуществом термодинамического анализа является то, что он помогает оценить степень извлечения водорода в отдельных реакциях, что важно для оптимизации системы LOHC. Так как дегидрирование H8-1-МИД представляет из себя сложную систему последовательно-параллельных превращений, то для избежания неверной интерпретации результатов анализа необходимо исследовать не только систему в целом, но и каждую реакцию и направление превращений. В качестве критерия полноты дегидрирования нами была использована степень извлечения водорода от максимально возможного количества.

Термодинамический анализ дегидрирования отдельных реакций в системе LOHC 1метилиндол/H8-1-МИД проводили для H8-1-МИД в интервале температур 433-483 К при 1 атм в гипотетической газовой фазе (в отсутствие инертного растворителя). Анализ проводили отдельно для каждой реакции R-I, R-II, R-III и R-IV (рис. 38). Например, если для реакции R-III в равновесной смеси количество 1-метилиндолина определить как xмолей, то количество октагидро-1-метилиндола в этой смеси равно (1-x) молей, а количество выделившегося водорода из этой смеси в 3 раза больше. Следовательно, общее количество молей в смеси равно (1 + 3x), что приводит к следующему уравнению для константы равновесия:

$$K_{\chi} = \frac{x \cdot (3x)^3}{1 - x} \cdot \frac{P_{tot}^3}{(1 + x)^3}$$
(70)

Используя экспериментальную константу равновесия из таблицы 24 для этой реакции и решая это уравнение относительно х, мы получаем равновесный состав для дегидрирования октагидро-1-метилиндола в 1-метилиндолин. Аналогичным образом были выполнены расчеты для реакций с R-I по R-IV, показанные на рисунке 38. Результаты термодинамического анализа дегидрирования в этой LOHC-системе представлены на рис. 44.



Рис. 44 Термодинамический анализ дегидрирования отдельных реакций в системе с 1-метилиндолом.

В результате термодинамического анализа дегидрирования в системе с 1метилиндолом было получено (рис. 44), что наибольшая степень извлечения водорода достигается при температуре 483 К для реакций дегидрирования Н4-1-МИД и 1-метилиндолина, равные 100% и 90% соответственно. Степень извлечения водорода не превышает 70 % (рис. 44) для двух оставшихся превращений в этой системе. Следовательно, при оценке возможности использования органической молекулы в качестве LOHC необходимо учитывать термодинамические характеристики всех реакций, протекающих в системе, так как термодинамика образования промежуточных продуктов вносит существенный вклад в состав равновесной реакционной массы.

3.2.7 Термохимия N-алкил-замещенных производных индола

С практической точки зрения систему 1-метил-индол/октагидро-1-метилиндол можно считать перспективным LOHC за счет хорошей термической стабильности и достаточного количества хранимого и выделяемого водорода. Однако синтез 1-метилиндола или 1-метилиндолина сложен. В свою очередь, синтез этил- или изопропилзамещенных индолов проще, и, кроме того, давление паров в системах с более длинной алкильной цепью на азоте значительно ниже, что является преимуществом для распределения LOHC в условиях существующей топливной инфраструктуры на основе

бензина и дизельного топлива. Поэтому в настоящей работе были изучены термохимические свойства производных этил- и изопропилиндола (см. рис. 45).



Рис. 45. Ожидаемые интермедиаты гидрирования производных алкилиндолов в равновесной смеси

Калориметрия сгорания: стандартные молярные энтальпии образования N-алкилзамещенных производных индола.

Энтальпии образования N-алкил-замещенных производных индола были получены экспериментально методом калориметрии сгорания. Удельная энергия сгорания $\Delta_{c}u^{\circ}$ была измерена в серии из пяти экспериментов для каждого соединения. Результаты для $\Delta_{c}u^{\circ}$ и $\Delta_{c}H_{m}^{\circ}$ приведены в Таблице 26 и Таблице 27, где они относятся к реакциям:

1-этилиндолин:
$$C_{10}H_{13}N(liq) + 13.25 \times O_2(g) = 10 \times CO_2(g) + 6.5 \times H_2O(liq) + 0.5 N_2(g)$$
 (73)

1-изопропилиндолин: C₁₁H₁₅N(liq)+14.75×O₂(g)=11×CO₂(g)+7.5×H₂O(liq)+0.5 N₂(g) (74)

Таблица 26

Результаты экспериментов по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) ^а

	1-Ме-индол	І-Ме-индолин	1-Et-индолин	1-1-Pr-индолин	
т (вещество) /г	0.547496	0.278936	0.361525	0.219663	
m'(хлопок) /г	0.001058	0.00108	0.000875	0.001055	
т"(полиэтилен)/г	0.263286	0.435366	0.293972	0.430564	
$\Delta T_{\rm c}$ /K	1.30728	2.10965	1.89074	1.92589	

(ɛ _{calor})·(-ΔT _c) /Дж	-32829.12	-31402.1	-28143.7	-28666.9
(ε _{cont})·(-ΔT _c) /Дж	-38.14	-35.41	-31.09	-31.76
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	62.14	63.91	60.92	57.64
$\Delta U_{\rm corr}/$ Дж	9.51	10.58	9.62	9.51
-m'·Δ _c u' /Дж	17.92	18.3	14.83	17.88
-m''Δ _c u' /Дж	12206.19	20182.39	13627.75	19959.78
$\Delta_{c}u^{\circ}/(Дж \cdot \Gamma^{-1})$	-37567.5	-39396.2	-40121.9	-40465.6
	4 H 0			

^а Описание символов приведено в табл. П8

Таблица 27

Термохимические данные для производных индола при T=298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, в кДж·моль⁻¹).^a

Вещество	$\Delta_{\rm c} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm liq})$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})$	$\Delta_l^g H_m^{ob}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$
1	2	3	4	5	6
1-метил-индол	-4921.4±2.0 [133]	93.6±2.3			
	-4918.4±1.9	87.3±2.2			
		90.3±1.6 ^d	61.9±0.2	152.2 ± 1.6	150.7±1.0
1-метил-индолин	-4486.5±2.1	46.5±2.3	57.6±0.4	104.1±2.3	100.5 ± 1.0
1-этил-индолин	-5806.9±2.5	13.9±2.9	62.1±0.2	76.0±3.0	73.6±1.0
1-изо-пропил-индолин	-6458.4±2.5	-19.0±2.9	66.2±0.4	47.2±3.0	43.4±1.0

^а Погрешности экспериментов по калориметрии сгорания оценивались в соответствии с процедурой, рекомендованной Oloffson[153].

^b Таблица 28. Погрешность определенияя энтальпии испарения в этой таблице представляет собой расширенную погрешность $U(\Delta_l^g H_m^0)$ с уровнем достоверности 95%.

^с Таблица 32.

^d Средневзвешенное значение (экспериментальная погрешность принята за весовой коэффициент).

Из таблицы 27 следует, что наши результаты по калориметрии сгорания 1метилиндола согласуются с данными, опубликованными Ribeiro da Silva *et al.* [133] в пределах суммарных погрешностей. Данные для N-метил-, этил- и изо-пропил-индолинов отсутствуют в литературе и были получены нами впервые.

Измерение давлений насыщенных паров методом транспирации

Температурные зависимости давлений паров 1-метилиндола и алкилиндолинов приведены в таблице П1. С помощью уравнений 13 и 14 рассчитаны энтальпии и энтропии испарения и сопоставлены с литературными данными в табл. 28.

Таблица 28

Компиляция энтальпий испарения $\Delta_{I}^{g} H_{m}^{\circ}$ для алкилиндолов

Соединение	Метод ^а	Т- диапазон	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T_{\rm av})$	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{o}(298.15 \text{ K})^{b}$	Лит.
		Κ	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	
1-метил-индол (liq)	DC	334.3	67.1±0.3	62.2±1.6	[133]
	CGC			61.1±3.1	[154]
	S	268.6-341.9	61.6±0.1	61.9±0.3	[155]
	SC			61.1±2.0	[128]
	Т	294.2-354.2	60.7 ± 0.4	62.3±0.5	табл. 27
	J_x			61.1±1.0	табл. 29

				61.9±0.2 °	
1-этил-индол (liq)	J_x			63.6±1.0	Табл.29
1-изопропил-индол (liq)	J_x			67.8±1.0 ^x	Табл.29
1-метил-индолин (liq)	Т	278.4-333.2	57.1±0.4	57.4±0.5	табл. 27
	J_x			58.5±1.0	Табл.29
				57.6±0.4 °	
1-этил-индолин (liq)	Т	281.3-318.2	62.0±0.4	62.1±0.5	табл. 27
	J_x			62.0±1.0	Табл.29
				62.1±0.4 ^c	
1-изопропил-индолин (liq)	Т	293.2-329.2	65.3±0.6	66.2±0.7	табл. 27
	J_x			66.2±1.0	Табл.29
				66.2±0.6 ^c	

^а Методы: DC = Calvet - калориметрия; T = транспирация; *J_x* – получено из корреляции с индексами Ковача; SC = калориметрия растворения.

^b Приведено к *T* = 298.15 К используя разность теплоемкости из табл. П23.

^с Средневзвешенное значение. Значения в скобках были исключены при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, были рекомендованы для термохимических расчетов.

Результаты наших измерений давлений паров 1-метилиндола согласуются с данными, полученными в работе [155] (табл. 27). Давление паров N-метил-, этил- и изопропилиндолинов было измерено нами впервые. На рис. 46 рассмотрено сравнение наших измерений для 1-метилиндола с результатами, выполненными статическим методом в работе [155], как видно из рис. 46 данные взаимосогласованы.



Рис. 46 Сравнение данных для 1-метилиндола: ● - транспирация; ○ – статический метод [155].

Поскольку энтальпии испарения для 1-метил-, 1-этил- и 1-изопропил-индолинов были измерены впервые, для достоверности результатов требуется дополнительная проверка. С этой целью в данной главе рассмотрены корреляции энтальпий парообразования с индексами Ковача (табл. 29), а также с нормальными температурами кипения алкилиндольных производных (табл. 30).

Таблица 29

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ ароматических соединений с их индексами Ковача (J_x)

Coorting	J_x^{a}	$\Delta_1^g H_m^o (298 \text{ K})_{exp}^b$	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm c}$	Δ^{d}
Соединение		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
1-метил-пирролидин	697	34.2	34.1	0.1
толуол	780	38.1	37.9	0.2
1,4-диметилбензол	876	42.4	42.3	0.1
индан	1033	49.2	49.5	-0.3
инден	1059	50.6	50.7	-0.1
тетралин	1164	55.2	55.5	-0.3
хинолин	1231	59.3	58.6	0.7
2-метил-хинолин	1294	61.8	61.5	0.3
3-метил-хинолин	1346	63.7	63.8	-0.1
4-метил-хинолин	1357	64.3	64.4	-0.1
6-метил-хинолин	1343	64.0	63.7	0.3
7-метил-хинолин	1338	63.7	63.5	0.2
8-метил-хинолин	1304	61.9	61.9	0.0
2,6-диметил-хинолин	1397	65.8	66.2	-0.4
1-метил-индол	1285		61.1±1.0	
1-метил-индолин	1230		58.5±1.0	
1-этил-индолин	1305		62.0±1.0	
1-изопропил-индолин	1397		66.2±1.0	
1-этил-индол	1340		63.6±1.0 ^d	
1-изопропил-индол	1432		67.8±1.0	
Н8-1-метил-индол			53.7±1.0	
Н8-1-этил-индол			57.3±1.0	
Н8-1-изопропил-индол			61.1±1.0	
Н8-индол	1140	53.5	54.4	-0.9
Н8-2-метил-индол	1217	57.8	58.0	-0.2

^а Индексы Ковача при 323 К, на стандартной неполярной колонке SE-30 [156].

^b Из источника [157].

^с Рассчитано с помощью ур. (75) с учетом расширенной погрешности ± 1.0 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^d Разница между 4 и 5 столбцом.

^d Для сравнения **62.6±1.0** из *T_b* (табл. 30).

Как обсуждалось ранее (раздел 2.4.3), значения $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ линейно коррелируют с индексами Ковача в ряду структурно-подобных соединений. Таким образом,

нами была получена линейная корреляция между энтальпиями испарения и индексами Ковача для ряда соединений, представленных в табл. 29:

$$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) / (кДж \cdot моль^{-1}) = 2.2 + 0.0458 \times J_x$$
 при ($R^2 = 0.9986$) (75)

Энтальпии испарения, полученные с помощью корреляций с индексами Ковача (табл. 29, столбец 4), хорошо согласуются с энтальпиями, полученными нами методом транспирации (табл. 27). Такую хорошую согласованность результатов можно рассматривать как дополнительное подтверждение экспериментальных данных, измеренных в настоящей работе методом транспирации. Из табл. 29 видно, что разница между экспериментальными энтальпиями испарения и «теоретическими» значениями, рассчитанными по уравнению (75) в основном ниже 0.5 кДж·моль⁻¹. Следовательно, погрешность энтальпий испарения для данного определения оценена в ±1.0 кДж·моль⁻¹.

Литературные данные нормальных температурах кипения (T_b) для алкилзамещенных индолов были взяты для корреляции со значениями $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) и представлены в таблице 30.

Таблица 30

температурами кипения	T_b			
	T_b^{a}	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \text{ K})_{\rm exp}^{\rm b}$	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm c}$	Δ^{d}
Соединение	Κ	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻¹
индол	527.0	65.6	65.9	-0.3
1-метил-индол	512.6	61.9	61.6	0.3
2-метил-индол	545.2	71.7	71.4	0.3
3-метил-индол	538.7	69.8	69.4	0.4
5-метил-индол	540.2	70.4	69.9	0.5
7-метил-индол	539.2	68.8	69.6	-0.8
1,2-диметил-индол	533.5	67.6	67.9	-0.3
2,3-диметил-индол	558.2	75.2	75.2	0.0
1,3-диметил-индол	531.7		67.3±1.0	
1-этил-индол	516.0		62.6±1.0	
^а Из источника [158].				

Корреляция энтальпии испарения $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K) производных индола с их нормальными температурами кипения T_b

^b Из источника [157].

^с Рассчитано с помощью ур. (76), расширенная погрешность составляет ± 1.0 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^d Разница между 4 и 5 столбцом.

Для данного набора соединений получена следующая линейная корреляция:

$$\Delta_1^{g} H_m^{o}(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot моль^{-1}) = -91.5 + 0.2987 \times T_b$$
при ($R^2 = 0.988$) (76)

Из табл. 30 видно, что разница между экспериментальными энтальпиями испарения и «теоретическими» значениями, рассчитанными по уравнению (76) в основном ниже 0.5

кДж·моль⁻¹. Следовательно погрешность определения энтальпий испарения по данному методу оценена в ±1.0 кДж·моль⁻¹.

3.2.8 Квантово-химическое исследование N-алкил-замещенных индолов

Теоретические значения $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})$ производных N-алкил-замещенных индолов были получены квантово-химическими методами с целью проверки наших новых экспериментальных результатов. Согласие между теоретическими и экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^{0}$ (g, 298.15 K) является ценным индикатором взаимной согласованности результатов. Энтальпии H_{298} наиболее стабильных конформеров для каждого соединения (табл. 31) были рассчитаны с использованием методов G4, G3MP2, и CBS-APNO и пересчитаны в энтальпии образования с помощью реакции атомизации и WBR (табл. 32).

Таблица 31

паноблее стабильные конформер	ы производных алкил-индолов	
Индол	Структура	Δ _f H [°] _m (g) _{G4} / ^a кДж·моль ⁻¹
СН ₃ 1-Метилиндол		149.9
СН ₃ 1-Метилиндолин		106.1
СН ₃ 1-Метил-4,5,6,7-тетрагидро- 1Н-индол		41.9

Наиболее стабильные конформеры производных алкил-индолов





^а Рассчитано с помощью метода атомизации

Как видно из Таблицы 32, значения энтальпий образования соединений, рассчитанные с помощью методов G4, G4MP2, G3MP2 и CBS-APNO, очень близки, независимо от того, какой метод атомизации или WBR был использован. Поэтому квантово-химические значения были усреднены для каждого соединения и получены теоретические значения $\Delta_f H_m^0$ (g, 298.15 K)_{theor}, которые затем сравнивали с экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^0$ (g, 298.15 K)_{exp}, представленные в табл. 32. Как видно из табл. 32, теоретические и экспериментальные значения согласуются в пределах экспериментальных погрешностей.

Таблица 32

Теоретическая энтальпия образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ при T = 298.15 K ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) для производных индола, рассчитанная различными методами (кДж·моль⁻¹)

Соединение	G4	G4	G4MP2	G4MP2	G3MP2	G3MP2	CBS-APNO	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{0}({\rm g})_{\rm theor}^{\rm c}$
	AT ^a	WBR ^b	AT ^a	WBR ^b	AT ^a	WBR ^b	WBR ^b	1 III (C) ulcor
N-метил индол	149.9±3.5	151.1±2.0	146.7±3.5	152.7±2.0	148.9 ± 4.1	152.0±2.4	149.1±2.4	150.7±1.0
N-метил индолин	106.1 ± 3.5	98.6 ± 2.0	104.3 ± 3.5	100.1 ± 2.0	104.3 ± 4.1	99.2±2.4	99.2±2.4	100.5 ± 1.0
H4-N-метилиндол	41.9±3.5	36.6±2.5	41.4±3.5	37.7±2.5	43.9±4.1	39.4±2.9	41.0±2.9	39.5±1.1
cis-H8-N-метилиндол	-74.8±3.5	-83.5±1.8	-73.6±3.5	-82.3±1.8	-72.2 ± 4.1	-82.6±2.1	-84.2±2.1	-81.5±0.9
trans-H8-N-метилиндол	-77.2±3.5	-85.9±1.8	-75.9±3.5	-84.6 ± 1.8	-73.7±4.1	-84.1±2.1	-82.1±2.1	-82.9 ± 0.9
N-этилиндол	120.0 ± 3.5	120.6 ± 2.0	117.0 ± 3.5	122.9 ± 2.0	118.5 ± 4.1	122.1±2.4	122.8±2.9	121.2 ± 1.0
N-этилиндолин	79.4±3.5	71.9±2.0	77.6±3.5	72.7±2.0	77.2±4.1	71.8±2.4	73.3±2.4	73.6±1.0
H4-N-этилиндол	11.6±3.5	7.1±2.5	11.3 ± 3.5	8.6 ± 2.5	13.2 ± 4.1	9.6 ± 2.9	8.4 ± 2.9	9.4±1.1
cis-H8-N-этилиндол	-92.7±3.5	-96.2 ± 1.8	-101.2 ± 3.5	-104.3 ± 1.8	-99.9 ± 4.1	-104.7 ± 2.1	-104.8 ± 2.1	-101.4 ± 0.9
trans-H8-N-этилиндол	-104.3±3.5	-108.7±1.8	-102.8±3.5	-106.9 ± 1.8	-101.0 ± 4.1	-106.8 ± 2.1	-107.8 ± 2.1	-106.8 ± 0.9
N- <i>i</i> -пропил индол	88.6±3.5	89.6±2.0	85.7±3.5	92.2 ± 2.0	$87.0{\pm}4.1$	91.1±2.4	84.1±2.4	$89.0{\pm}1.0$
N- <i>i</i> -пропил индолин	48.2±3.5	41.8±2.0	46.8±3.5	44.3±2.0	45.8±4.1	41.4±2.4	42.0±2.4	43.4±1.0
Н4-N- <i>i</i> -пропилиндол	-19.7±3.5	-21.7 ± 2.0	-19.6±3.5	-18.9 ± 2.0	-17.9 ± 4.1	-17.6±2.4	-22.1±2.4	-19.9 ± 1.0
cis-H8-N- <i>i</i> -пропилиндол	-127.5±3.5	-129.4±2.0	-125.9±3.5	-127.3±2.0	$-125.0{\pm}4.1$	-128.2±2.4	-127.8 ± 2.4	-127.8 ± 1.0
trans-H8-N- <i>i</i> -пропил индол	-129.8±3.5	-131.7±2.0	-127.9±3.5	-129.3±2.0	-126.8±4.1	-129.9±2.4	-131.4±2.4	-131.5±1.0

^а Рассчитаны методом G4, G4MP2 или G3MP2 с помощью метода атомизации, расширенная погрешность составляет ±3.5 кДж·моль⁻¹ для G4 [111], и для методов G3MP2 [145] и CBS-APNO [113] оценивается как ±4.1 кДж·моль⁻¹.

^b Рассчитано методами G4, G4MP2, G3MP2, и CBS-APNO с помощью реакций (табл. П24-П32) с использованием экспериментальных значений $\Delta_f H_m^0(g)$ для участников реакций (табл. П17).

^с Рассчитано для каждого соединения как средневзвешенное значение из столбцов 2-7 из этой таблицы.

Поскольку H0-1-метил-индол, H2-1-метил-индол, H4-1-метил-индол и H8-1-метилиндол участвуют в реакциях R-I - R-IV (рис. 38), нами были рассчитаны теоретические значения энтальпий этих реакций (табл. 25) с использованием теоретических энтальпий образования участников реакций по закону Гесса. Сравнение «теоретических» энтальпий реакции (G4, табл. 25) с энтальпиями, полученными в ходе исследований химического равновесия (Е, табл. 25) и с данными термохимии (TC, табл. 25) подтверждает хорошую согласованность результатов в пределах экспериментальных погрешностей. Такое согласие является необходимым доказательством правильности допущений, использованных для обработки результатов химического равновесия. Более того, такая согласованность результатов позволяет использовать квантово-химические результаты, представленные в таблице 32, для расчета энтальпий реакции 1-этил-индола (реакции R-V - R-VIII, рис. 47) и 1-изопропил-индола (реакции R -IX - R-XII, рис. 47). Эти расчеты помогут оценить энергетическое влияние алкила у атома азота в молекуле N-алкилиндола. Результаты расчетов собраны в табл. 33.



Рис. 47 Реакции гидрирования 1-этил-индола (реакции с R-V по R-VIII) и 1-изопропилиндола (реакции с R-V по R-VIII)

Таблица 33

Теоретические газофазные энтальпии реакции $\Delta_r H_m^{\circ}(g)$ при T = 298.15 К ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) для производных индола, рассчитаных методом G4 (кДж·моль⁻¹).

Реакция	Me	Реакция	Et	Реакция	iso-Pr
R-I	-43.8	R-V	-40.6	R-IX	-40.4
R-II	-108.0	R-VI	-108.4	R-X	-108.3
R-III	-183.3	R-VII	-183.7	R-XI	-178.0
R-IV	-119.1	R-VIII	-115.9	R-XII	-110.1

Как видно из табл. 33, размер и тип заместителя оказывают очень умеренное влияние на энергетику реакций гидрирования. Только для конечной стадии гидрирования (реакции R-IV, R-VIII и R-XII) взаимодействие алкильного заместителя с пергидро-индольным кольцом вызывает незначительное снижение энтальпии реакции за счет увеличения стерических отталкиваний между разветвленными частями молекулы.

Термодинамический анализ гидрирования\дегидрирования систем алкил-замещенных производных индола

Жидкофазная энтальпия реакции обратимого гидрирования/дегидрирования $\Delta_r H_m^0$ (liq), в соответствии с уравнением 77 важный параметр для оптимизации условия хранения водорода с использованием производных индола как систем LOHC (где R = метил, этил, изопропил).



Энтальпии образования в жидкой фазе для участников реакции были получены по общему термохимическому соотношению:

 $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K})$ (78)

Термохимические данные, необходимые для такого расчета, приведены в таблице 34 для гидрированых соединений (HR) и в таблице 35 для их дегидрированных производных (HL). Энтальпии реакции дегидрирования/гидрирования системы H8-1-Rоктагидроиндол/H0-1-R-индол LOHC (ур. 77) были получены в соответствии с законом Гесса с использованием стандартных молярных энтальпий образования участников реакции, которые представлены в таблицах 34 и 35, а также таблице 36.

Таблица 34

Расчет энтальпии образования в жидкой фазе $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({
m liq})$ гидрированных производных индола при T = 298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, кДж моль⁻¹)^a

Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({ m g})_{\rm HR}{ m a}$	$\Delta_{ m l}^{ m g} H_{ m m}^{ m o}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm liq})_{\rm HR}{}^{\rm b}$
Н8-индол	-64.0±1.9	53.5±0.7 [табл. П1]	-117.5±2.0
Н8-1-метил-индол	-82.9 ± 0.9	49.2 ± 0.8 ^c	-132.1±1.2
Н8-1-этил-индол	-106.8±0.9	$53.7{\pm}0.8^{\text{ d}}$	-160.5 ± 1.2
Н8-1-изопропил-индо	ол -131.5±1.0	57.8±0.8 ^e	-189.3±1.3

^а Газофазные энтальпии образования полностью гидрированных молекул (табл. 32).

^b Рассчитано по ур. 78.

^сПолучено как показано на рис. 48.

^d Рассчитано с помощью энтальпии испарения H8-1-метил-индола (49.2 ± 0.8) кДж·моль⁻¹ и вклада 4.5 кДж·моль⁻¹ (разница между энтальпией испарения 1-этил-индолина и 1-метил-индолина табл. 28).

^е Рассчитано с помощью энтальпии испарения H8-1-метил-индола (49.2 ± 0.8) кДж моль⁻¹ и вклада 8.6 кДж моль⁻¹ (разница между энтальпией испарения 1-изопропил-индолина и 1-метил-индолина табл. 28).


Рис. 48 Расчет энтальпии испарения $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 К) Н8-1-метил-индола на основе энтальпии испарения Н8-индола

Таблица 35

Расчет энтальпии образования в жидкой фазе $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})$ дегидрированных производных индола при T = 298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, кДж моль⁻¹)^a

Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({ m g})_{\rm HL}{ m a}$	$\Delta^{\mathbf{g}}_{\mathbf{l}} H^{^{\mathrm{o}}}_{\mathrm{m}}{}^{\mathrm{b}}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HL}^{\rm c}$
индол	162.5 ± 1.0	65.3±0.6	97.2±1.2
1-метил-индол	152.2 ± 1.6	61.9±0.2	90.3±1.6
1-этил-индол	121.2 ± 1.0	63.6±1.0	57.6±1.4
1-изопропил -индол	89.0±1.0	67.8 ± 1.0	21.2±1.4

^аГазофазные энтальпии образования полностью дегидрированных молекул (табл. 32).

^ь Из табл. 28.

^с Рассчитано по ур. 78.

Таблица 36

Расчет энтальпии реакции дегидрирования пергидроиндолов в жидкой фазе $\Delta_r H_m^0(\text{liq})$ в соответствии с уравнением 56 при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HR}^{\rm a}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HL}^{\rm b}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})^{\rm c}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})/{\rm H_2}^{\rm d}$
Н8-индол	-117.5±2.0	97.2±1.2	214.7±2.3	53.7
Н8-1-метил-индол	-132.1±1.2	90.3±1.6	$222.4{\pm}2.0$	55.6
Н8-1-этил-индол	-160.5 ± 1.2	57.6±1.4	218.1 ± 1.8	54.5
Н8-1-изопропил-индол	-189.3±1.3	21.2 ± 1.4	210.5 ± 1.9	52.6

^аИз табл. 34.

^ь Из табл. 35.

^с Рассчитано в соответствии с законом Гесса.

^d Энтальпия реакции на моль H_{2.}

С практической точки зрения отношение энтальпии реакции к количеству выделяющегося водорода (кДж·моль⁻¹/H₂) позволяет сравнивать значения энтальпии LOHC-систем с различной стехиометрией. Таким образом, энтальпии реакции дегидрирования 1-алкилированных октагидроиндолов составляют от +55.6 до +52.6 кДж·моль⁻¹/H₂ (табл. 36). Эти результаты незначительно отличаются от значения энтальпии реакции, полученного для H8-индола, которое составляет +53.7 кДж·моль⁻¹/H₂ (табл. 36). Следовательно, алкилирование азота в индольном кольце практически не влияет на величину энтальпии реакции. Однако термическая стабильность N-алкилированных индолов значительно выше, что дает больше преимуществ для технических применений таких LOHC.

3.2.9 Метилзамещенные индолы в качестве систем LOHC

С точки зрения хранения водорода также интересно рассмотреть метил-замещенные производные индола. Например, 2-метилиндол обладает емкостью хранения водорода 5.8 мас.%, данная емкость имеет практически такое же высокое значение, что и у популярного LOHC среди гетероциклических соединений N-этилкарбазола, однако в то же время температура плавления у 2-метилиндола ниже, что является несомненным преимуществом среди носителей водорода.

В данном разделе приводится всестороннее экспериментальное и теоретическое термохимическое исследование моно-метил- и диметил-индолов и их пергидропроизводных, а также показан расчет энтальпий реакции дегидрирования/гидрирования этих потенциальных систем LOHC.

Информация об абсолютных давлениях паров полностью гидрированных производных индола очень важна для их практического применения, поскольку непосредственно они распределяются в качестве носителей водорода в инфраструктуре жидкого топлива. Давления паров метил- и диметилзамещенных индолов приведены в таблице П1.

Таблица 37

Соединение	Т-диапазон	$\Delta_{l}^{g} G_{m}^{0}(298.15 \text{ K})$	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{0}(298.15 \text{ K})$	$-\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{l}}C^{\mathrm{o}}_{p,\mathrm{m}}{}^{\mathrm{b}}$
	K	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
2-метил-индол	334.2-546.4	29.7±0.1	72.5±0.2	69
3-метил-индол	370.2-539.2	28.7 ± 0.5	70.1±1.3	69
5-метил-индол	338.2-540.2	28.3±0.1	70.3 ± 0.3	72
7-метил-индол	357.2-539.2	28.5±0.1	70.8 ± 0.3	72
2,3-диметил-индол	382.0-558.2	31.3±0.4	75.9±1.2	84
8Н-индол	277.9-458.7	16.6 ± 0.1	52.7±0.5	74
2-метил-8Н-индол	275.1-470.5	$17.4{\pm}0.1$	54.1±0.4	80

Коэффициенты уравнения Clarke и Glew (ур. 12)^a

^а Погрешности термодинамических функций выражаются в виде стандартной погрешности ^b Таблица П33

Экспериментальные данные были аппроксимированы с помощью уравнения Clarke и Glew (ур. 12), коэффициенты этого уравнения приведены в таблице 37. Данные коэффициенты использовались для оценки абсолютных давлений паров производных индола (HL - «обедненной» водородом формы LOHC-системы, или дегидрированные LOHC) при трех температурах (293 K, 323 K и 373 K), технически подходящих для хранения водорода. Результаты, представленные в таблице 38, показывают, что все исследованные метилиндолы имеют очень низкое давление паров даже при 373 K, что важно для безопасного хранения H₂.

Таблица 38

Соединение	<i>р</i> /Па при 293 К	<i>р</i> /Па при 323 К	<i>р</i> /Па при 373 К
Дегидрированный LOHC ^a			
2-метил-индол (liq)	0.40	5.7	166
2-метил-индол (cr)	0.22	5.1	
3-метил-индол (cr)	0.35	7.1	
5-метил-индол (liq)	0.65	9.4	266
7-метил-индол (liq)	0.75	9.9	252
7-метил-индол (cr)	0.22	5.6	
2,3-диметил-индол (cr)	0.06	1.5	
Гидрированный LOHC ^b			
2-метил-Н8-индол (liq) ^с	61	533	7861
3-метил-Н8-индол (liq)	47	370	4925
5-метил-Н8-индол (liq)	56	418	5285
7-метил-Н8-индол (liq)	70	498	5894
2,3-диметил-Н8-индол (liq)	1.4	122	3042

Абсолютные давления паров *р* индолов при выбранных температурах

^а Рассчитаны с использованием коэффициентов ур. 12, представленых в табл.37.

^b Получено из корреляции структура-свойство (Таблица ПЗ4).

^с Рассчитано с помощью экспериментальных данных.

Давления паров этих соединений при 293 К, 323 К и 373 К также приведены в табл. 38. Видно, что обогащенные водородом индолы имеют давления паров на два порядка выше, но даже при температуре 323 К (температура практического применения), величины давлений паров приемлемы для безопасного использования LOHC.

Оценка энтальпий испарения метилиндолов и метилоктагидроиндолов

Процессы гидрирования/дегидрирования происходят в сложной двухфазной парожидкостной системе. Поэтому исследование термодинамики испарения важно для дальнейших инженерных расчетов. Энтальпии испарения 2-метил-, 5-метил- и 7-метилиндолов были получены непосредственно из давления паров. Компиляция данных по энтальпиям сублимации/испарения метилиндолов приведены в таблице 39. Поскольку температуры плавления 3-метил-индола и 2,3-диметил-индола для экспериментов по транспирации являются высокими, энтальпии испарения для этих соединений были найдены другими способами. Для внедрения производных индолов в технологию также нужна информация по энтальпиям испарения гидрированных LOHC (а именно, метилоктагидроиндолов). Метод корреляции с индексами Ковача [68] использовался для проверки экспериментальных энтальпий испарения.

Компиляция энтальпий сублимации/испарения $\Delta^{g}_{cr.l} H^{\circ}_{m}$

	-	_	CI ,I		
Соединение	Метод ^а	Т- диапазон	$\Delta^{\rm g}_{\rm cr,l} H^{\rm o}_{\rm m}(T_{\rm av})$	$\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{0} (298.15 \text{ K})^{b}$	Лит.
		Κ	кДж∙моль⁻1	кДж·моль-1	
2-метил-индол (cr)	DC	360.1	91.7±1.0	87.6±2.4	[133]
	FT			85.5±1.0	Табл. П35
	Т	298.3-330.1	84.7 ± 0.4	85.1±1.2	Табл.П1
	Т	292.2-332.2	84.8±0.3	85.2±0.4	Табл. 37
				85.3±0.4 ^c	
2-метил-индол (liq)	IP	340.0-430.0	66.3±0.2	72.1±1.0	[132]
	Е	427.3-595.0	58.0±0.2	72.2±2.2	[132]
	FT			71.9±0.6	Табл. П35
	Т	334.2-370.2	67.1 ± 0.8	70.8 ± 0.9	Табл. 37
				71.7±0.4 ^c	
	J_x			70.0±1.5	Табл. 40
	J_{Lee}			70.4±1.5	Табл. 41
3-метил-индол (cr)	n/a	288-333	83.3±2.0	(83.6±2.1)	[91]
	DC	349.9	83.0±1.9	(90.4±2.4)	[133]
	FT			81.2±0.7 ^c	Табл. П35
3-метил-индол (cr)	Т	317.2-364.2	78.0±0.4	79.3±0.5	Табл. 37
3-метил-индол (liq)	n/a	368.2-539.4	63.7±1.0	(73.8±1.2)	[90]
	FT			69.8±1.4	Табл. П35
	J_x			70.2±1.5	Табл. 40
	J_{Lee}			70.2±1.5	Табл. 41
5-метил-индол (liq)	BP	378-540	58.0±1.5	69.0±3.0	Табл. П36
	Т	338.2-370.2	66.5 ± 0.6	70.5 ± 0.7	Табл. 37
				70.4±0.7 ^c	
	J_x			70.3±1.5	Табл. 40
7-метил-индол (cr)	Т	303.2-351.2	84.6 ± 0.8	85.4±0.9	Табл. 37
7-метил-индол (liq)	Т	357.2-377.2	63.4±1.0	68.4±1.2	Табл. 37
	J_x			69.0±1.5	Табл. 40
	J_{Lee}			69.2±1.5	Табл. 41
				68.8±0.8 ^c	
2,3-диметил-индол (cr)	Т	313.2-373.2	84.7 ± 0.8	85.8±0.9	Табл.П1
	Т	318.2-370.2	85.1 ± 0.8	86.2±0.9	Табл. 37
				86.0±0.6 ^c	
2,3-диметил-индол (liq)	BP	396-558	62.2 ± 1.8	76.8±3.4	Табл. П36
	J_x			75.0±1.5	Табл. 40
	J_{Lee}			75.1±1.5	Табл. 41
				75.2±1.0 °	

^а Методы: DC = Calvet - калориметрия; T = транспирация; FT = рассчитано как разность энтальпии сублимации и плавления (Табл. П35); IP = метод наклонного поршня; E = эбуллиометрия; J_x – получено из корреляции с индексами Ковача (Табл. 40); J_{Lee} – получено из корреляции с индексами Lee (Табл. 41); BP = на основе экспериментальных температур кипения, при различных давлениях, взятых из литературы (Табл. П36).

^с Средневзвешенное значение. Значения в скобках были исключены при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, были рекомендованы для термохимических расчетов.

экспериментальных температур кипения, при различых давлениях, взятых из литературы (Табл. П36). ^b Погрешность энтальпии сублимации/испарения $U(\Delta_{cr,l}^g H_m^\circ)$ рассматривается как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2), рассчитанной по процедуре описанной в [65], [135], которая включает в себя погрешности, связанные с условиями эксперимента и эмпирическим уравнением, давлениями паров, погрешности, связанные с приведением энтальпий испарения до температуры T = 298.15 K.

Экспериментальные значения индексов Ковача на стандартных неполярных колонках (SE-30, OV-101, DB-5 и др.) близки (в случае если температуры определения не сильно различаются). Это наблюдение помогло более удачно подбирать группы соединений для корреляции индексов с энтальпиями испарения. Индекс удерживания обычно связан с процессом испарения, поскольку он отражает интенсивность сорбции/десорбции газообразного соединения в стационарной жидкой фазе. Ранее в главе 2.4.1 было описано, что значения $\Delta_1^g H_m^{\circ}$ (298.15 K) линейно коррелируют с индексами Ковача в ряду структурно сходных соединений. Таким образом, в табл. 40 мы собрали ароматические соединения схожей структуры с надежными значениям и энтальпий испарения и доступными индексами Ковача в основном на SE-30 [156] и получили следующую линейную корреляцию между $\Delta_1^g H_m^{\circ}$ (298.15 K) и *J_x*:

 $\Delta_1^{g} H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot \text{моль}^{-1}) = 0.1 + 0.0505 \times J_x$ при ($R^2 = 0.995$) (79)

"Теоретические" энтальпии испарения, полученные из ур. (79) (табл. 40) хорошо согласуются с экспериментальными значениями, измеренными в этой работе с использованием метода транспирации (табл. 39).

Таблица 40

индексами Ковача (J_x)				
Соетинение	J_x^{a}	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \ {\rm K})_{\rm exp}$	$\Delta_l^g H_m^o (298 \text{ K})_{\text{calc}}^b$	Δ^{c}
Соединение		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
индолин	1196	60.8 ± 0.9	60.5	0.3
индол	1296	65.6 ± 0.4^{d}	65.5	0.1
2-метилиндол	1385	71.7±0.4 ^d	70.0	1.7
3-метилиндол	1388	69.8 ± 1.4 ^d	70.2±1.5	-0.4
5-метилиндол	1391	$70.4{\pm}0.7$ ^d	70.3	0.1
7-метилиндол	1365	68.4±1.2 ^d	69.0	-0.6
2,3-диметилиндол	1484		75.0±1.5	
2,5-диметилиндол	1480		74.8±1.5	
2,3,5-триметилиндол	1572		79.5±1.5	
2-фенил-индол	1968	$99.4 \pm 3.3^{\text{ f}}$	99.5	
3-метилиндолин	1330		67.3±1.5	
1,2,3,4-тетрагидрохинолин	1318	65.3±0.2 [159]	66.7	-1.4

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ гетероциклический соединений с их индексами Ковача (J_x)

^а Индексы Ковача при 443 К на стандартной неполярной колонке SE-30 [156].

^b Рассчитано с помощью ур. (79) с учетом расширенной погрешности ±1.5 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^с Разница между 4 и 5 столбцом.

^d Таблица 39.

^f Таблица П35

Такую взаимосогласованность можно рассматривать как подтверждение экспериментальных данных, измеренных в этой работе с использованием метода

транспирации (табл. П1). Кроме того, энтальпии испарения 3-метилиндола, 2,3диметилиндола и некоторых других индолов были получены с помощью ур. (79). Результаты, приведенные в таблице 40, показывают, что различия между энтальпиями испарения И "теоретическими" экспериментальными значениями, рассчитанными в соответствии с ур. (79) в основном ниже 1.5 кДж моль⁻¹. Следовательно, погрешности определения энтальпий испарения в соответствии с данной корреляцией оценены в ± 1.5 кДж·моль⁻¹.

Дополнительная проверка значений $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$, полученных в табл. 40 была выполнена с использованием хроматографических индексов удерживания J_{Lee} [160] для ряда метилиндолов и соединений аналогичной структуры (табл. 41). Была получена следующая линейная корреляция между энтальпиями испарения и индексами J_{Lee} :

 $\Delta_1^g H_m^o(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot моль^{-1}) = 4.8 + 0.2733 \times J_{Lee}$ при ($R^2 = 0.998$) (80)

Таблица 41

F1 - Eee				
	I.a	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}(298 \ {\rm K})_{\rm exp}$	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm b}$	Δ^{c}
Соединение	JLee	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻1	кДж∙моль⁻¹
индолин	204.7	60.8±0.9	60.7	0.1
индол	222.7	65.6 ± 0.4	65.7	-0.1
2-метил-индол	240.1	$71.7{\pm}0.4^{d}$	70.4	1.3
3-метил-индол	239.2	69.8 ± 1.4^{d}	70.2±1.5	-0.4
7-метил-индол	235.5	68.4 ± 1.2^{d}	69.2	-0.8
2,3-диметилиндол	257.3	-	75.1±1.5	
2,5-диметилиндол	256.7	-	75.0±1.5	
2,3,5-триметилиндол	273.6	-	79.6±1.5	
2-фенил-индол	346.2	$99.4{\pm}3.3^{\rm f}$	99.4	0.0

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ гетероциклический соединений с их индексами J_{Lee}

^а Индексы Ли, *J*_{Lee}, на стандартной неполярной колонке SE-52 [160].

^bРассчитано с помощью ур. (80) с учетом расширенной погрешности ±1.5 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^с Разница между 4 и 5 столбцом.

^d Таблица 39.

^f Таблица П35.

Энтальпии испарения 3-метилиндола и 2,3-диметилиндола, полученные из ур. (80) совпадают со значениями энтальпий испарения, полученных из корреляций с индексами Ковача (табл. 39).

Набор соединений, участвующих в определении энтальпий испарения октагидроиндолов, приведен в таблице 42. Для них была получена следующая линейная корреляция:

$$\Delta_1^g H_m^0(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot моль^{-1}) = 2.1 + 0.0460 \times J_x$$
 при ($R^2 = 0.9980$) (81)

1 1 1		~ 0	~ 0 :	
Соединение	J_x^{a}	$\Delta_l^g H_m^o (298 \text{ K})_{exp}$	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}(298 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm b}$	Δ^{c}
		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
1-метил-пирролидин	697	34.2±0.2 [115]	34.2	0.0
толуол	780	38.1±0.2 [115]	38.0	0.1
1,4-диметилбензол	876	42.4±0.2 [115]	42.4	0.0
индан	1033	50.6±1.5 [161]	49.6	-0.4
инден	1059	49.2±1.0 [161]	50.8	-0.2
тетралин	1164	55.2±1.0 [115]	55.6	-0.4
хинолин	1231	59.3±0.4 [162]	58.7	0.6
2-метил-хинолин	1294	61.8±0.4 [162]	61.6	0.2
3-метил-хинолин	1346	63.7±0.4 [162]	64.0	-0.3
4-метил-хинолин	1357	64.3±0.4 [162]	64.5	-0.2
6-метил-хинолин	1343	64.0±0.3 [162]	63.9	0.1
7-метил-хинолин	1338	63.7±0.5 [162]	63.6	0.1
8-метил-хинолин	1304	62.0±0.3 [162]	62.1	-0.1
2,6-диметил-хинолин	1397	65.8±0.4 [162]	66.4	-0.6
1-метил-индол	1285	61.9±0.3 [155]	61.2	0.7
Н8-индол	1140	53.5 ± 0.7	54.5	-1.0
1-метил-Н8-индол	1125		53.9±1.0	
2-метил-Н8-индол	1199	57.8 ± 0.8	57.3	0.5
3-метил-Н8-индол	1217		58.1±1.0	
5-метил-Н8-индол	1204		57.5±1.0	
6-метил-Н8-индол	1204		57.5±1.0	
7-метил-Н8-индол	1182		56.5±1.0	
2,3-диметил-Н8-индол	1285		61.2±1.0	
2-циклогексил-Н8-индол	1777		83.8±1.0	
1-метил-2-циклогексил-Н8-индол	1762		83.2±1.0	

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) ароматических углеводородов и гетероциклических соединений с их индексами Ковача (J_x), используемых для определения энтальпии испарения октагидроиндолов

^а Индексы Ковача при 443 К, *J_x*, на стандартной неполярной колонке SE-30 [156].

^b Рассчитано с помощью ур. (81) с учетом расширенной погрешности ±1.0 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^с Разница между 4 и 5 столбцом.

Наиболее важными веществами в этом ряду являются Н8-индол и 2-метил-Н8индол, для которых в разделе 3.2.2 были измерены энтальпии испарения. Как видно из таблицы 42, эти два соединения хорошо вписываются в корреляцию согласно уравнению (81), увеличивая достоверность значений $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K), полученных для других пергидрированных соединений в таблице 42.

"Теоретические" результаты для энтальпий испарения, полученные в таблицах 40 и 41, приведены в таблице 39 для сравнения. "Теоретические" значения ценны с точки зрения подтверждения значений энтальпий испарения, полученных с помощью других методов,

особенно в тех случаях, когда данных мало или они отсутствуют (например, для 3метилиндола, 2,3- диметилиндола и метил-октагидроиндолов).

Энтальпии образования производных индола в кристаллической фазе $\Delta_f H^{\circ}_m(cr)$ и в жидкой фазе $\Delta_f H^{\circ}_m(liq)$, представлены в табл. 40. Эти данные были использованы совместно с энтальпиями испарения/сублимации индолов (табл. 39) для получения экспериментальных стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе (табл. 43)

Таблица 43

Термохимические данные для индолов при $T=298.15 \text{ K} (p^{\circ}=0.1 \text{ MPa}, \text{ кДж · моль}^{-1})^{a}$					
Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm cr, l})$	$\Delta^{\rm g}_{{ m cr,l}} H^{ m o}_{ m m}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm exp}$		
индол (cr)	87.2±0.9 [табл. 16]	75.3 ± 0.4^{b}	162.5±1.0		
1-метил-индол (liq)	93.6±2.3 [133]	61.9±0.3[155]	155.5±2.3		
2-метил-индол (cr)	36.1±1.3	85.3±0.4 ^b	121.4 ± 1.4		
3-метил-индол (cr)	47.4±2.3 [133]	$81.2{\pm}0.7^{b}$	128.6±2.4		
2,3-диметил-индол (cr)	4.2±1.0 [141]	$86.0{\pm}0.6^{b}$	90.2±1.2		
1-метил-2-фенил-индол (сг) [163]	131.0±3.1	111.1 ± 0.7	242.1±3.2		
2-фенил-индол (сг) [163]	140.1±3.5	114.4 ± 0.8	254.5±3.6		
индолин (liq) [табл. 16]	60.0 ± 0.9	60.8±0.9	120.8 ± 1.3		
H8-индол (liq) [табл. 16]	-117.5 ± 1.8	53.5±0.7	-64.0±1.9		
2-метил-индолин [табл. 16]	17.2±1.9	63.0±0.4	80.2±1.9		
2-метил-Н8-индол [табл. 16]	-157.1±2.1	57.8±0.8	-99.3±2.2		

^а Погрешности выражены как двойное стандартное отклонение. ^b Таблица 39.

Однако не все энтальпии образования метилиндолов и метилоктагидроиндолов, необходимые для термодинамического анализа, экспериментально доступны. Недостающие значения были рассчитаны с использованием высокоуровневого метода G3MP2.

Стабильные конформеры были найдены с помощью компьютерного кода CREST [164] и оптимизированы с помощью метода B3LYP/6-31g(d,p) [113]. Энергии E_0 и энтальпии H_{298} наиболее стабильных конформеров были окончательно рассчитаны с использованием метода G3MP2.

Энтальпии H_{298} были преобразованы в теоретические газофазные энтальпии образования индолов с использованием реакций атомизации. Процедура атомизации G3MP2 требует эмпирической поправки [114]. Данная поправка была получена из корреляции между экспериментальными энтальпиями образования и значениями $\Delta_f H^0_m(g, AT)_{G3MP2}$, непосредственно рассчитанными с помощью реакции атомизации:

 $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}$ / кДж·моль⁻¹ = 1.043 × $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g},{\rm AT})_{\rm G3MP2}$ - 0.4 при R^2 = 0.9995 (82) Данные, использованные для этой корреляции, приведены в таблице 44.

Таблица 44

Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}(g)_{\rm G3MP2}{}^{\rm a}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}{}^{\rm b}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$	Δ^d
индол	158.8	162.5±1.0	165.3	-2.8
1-метил-индол	149.1	155.5±2.3	155.1	0.4
2-метил-индол	118.9	121.4 ± 1.4	123.5	-2.1
3-метил-индол	125.1	128.6 ± 2.4	130.0	-2.2
5-метилиндол	128.1	-	133.1	-
7-метилиндол	122.7	-	132.5	-
6-метилиндол	127.5	-	127.5	-
7-метилиндол	122.7	-	89.3	0.9
2,3-диметил-индол	86.2	90.2±1.2	243.6	-1.5
2-фенил-индол	239.1	254.5±3.6	120.3	0.5
1-метил-2-фенил-индол	233.6	242.1±3.2	249.3	5.2
индолин	115.9	120.8 ± 1.3	-64.3	0.3
Н8-индол	-60.5	-64.0±1.9	80.7	-0.4
2-метил-индолин	78.0	80.2±1.9	165.3	-2.8
2-метил-Н8-индол	-95.2	-99.3±2.2	-100.7	1.2
3-метил-Н8-индол	-89.4	-	-94.6	-
5-метил-Н8-индол	-89.8	-	-95.0	-
6-метил-Н8-индол	-90.1	-	-95.3	-
7-метил-Н8-индол	-90.4	-	-95.6	-
2,3-диметил-Н8-индол	-117.9	-	-124.4	-
2-циклогексил-Н8-индол	-169.0	-	-177.9	-
1-метил-2-циклогексил-Н8-индол	-167.4	-	-176.3	-

Корреляция газофазных энтальпий образования (G3MP2) с экспериментальными значениями для производных индола (при T = 298.15 K, $p^{\circ} = 0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)

^а Рассчитано методом G3MP2 и методом атомизации.

^ь Из табл. 43.

^с Рассчитано по ур. 82.

^d Разница между 3 и 4 столбцом.

Теоретические значения $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{theor}$ "скорректированные" таким образом, хорошо согласуются с экспериментальными значениями (табл. 44). Стоит отметить, что корреляция включала как насыщенные, так и ненасыщенные индолы и что теоретические энтальпии образования октагидроиндолов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями в пределах экспериментальных погрешностей. Этот факт важен для того, чтобы считать теоретические энтальпии образования газовой фазы метил- и циклогексил-октагидроиндолов надежными и использовать эти значения для определения энергии реакций гидрирования/дегидрирования.

Термодинамический анализ систем дегидрирования/гидрирования LOHC на основе метилзамещенных индолов

Энтальпия реакции дегидрирования/гидрирования в жидкой фазе, $\Delta_r H_m^{\circ}$ (liq), согласно ур. (83) является важным параметром для оптимизации условий хранения водорода с использованием индолов в качестве системы LOHC.



Энтальпия образования в жидкой фазе участников реакции может быть рассчитана в соответствии с основным термохимическим соотношением ур. (78).

Термохимические данные для расчетов, приведены в таблице 45 для соединений, обогащенных водородом или гидрированные LOHC (HR), и в таблице 46 для их негидрированных аналогов (HL). Энтальпии реакции дегидрирования/гидрирования системы R-октагидроиндол/R-индол LOHC (ур. 83) рассчитывали в соответствии с законом Гесса с использованием стандартных молярных энтальпий образования участников реакции (табл. 45 и 46).

Таблица 45

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm gas})_{\rm HR}^{\rm a}$	$\Delta_l^g H_m^{\circ b}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HR}^{\rm c}$
Н8-индол	-64.0±1.9	53.5±0.7	-117.5±2.0
2-метил-Н8-индол	-99.3±2.2	57.8 ± 0.8	-157.1±2.3
3-метил-Н8-индол	-94.6±4.1	58.1±1.0	-152.7±4.2
5-метил-Н8-индол	-95.0±4.1	57.5±1.0	-152.5±4.2
6-метил-Н8-индол	-95.3±4.1	57.5±1.0	-152.8±4.2
7-метил-Н8-индол	-95.6±4.1	56.5±1.0	-152.1±4.2
2,3-диметил-Н8-индол	-124.4±4.1	61.2 ± 1.0	-185.6±4.2
2-циклогексил-Н8-индол	-177.9±4.1	83.7±1.0	-261.6±4.2
1-метил-2-циклогексил-Н8-индол	-176.3±4.1	83.0±1.0	-259.3±4.2

Расчет энтальпии образования в жидкой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(liq)$ обогащенных водородом производных индола при $T = 298.15 \text{ K} (p^{\circ}=0.1 \text{ МПа}, \text{кДж · моль}^{-1})^{a}$

^аГазофазные энтальпии образования полностью гидрированных молекул.

^ь Из табл. 44.

^с Рассчитано по ур. (78).

Таблица 46

	······································		
Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm gas})_{\rm HL}{}^{\rm a}$	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{ m o\ b}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HL}^{\rm c}$
индол	$162.5{\pm}1.0$	60.8 ± 0.9	101.7±1.3
2-метил-индол	$121.4{\pm}1.4$	71.7±0.4	49.7±1.5
3-метил-индол	128.6±2.4	69.8±1.4	58.8 ± 2.8
5-метилиндол	133.2±4.1	70.4 ± 0.7	62.8±4.2
6-метилиндол	127.6±4.1	70.4 ± 0.7	57.2±4.2
7-метилиндол	132.6±4.1	68.8 ± 0.8	63.8±4.2
2,3-диметил-индол	90.2±1.2	75.2±1.0	15.0±1.6
2-фенил-индол	254.5±3.6	99.4±3.3	155.1±4.9
1-метил-2-фенил-индол	242.1±3.2	98.3±1.2	143.8±3.4

Расчет энтальпии образования в жидкой фазе $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{0}({\rm liq})$, обедненных водородом соединений при T = 298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, кЛж·моль⁻¹)^a

^а Газофазные энтальпии образования полностью дегидрированных молекул.

^ь Из табл. 44.

^с Рассчитано по ур. (78).

В таблице 47 представлены результаты расчета энтальпии реакции дегидрирования в жидкой фазе для пергидроиндолов.

Таблица 47

Расчет энтальпии реакции в жидкой фазе $\Delta_r H_m^{\circ}(liq)$ дегидрирования пергидроиндолов, при *T* = 298.15 К (*p*°=0.1 МПа, кДж·моль⁻¹)

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HR}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})_{\rm HL}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})^{\rm c}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})/{\rm H}$
	а	b		2 ^d
Н8-индол	-117.5 ± 2.0	101.7 ± 1.3	-219.2±2.4	54.8
2-метил-Н8-индол	-157.1±2.3	49.7±1.5	-206.8 ± 2.8	51.7
3-метил-Н8-индол	-152.7±4.2	58.8 ± 2.8	-211.5±5.1	52.9
5-метил-Н8-индол	-152.5±4.2	62.8±4.2	-215.3±5.9	53.8
6-метил-Н8-индол	-152.8 ± 4.2	57.2±4.2	-210.0 ± 5.9	52.5
7-метил-Н8-индол	-152.1±4.2	63.8±4.2	-215.9±5.9	54.0
2,3-диметил-Н8-индол	-185.6±4.2	$15.0{\pm}1.6$	-200.6 ± 4.5	50.2
2-циклогексил-Н8-индол	-261.6±4.2	155.1±4.9	-416.7±6.5	59.5
1-метил-2-циклогексил-Н8-				
индол	-259.3±4.2	143.8±3.4	-403.1±5.4	57.6

^а Из табл. 45.

^ь Из табл. 46.

^сРассчитано по закону Гесса.

 $^{\rm d}$ Энтальпия реакции на моль $\rm H_2$

С практической точки зрения отношение энтальпии реакции к количеству выделяющегося водорода (кДж·моль⁻¹/H₂) позволяет сравнивать значения энтальпии LOHC-систем с различной стехиометрией. Таким образом, энтальпии реакции дегидрирования монометилированных октагидроиндолов составляют от +51.7 до +54.0 кДж·моль⁻¹/H₂. Наименьшее значение для монометилированного индола наблюдается для 2-метилиндола, в котором метильная группа находится непосредственно рядом с азотной группой. Однако четкой тенденции в отношении положения метилирования не наблюдается. Кроме того, разница между самой высокой и самой низкой энтальпией

реакции для монометилированных индолов составляет всего 2.3 кДж·моль⁻¹/H₂, что всего лишь примерно в два раза превышает погрешность.

Эти значения для дегидрирования метилированных H8-индолов несколько ниже, чем для самого индола H8 (незамещенного) с энтальпией реакции +54.8 кДж·моль⁻¹/H₂. 2,3диметил-H8-индол имеет еще более низкую энтальпию реакции дегидрирования, чем монометилированные формы (+50.2 кДж·моль⁻¹/H₂).

Замещение циклогексильным кольцом (2-циклогексил-Н8-индол и 1-метил-2циклогексил-Н8-индол), напротив, приводит к сильному увеличению энтальпии реакции. Однако следует иметь в виду, что циклогексильное кольцо само дегидрируется как гомоциклическое кольцо, на которое не действует атом азота. Следовательно, вполне вероятно, что система Н8-индол легко дегидрируется (аналогично другим индолам), в то время как последующее дегидрирование циклогексильного кольца менее благоприятно и потребует высоких температур, как в случае дегидрирования метилциклогексана.

Интересными в контексте реакции дегидрирования являются результаты для индолина. Реакция H8-индола с образованием индолина термодинамически немного выгоднее по сравнению с дегидрированием гомоциклов (+59.2 кДж·моль⁻¹/H₂ по сравнению с +65.4 кДж·моль-1/H₂ для дибензилтолуола). Однако второй этап реакции (индолин в индол) является термодинамически более предпочтительным (+27.2 кДж·моль⁻¹/H₂), поскольку для создания ароматической системы в N-содержащем пятичленном кольце необходимо высвободить только одну молекулу водорода. Таким образом, можно ожидать, что накопление заметных количеств индолина в реакционной смеси маловероятно.

Таким образом, в данном разделе изучены термохимические свойства индола и его производных с метильным и фенильным замещением в различных положениях. Определены давления паров и энтальпии сублимации, испарения и образования. Такие результаты очень важны для разработки новых процессов хранения водорода на основе LOHC. Полученные данные показывают, что замещение индола алкилом снижает энтальпию реакции дегидрирования на 1-3 кДж·моль⁻¹/H₂ (в зависимости от положения замещения). Дополнительные метил-производные усиливают этот эффект. С позиции концепции жидкого органического носителя водорода данное наблюдение актуально, поскольку более низкая энтальпия реакционное равновесие реакции выделения водорода в сторону продуктов. Это позволяет проводить дегидрирование при более низких температурах и повышает общую энергоэффективность.

3.3 Система 2-метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин

Реакция гидрирования-дегидрирования хинолинов интересна не только с точки зрения накопления водорода, но и для фармацевтической промышленности, поскольку продукты полного и неполного гидрирования являются важными строительными блоками в производстве лекарств.

Каталитическое гидрирование системы 2-метилхинолин проводили на катализаторах Pt/SiO₂ или Pd/SiO₂, в интервале температур от 423 до 598 K, в интервале давлений от 1 до 40 атм и молярном соотношении H2:субстрат от 0 до 17. Реагенты и промежуточные соединения, идентифицированные в равновесной смеси гидрирования 2-метилхинолина, представлены на рис. 49.



Н4'-2-метилхинолин



2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин Н4-2-метилхинолин

2-метилдекагидрохинолн H10-2-метилхинолин

Рис. 49 Соединения, идентифицированные в равновесной смеси системы 2метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин LOHC

Масс-спектр 2-метилхинолина, полученный в данной работе (m/z) 143, 128, 115, 101, 89, 75, был в хорошем согласии по основным пикам с данными NIST [118]. Два пика с массой 147 г/моль были обнаружены в реакционной смеси, которые могут соответствовать следующим структурам: 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолину (H4-хинолин) и 2-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолину (H4'-хинолин). Для 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина был записан следующий спектр (m/z): 147, 132, 117, 105, 91, 77, 65, 51, 39, 27, а структуре 2-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина соответствует спектр с характеристическими ионами (m/z): 147, 132, 119, 104, 91, 77, 65, 39, 27. Для 2-метилдекагидрохинолина был получен спектр, соответсвующий следующим ионам (m/z): 153, 124, 110, 97.

На рисунке 50 представлены кривые распределения мольной доли компонентов реакционной смеси в зависимости от времени при проведении реакции гидрирования. Видно, что при температуре 543 К и давлении 45.15 атм почти весь 2-метилхинолин (90%) превращается в полностью гидрированную форму, с образованием 2 промежуточных

продуктов неполного гидрирования: H4'-2-метилхинолин и H4-2-метилхинолин. Из рис. 50 также видно, что, промежуточный продукт H4'-2-метилхинолин во время реакции гидрирования превращается очень быстро, и в равновесной смеси практически отсутствует в отличие от H4-2-метилхинолин, концентрация которого в равновесной смеси примерно 8-9%.



Рис. 50 Зависимость состава реакционной смеси от времени контакта при гидрировании 2метилхинолина. $P_{0_{H_2}} = 45.2$ атм; H₂/2-метилхинолин = 19.2 моль/моль, T = 543 K.

В соответствии с процедурой, описанной ранее (раздел 3.2.1) были получены константы равновесия для реакций, представленных на рис. 51. Термодинамические константы равновесия для данных превращений приведены в таблице 48.



Рис. 51 Схема гидрирования 2-метилхинолина

Таблица 48

Реакция ^а	$P_{\rm av}$ /атм ^b	<i>T</i> / K ^c	$\pm 2\sigma^{e}$	Ka	$\pm 2\sigma$	$\ln K_a$	Исх.сырье ^f
	16.18	423	128.30	54.46	4.76	0.46	a
	13.47	433	158.75	66.63	4.91	0.75	f
	19.19	443	47.11	16.20	3.79	0.41	g
	20.99	448	62.59	51.86	3.65	1.20	b, c, d
	11.99	458	25.11	15.93	3.06	0.58	f
R-I	13.67	473	20.63	16.84	2.32	1.53	a, c, e, f
	20.20	498	6.28	2.19	1.78	0.35	b, c
	21.10	523	0.32	0.24	-1.48	0.89	a, f
	38.69	553	0.11	0.03	-2.21	0.27	d
	44.59	573	0.04	0.00	-3.16	0.12	d
	68.38	598	0.01	0.00	-4.53	0.14	d
	12.30	458	41.88	18.83	3.66	0.40	f
	12.21	473	70.19	137.22	2.78	1.65	a, e, f
DII	21.83	523	12.40	11.28	2.33	0.55	f
K-11	38.28	553	0.26	0.03	-1.37	0.12	d
	44.59	573	0.17	0.01	-1.76	0.06	d
	65.60	598	0.04	0.01	-3.18	0.28	d
	11.89	458	51.56	35.08	3.70	0.80	f
	14.05	498	0.60	0.12	-0.53	0.21	b
R-III	38.28	553	0.01	0.00	-4.91	0.14	d
	44.59	573	0.00	0.00	-6.20	0.17	d
	66.94	598	0.00	0.00	-8.70	0.40	d
	8.49	448	16.44	0.56	2.68	0.56	b
	14.30	473	1.51	0.35	0.36	0.35	а
R-IV	38.80	553	0.00	0.46	-5.89	0.46	d
	44.59	573	0.00	0.20	-7.60	0.20	d
	68.81	598	0.00	0.36	-9.73	0.36	d
	11.89	458	814.77	315.13	6.64	0.39	f
	12.75	473	10.93	5.43	2.27	0.50	a, e
ΡV	20.73	523	0.09	0.02	-2.48	0.23	а
IX- V	37.99	553	0.00	0.00	-7.11	0.24	d
	44.59	573	0.00	0.00	-9.37	0.19	d
	66.31	598	0.00	0.00	-13.18	0.45	d
	17.17	423	15.49	0.71	2.74	0.05	a
	14.11	433	10.34	4.36	2.27	0.36	f
R-VI	28.75	453	11.39	3.00	2.40	0.26	e
	19.54	473	12.92	10.46	2.40	0.52	a, c
	15.77	498	30.00	13.13	3.32	0.39	b. c

Результаты изучения химического равновесия в жидкой фазе для системы 2метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин

^а Реакции представлены на рис. 51.

^b Среднее давление в системе при достижении химического равновесия.

^с Температура изучения равновесия.

^d Термодинамическая константа равновесия.

^еПогрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2).

^fСостав исходного сырья представлен в Таблице П37

Графическое представление результатов исследования равновесия системы 2метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин показаны на рис. 52 и 53.



Рис. 52 Зависимость логарифма константы равновесия от температур для системы с 2-метилхинолином (реакции R-I - R-V)



Рис. 53 Зависимость логарифма константы равновесия от температур для системы с 2-метилхинолином (реакция R-VI)

Таблица	49
---------	----

Реакция ^b	$\Delta_{\rm r} H_{ m m}^{ m o}$	$\Delta_{\rm r}S_{ m m}^{ m o}$
	кДж [•] моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
R-I(E)	-118.6±2.9	-234.0±5.7
R-I (QC)	-126.0 ± 1.1	
R-II (E)	-107.4 ± 6.0	-202 ± 12
R-II (QC)	-113.8±1.4	
R-III (E)	-199.8 ± 3.2	-404.7 ± 5.8
R-III (QC)-trans	-178.5±1.4	
R-IV (E)	-183.8 ± 2.4	-385.3 ± 4.5
R-IV (QC)-trans	-190.7 ± 1.6	
R-V (E)	-297.6 ± 5.3	-602 ± 10
R-V (QC)	-304.5±1.4	
R-VI (E)	-12.4 ± 3.9	49.6 ± 8.7
R-VI (QC)	-12.2±1.4	

Термодинамические характеристики реакций жидкофазного гидрирования 2метилхинолина R-I - R-VI^a

^а Реакции приведены на рис. 51. Погрешность в этой таблице выражены как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2)

^b Методы: E = Данные из температурных зависимостей констант равновесия ; QC = энтальпия реакция была рассчитана в соответствии с законом Гесса с помощью теоретической энтальпии образования в жидкой фазе участников реакций из Табл. 54

Термодинамика испарения производных хинолина

Давления насыщенных паров для производных хинолина, измеренные в данной работе, приведены в таблице П1. Сравнение данных эксперимента и собранных из литературы давлений насыщенных паров для 2-метилхинолина показано на рис. 54.



Рис.54 ● -транспирация [165]; ○ – метод наклонного поршня и эбуллиометрии [166]; ● – эбуллиометрия [167]; △ – из источника [168]; ● - транспирация, результаты, полученные в данной работе.

Результаты по давлениям насыщенных паров 2-метилхинолина хорошо согласуются с большинством литературных данных (рис. 54). Впервые в данной работе были измерены температурные зависимости давления пара для H4-2-метилхинолина, H4'-2-метилхинолина и H10-2-метилхинолина. Для того чтобы оценить правильность полученных данных этого класса соединений, были собраны экспериментальные температуры кипения при различных давлениях [158] (Таблица П38) и аппроксимированы с помощью уравнения (9). Однако, данные по температурам кипения, найденные в литературе, не отличаются точностью, так как они обычно получены по результатам перегонки реакционной смеси после синтеза, а не целенаправленным физико-химическим экспериментом. Как правило, температуры даются в пределах нескольких градусов, а давления измеряются некалиброванными манометрами. Однако, в работе [169] было показано, что могут быть получены достаточно разумные p-T зависимости даже из таких ориентировочных данных. Анализ экспериментальных и литературных данных для интермедиатов 2-метилхинолина, представлены в приложении на рис. П1-П3, и они также подтверждают этот вывод качественно (и количественно для значений $\Delta_n^g H_m^0$ (298.15 K), как показано в таблице П38).

Для понимания общих закономерностей в изучаемой LOHC системе было интересно также сравнить полученные нами результаты для метил-замещенных хинолинов с данными для производных хинолина без метильного заместителя (рис. 55), для которых были найдены литературные данные [159], [165].



NH

1,2,3,4-тетрагидрохинолин Н4-хинолин ОКС ИН декагидрохинолин

декагидрохинолин H10-хинолин

Рис. 55 Соединения, возможные в равновесной смеси LOHC-системы хинолин/2декагидрохинолин

В данной работе для оценки величины $\Delta_1^g C_{p,m}^{\circ}$ используются два метода: с помощью эмпирической зависимости, разработанной Chickos [60], а также с помощью уравнения Clarke и Glew (12). Метод Chikos достаточно прост и надежен, поскольку он основан на экспериментальных данных, доступных для различных серий органических соединений. Тем не менее для достоверности полученных значений следует воспользоваться и вторым

описанным методом. В разделе 2.3.1 подробно обсуждено, что апроксимация температурной зависимости экспериментальных давлений паров с использованием уравнения Clarke и Glew [64] позволяет надежно и независимо оценить величину $\Delta_1^g C_{n.m}^{\circ}$. Однако, надежность значений $\Delta_{l}^{g} C_{p,m}^{\circ}$ (298.15 К), полученных из уравнения Clarke и Glew, зависит от двух параметров, а именно: качества экспериментальных давлений пара, а также от широты температурного диапазона (> 100-150 К) исследования. Этим требованиям удовлетворяли литературные данные для хинолина [168], 2-метилхинолина [166], 8метилхинолина [166] и 2,6-диметилхинолина [170]. Давления пара для этих соединений были аппроксимированы ур. (12), коэффициенты уравнения приведены в табл. П38. Для сравнения значения $\Delta_1^g C_{\nu,m}^0$ были рассчитаны по ур. (11) и представлены в табл. ПЗ9. Несмотря на то, что метод Chickos и Acree [60] завышает значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$, в целом можно считать этот метод подходящим для приведения температуры метилзамещенных хинолинов, принимая во внимания погрешность ±16 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Поскольку структуры метил-замещенных хинолинов схожи, мы рассчитали среднее значение $\Delta_1^g C_{p,m}^\circ = -54.4 \pm 0.4$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (табл. ПЗ9), которое было использовано для обработки данных 2метилхинолина. Так как для H4-2-метилхинолина и H4'-2-метилхинолина значения $\Delta_1^g C_{p,m}^{\circ}$ также ожидаются быть завышенными, нами был введен поправочный коэффициент 55.4/71.0 = 0.77, полученный на основе данных по 2-метилхинолину (табл. ПЗ9), и применить этот коэффициент для ароматических производных хинолина изучаемых в этой работе. Энтальпии испарения производных хинолина приведены в таблице 50.

Таблица 50

Соединение	M ^a	Т- диапазон	$\Delta_{l}^{s}H_{m}(T_{av})$	$\Delta_{l}^{s}H_{m}(298.15 \text{ K})^{o}$	Лит.
		Κ	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	
2-метилхинолин	n/a	348.5-519.7	59.2±1.8	(66.6±1.9)	[90]
	Е	451.5-521.0	53.1±1.0	63.6±1.3	[167]
	Т	281.9-312.6	61.3±1.2	61.2±1.3	[168]
	С	373	79.3±1.9	(66.1±4.4)	[171]
	E+IP	320.0-553.2	54.8±0.2	61.5±0.6	[166]
	CGC			62.8±1.3	[172]
	BP	363-528	53.7±1.2	61.7±1.4	[173]
	J_x			61.5±1.0	[173]
	T_b			61.6±1.5	[173]
	Т	294.2-350.2	60.3±0.4	61.6±0.5	табл. П1
				61.6±0.3 ^c	
Н4-2-метилхинолин	Т	288.4-333.1	64.8±0.4	65.4±0.5	табл. П1
	BP	374-523	54.9 ± 2.0	63.3±2.6	табл. П38
				65.3±0.5 ^c	
Н4'-2-метилхинолин	Т	278.6-322.9	61.0±0.4	61.1±0.5	табл. П1
	BP	374-498	52.6 ± 0.8	60.5 ± 1.8	табл. П38
					127

Энтальпии испарения, $\Delta_1^g H_m^o$, производных хинолина

				61.1±0.5 °	
Н10-2-метилхинолин	Т	278.9-312.9	59.9±0.6	59.6±0.7	табл. П1
	SF	351-522	49.1±2.9	59.2±3.5	табл. П38
	J_x			59.2±1.0	табл. 51
				59.5±0.6 ^c	
Н0-хинолин				59.3±0.2	[165]
Н4-хинолин	E+IP	321.2-572.5	56.1±0.3	65.5±1.9	[159]
Н4'-хинолин	E+IP	303.2-544.4	51.3±0.2	58.6±1.5	[159]
	J_x			$60.0{\pm}1.0$	табл. 51
				59.6±0.8	
Н10-хинолин	E+IP	325.0-524.6	46.4±0.3	55.2±1.8	[174]
	J_x			55.8±1.0	табл. 51
				55.7±0.9 ^c	

^а Методы: Е = эбуллиометрия; IP = наклонного поршня; CC = микрокалориметрия Calvet; n/a = метод неизвестен; T = транспирация; CGC = корреляционная газовая хроматография; BP - на основе экспериментальных температур кипения, при различных давлениях, взятых из SciFinder [158]; J_x – корреляция экспериментальных энтальпий испарения с индексами Ковача; T_b – корелляция экспериментальных энтальными температурами кипения.

^b Приведено к *T* = 298.15 К используя разность теплоемкости из табл. ПЗ9.

^с Средневзвешенное значение. Значения в скобках были исключены при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, были рекомендованы для термохимических расчетов.

Корреляция энтальпий испарения и индексов удерживания Ковача

Поскольку данные по энтальпиям испарения производных 2-метилхинолина ограничены, требуется любая дополнительная проверка достоверности полученных результатов. Таким образом, в этом разделе рассматривается корреляция энтальпий испарения с индексами Ковача (табл. 51 и 52), а также взаимосвязь структура-свойство для производных 2-метилхинолина.

Таблица 51

Корреляция энтальпии испарения $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K), алифатических N-содержащих шиклических углеводородов с их индексами Ковача (*L*.)

цикли к	conna yi m	сводородов е их индеке	a_{MM} (J_{χ})	
Соелицение	J_x^{a}	$\Delta_l^g H_m^o(298 \text{ K})_{exp}$	$\Delta_l^g H_m^o (298 \text{ K})_{\text{calc}}^b$	Δ^{c}
Соединение		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
пиперидин	775	39.3±0.2 [115]	39.1	0.2
2-метилпиперидин	810	40.5±0.2 [115]	40.7	-0.2
Н10-хинолин	1142	55.2±1.8 [174]	55.8±1.0	-0.6
Н10-2-метил-хинолин	1218	59.6±0.7 [табл. П1]	59.2±1.0	0.4

^а Индексы Ковача при 323 К, на стандартной неполярной колонке SE-30 [118].

^b Рассчитано с помощью ур. (84) с учетом расширенной погрешности ±1.0 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^с Разница между 4 и 5 столбцом.

Для алифатических N-содержащих циклических углеводородов, представленных в Таблице 51, была получена слеующая линенйая корреляция:

$$\Delta_1^g H_m^o(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot моль^{-1}) = 3.92 + 0.0454 \times J_x$$
 при ($R^2 = 0.9983$) (84)

Как видно из табл. 51 энтальпии испарения, полученные из корреляций с индексами Ковача, хорошо согласуются с энтальпиями, полученными методом транспирации в этой работе (таблица П1). Такое хорошее согласие можно рассматривать как дополнительную проверку экспериментальных данных, а также экспериментального результата для Н10хинолина [174]. Из таблицы 51 видно, что разница между экспериментальными энтальпиями испарения и "теоретическими" значениями, рассчитанными в соответствии с ур. (85) в основном ниже 0.5 кДж·моль⁻¹. Следовательно, погрешность определения энтальпии испарения была оценена на уровне ± 1.0 кДж·моль⁻¹.

Для ароматических N-содержащих углеводородов из табл. 52 была получена следующая линейная корреляция:

$$\Delta_{l}^{g} H_{m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) / (\kappa Дж \cdot \text{моль}^{-1}) = 10.81 + 0.0391 \times J_{x} \, \text{при} \, (R^{2} = 0.9985)$$
 (85)

Таблица 52

Корреляция энтальпии испарения $\Delta_{1}^{g} H_{m}^{o}(298.15 \text{ K})$ ароматических N-содержащих углеводородов с их индексами Ковача

	2			
Соелицение	J_x^{a}	$\Delta_1^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298 \ {\rm K})_{\rm exp}$	$\Delta_l^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}(298 \ {\rm K})_{\rm calc}^{\rm b}$	$\Delta^{ m c}$
Сосдинение		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
пиридин	745	40.2±0.2 [115]	39.9	0.3
2-метил-пиридин	820	42.5±0.2 [115]	42.9	-0.4
Н0-хинолин	1228	59.3±0.2 [165]	58.8	0.5
Н0-2-метил-хинолин	1308	61.6±0.5 [табл.П1]	62.0	-0.4
Н4'-хинолин	1257		60.0±1.0	

^а Индексы Ковача при 323 К, на стандартной неполярной колонке SE-30 [118].

^b Рассчитано с помощью ур. (85) с учетом расширенной погрешности ±1.0 кДж·моль⁻¹ (0.95 уровень достоверности, k = 2)

^с Разница между 4 и 5 столбцом.

Из таблицы 52 видно, что разница между экспериментальными энтальпиями испарения и "теоретическими" значениями, рассчитанными в соответствии с ур. (85) ниже 0.5 кДж·моль⁻¹. Погрешность также была оценена на уровне ± 1.0 кДж·моль⁻¹. Энтальпия испарения для Н4'-хинолина, полученная с помощью данной корреляции, подтвердило единственное значение, которое имелось в литературе для этого соединения, измеренное Steele et al. [159].

Валидация энтальпий испарения производных хинолина с помощью подхода структурасвойство

НО-2-метил-хинолин

Энтальпийный эффект введения метильного заместителя в алифатическое или ароматическое кольцо производных хинолина служить показателем может согласованности экспериментальных энтальпий испарения при условии, что для сравнения выбраны подходящие пары соединений. Например, метилирование пиридиниевого кольца во 2-положении может быть сопоставимо с метилированием азотсодержащего кольца хинолина. Действительно, данные, приведенные на рис. 56 это подтверждают, и энтальпийные вклады при введении группы CH₃ для обеих структур равны. Для проверки значений H4-, H4- и H10-2-метилхинолинов, приведенных в таблице 50 применялся этот же подход.



Рис. 56 Энтальпийные эффекты метилирования хинолина и пиридина. Экспериментальные энтальпии испарения приведены в кДж·моль⁻¹, исходные данные приведены в таблицах 50, П41 и П42.

Н4-2-метил-хинолин

При сравнении энтальпий испарения H4-хинолина и H4-2-метилхинолина очевидно, что они имеют практически идентичные энтальпии испарения (рис. 57). Также энтальпии испарения пиперидина и 2-метил-пиперидина также очень близки (рис. 57), как и энтальпии испарения циклогексана и метилциклогексана. Такое энергетическое сходство в метилировании алифатического азотсодержащего кольца (пиперидина), а также алифатического углеводородного кольца (циклогексана) подтверждает экспериментальное значение энтальпии испарения для H4-2-метилхинолина, представленном в таблице 50.



Рис. 57 Энтальпийные эффекты метилирования алифатических колец. Экспериментальные энтальпии испарения приведены в кДж·моль⁻¹, исходные данные приведены в таблицах 50, П41 и П42.

Н4'-2-метил-хинолин

Энтальпии испарения Н4'-2-метилхинолина и Н0-2-метилхинолина одинаковы в пределах экспериментальных погрешностей, однако ожидалось бы, что насыщение кольца приведет к снижению энтальпии испарения (например, для толуола 38.1±0.1 кДж·моль⁻¹ [161] и для метилциклогексана 35.4 кДж·моль⁻¹ [115].



Рис. 58 Энтальпийные эффекты насыщения ароматических колец. Экспериментальные энтальпии испарения приведены в кДж·моль⁻¹, исходные данные приведены в таблицах 50, П41 и П42.

Как видно на рис. 58, насыщение одного из нафталиновых колец, а также насыщение ароматического кольца в хинолине демонстрируют аналогичную тенденцию. Поскольку энтальпии испарения всех представленных на рис. 58 парных структур (слева и справа) не различимы в предела погрешности, результат для H4'-2-метил-хинолина тоже соответствует этой логике и может теперь считаться надеждным.



Рис. 59 Энтальпийные эффекты метилирования ароматических колец. Экспериментальные энтальпии испарения приведены в кДж·моль⁻¹, исходные данные приведены в таблицах 50, П41 и П42.

На рис. 59 дополнительно показано, что и эффект метилирования хинолинового кольца в Н4'-2-метилхинолине, как уже ожидалось, близок к таковому в пиридине.

Н10-2-метил-хинолин

Гибкость пергидрированных соединений, таких как H10-2-метил-хинолин или H10хинолин, сильно отличается от менее гидрированных соединений. По этой причине структура упаковки молекул в жидкой фазе может существенно отличаться. Как следствие, сравнение энтальпий испарения пергидрированных соединений может быть затруднено. Тем не менее, если сравнить структуры, в которых C-атом заменен N-атомом, ожидается, что энтальпийный эффект этого обмена будет сопоставим для исходных молекул. Например, сравнение энтальпий испарения транс-2-метилдекалина и 10H-2-метилхинолина дает разницу в 8.6 кДж·моль⁻¹ (рис. 60). Сопоставимый эффект (6.6 кДж·моль⁻¹) наблюдается также для пары транс-декалин/10H-хинолин (рис. 60).



Рис. 60 Энтальпийные эффекты замены С-атома на N-атом в алифатическом кольце. Экспериментальные энтальпии испарения приведены в кДж·моль⁻¹, исходные данные приведены в таблицах 50, П41 и П42.

Пары метил-циклогексан/2-метил-пиперидин и циклогексан/пиперидин менее гибкие по сравнению с парами декалин/хинолин, однако и для них также наблюдались сопоставимые различия для молекул с одним кольцом (рис. 60).

Таким образом, соотношения структура-свойство, показанные на рис. 56-60 демонстрируют аналогичные закономерности в парах соединений сходных по структурным признакам. Это определяет соответствие новых экспериментальных данных для H0-, H4-,

Н4'- и Н10-2-метилхинолинов, результатам, имеющимся в литературе. Следовательно, полученные энтальпии испарения для данных соединений могут быть рекомендованы для термохимического расчета.

Квантово-химические расчеты производных хинолина

Наиболее стабильные конформеры производных хинолина были найдены с использованием метода UFF, оптимизированного с использованием G3MP2, а энтальпии H₂₉₈ для каждого соединения были рассчитаны с использованием методов G4, G3MP2 и CBS-APNO.

Таблица 53

наиоолее стаоильные конформеры производных алкил-индола						
Хинолин	Стуктура	Δ _f H [°] _m (g) _{G4} / ^a кДж·моль ⁻¹				
СН ₃ 2-метил-хинолин H0-2-метил-хинолин		153.6				
СН ₃ 2-метил-5,6,7,8-тетрагидро- хинолин Н4'-хинолин		27.0				
NH CH ₃ 2-метил-1,2,3,4- тетрагидрохинолин Н4-2-метил-хинолин		39.2				

Наибалее стабильные конформеры произволных алкил-индол



^а Рассчитано с помощью метода атомизации

Значения H_{298} были преобразованы в стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$ с использованием метода атомизации (AT), а также с использованием метода «сбалансированных реакций» (WBR). Для метода сбалансированных реакций рассмотрены реакции для каждого производного хинолина (таблица П42 – П46). Используя надежные экспериментальные энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})$ референтных соединений (табл. П17), были рассчитаны $\Delta_f H_m^{0}(g, 298.15 \text{ K})_{\text{theor}}$. Результаты квантово-химических расчетов обобщены в таблице 54.

Таблица 54

Соединение	G4	G4MP2	G3MP2	CBS-APNO	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm b}$
Н0-2-метил-хинолин	156.9±1.6	157.0±1.6	157.8±1.8	158.9±1.8	157.6±0.9
Н4-2-метил-хинолин	35.0±1.2	36.1±1.1	34.4±1.2	31.0±1.2	34.2±0.6
Н4'-2-метил-хинолин	41.2±2.0	43.9±2.0	42.2±2.4	41.1±2.4	42.2±1.1
транс-Н10-2-метил-хинолин	-150.6 ± 1.6	-149.7±1.6	-149.8±1.8	-150.4 ± 1.8	-150.1±0.9
цис-Н10-2-метил-хинолин	-144.0 ± 1.6	-142.9±1.6	-142.6 ± 1.8	-143.9±1.8	-143.4 ± 0.9
Н4-хинолин	79.9±2.5				79.9±2.5
Н4′-хинолин	74.2 ± 2.0				74.2±2.0
Н10-хинолин	-111.1±2.5				-111.1±2.5
					· · - · · ·

Теоретическая энтальпия образования в газовой фазе $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{^0}({\rm g})$ при T = 298.15 К ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) для производных хинолина, рассчитанная различными методами (кДж·моль⁻¹)^a

^а Рассчитано методами G4, G4MP2, G3MP2, и CBS-APNO с помощью реакций (табл. П42-46) с использованием экспериментальных значений $\Delta_f H^{\circ}_m(g)$ для участников реакций (П17).

^b Рассчитано для каждого соединения как средневзвешенное значение из столбцов 2-5 из этой таблицы.

Как видно из таблицы 54, значения энтальпий образования соединений, рассчитанные с помощью методов G4, G4MP2, G3MP2 и CBS-APNO, очень близки. Поэтому квантово-химические значения были усреднены для каждого соединения и получены теоретические значения $\Delta_f H^0_m$ (g, 298.15 K)_{theor}, которые затем сравнивали с экспериментальными значениями $\Delta_f H^0_m$ (g, 298.15 K)_{exp}, представленными в табл. 55. Как видно из табл. 55, теоретические и экспериментальные значения согласуются в пределах экспериментальных погрешностей.

Таблица 55

Термохимические данные для производных хинолина при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)^а

Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm liq})$	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{\circ b}$	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$
1	2	3	4	5
Н0-2-метил-хинолин	93.0±2.5 [171]			
	95.2±0.9 [166]			
	94.9±0.8 ^d	61.6±0.3	156.5 ± 0.9	157.6 ± 0.9
Н4-2-метил-хинолин	-31.1±0.8 °	65.3±0.5	-	34.2±0.6
Н4'-2-метил-хинолин	-18.9±1.2 °	61.1±0.5	-	42.2±1.1
транс-Н10-2-метил-хинолин	-209.6±1.1 ^e	59.5±0.6	-	-150.1±0.9
Н0-хинолин	141.2±0.9 [165]	59.3±0.4	200.5±1.0	198.1±3.5 [173]
Н4-хинолин	16.7±0.8 [159]	65.5±1.9	82.2±2.1	79.9±2.5
Н4'-хинолин	13.4±1.2 [159]	59.6±0.8	73.0±1.4	74.2 ± 2.0
транс-Н10-хинолин	-166.2±1.4 [174]	55.7±0.9	-110.5 ± 1.7	-111.1±2.5

^а Погрешность выражается как двойное стандартное отклонение.

^b Экспериментальные значения из табл. 50.

^с Теоретическое значение, рассчитанное с использованием метода G4 (Таблица 54).

^d Средневзвешенное значение по данным, приведенным в этой таблице (в качестве весового коэффициента используются экспериментальные погрешности).

^е Рассчитано по ур. (78).

Поскольку H0-2-метил-хинолин, H4-2-метил-хинолин, H4'-2-метил-хинолин и H10-2-метил-хинолин участвуют в реакциях R-I - R-VI, были рассчитаны теоретические энтальпии этих реакций (табл. 49) с использованием теоретических жидкофазных энтальпий образования $\Delta_f H^{\circ}_m$ (liq) (Таблица 55, 2 столбец) участников реакций по закону Гесса. Сравнение «теоретических» энтальпий реакции (QC, таблица 49) с энтальпиями из исследований химического равновесия (E, таблица 49) подтверждает хорошее согласие результатов в пределах экспериментальных погрешностей.

Термодинамический анализ дегидрирования/гидрирования LOHC

Жидкофазная энтальпия реакции обратимого гидрирования/дегидрирования $\Delta_r H_m^{\circ}(liq)$, в соответствии с уравнениями 86 и 87 была получена в соотвествии с общим термохимическим уравнением (78).

$$(86)$$

$$(86)$$

$$(86)$$

$$(86)$$

$$(86)$$

$$(86)$$

$$(87)$$

Термохимические данные, необходимые для этих расчетов, приведены в табл. 55. Энтальпии реакции дегидрирования/гидрирования $+304.5 \pm 1.4$ кДж·моль⁻¹системы H10-2-метилхинолин (ур. 86) и $+307.4 \pm 1.7$ кДж·моль⁻¹ для системы H10-хинолин/HO-хинолин (ур. 87) были получены в соответствии с законом Гесса с использованием стандартных молярных энтальпий образования участников реакции, представленных в таблице 55. Таким образом, были получены значения +60.9 кДж·моль⁻¹/H₂ для H10-2-метилхинолина и +61.5 кДж·моль⁻¹/H₂ для H10-хинолина. Эти значения значительно выше, чем для системы LOHC индол/пергидроиндол. Следовательно, для применения в качестве перспективного LOHC система на основе пары 2-метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин менее интересен по сравнению с парой индол/пергидроиндол.

3.4 Система флуорантен/пергидрофлуорантен как перспективный носитель водорода

Данный раздел посвящен системе флуорантен/пергидрофлуорантен как еще одной перспективной системе LOHC. Данный выбор не случаен, поскольку флуорантен обладает достаточно высокой гравиметрической емкостью по водороду, а именно 7.3 % масс., а также может обладать благоприятной термодинамикой дегидрирования за счет своей полиароматической структуры. Следовательно, изучение равновесия

гидрирования/дегидрирования данной системы является актуальной задачей в рамках данного исследования. Для изучения равновесия был взят коммерческий флуорантен (Acros Organic) с чистотой 98% мас., который был использован без дополнительной очистки. Чистоту определяли с помощью газового хроматографа, снабженного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebron (ZB-35). В образце, использованном для исследования равновесия, не было обнаружено никаких примесей (более массовой доли 0.0004). В равновесной смеси помимо ожидаемых флуорантена и пергидрофлуорантена были обнаружены следующие продукты частичного гидрирования: декагидрофлуорантен, гексагидрофлуорантен и тетрагидрофлуорантен (Puc. 61).



Рис. 61. Флуоарантен, пергидрофлуорантен и гидрированные интермедиаты, ожидаемые в равновесной смеси

Все компоненты реакционной смеси, представленные на рис. 61 были идентифицированы с помощью метода ГХ-МС. Для каждого соединения в базе данных NIST [118] имеется информация, которая полностью соответствует записанным спектрам. Таким образом, получили наборы ионов, представленных в табл. 56.

Таблица 56

		F 3
Соединение	Мол. масса	M^{+} , m/z
Флуорантен	202	202, 163, 152, 122, 101, 88
Тетрагидрофлуорантен (H4-FL)	206	206, 178, 165, 152, 125, 101, 89
Гексагидрофлуорантен (H6-FL)	208	208, 179, 165, 152, 88
Декагидрофлуорантен (H10-FL)	212	212, 184, 169, 155, 141, 128, 115
Пергидрофлуорантен (H16-FL)	218	218, 175, 136, 122, 107, 94, 79

Идентификация продуктов гидрирования флуорантена методом ГХ-МС

В работе Petrov *et al.* [175] изучали гидрирование флуорантена с использованием катализатора Pt/C, в результате они получили смеси эпимеров пергидрофлуорантена I-VII (8,0, 5,0, 6,0, 4,0, 33,0, 22,0, 22,0 % соответственно) вместе с 1,2-бензопергидроаценафтеном

(VIII, около 10 %). Изомеризация I-VII под давлением H₂ при 570 К давала равновесную эпимерную смесь I-VII (27,5, 11,4, 26,8, 8,0, 4,8, 13,0, 7,6% соответственно (рис. 62).



Рис. 62 Возможные эпимеры пергидрофлуорантена, найденные в работе Petrov et al. [175].

В нашем случае методом ГХ-МС было зафиксировано: 8 изомеров соответствующих массе 218 (т.е. пергидро-производному), 4 изомера декагидрофлуорантена (H10-FL). Поскольку точная идентификация всех изомеров достаточно сложна, для расчета равновесия реакций гидрирования мольные доли всех изомеров одного типа суммировались. Реакции гидрирования/дегидрирования флуорантена изучались в диапазоне температур от 553 К до 648 К на катализаторе Pd/SiO₂. Схема гидрирования флуорантена в пергидропроизводное, нами были рассмотрены стадии превращения флуорантена в гексагидро-производное (R-V), декагидро-производное (R-VI), а также превращение флуорантена в пергидрпроизводное (R-VI).



Рис.63 Схема гидрирования флуорантена

На рис. 64 представлены кривые распределения продуктов гидрирования флуорантена в зависимости от времени контакта для двух температур – 598 и 648 К.



Рис. 64 Типичная зависимость состава реакционной смеси от времени контакта при гидрировании флуорантена (Катализатор = 12 % мас. (6% Pd/SiO2); P_{0H_2} = 17.7 атм; H2/Флуорантен = 50.5 моль/моль. Левая ось – состав реакционной массы без учета водорода и растворителя. Правая ось – температура реакции (в К).

Как видно из графика, при температуре 648 К гидрирование происходит слабо, продукты полного гидрирования (пергидрофлуорантены, Н16) практически не образуются, из продуктов гидрирования заметно становится содержание только тетра-производного -20% 598 Напротив, снижении температуры до Κ концентрация мол. при пергидропроизводных в реакционной смеси увеличивается и достигает 20% мол., также увеличивается число декагидропроизводных – 55% мас. Также в реакционной смеси при эксперимента обнаружено гекса-производное обеих температурах флуорантена концентрация которого практически не менялась (5% мол.) при всем времени проведении процесса гидрирования. Таким образом, из рис. 64 следует, что для образования продуктов полного гидрирования флуорантена наиболее предпочтительной будет температура 598 К или ниже (при данном давлении и соотношении водород:сырье).

3.4.1 Константы равновесия системы LOHC флуорантен/пергидрофлуорантен

Константы равновесия, полученные для реакций гидрирования/дегидрирования флуорантена (рис. 63) представлены в таблице 57. Процедура расчета аналогична указанной ранее (раздел 3.2.1) для системы с участием бифенила.

Таблица 57

Результаты	изучения	химического	равновесия	для	реакций	газофазного	гидрирования
флуорантен	a R-I - R-V	/II ^a					

Реакция	$P_{\rm av,}$ атм ^b	<i>T</i> , K ^c	$K_a{}^d$	+/- ts ^e	ln <i>K</i> a	+/- ts ^e	Исх.сырье ^f
	38.5	553.15	1.76E-02	4.13E-03	-4.0600	2.24E-01	b
	48.2	573.15	9.73E-03	1.37E-03	-4.6408	1.39E-01	a
R-I	53.9	598.15	4.57E-03	3.96E-04	-5.3908	9.04E-02	с
	58.2	623.15	2.12E-03	1.81E-04	-6.1605	8.18E-02	a
	71.7	648.15	7.71E-04	2.20E-04	-7.1992	2.55E-01	с
	38.3	553.15	8.03E-02	7.92E-03	-2.5257	0.10	b
	48.6	573.15	8.86E-02	9.13E-03	-2.4286	0.12	a
R-II	53.9	598.15	3.60E-02	3.36E-03	-3.3286	0.09	с
	58.2	623.15	2.20E-02	2.81E-03	-3.8231	0.12	a
	71.5	648.15	1.13E-02	1.02E-03	-4.4828	0.09	С
	38.4	553.15	0.18	7.48E-03	-1.6939	0.04	b
	48.2	573.15	0.16	2.91E-03	-1.8077	0.02	a
R-III	53.9	598.15	2.90E-02	7.43E-04	-3.5413	0.03	с
	58.3	623.15	9.67E-03	9.22E-04	-4.6427	0.09	a
	69.2	648.15	3.60E-03	6.80E-04	-5.6403	0.19	с
R-IV	48.8	573.15	3.12E-04	8.47E-05	-8.1116	0.30	a
	58.3	623.15	4.51E-05	3.54E-06	-10.0104	0.08	a
	69.2	648.15	3.16E-05	4.46E-06	-10.3690	0.15	С
R-V	38.4	553.15	1.07E-03	2.33E-04	-6.8663	2.58E-01	b
	47.9	573.15	9.38E-04	1.19E-04	-6.9783	1.28E-01	a
	54.3	598.15	1.57E-04	1.92E-05	-8.7672	1.35E-01	С
	54.4	623.15	4.71E-05	1.03E-05	-9.9836	2.01E-01	a
	72.6	648.15	7.07E-06	6.23E-07	-11.8628	8.82E-02	С
R-VI	38.5	553.15	1.68E-04	6.78E-05	-8.7832	4.91E-01	b
	48.8	573.15	1.20E-04	4.31E-05	-9.1013	4.28E-01	a
	53.9	598.15	4.74E-06	3.44E-07	-12.2607	7.33E-02	с
	58.3	623.15	4.39E-07	1.20E-07	-14.6674	2.45E-01	a
	72.6	648.15	1.99E-08	2.91E-09	-17.7438	1.45E-01	С
R-VII	48.8	573.15	3.96E-08	2.06E-08	-17.2129	6.73E-01	a
	53.6	598.15	3.51E-10	2.19E-11	-21.7727	6.34E-02	С
	58.3	623.15	1.99E-11	6.28E-12	-24.6778	2.78E-01	a
	69.2	648.15	9.83E-13	3.81E-13	-27.7054	3.91E-01	с

^а Реакции представлены на рис. 63.

^b Среднее давление в системе при достижении химического равновесия.

^с Температура изучения равновесия.

^d Термодинамическая константа равновесия.

^е Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2).

^fСостав исходного сырья представлен в Таблице П47.

На основании полученных результатов (табл. 57) были построены линейные зависимости константы равновесия от температуры для каждой реакции (рис. 65 и 66). Термодинамические характеристики указанных реакций собраны в таблице 58.



Рис.65 Зависимость логарифма константы равновесия от температур для системы с флуорантеном для реакций R-I – R-IV.



Рис. 66. Зависимость логарифма константы равновесия от температур для системы с флуорантеном для реакций R-V – R-VII)

Таблица 58

Реакция	Метод ^ь	T/K	$\Delta_{ m r} H_{ m m}^{ m o}$	$\Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\circ}$
			кДж∙моль⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
R-I	E	604.6	$\textbf{-96.8} \pm 2.9$	-207.8 ± 4.9
	QC	298.15	-112.8 ± 4.1	
R-II	Е	600.0	-69.0 ± 3.6	-142.7 ± 6.0
	QC	298.15	-63.5 ± 4.1	
R-III	E	598.3	-134.7 ± 5.1	254.2 ± 8.6
	QC	298.15	-131.1 ± 4.1	
R-IV	E	593.2	-101.5 ± 5.3	206.0 ± 8.8
	QC	298.15	-174.7 ± 4.1	
R-V	E	604.3	-158.8 ± 6.4	-340 ± 11
	QC	298.15	-176.3 ± 4.1	
R-VI	Е	598.0	-291 ± 11	-591 ± 18
	QC	298.15	-307.4 ± 4.1	
R-VII	Е	605.1	-434 ± 11	-902 ±18
	QC	298.15	-482.1 ± 4.1	

Термодинамические характеристики реакций жидкофазного гидрирования флуорантена (R-I)-(R-VII)^a

^а Реакции приведены на рис. 63. Погрешность в этой таблице выражены как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^b Методы; E = данные температурных зависимостей констант равновесия из табл. 56, QC = энтальпия реакция была рассчитана в соответствии с законом Гесса с помощью теоретической энтальпии образования в жидкой фазе участников реакций из Табл. 59.

В таблице 57 результаты, полученные из данных по исследованию химического равновесия были сравнены с результатами квантово-химических расчетов. Показано, что в основном эти данные находятся в согласии, и входят в пределы погрешностей определения, например, для направления гидрирования R-I тепловой эффект реакции из результатов эксперимента равен $\Delta_r H_m^{\circ} = -96.8 \pm 2.9$ кДж/моль, а в случае теоретического определения $\Delta_r H_m^{\circ} = -112.8 \pm 4.1$ кДж/моль. Такая же тенденция наблюдается для реакций R-II, R-III, а также R-VI.

Теоретические энтальпии образования производных флуорантена

Наиболее стабильные конформеры производных флуорантена были найдены с использованием метода UFF, оптимизированного с использованием G3MP2, а энтальпии H_{298} для каждого соединения были рассчитаны с использованием методов G4, G3MP2 и CBS-APNO. В случае декагидро-производного флуорантена было интересно рассмотреть два изомера H10-FL и H10'-FL с целью сравнения их энтальпий образования.

Таблица 59

Соединение	Стуктура	Δ _f H [°] _m (g) _{G4} / ^a кДж·моль ⁻¹
H0-FL		273.5
H4-FL		160.4
H6-FL		98.3
H10-FL		-33.6 ^b
H10'-FL		-34.1 ^b
H16-FL		-210.3

Наиболее стабильные конформеры флуорантена и продуктов его гидрирования, энтальпии их образования в газовой фазе, расчитанные методом G4

^а Рассчитано с помощью метода атомизации.

^b Энтальпии образования обоих наиболее стабильных декагидро-производных практически неразличимы, тем самым оправдывая суммарную обработку равновесных концентраций при рассчетах констант равновесия.

Значения H_{298} были преобразованы в стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K)_{theor} с помощью метода атомизации (AT). Результаты квантово-химических расчетов собраны в табл. 60.

Таблица 60

Теоретическая энтальпия образования в газовой фазе $\Delta_r H_m^{\circ}(g)$ при T = 298.15 К ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) для производных флуорантена, рассчитанная различными методами (кДж·моль⁻¹)

Соединение	G4	G4	G4MP2	G4MP2	G3MP2	G3MP2	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm theor}^{\rm a}$
	AT ^b	AT(corr) ^c	AT ^b	AT(corr) ^d	AT ^a	AT(corr) ^e	1 m C/ V
1	2	3	4	5	6	7	8
H0-FL	273.5	284.5	262.5	286.0	263.8	286.6	285.6±2.1
H4-FL	160.4	169.4	151.8	170.3	152.5	170.1	169.9±2.1
H6-FL	98.3	106.2	91.2	106.9	91.5	106.3	106.5±2.1
H10-FL	-33.6	-28.1	-38.4	-28.7	-38.6	-29.8	-28.8±2.1
H10'-FL	-34.1	-28.6					-28.6±3.5
H16-FL	-210.3	-208.0	-212.3	-210.5	-210.3	-209.4	-209.3±2.1

^а Рассчитано для каждого соединения как средневзвешенное значение из столбцов 3,5,7.

^b Рассчитано G4, G4MP2, или G3MP2 методами в соответствии с процедурой атомизации, расширенная погрешность составляет ±3.5 кДж·моль⁻¹ для G4 [111], и для методов G3MP2 [145] и CBS-APNO [113] оценивается как ±4.1 кДж·моль⁻¹.

^с Результаты реакции атомизации G4 были скорректированы с помощью ур. (88).

При работе с композитными методами было обнаружено, что для молекул, содержащих атомы C, H, N, O, энтальпии образования, полученные в результате процедуры атомизации, незначительно, но систематически отклоняются от экспериментальных значений (табл. 60). Однако, для каждого композитного метода можно найти простую линейную корреляцию между энтальпиями образования, рассчитанными методом атомизации, и энтальпиями, полученнными из эксперимента. Эти линейные корреляции можно использовать для «корректировки» теоретических $\Delta_f H_m^{0}(g)$ значений, рассчитанных с помощью процедуры атомизации. В данной работе мы установили следующие линейные зависимости:

$$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G4}$$
/ кДж·моль⁻¹= 1.0179 × $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g},{\rm AT})$ + 6.1 при R^2 = 0.9997 (88)

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G4MP2}$$
/ кДж·моль⁻¹= 1.0459 × $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g}, {\rm AT})$ + 11.5 при R^2 = 0.9997 (89)

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G3MP2}$$
/ кДж·моль⁻¹= 1.0462 × $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g}, {\rm AT})$ + 10.5 при R^2 = 0.9995 (90)

Экспериментальные данные, взятые для установления этих корреляций, приведены в таблицах П48-П50. Скорректированное теоретическое значение $\Delta_f H_m^o(g)_{\text{theor}} = 285.6\pm2.1$ кДж·моль⁻¹ флуорантена (табл. 59, столбцы 3, 5, 7) оказалось в близком соответствии с экспериментальным значением $\Delta_f H_m^o(g)_{exp} = 286.5\pm2.4$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 61).
Τ	1	T = 200.15 V (-0.01 N)	Π
<u>пермохимические даннь</u>	е для флуорантена при	$I = 298.15 \text{ K} (p^{\circ}=0.1 \text{ M})$	ппа, кдж·моль ⁻)"
$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm cr})$	$\Delta^{f g}_{f cr} H^{ m o\ b}_{ m m}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$
192.0±5.4 [176]			
189.8±5.4 [177]			
180.9±2.8 [178]			
184.4±2.3 ^b	102.1±0.3 [178]	286.5±2.4 [161]	285.6±2.1
^а Погрешности выроажаются	как лвойное станлартное отк.	лонение. Значения, вылеле	нные жирным шрифтом.

^а Погрешности выроажаются как двойное стандартное отклонение. Значения, выделенные жирным шрифтом, рекомендуются для дальнейших термохимических расчетов.

^b Средневзвешенное значение данных приведенных в этой таблице (экспериментальные погрешности использовались как весовой коэффициент).

^с Теоретическое значение рассчитанное с помощью G4, G4MP2, и G3MP2 методов (Таблица 60).

Как видно из табл. 60, «скорректированные» энтальпии образования, рассчитанные по G4, G4MP2 и G3MP2, очень близки. По этой причине квантово-химические значения для каждого соединения усреднялись, и таким образом, получали теоретические значения, $\Delta_{\rm f} H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)_{theor}, которые можно использовать для оценки жидкофазных энтальпий образования производных флуорантена совместно с энтальпиями испарения этих соединений.

Оценка энтальпий испарения производных флуорантена с использованием подхода «центрального элемента»

Среди соединений-участников реакций R-I - R-VII экспериментальная энтальпия плавления была известна только для флуорантена (см. табл. 61).

Таблица 61

1、

Таблица 61

Термодинамика фазовых переходов для флуорантена (кДж моль)					
$T_{ m fus}/ m K$	$\Delta^{\mathrm{l}}_{\mathrm{cr}} H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}}$ при T_{fus} $\Delta^{\mathrm{l}}_{\mathrm{cr}} H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}}$ $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}}$				
			298.15 K		
383.4 [161]	18.7±0.2 [161]	13.9±0.6 [161]	102.1±0.3 [178]	88.2±0.7	

^а Погрешность в этой таблице выражены как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2). ^b Разница между 4 и 3 столбцом.

Следовательно, необходимо разработать какой-либо метод для прогнозирования энтальпий испарения для производных флуорантена от H4-FL до H16-FL. В данной работе использовались методы, основанные на групповой аддитивности.

Подход «центральной элемента» тесно связан с широко используемыми методами групповой аддитивности. В традиционных методах аддитивности энергетика интересующей молекулы собирается из возможно небольших групп (на основе идеи «блоков LEGO[®]») с четко определенными вкладами. Напротив, идея подхода «центрального элемента» состоит в том, чтобы выбрать потенциально большую «основную» молекулу, которая может имитировать структуру интересующей молекулы, но

предполагается, что выбранная «основная» молекула обладает хорошо установленными термодинамическими свойствами. Например, флуорен, аценафтен, тетралин или гидроиндол можно рассматривать как потенциальные «центральные» молекулы, которые могут помочь с предсказанием энтальпии испарения производных флуорантена. Различные заместители могут быть присоединены к этому «центральному элементу» в различных положениях. Визуализация «центрального» подхода для соединений, представляющих интерес в этой главе, представлена на рис. 67.



Рис.67 Расчет энтальпии испарения, $\Delta_l^g H_m^o$ (298. 15 K), для H0-FL, H4-FL, H6-FL, H10-FL, и H10'-FL используя подход «центрального элемента» (Все значения даны в кДж·моль⁻¹).

Числовые значения вкладов инкрементов, присоединенных к «центральной» молекуле, приведены на рис. 68. Замена инкерментов C_bH и C_bC в ароматическом кольце, также как обмен (CH₂)_{cycl} на (CH)_{cycl} в алифатическом кольце должно учитываться путем

внесения подходящих инкрементов. Погрешность расчетных «теоретических» значений находятся в пределах ± 2.0 кДж·моль⁻¹, чтобы учесть неоднозначность цис- или трансконформации исследуемых молекул. Обращает на себя внимание то, что энтальпии испарения изомерных молекул H10-FL и H10'-FL очень близки, оправдывая суммарную бработку равновесных концентраций при рассчетах констант равновесия.

Из-за значительной гибкости пергидро-флуорантена (H16-FL) не существует подходящей "центральной" молекулы, чтобы должным образом представить структуру этой молекулы. И в самом деле, в структуре H16-FL можно распознать по крайней мере два больших фрагмента: декалин и октагидроинден (рис. 68).



Рис. 68 Расчет энтальпии испарения, $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$, для H16-FL используя метод групповой аддитивности и подход «центрального элемента»

Однако существуют также различимые цис- и транс-конфигурации даже внутри этих двух фрагментов. Следовательно, объединение этих двух фрагментов в H16-FL дает конструкцию с энергетической неодназначностью. По этой причине использование общей групповой аддитивности для этой полициклической алифатической молекулы дает несколько меньшую неодназначность, поскольку набор инкрементов, составляющих молекулу, всегда будет давать один и тот же результат, даже если на этот результат будет влиять неопределенность из-за значительной гибкости структуры. Нам необходимы всего два инкремента для расчета энтальпии испарения H16-FL: инкремент (CH₂)_{cycl} = 5.51 кДж·моль⁻¹, который может быть рассчитан либо из циклогексана либо из циклопентана (рис. 68), и инкремент (CH)_{cycl}=3.1 кДж·моль⁻¹, который можно получить из транс-декалина (рис. 68). Для данных расчетов были специально выбраны транс-конформеры, поскольку известно, что они энергетически предпочтительнее в равновесных смесях. Простой тест для проверки правильности этих инкрементов для расчета циклических молекул (например,

транс-октагидроиндена, рис. 68) можно выполнить следующим образом: нам нужно семь инкрементов (CH₂)_{cycl} и два (CH)_{cycl} для вычисления энтальпии испарения трансоктагидроиндена $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K)_{theor} = 7×(CH₂)_{cycl} + 2×(CH)_{cycl} = 44.8 кДж·моль⁻¹. Это значение находится в хорошем согласии с $\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K)_{exp} = 44.8±1.3 кДж·моль⁻¹ [115]. Таким образом, мы использовали полученные инкременты для расчета энтальпии испарения H16-FL, как показано на рис. 69.



Рис. 69. Расчет энтальпии испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ H16-FL, используя групповую аддитивность инкрементов (CH₂)_{cycl} = 5.51 кДж/моль и двух (CH)_{cycl} = 3.1 кДж·моль⁻¹

Для значения энтальпии испарения $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K)_{exp} = 73.7 ± 2.0 кДж·моль⁻¹, рассчитаного как показано на рис.69, была оценена погрешность в ± 2.0 кДж·моль⁻¹. Таким образом мы учитываем неоднозначность реальной структуры, которая состоит из многочисленных эпимеров, как показано на рис. 69.

"Теоретические" энтальпии испарения, рассчитанные, как показано на рис. 67 и 69, собраны в таблице 62, и эти значения использовались для расчета энтальпий образования в жикдой фазе для H0-FL, H4-FL, H6-FL, H10-FL, и H16-FL в сочетании с результатами квантово-химических расчетов.

Таблица 62

VII при $I = 298.15$ к ($p = 0.1$ МПа, кДж моль -)						
Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m} ({ m gas})^{\rm a}$	$\Delta^{f g}_{f l} H^{\circ \ b}_{f m}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({\rm liq})^{\rm c}$			
H0-FL	285.6±2.1	86.5 ± 2.0^{d}	199.1±2.9			
H4-FL	169.9 ± 2.1	83.6±2.0	86.3±2.9			
H6-FL	106.5 ± 2.1	83.7±2.0	22.8±2.9			
H10-FL	-28.8 ± 2.1	79.5±2.0	-108.3 ± 2.9			
H16-FL	-209.3 ± 2.1	73.7 ± 2.0	-283.0±2.9			

Расчет энтальпии образования в жидкой фазе, $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({
m liq})$, для участников реакций R-I и R-VII при T = 298.15 K ($p^{\circ}=0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)

^а Теоретическая энтальпия образования в газовой фазе (табл. 60).

^b Рассчитано как показано на рис. 67.

^с Рассчитано по ур. (78).

^d Для сравнения экспериментальное значение $\Delta_1^g H_m^o$ (298. 15 K) = 88.2±0.7 кДж/моль (табл. 62).

"Теоретические" энтальпии реакций гидрирования в жидкой фазе R-I-R-VII были получены в соответствии с законом Гесса, используя стандартные молярные энтальпии образования жидкой фазы участников реакции (табл. 62). Сравнение этих "теоретических" энтальпий реакции (QC, Таблица 58) с данными исследований химического равновесия (E, таблица 58) подтверждает достаточную согласованность результатов в пределах экспериментальных погрешностей.

Как видно из таблицы 58, значения $\Delta_r H_m^{\circ}(T)$ для реакций R-I-R-VII относятся к средним температурам равновесных исследований, что составляет примерно 600 К. С точки зрения хранения водорода важно оценить, насколько эти энтальпии реакции отличаются от энтальпий реакции, рассчитанных с использованием закона Гесса по термохимическим данным, отнесенным к температуре T = 298.15 К. Для этого, сравним энтальпию реакции R-II ($\Delta_r H_m^0$ (liq, 298.15 K) = -63.5 ± 4.1 кДж·моль⁻¹), рассчитанную по теоретическим энтальпиям образования, со значением, полученным из исследования равновесия $(\Delta_r H_m^0(\text{liq}, 600 \text{ K}) = -69.0 \pm 3.6 \text{ кДж моль}^{-1})$. В итоге получили, что результаты, полученные теоретическим и экспериментальными методами достаточно согласованы. Также энтальпия реакции R-III ($\Delta_r H_m^0$ (liq, 298.15 K) = -131.1 ± 4.1 кДж·моль⁻¹), рассчитанная по теоретическим энтальпиям образования, хорошо согласуется со значением, полученным из исследования равновесия ($\Delta_r H_m^0$ (liq, 598.3 K) = -134.7 ± 5.1 кДж·моль⁻¹). Такое хорошее соответствие представляет собой значительное упрощение термодинамических расчетов при повышенных температурах, имеющих отношение к хранению водорода, поскольку термодинамические свойства реагентов при T = 298.15 К можно учитывать без преобразования этих данных в повышенные температуры с использованием сложных поправок на различия теплоемкости, как того требует уравнение Кирхгофа.

Термодинамический анализ дегидрирования/гидрирования LOHC систем

Энтальпия обратимого гидрирования/дегидрирования в жидкой фазе, $\Delta_r H_m^{\circ}$ (liq), для реакций, приведенных на рис. 63, важный параметр для оптимизации условий хранения водоорода с исопльзованием проиводных флуорантена в качестве LOHC. Термохимические данные, необходимые для этих расчетов, приведены в таблице 62. Чрезвычайно большая энтальпия реакции дегидрирования +482.1 кДж·моль⁻¹ системы LOHC H16-FL/H0-FL (R-VII) является самым большим энергетическим эффектом, наблюдаемым для существующих систем LOHC.

Реакция	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq}, 298.15 \ {\rm K})^{\rm a}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq, 298.15 \ K})/_{\rm H2}$
R-I	112.8	56.4
R-II	63.5	63.5
R-III	131.1	65.6
R-IV	174.7	58.2
R-V	176.3	58.8
R-VI	307.4	61.5
R-VII	482.1	60.3

Расчет энтальпии дегидрирования в жидкой фазе, $\Delta_r H^{\circ}_m(liq)$, при T = 298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)

^а Результаты квантово-химических расчетов из табл. 58.

Однако, с практической точки зрения, соотнесение энтальпии реакции с количеством выделившегося водорода (кДж·моль⁻¹/H₂) позволяет сравнить значения энтальпии систем LOHC с различной стехиометрией. В этих единицах энтальпия реакции VII снижается до +60.3 кДж·моль⁻¹/H₂, а энтальпии других реакций в таблице 64 показывают изменение от +56.4 до +65.6 кДж·моль⁻¹/H₂. Эти значения вполне сопоставимы с другими системами LOHC.

3.5 Термохимия аминоспиртов – потенциальных носителей водорода

Поиск доступных и эффективных материалов для хранения водорода является одной из серьезных технических проблем, стоящих перед водородной экономикой. Ряд рассматриваемых LOHC имеют определенные недостатки, затрудняющие их внедрение, например, высокие реакционные температуры и давления как для стадий гидрирования, так и для стадий дегидрирования, а также высокая стоимость. Альтернативой могут послужить системы LOHC, которые основаны на образовании амидных связей из аминоспиртов. Дополнительной мотивацией для разработки обратимых систем LOHC на основе аминоспиртов является возможность устойчивого доступа к возобновляемым азотсодержащим химическим веществам (посредством восстановительного аминирования платформенных соединений из биомассы) [179], [180]. Одна из типичных систем LOHC показана на рис. 70.



Рис.70 Обратимое дегидрирование 2-амино-этанола с получением пиперазин-2,5-диона и H2 [19]

Представленная на рисунке 70 система основана на каталитическом образовании и гидрировании пептидов с использованием аминоэтанола с высокой потенциальной способностью накапливать и высвобождать водород, применяя один и тот же катализатор для поглощения и выделения водорода в относительно мягких условиях [19]. За счет благоприятной термодинамики образования амидной связи из дешевых и легкодоступных исходных материалов, такие системы можно рассматривать для дальнейшего развития крупномасштабных коммерческих процессов. Например, двухстадийный подход к прямому синтезу 2-аминоэтанола из целлюлозы открывает возможности к устойчивому производству аминоспиртов из биомассы [181].

Знание надежных термодинамических данных имеет важное значение для проектирования и разработки новых технологий. В статье [182] обнаружено отсутствие достоверных данных о давлениях паров, энтальпиях испарения и энтальпиях образования аминоспиртов. Таким образом, в данной работе был изучен ряд аминоспиртов, показанных на рис. 71.



Рис.71 Аминоспирты, изученные в данной работе

Основные экспериментальные результаты по давлениям паров 1-амино-2пропанолу, 3-амино-1-пропанолу методом транспирации обобщены в таблице П1.

Таблица 64

		1		1	
Соединение	Метод ^а	Т- диапазон	$\Delta^{\rm g}_{\rm cr,l} H^{\rm o}_{\rm m}(T_{\rm av})$	$\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K})$	Лит.
		Κ	Дж [.] моль ⁻¹	Дж∙моль ⁻¹	
2-амино-этанол	n/a	341-453	52.6±1.3	57.9±1.5	[183]
	S	303-373	55.2±1.4	57.4±1.5	[184]
	S	338.5-444.0	55.0±0.5	60.1 ± 0.7	[185]
	Е	379.3-443.5	53.4±0.1	59.5±0.6	[186]
	S	325.1-443.2	53.3±0.5	57.7±0.7	[187]
					151

Стандартные молярные энтальпии испарения $\Delta_{crl}^{g} H_{m}^{0}$ аминоспиртов.

	S	293.1-297.6	54.9±1.2	54.8 ± 1.9	[188]
	S	298.2-308.2	55.8±1.5	56.1 ± 1.7	[189]
	E	338.2-364.9	60.6 ± 1.5	63.5 ± 1.6	[190]
	n/a	310-444	56.6±1.5	$60.9{\pm}1.6$	[91]
	Е	357.6-439.7	54.1±0.1	59.4±0.6	[191]
	Т	279.0-313.4	59.5±0.2	59.6±0.3	[182]
	Ē	357.5-435.6	54.4 ± 0.1	59.6 ± 0.6	[192]
	S	283.2-323.2	59.5 ± 0.1	60.6±0.2	[193]
	Ĕ	358.6-441.9	54.8 ± 0.2	60.2 ± 0.6	[194]
	ŝ	273.7-303.2	60.9 ± 0.1	60.3±0.3	[195]
	S	27517 50512	0017=011	60.0±0.1 °	
2-(метил-амино)-	BP	337-433	53 8+0 7	58 8+0 8	[158]
этанол	S	298 2-308 2	57 2+1 5	57 5+1 7	[189]
5 Turiosi	E	351-410	57.2 ± 1.5 52 6+0 5	57.6+0.7	[196]
	F	340 3-461 0	51 1+0 1	57.0=0.7	[197]
	S	268 8-401 4	51.1 ± 0.1 56 4+0 1	57.1±0.3	[198]
	З Т	200.0-401.4	50.4 ± 0.1 57 8+0 1	57.7±0.2	[198]
	F	274.9-320.2	57.8 ± 0.1 52 3+0 2	58 1+0 6	[103]
	E	341.0-431.1	52.3 ± 0.2	57.0 ± 0.0	[194]
	L	300.0-403.3	52.0 ± 0.2	57.9±0.9 57.9±0.1 °	[199]
<u> 2 (пиметил</u>	BD	336 /00	<i>4</i> 1 7±0 7	<u> </u>	[158]
2-(диметил-	E	350 6 386 0	41.7 ± 0.7 43.1 ± 0.2	40.4±0.8 47.6±0.5	[158]
амино)-этанол	E n/o	222 409	43.1 ± 0.2	47.0 ± 0.3	[200]
	n/a S	323-408 208 2 208 2	41.6 ± 1.3	40.0 ± 1.0	[91]
	5 Т	298.2-308.2	47.0 ± 0.3	47.9±0.9	[109]
		2/7.9-310.3	40.1 ± 0.2	43.9±0.3	[182]
	E	309.3-447.8	45.9 ± 0.1	48.0±0.4	[194]
	3 C	2/3.9-303.1	46.0±0.1	47.1±0.2	[201]
	C	298.15		4/.2±0.2	[202]
2 (מת	215 426	15 (1 1	4/.1±0.1°	[150]
2-(диэтил-	BP	313-430	45.0 ± 1.1	51.9 ± 1.2	[158]
амино)- этанол	3	283-318	38.3 ± 1.3	(38.5 ± 1.4)	[203]
	n/a	328-433	48.1 ± 1.5	54.9±1.0 52.1+0.5	[91]
	E	352.5-475.0	44.7 ± 0.2	53.1±0.5	[204]
	I F	278.2-318.3	52.2 ± 0.2	52.0±0.3	[183]
	E	333.2-449.5	46.2±0.1	53.6±0.5	[194]
	E	338.1-433.1	45.9±0.1	52.8±0.5	[205]
	S	2/3.6-308.2	52.9±0.1	52.7±0.3	[206]
	1	206.421	51.0+1.5	52.6±0.2°	5011
1-амино-2-	n/a	306-431	51.0 ± 1.5	(55.5 ± 1.6)	[91]
пропанол		276.4-316.4	59.3±0.1	59.0±0.2	1абл. 111
3-амино-1-	Rh	333-461	56.6±1.2	62.9±1.3	[158]
пропанол	E F	348.2-368.2	58.5±2.7	62.3±2.8	[190]
	E	372.3-459.0	36.2±0.1	63.3±0.6	[207]
	Т	288.3— 321.7	62.3±0.4	62.7±0.5	1аол. 111
				63.0±0.4 ^c	

^а Методы: Т =транспирация; S = статический метод; n/a = метод не указан в источнике; BP- на основе экспериментальных температур кипения зарегистрированных при различных давлениях, взятые из SciFinder [158]; E = эбуллиометрия; C = калориметрия.

^b Погрешность энтальпии испарения выражена в виде расширенной погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2) и включает в себя погрешности, связанные с условиями эксперимента и эмпирическим уравнением, давлениями паров, погрешности, связанные с приведением энтальпий испарения до температуры T = 298.15 K [65], [135].

^с Средневзвешенное значение (в качестве весового коэффициента была взята погрешность). Погрешность энтальпии испарения выражается как расширенная погрешность (уровень достоверности 0.95, k = 2). Значения в скобках были исключены при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, были рекомендованы для термохимических расчетов

Данные по стандартным молярным энтальпиям испарения $\Delta_l^g H_m^{\circ}$ аминоспиртов представлены в таблице 64. По всем собранным значениям было рассчитано средневзвешенное значение энтальпии испарения, которое в таблице 64 выделено жирным шрифтом. Эти выделенные значения рекомендуются для термохимических расчетов.

3.5.1 Калориметрия сгорания аминоспиртов

Методы калориметрии позволяют опытным путем определить важнейшие термодинамические свойства веществ, например, с помощью калориметрии сгорания определяют энтальпию образования соединений, что позволяет в дальнейшем рассчитать тепловой эффект интересующих реакций. С этой целью нами были определены энергии сгорания аминоспиртов с помощью высокоточного калориметра сгорания, результаты экспериментов приведены в таблицах П51–П56.

Из удельной энергии сгорания определены стандартные молярные энтальпии $\Delta_c H_m^o(\text{liq})$ и стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H_m^o(\text{liq})$ аминоспиртов (табл. 65), которые относятся к реакциям:

$$C_{2}H_{7}NO(liq) + 3.25 \times O_{2}(g) = 2 \times CO_{2}(g) + 3.5 \times H_{2}O(l) + 0.5 \times N_{2}(g)$$
(91)

$$C_{3}H_{9}NO(liq) + 4.75 \times O_{2}(g) = 3 \times CO_{2}(g) + 4.5 \times H_{2}O(l) 0.5 \times N_{2}(g)$$
 (92)

$$C_{4}H_{11}NO(liq) + 6.25 \times O_{2}(g) = 4 \times CO_{2}(g) + 5.5 \times H_{2}O(l) \ 0.5 \times N_{2}(g)$$
(93)

$$C_6H_{15}NO(liq) + 9.25 \times O_2(g) = 6 \times CO_2(g) + 7.5 \times H_2O(l) 0.5 \times N_2(g)$$
 (94)

Результаты эксперимента были обработаны по методике, указанной ранее для индолов в разделе 3.2.2.

Данные для 2-(диэтиламино)-этанола, взятые из литературного источника [208], были пересчитаны в соответствии с рекомендациями CODATA. При этом при повторных расчетах использовались относительные атомные массы элементов С и Н, которые принимались за средние значения, рекомендованные IUPAC в 2013 году для каждого из этих элементов [209]. Представленные в [208] погрешности результатов сгорания, были пересчитаны в соответствии с методикой Olofsson [153]. Термохимические данные для аминоспиртов приведены в таблице 65.

Соединение	$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o}(1)$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}(1)$	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{\circ b}$	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm theor}{}^{\rm c}$
1	2	3	4	5	6
2-амино-этанол	-	(-507.5) [118,211]			
	-1520.6±1.3	-266.9±1.4	$60.0{\pm}0.1$	-206.9 ± 1.4	-207.1±2.4
2-(метил-амино)-этанол	-2206.7±0.6	-260.1±0.7	57.8 ± 0.1	-202.3 ± 0.7	-203.1±2.7
2-(диметил-амино)-этанол	-2891.4±1.6	-254.7±1.7	47.1 ± 0.1	-207.6±1.7	-210.4±2.6
2-(диэтил-амино)-	-4195.3±1.2	-309.5±1.5 [208]			
этанол	-4192.0±1.7	-312.8±1.9			
		-310.8±1.2 ^d	52.6±0.2	-258.2±1.2	-258.6 ± 3.0
1-амино-2-пропанол	-2161.2±0.9	-305.6±1.0	59.0±0.2	-246.6 ± 1.0	-248.1±2.1
3-амино-1-пропанол	-2176.0±1.8	-290.7±1.9	63.0±0.4	-227.7±1.9	-230.0 ± 2.6

Термохимические данные для аминоспиртов при T = 298.15 К ($p^{\circ}=0.1$ MPa, кДж·моль⁻¹)^a

^а Погрешности в этой таблице выражены как двойное стандартное отклонение. Значения, указанные в скобках, считаются ошибочными.

^b Расчетные и экспериментальные значения из Табл. 64.

^с Теоретическое значение рассчитанное как среднее из G3B3, G3MP2 и G4 результатов (табл. 66).

^d Средневзвешенное значение данных из этой таблицы (экспериментальные погрешности используются в качестве весового коэффициента).

Результаты калориметрии сгорания аминоспиртов (табл. 65), за исключением данных для 2-аминоэтанола и 2-(диэтиламино)этанола, приведены впервые. Значение $\Delta_f H_m^o(l) = -507.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для 2-аминоэтанола, опубликованное в базе данных NIST [118] со ссылкой на отчет US Naval Ordnance Systems [210] не согласуется с нашим новым результатом. Детали эксперимента для этого соединения отсутствуют, и причина несогласованности результатов неочевидна. Детали экспериментов для 2-(диэтиламино)-этанола также ограничены [208]. Однако, наш результат сгорания согласуется с данными [208] в пределах экспериментальных погрешностей (см. табл. 65). Для 2-(диэтиламино)-этанола рассчитано и рекомендовано для термохимических расчетов средневзвешенное значение $\Delta_f H_m^o(l) = -310.8 \pm 1.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3.5.2 Экспериментальное и теоретическое определение энтальпии образования аминоспиртов в газовой фазе

Результаты калориметрии сгорания совместно с экспериментальными результатами по энтальпии испарения были использованы для получения экспериментальных стандартных молярных энтальпий образования газовой фазы по общему термохимическому уравнению (24) (глава 2.6).

В данном разделе использовались методы G3B3, G3MP2 и G4 для получения теоретического значения $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{theor}$ аминоспиртов с целью подтверждения экспериментальных результатов.

Аминоспирты представляют собой гибкие алифатические молекулы. Высокая конформационная гибкость молекул с внутренними вращательными степенями свободы

приводит к существованию большого количества низкоэнергетических конформеров, которые необходимо учитывать. Предварительный конформационный анализ проводили с использованием метода силового поля MMFF94 [112]. В результате конформационного анализа было обнаружено 13 возможных стабильных конформаций 2-аминоэтанола, 19 у 2-(метиламино)этанола и 13 положений в 2-(диметиламино)этанола. Энергии E₀ и энтальпии H₂₉₈ каждого из найденных устойчивых конформеров рассчитывали по методу G3B3.

Энтальпия образования равновесной смеси конформеров $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{eq}$ для каждого соединения с использованием метода атомизации для выбранного набора молекул, приведены в таблице 66.

Таблица 66

Теоретические энтальпии образования наиболее стабильного конформера (MSC) $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm MSC}$ и энтальпии образования равновесной смеси конформеров $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{eq}$, рассчитанное с помощью метода атомизации при T = 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

Соединение	Метод	N ^a	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm MSC}$	$\Delta_{\mathbf{f}} H^{\circ}_{\mathbf{m}}(\mathbf{g})_{eq}{}^{\mathbf{b}}$	Δ^{c}
2-амино-этанол	G3B3	13	-209.0	-206.1	2.9
2-(метил-амино)-этанол	G3B3	19	-204.0	-202.9	1.1
2-(диметил-амино)-этанол	G3B3	13	-211.3	-210.7	0.6
3-метиламино-1-пропанол	G3B3	12	-230.3	-226.9	3.4
2-(диэтил-амино)-этанол	G3B3	22	-261.3	-261.0	0.3
2-метокси-этиламин	G3MP2	11	-181.9	-179.9	2.0
2-метоксиэтилметиламин	G3MP2	22	-177.6	-174.8	2.8
(2-метокси)диметиламин	G3MP2	12	-176.2	-174.0	2.2
3-амино-1-пропанол	G3MP2	3	-227.6	-227.5	0.1
1,2-этандиол [42]	G4		-388.5	-387.1	1.4
1,2-пропандиол [42]	G4		-428.4	-426.4	2.0
1,3-пропандиол [42]	G4		-410.8	-406.5	4.3
1,2,3-пропантриол [42]	G4		-582.3	-578.8	4.1

^а Количество стабильных конформеров, участвующих в статистическом распределении конформеров.

^b Рассчитано по больцмановскому распределению конформеров.

^с Разница между 5 и 4 столбцами.

Для сравнения в табл. 65 приведены энтальпии образования наиболее стабильного конформера каждого соединения $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{MSC}$. Оказалось, что значения $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{eq}$ и $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{MSC}$ не сильно различаются для всех перечисленных молекул. Например, для 2аминоэтанола с 13 относительно стабильными конформациями конформационные энтальпийные вклады других конформеров, которые сосуществуют при 298.15 К, составляют всего 2.9 кДж·моль⁻¹ (табл. 66). И даже для глицерина, который присутствует в газовой фазе в виде равновесной смеси по меньшей мере 126 конформеров [211], вклад конформационной энтальпии 4.1 кДж·моль⁻¹ (табл. 66) на удивление мал и вполне сопоставим с "химической точностью", которая приписывается высокоуровневым композитным методам.

Таким образом, возникает вопрос, необходимо ли учитывать все возможные конформации или достаточно найти ограниченную группу из 3-4 относительно стабильных конформеров и использовать их для вычислений? Таблицах П55-57 приведены результаты данного предположения. Например, из 13 стабильных конформаций 2-аминоэтанола мы выбрали только три, которые близки к наиболее стабильным, и рассчитали все три с использованием метода G3MP2. Сравнение двух значений $\Delta_f H^{\circ}_m(g)_{eq} = -203.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H^{\circ}_m((g)_{MSC} = -204.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (табл. 66) показывает, что пренебрежение 10 другими относительно стабильными конформациями вряд ли вносит вклад в общую конформационную энтальпию. Та же тенденция наблюдается и для 3-амино-1-пропанола, 4-амино-1-бутанола, 5-амино-1-пентанола и 6-амино-1-гексанола (см. таблицу 67).

Ожидается, что для разветвленных аминоспиртов, таких как: 1-амино-2-пропанол, 1амино-2-метил-2-пропанол, 2-амино-2-метил-1-пропанол и 2-амино-1-бутанол, количество конформаций будет более разнообразным, чем указано в таблице П57. Оказалось, что в этом случае значения $\Delta_f H^o_m(g)_{eq} \ u \ \Delta_f H^o_m(g)_{MSC}$ также являются очень близки при разнице на уровне -1.0 кДж·моль⁻¹. Однако, очень часто только несколько наиболее стабильных конформеров вносят существенный вклад в теоретическую энтальпию образования при условии, что различия в их энергиях не превышают 1 - 3 кДж·моль⁻¹. Конформеры с разностью энергий ≥ 10 кДж·моль⁻¹ практически не находятся в газовой фазе.

Такое упрощение может быть использовано для больших молекул с большой гибкостью и достаточной точностью. Например, теоретическое значение $\Delta_f H_m^{\circ}(g)_{MSC}$ = -582.9 кДж·моль-1 для глицерина было рассчитано для одного наиболее стабильного конформера с использованием метода G4 и метода атомизации [212]. Значение метода атомизации согласуется с рекомендуемым рассчитанное с помощью экспериментальным результатом $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})_{exp} = -578.8 \pm 0.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ [212]. Согласованность теоретических и экспериментальных результатов можно считать удовлетворительной, но ожидается, что расширенный конформационный анализ с разумным количеством других возможных конформеров сделает теоретическое значение на 3-4 кДж·моль⁻¹ больше и приблизится к экспериментальному значению. Как видно из табл. 67, действительно, значение $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{eq} = -578.8 \ \kappa \mbox{Дж·моль}^{-1}$ соответствует этому ограничение предположению. Таким образом, можно сделать вывод, что конформационного анализа набором из 3-4 наиболее стабильных конформеров для расчета

стандартной энтальпии в газовой фазе дает согласованные с экспериментом результаты и значительно сокращает вычислительные затраты.

3.5.3 Энергетика обратимого дегидрирования 2-аминоэтанола с получением пиперазин-2,5-диона.

Перспективный процесс обратимого дегидрирования 2-аминоэтанола с получением пиперазин-2,5-диона показан ранее на рис. 70. Система основана на недорогом и доступном 2-аминоэтаноле, который превращается в циклический дипептид с помощью рутениевого катализатора [19]. Обратная реакция гидрирования пептида на том же катализаторе регенерирует 2-аминоэтанол, при этом одна молекула 2-аминоэтанола высвобождает две молекулы водорода. Теоретические расчеты DFT показывают, что превращение 2-аминоэтанола в пиперазин-2,5-дион является термодинамически благоприятным процессом со свободной энергией реакции Гиббса, $\Delta_r G_m^0$ (g, 298.15 K) = -25.4 кДж·моль⁻¹ [19]. Такое значение $\Delta_r G_m^0$ (g, 298.15 K) предполагает высокий выход для данной реакции (рис. 70). Такой теоретический вывод согласуется с экспериментом: на стадии дегидрирования конверсия достигает 86% и на стадии гидрирования конверсия составляет 97%, что делает обратимое дегидрирование 2-аминоэтанола перспективным процессом для дальнейшей оптимизации и разработки.

Поскольку аминоспирты являются перспективными носителями водорода, необходимо собрать надежные данные о реакциях их гидрирования/дегидрирования. Энтальпию реакций обратимого дегидрирования 2-аминоэтанола рассчитывали в соответствии с законом Гесса с помощью стандартных молярных энтальпий образования $\Delta_{\rm f} H^0_{\rm m}$ (liq, 298.15 K), 2-аминоэтанола (см. таблицу 65) и энтальпия образования в жидкой фазе пиперазин-2,5-диона (табл. П58):

 $\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o} = (-437.0\pm4.9) - 2 \times (-266.9\pm1.3) = (96.8\pm5.2)/4 = 24.2/$ кДж·моль⁻¹/H₂ (95)

Известно, что для выделения водорода из LOHC предпочтительны низкие значения энтальпии реакций. По нашим расчётам получили, что значение энтальпии реакции (на моль водорода), полученное в уравнении (95) значительно ниже по сравнению с известными для других LOHC. Например, для бифенила энтальпия дегидрирования составляет = 65.4 кДж·моль⁻¹/H₂, для бензилтолуолов приведены следующие значения (63.5 кДж·моль⁻¹)/H₂) и для дибензилтолуолов (65.4 кДж·моль⁻¹/H₂). Даже энтальпия дегидрирования N-этилкарбазола (50.5 кДж·моль⁻¹/H₂) [103] вдвое выше. Низкую энтальпию реакции дегидрирования 2-аминоэтанола вместе с большим отрицательным

значением $\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\circ}$ можно рассматривать как предпосылку для оптимизации этой системы LOHC для промышленного применения в больших масштабах.

С целью оценки перспективности рассматриваемых в данной работе соединений в качестве LOHC-систем, в таблице 67 приведено их сравнение с другими жидкими носителями водорода (соединения, изученные в данной работе выделены жирным шрифтом). Количество потенциальных LOHC обширно, однако не все соединения подходят с точки зрения хранения водорода (как уже было описано ранее в обзоре литературы существует ряд ограничений для выбора подходящего носителя).

Таблица 67

Соединения	Емкость по Н2. %	$\Lambda_{\mu}H^{0}$ $\kappa \Pi \mathfrak{W} \cdot \mathfrak{MOII}^{-1}$	$\Lambda_{-}H^{0}$ κ Π ж·моль ⁻¹ /H ₂	Лит.
	Ароматически	е соединения		
Бензол	7.2	-206 0	-68.6	[16]
Топуол	6.2	-200.0	-68.3	[16]
Бифения	7.1	-204.9	-66.8	[10]
2-этилбифенил	62	-391.0	-65.2	[213]
3-изопропилбифенил	5.8	-377.9	-63.0	[213]
4 трет бутилбифения	5.0	-377.9	-03.0	[213]
4-трет-бутилоифенил 4 4'-ли-трет-бутил-бифенил	13	-376.3	-62.7	[213]
2.2'-ли-метил-бифенил	ч.5	-391.3	-65.2	[169]
3 3'-ли-метил-бифенил	62	-375.2	-62.5	[169]
	0.2	377.7	63.0	[160]
		-3/7.7	-03.0	[160]
2-метил-бифенил	67	-393.3	-03.0	[160]
4 матил бифенил	0.7	-383.8	-04.0	[160]
		-379.4	-03.2	[109]
	5 /	-303.0	-00.3	[109]
2,2,5,5, жетеристил-бифенил	- 3.4	-546.2	-38.0	[109]
5,5,5,5-теграметил-оифенил	7.4	-552.0	-38.7	[109]
Флуорантен	/.4	-482.1	-00.3	[21.4]
Бензилтолуол	()	-381.2	-03.5	[214]
Диоензилтолуол	0.2	-388.5	-03.4	[214]
Индолы	()	220.0	57.2	
ИНДОЛ	0.4	-229.0	-57.5	
1-метилиндол	_	-222.4	-55.0	
2-метилиндол	_	-206.8	-51.7	
<u>3-метил-индол</u>	5.8	-211.5	-52.9	
5-метилиндол	_	-215.3	-53.8	
6-метилиндол	_	-210.0	-52.5	
7-метилиндол		-215.9	-54.0	
2,3-диметил-индол	5.3	-200.6	-50.2	
2-фенил-индол	6.8	-416.7	-59.5	
1-метил-2-фенил-индол	6.4	-403.1	-57.6	
6,7-бензиндол	6.7	-325.7	-54.3	[215]
	Карбаз	золы	I	
Карбазол	6.7	-306.6	-51.1	[16]
N-этилкарбазол	5.8	-303.2	-50.5	[216]
N-изопропилкарбазол	5.5	-296.5	-49.4	[103]
N-пропилкарбазол	5.5	-302.4	-50.4	[103]
N-бутилкарбазол	5.2	-302.0	-50.4	[103]
N-фенилкарбазол		-519.3	-57.7	[217]
	Хинол	ины	•	-
Хинолин	7.2	-307.4	-61.5	[173]

Характеристики возможных LOHC-систем

2-метилхинолин		-304.5	-60.9	
3-метилхинолин		-303.5	-60.7	[173]
4-метилхинолин		-301.2	-60.2	[173]
5-метилхинолин	6.6	-305.0	-61.0	[173]
6-метилхинолин		-302.1	-60.4	[173]
7-метилхинолин		-303.4	-60.7	[173]
8-метилхинолин		-303.5	-60.7	[173]
2-этилхинолин		-307.8	-61.6	[173]
3-этилхинолин	6.0	-312.7	-62.5	[173]
4-этилхинолин		-311.9	-62.4	[173]
2-фенилхинолин	7.3	-477.2	-59.7	[173]
2,3-диметилхинолин		-280.8	-56.2	[162]
2,4-диметилхинолин	_	-285.4	-5/.1	[162]
2,6-диметилхинолин		-292.5	-58.5	[162]
2,7-диметилхинолин	6.0	-291.7	-58.5	[162]
2,8-диметилхинолин	_	-291.5	-38.3	[162]
5,8-диметилхинолин		-295.4	-38.7	[162]
0,8-диметилхинолин	Δημμος	-204.0	-37.0	[102]
2-9MHH00T9H0H	Аминос	пирты _06.8	-24.2	
2-ammi031an031	0.0 Пирил	- -70.0	-24.2	
Пирилин	71	-185 3	-61.8	[218]
2-метилпирилин	/	-179.8	-59.9	[218]
3-метилпиридин	6.1	-183.5	-61.2	[218]
4-метилпирилин		-180.9	-60.3	[218]
2-этилпиридин		-190.6	-63.5	[218]
3-этилпиридин	5.3	-195.7	-65.2	[218]
4-этилпиридин		-192.8	-64.3	[218]
2,6-диметилпиридин	5.3	-167.3	-55.8	[218]
2-трет-бутилпиридин	4.2	-183.9	-61.3	[218]
4-трет-бутилпиридин	4.2	-169.8	-56.6	[218]
2,6-ди-трет-бутилпиридин	3.0	-188.6	-62.9	[218]
	Пираз	ины	1	
Пиразин	7.0	-178.7	-59.7	[218]
Метилпиразин	6.0	-173.2	-57.7	[218]
2,3-диметилпиразин	- 5.3	-161.6	-53.9	[218]
2,5- диметилпиразин		-163.9	-54.6	[218]
Триметилпиразин	4.7	-155.0	-51.7	[218]
Гетраметилпиразин	4.2	-145.4	-48.5	[218]
Грет-оутилпиразин	4.2	-1/5.8	-58.6	[218]
2,6-ди-трет-оутилпиразин	<u>3.0</u>	-156.1	-52.0	[218]
1 2 5 7940044	Гриаз	ИНЫ 1/2 1	177	[219]
1,5,5-триазин	0.9	-145.1	-4/./	[218]
Хинокезлин	7 2	алины 200 7	50.0	[218]
2-метилуиноксалин	6.5	-299.1	-59.9	[218]
2 З-лиметилхиноксалин	6.0	-279.3	-55.9	[210]
	Нафтир	илины	55.7	[210]
2.6-лиметил-1.5-нафтирилин	6.0	-290.2	-58.0	[218]
	Феназ	ины	5010	[210]
Феназин	7.3	-434.3	-62.0	[218]
	Анил	ИНЫ		[]
Анилин	6.1	-173.1	-57.7	[218]
N-метиланилин	5.3	-174.4	-58.1	[218]
N,N-диметиланилин	4.8	-180.2	-60.1	[218]
	Ами	ны	•	
N,N-дифениламин	6.7	-371.7	-62.0	[218]
Трифениламин	6.9	-571.2	-63.5	[218]
	Дифенилов	ые Эфиры		
Дифениловый эфир	6.6	-412.1	-68.6	[219]

3-метилдифениловый эфир	6.2	-405.1	-67.5	[219]
3-метоксидифениловый эфир	5.7	-398.2	-66.4	[219]
2-гидроксидифениловый эфир		-408.7	-68.1	[219]
3-гидроксидифениловый эфир	6.1	-403.5	-67.3	[219]
4-гидроксидифениловый эфир		-399.3	-66.7	[219]

Среди ароматических соединений выделяется изученный в данной работе флуорантен, обладающий самой высокой емкостью хранения, а также характеризующийся величиной энтальпии на количество выделившегося водорода -60.3 кДж·моль⁻¹ H₂, что является лучшей величиной по сравнению с бифенилом или дибензилтолуолом. Изученные в данной работе метилированные производные индола также следует рассматривать как перспективные LOHC за счет низких тепловых эффектов, однако емкость хранения метилзамещенных производных мала относительно других систем хранения.

Наше исследование показало, что наиболее предпочтительным соединением из представленных является 2-аминоэтанол, поскольку реакция обладает благоприятной термодинамикой и емкость хранения достаточно велика, а также данные соединения могут быть легко получены из возобновляемого сырья, что тоже является большим преимуществом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом химического равновесия в широком интервале темпера-тур впервые были исследованы реакции гидрирования-дегидрирования следую-щих перспективных носителей водорода: индол, 1-метилиндол, 2-метилхинолин, бифенил, флуорантен. Получены надежные величины термодинамических харак-теристик реакций, в том числе равновесные составы, константы равновесия, эн-тальпии и изменения энтропий реакций. Показано, что результаты по энтальпиям реакций, измеренные с помощью метода химического равновесия находятся в до-статочно согласии с теоретическими, рассчитанными квантово-химическими ме-тодами.

2. Предложен комплексный подход для изучения равновесия реак-ций гидрированиядегидрирования, основанный на сочетании экспериментальных и квантово-химических методов. Показано, что данный подход позволит локали-зовать поиск подходящих кандидатов в качестве жидких органических носителей водорода.

3. Впервые на основании измерения энергии сгорания определены стандартные молярные энтальпии образования для 12 производных индола и амино-спиртов.

4. Для 23 соединений, представляющих интерес как перспективные аккумуляторы водорода, экспериментально определены значения абсолютных давлений насыщенного пара в диапазоне температур необходимых для практиче-ского применения. На основании полученных данных рассчитаны энтальпии ис-парения/сублимации. Показана хорошая согласованность экспериментальных данных с расчетными, полученными корреляционым газохратографическим ме-тодом с использованием индексов Ковача.

Список использованных источников

1. P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy.// Acc. Chem. Res. – 2017. - 50. - p. 74–85.

 Л.М. Кустов, А.Н. Каленчук, В.И. Богдан, Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода // Усп. хим. – 2020. - 89 (9). – с. 897–916.

3. W. E. Tegrotenhuis, P. Humble, P. Northwest. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An Auspicious Alternative to Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An auspicious al- ternative to conventional hydrogen storage technologies.// Ess. Schriften des Forschungszentrums Jülich/Energy Environ. – 2015. - 78. - p. 189–197.

4. Carrier A.J. The Transportation and Transformation of Energy Through Reversible Hydrogenation: PhD thesis/Carrier Andrew James. – Kingston. – 2011. - p. 393.

5. K. Shashikala. Hydrogen storage materials.// Elsevier Inc. – 2012. - p. 607-637

6. Каленчук А.Н. Гетерогенно-каталитические реакции гидрированиядегидрирования полициклических углеводородов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения: дисс. д-ра хим. наук: 02.00.15/Каленчук Александр Николаевич. – М. – 2021. - с. 377.

7. A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks.// J. Am. Chem. Soc. – 2006. - 128 (11). - p. 3494–3495.

 A. Züttel. Materials for hydrogen storage.// Mater. Today. – 2003. - 6 (9). - p. 24– 33.

9. A. Bourane, M. Elanany, T. V. Pham, S. P. Katikaneni. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. - 41 (48). - p. 23075–23091.

В.Н. Фатеев, О.К. Алексеева, С.В. Коробцев, Е.А. Серегина, Т.В. Фатеева,
 А.С. Григорьева, А.Ш. Алиев. Проблемы аккумулирования и хранения водорода.//
 Проблемы химии. – 2018. - 4 (16). - р. 453–483.

11. J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery.// Chem. Soc. Rev. – 2010. - 39 (2). - p. 656–675.

12. Aslam R. Separation and Characterization of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): PhD thesis/Rabya Aslam. – Erlangen. – 2016. - p. 141.

13. D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid. Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. - 37 (23). - p. 18118–18132.

14. H. G. Oswin. "Power system functioning alternately for producing or consuming electrical energy". // Patent US3416966 A.

 И. А. Макарян, И. В. Седов, А. Л. Максимов, А. Семенова. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей.// Журнал Прикладной Химии. – 2020. - 93 (12). - с. 1716–1733.

16. T. He, Q. Pei, P. Chen. Liquid organic hydrogen carriers.// J. Energy Chem. – 2015. - 24 (5). - p. 587–594.

N. Onishi, G. Laurenczy, M. Beller, Y. Himeda. Recent Progress for Reversible
Homogeneous Catalytic Hydrogen Storage in Formic Acid and in Methanol.// Coord. Chem. Rev.
2018. - 373. - p. 317–332.

18. B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller. Catalytic generation of hydrogen from formic acid and its derivatives: Useful hydrogen storage materials.// Top. Catal. – 2010. - 53 (13–14). - p. 902–914.

P. Hu, E. Fogler, Y. Diskin-Posner, M. A. Iron, D. Milstein. A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation.// Nat. Commun. – 2015. - 6. - p. 1–7.

20. A. Kumar, T. Janes, N. A. Espinosa-Jalapa, D. Milstein. Selective Hydrogenation of Cyclic Imides to Diols and Amines and Its Application in the Development of a Liquid Organic Hydrogen Carrier.// J. Am. Chem. Soc. – 2018. - 140 (24). - p. 7453–7457.

M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, D. Stolten.
Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model.// Appl. Energy.
2017. - 200. - p. 290–302.

22. C. Wulf, P. Zapp. Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. - 43 (26). - p. 11884–11895.

M. Markiewicz, Y.Q. Zhang, A. Bosmann, N. Bruckner, J. Thoming, P. Wasserscheid, S. Stolte. Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems-challenges and preliminary results.// Energy Environ. Sci. – 2015. - 8 (3). - p. 1035–1045.

24. I. Y. Choi, B. S. Shin, S. K. Kwak, K. S. Kang, C. W. Yoon, J. W. Kang. Thermodynamic efficiencies of hydrogen storage processes using carbazole-based compounds.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. - 41 (22). p. 9367–9373.

25. D. F. Brayton, C. M. Jensen. Dehydrogenation of pyrrolidine based liquid organic hydrogen carriers by an iridium pincer catalyst, an isothermal kinetic study.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. - 40 (46). - p. 16266–16270.

26. S. Fei, B. Han, L. Li, P. Mei, T. Zhu, M. Yang, H.Cheng. A study on the catalytic 163

hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO3 catalyst.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. - 42 (41). - p. 25942–25950.

27. Sotoodeh F. Hydrogenation and Dehydrogenation Kinetics and Catalysts for New Hydrogen Storage Liquids: PhD thesis/Farnaz Sotoodeh. – Vancouver. – 2011. - p. 193.

28. K. Müller. Technologies for the Storage of Hydrogen Part 1: Hydrogen Storage in the Narrower Sense.// ChemBioEng Rev. – 2019. - 6 (3). - p. 72–80.

29. K. Müller, J. Völkl, W. Arlt. Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers.// Energy Technol. – 2013. - 1 (1). - p. 20–24.

 Y. Ocada, H. Kawai, T. Mikuriya, M. Yasui. Large Scale H₂ Storage and Transportation Technology// Hyomen Kagaku – 2015. - 36 (11). - p. 577–582.

31. S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, Y. Saito. Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis.// Appl. Catal. A Gen. – 2005. - 283 (1–2). - p. 235–242.

32. D. Sebastián, E. G. Bordejé, L. Calvillo, M. J. Lázaro, R. Moliner. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. - 33 (4). - p. 1329–1334.

33. J. S. Sung, K. Y. Choo, T. H. Kim, A. L. Tarasov, O. P. Tkachenko, L. M. Kustov. A new hydrogen storage system based on efficient reversible catalytic hydrogenation/dehydrogenation of terphenyl.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. - 33 (11). - p. 2721–2728.

34. G. Pez, A. Scott, A. Coopper, H. Cheng. "Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates". // USA Patent. US2005002857 A1. – 2006. - 2 (12).

35. A. C. Cooper, K. M. Campbell, G. P. Pez. An integrated hydrogen storage and delivery approach using organic liquid-phase carriers.// 16th World Hydrog. Energy Conf. – 2006. - 3. - p. 2164–2175.

36. A. C. Cooper, P. Manager. Design and Development of New Carbon-based Sorbent Systems for an Effective Containment of Hydrogen.// Final Report Revised. – 2012. – p.4.

37. M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. - 44 (13). - p. 6631–6654.

R. H. Crabtree. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles.// Energy Environ.
 Sci. - 2008. - 1 (1). - p. 134–138.

39. D. Geburtig, P. Preuster, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid. Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources - Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen Carrier systems.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. - 41 (2). -

p. 1010-1017.

40. M. Yang, Y. Dong, S. Fei, H. Ke, H. Cheng. A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. - 39 (33). - p. 18976–18983.

41. E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree. Computational structure-activity relationships in H₂ storage: How placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials.// Chem. Commun. – 2007. - 22. - p. 2231–2233.

42. P. Bachmann, M. Schwarz, J. Steinhauer, F. Späth, F. Düll, U. Bauer, T.N. Silva, S.Mohr, C. Hohner, M. Scheuermeyer, P. Wasserscheid, J. Libuda, H.-P. Steinrück, C. Papp. Dehydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier System Indole/Indoline/Octahydroindole on Pt(111).// J. Phys. Chem. C. – 2018. - 122 (8). -p. 4470–4479.

43. Y. Cui, S. Kwok, A. Bucholtz, B. Davis, R. A. Whitney, P. G. Jessop. The effect of substitution on the utility of piperidines and octahydroindoles for reversible hydrogen storage.// New J. Chem. – 2008. - 32 (6). - p. 1027–1037.

44. Y. Dong, M. Yang, Z. Yang, H. Ke, H. Cheng. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier.// Int.
J. Hydrogen Energy. – 2015. - 40 (34). - p. 10918–10922.

45. L. Li, M. Yang, Y. Dong, P. Mei, H. Cheng. Hydrogen storage and release from a new promising Liquid Organic Hydrogen Storage Carrier (LOHC): 2-methylindole.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. - 41 (36). - p. 16129–16134.

46. D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe. Singlecatalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia.// Nat. Commun. – 2016. - 7. - p. 1–6.

47. L. Shi, S. Qi, J. Qu, T. Che, C. Yi, B. Yang. Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. - p. 5345–5354.

48. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М. - «Химия». – 1975. - 478 с.

49. S. A. Ali. Thermodynamic aspects of aromatic hydrogenation.// Pet. Sci. Technol.
2007. - 25 (10). - p. 1293–1304.

50. C. G. Frye. Equilibria in the hydrogenation of polycyclic aromatics.// Preprints. – 1961. - 6 (3). - p. 3–6.

51. C. G. Frye, A. W. Weitkamp. Equilibrium hydrogenations of multi-ring aromatics.// J. Chem. Eng. Data. – 1969. - 14 (3). - p. 372–376.

52. M. J. Girgis, B. C. Gates, M. J. Girgis, Reactivities. Reaction Networks, and

165

Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing.// Ind. Eng. Chem. Res. – 1991. - 30 (9). - p. 2021–2058.

53. J. Oefelein, G. Lacaze, R. Dahms, A. Ruiz, A. Misdariis. Effects of Real-Fluid Thermodynamics on High-Pressure Fuel Injection Processes.// SAE Int. J. Engines. – 2014. - 7
(3). - p.1125-1136.

54. Soave G. Equilibrium Constants from a Modified Redkh-Kwong EOS.// Chem. Eng. Sci. – 1972. - 27 (6). - p. 1197–1203.

55. D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz. Enthalpies of vaporization of a series of linear aliphatic alcohols. Experimental measurements and application of the ERAS-model for their prediction.// Fluid Phase Equilib. – 2001. - 192. - p. 187–207.

56. D. H. Zaitsau, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin. Fatty acids methyl esters: Complementary measurements and comprehensive analysis of vaporization thermodynamics.// J. Chem. Thermodyn. – 2019. - 132. - p. 322–340.

57. K. V. Zherikova, S. P. Verevkin. Ferrocene: Temperature adjustments of sublimation and vaporization enthalpies.// Fluid Phase Equilib. – 2018. - 472. - p. 196–203.

58. G. Pei, J. Xiang, G. Li, S. Wu, F. Pan, X. Lv. A Literature Review of Heat Capacity Measurement Methods// 10th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. – 2019. - p. 569–577.

59. J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids.// Struct. Chem. – 1993. - 4 (4). - p. 271–278.

60. J. S. Chickos, W. E. Acree. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002.// J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2003. - 32 (2). - p. 519–878.

61. J. S. Chickos, W. E. Acree. Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds. 1910-2001.// J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. - 31 (2). - p. 537–698.

62. S. P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, A.V. Yermalayeu, C. Schick,
H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing, R. Kalb. Making Sense of Enthalpy of Vaporization
Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear
Relationship and Help Reconcile Previous Data.// J. Phys. Chem. B. – 2013. - 117 (21). - p. 6473–6486.

63.Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan. Vapor pressure andthermalstabilityofionicliquid1-butyl-3-methylimidazoliumBis(trifluoromethylsulfonyl)amide.// Thermochim. Acta. – 2005. - 439 (1–2). - p. 158–160.

64. E. C. W. Clarke, D. N. Glew. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants.// Trans. Faraday Soc. – 1966. - 62. - p. 539.

65. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin. Benchmark thermodynamic properties of 1,3propanediol: Comprehensive experimental and theoretical study.// J. Chem. Thermodyn. – 2015. - 85. - p. 111–119.

66. S. P. Verevkin. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl-benzenes.// J. Chem. Thermodyn. – 2006. - 38 (9). - p. 1111–1123.

67. S. P. Verevkin, E. L. Krasnykh, T. V Vasiltsova, A. Heintz. Determination of ambient temperature vapor pressures and vaporization enthalpies of branched ethers.// J. Chem. Eng. Data. – 2003. - 48 (3). - p. 591–599.

68. E. Kováts. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen.
Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone.// Helv.
Chim. Acta. – 1958. - 41 (7). - p. 1915–1932.

69. Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library. Philadelfia: Sadtler-Heyden. – 1986.

70. E.L. Krasnykh, S.P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates.// J. Chem. Thermodyn. – 2006.
- 38 (6). - p. 717–723.

71. S.P. Verevkin, E.L. Krasnykh, T. V. Vasiltsova, B. Koutek, J. Doubsky, A. Heintz. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes.// Fluid Phase Equilib. – 2003. - 206 (1-2). - p. 331–339.

72. V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the linear aliphatic nitriles.// J. Chem. Thermodyn. – 2005. - 37 (1). - p. 73–81.

73. S. W. Benson. New Methods for Estimating the Heats of Formation, Heat Capacities, and Entropies of Liquids and Gases.// J. Phys. Chem. A. – 1999. - 103 (51). - p. 11481–11485.

74. S. P. Verevkin, M. E. Konnova, V. V Turovtsev, A. V Riabchunova, A. A. Pimerzin. Weaving a Network of Reliable Thermochemistry around Lignin Building Blocks: Methoxy-Phenols and Methoxy-Benzaldehydes.// Ind. Eng. Chem. Res. – 2020. - 59 (52). - p. 22626–22639.

75. C. Plato, A. R. Glasgow. Differential scanning calorimetry as a general method for determining the purity and heat of fusion of high-purity organic chemicals. Application to 95 compounds.// Anal. Chem. – 1969. - 41 (2). - p. 330–336.

76. J. S. Acree Jr. Phase transition enthalpy measurements of organic and 167

organometallic compounds and ionic liquids. Sublimation, vaporization, and fusion enthalpies from 1880 to 2015. Part 2. C11–C192.// J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2017. - 46. - p. 13104.

77. C. Gobble, J. Chickos, S. P. Verevkin. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Dialkyl Phthalates by Correlation Gas Chromatography.// J. Chem. Eng. Data. – 2014. - 59 (4). - p. 1353–1365.

78. G. Bikelyte, M. Hartel, J. Stierstorfer, T.M. Klapötke, A.A. Pimerzin , S.P. Verevkin. Benchmark properties of 2-, 3-and 4-nitrotoluene: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods.// J. Chem. Thermodyn. – 2017. - 111. - p. 271–278.

79. V.N. Emel'yanenko, K.V. Zaitseva, F. Agapito, J.A. Martinho Simões, S.P. Verevkin. Benchmark thermodynamic properties of methylanisoles: Experimental and theoretical study.// J. Chem. Thermodyn. – 2015. - 85. - p. 155–162.

80. S. P. Verevkin, A. Heintz. Thermochemistry of substituted benzenes: quantification of ortho-, para-, meta-, and buttress interactions in alkyl-substituted nitrobenzenes.// J. Chem. Thermodyn. – 2000. - 32 (9). - p. 1169–1182.

81. E. U. Franck, J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. CODATA - Key Values for Thermodynamics, aus der Reihe: CODATA, Series on Thermodynamic Properties.// Hemisphere Publishing Corporation. – New York. – 1990. - 94 (1). - p. 93.

82. J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. CODATA key values for thermodynamics.// Hemisphere Publishing Corporation. – New York. – 1989

83. Сунцова М.А. Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов: Дисс... канд. хим. наук : 02.00.04. – Москва. – 2016. - с. 142.

84. Павлечко Е. В., Головко Ю.С., Ивашкевич О.А. Строение вещества : учеб.
 пособие – Минск: БГУ. – 2015. - с. 207.

85. A. Jaquerod, E. Wassmer. The boiling points of naphthalene, diphenyl, and benzophenone at various pressures and their measurement with hydrogen thermometer.// Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft. – 1904. - 37. - p. 2531-2535.

86. N.F.H. Bright. The vapor pressure of biphenyl, bibenzyl, and diphenylmethane.// J.Chem. Soc. – 1951. - p. 624-625.

87. S. Seki, K. Suzuki. Physico-chemical studies on molecular compounds. III. Vapor pressures of diphenyl, 4,4'-dinitrodiphenyl, and molecular compound between them.// Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1953. - 26. - p. 209-213.

88. R.K. Sharma, H.B. Palmer. Vapor pressure of biphenyl near fusion temperature.//J. Chem. Eng. Data. – 1974. - 19. - p. 6-8.

89. D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin. Benchmark properties of biphenyl as a liquid organic hydrogen carrier: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods.// J. Chem. Thermodyn. – 2018. - 122. - p. 1–12.

90. D. R. Stull. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds.// Ind. Eng. Chem. – 1947. - 39 (4). - p. 517–540.

91. R. M. Stephenson, S. Malanowski. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Dordrecht: Springer Netherlands. – 1987. – p. 561.

92. Y. Iwai, M. Sohda, M. Okazaki, A. Sakoguchi, R. Ueoka, Y. Kato. Vapor pressures of cyclohexylbenzene and diphenylmethane.// J. Chem. Thermodyn. – 1990. - 368. - p. 607–608.

93. H. Kasehgari, I. Mokbel, C. Viton, J. Jose. Vapor pressure of 11 alkylbenzenes in the range 10-3 - 280 torr, correlation by equation of state.// Fluid Phase Equilib. – 1993. - 87 (1).
- p. 133–152.

94. I. Mokbel, E. Rauzy, J. P. Meille, J. Jose. Low vapor pressures of 12 aromatic hydrocarbons. Experimental and calculated data using a group contribution method.// Fluid Phase Equilib. – 1998. – 147 (1–2). - p. 271–284.

95. C. Guo, Y. Tang, J. Wan, Y. Zuo, Y.Wang, Y.Wang, X. Wang. Isobaric vapourliquid equilibrium for binary system of cyclohexanol + cyclohexylbenzene at (5, 10, 15, 20 and 25) kPa.// J. Chem. Thermodyn. – 2020. - 144. - p. 106086.

96. S. A. Wleczorek, R. Kobayashi. Vapor Pressure Measurements of Diphenylmethane, Thianaphthene, and Bicyclohexyl at Elevated Temperatures.// J. Chem. Eng. Data. – 1980. - 25 (4). - p. 302–305.

97. H. S. Myers, M. R. Fenske. Measurement and Correlation of Vapor Pressure Data for High Boiling Hydrocarbons.// Ind. Eng. Chem. – 1955. - 47 (8). - p. 1652–1658.

98. W.R. Ruby, R.P. Loveland. Determination of Density of Fine Powders.// J. Phys. Chem. – 1946. - 50. - p. 345-363.

99. D. F. O'Rourke, S. C. Mraw. Heat capacities and enthalpies of fusion of dibenzothiophene (220 to 560 K) and of biphenyl, cyclohexylbenzene, and cyclohexylcyclohexane (220 to 475 K) Enthalpies and temperatures of three transitions in solid cyclohexylcyclohexane.// J. Chem. Thermodyn. –1983. – 15 (5). - p. 489–502.

100. R.D. Chirico, A.B. Cowell, W.D. Good, T.D. Klots, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, A.P. Rau, J.W. Reynolds, N.K. Smith, W.V. Steele. Heat capacities, enthalpy increments, phase transitions, and derived thermodynamic functions for the condensed phases of bicyclohexyl between the temperatures 6 K and 440 K.// J. Chem. Thermodyn. – 1998. - 30 (12). - p. 1423–1439.

101. R. L. Montgomery, F. D. Rossini, M. Månsson. Enthalpies of Combustion, Vaporization, and Formation of Phenylbenzene, Cyclohexylbenzene, and Cyclohexylcyclohexane; Enthalpy of Hydrogenation of Certain Aromatic Systems.// J. Chem. Eng. Data. – 1978. - 23 (2). - p. 125–129.

102. M. A. Varfolomeev, V. B. Novikov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov. Modified solution calorimetry approach for determination of vaporization and sublimation enthalpies of branched-chain aliphatic and alkyl aromatic compounds at T = 298.15 K.// J. Chem. Thermodyn. – 2015. - 91. - p. 204–210.

103. V. N. Emel'yanenko, M.A. Varfolomeev, S.P. Verevkin, K. Stark, K. Müller, M. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, W. Arlt. Hydrogen Storage: Thermochemical Studies of N -Alkylcarbazoles and Their Derivatives as a Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers.// J. Phys. Chem. - C. – 2015. - 119 (47). - p. 26381–26389.

104. A. Y. Russo, M. E. Konnova, I. V Andreeva, S. P. Verevkin. Vaporization thermodynamics of compounds modeling lignin structural units.// Fluid Phase Equilib. – 2019. – 491. - p. 45–55.

105. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, R. Siewert, A. A. Pimerzin. Thermochemistry of the lignin broken bits.// Fluid Phase Equilib. – 2020. - 522. - p. 112751.

106. [Электронный pecypc]. - National Center for Biotechnology Information. – Режим доступа: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.

107. V. V. Majer, V. V. Svoboda, H.V. Kehiaian. Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review and data compilation.// Oxford: Blackwell Scientific Publications.
 – 1985. – p. 300.

108. W. D. Good, S. H. Lee. The enthalpies of formation of selected naphthalenes, diphenylmethanes, and bicyclic hydrocarbons.// J. Chem. Thermodyn. – 1976. - 8 (7). - p. 643–650.

109. C.H. Wise, K.T. Serijan, I.A. Goodman. NACA Technical Report. – 1951. - 1003.- p. 1-10.

M. H. Gollis, L. I. Belenyessy, B. J. Gudzinowicz, S. D. Koch, J. O. Smith, and R.
J. Wineman. Evaluation of Pure Hydrocarbons as Jet Fuels.// J. Chem. Eng. Data. – 1962. - 7 (2).
- p. 311–316.

111. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari. Gaussian-4 theory.// J. Chem. Phys. – 2007. - 126. - p. 84108–84112.

112. N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.H. Lii. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons.// J. Am. Chem. Soc. – 1989. - 111. - p. 8551-8566.

113. G.A. Petersson, A.Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements.// J. Chem. Phys. – 1988. - 89 (4). - p. 2193-2218.

114. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin, E. E. Vishnevskaya. Thermodynamic Analysis of Strain in the Five-Membered Oxygen and Nitrogen Heterocyclic Compounds.// J. Phys. Chem. A. – 2011. - 115 (10). - p. 1992–2004.

115. J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby (Eds). Thermochemical data of organic compounds.// 2nd ed. London: Chapman & Hall. – 1986.

116. И.А. Юрша, Г.Я. Кабо, Д.Н. Андреевский, Равновесие и термодинамика изомеризации метилциклогексенов.// Нефтехимия. – 1974. – Т. 14. - с. 688-693.

117. R. A. Caldwell, J. F. Liebman, D. W. Rogers, D. J. Unett. Enthalpies of hydrogenation and of formation of 1-phenyl cycloalkenes.// J. Mol. Struct. – 1997. - 413–414. - p. 575–578.

118. [Электронный ресурс]. NIST Chemistry WebBook. – Режим доступа: https://webbook.nist.gov/.

J.C. Powers. The Mass Spectrometry of Simple Indoles. // J. Org. Chem. – 1968. 33 (5). p. 2044–2050.

120. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений.- М.:Химия, 1986, - 312 с.

В.В. Серпинский, С.А. Войткевич, Н.Ю. Любошиц, Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. Сообщ. 2. // ЖФХ. - 1954, - Т. 28, вып.5, - с. 810-813.

122. A. Aihara. Study of Hydrogen Bondings by the Measurement of Vapour Pressures.II.// Nippon kagaku zassi. – 1953. - 74 (6). - p. 437–441.

123. В.В. Серпинский, С.А. Войткевич, Н.Ю. Любошиц. Результаты определения давлений насыщенного пара 36 душистых веществ. // Труды ВНИИСНДВ. - 1958, -Т. 4. – с. 125-130.

124. G. H. Zimmermann, H. Über die Mesomerieenergie von Azolen.// Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. – 1961. - 65 (4). - p. 368–371.

125. M. R. Arshadi. Determination of heats of sublimation of organic compounds by a mass spectrometric–knudsen effusion method.// J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. – 1974. - 70. - p. 1569.

126. M. A. V Ribeiro da Silva, J. I. T. A. Cabral, J. R. B. Gomes. Experimental and Computational Study on the Molecular Energetics of Indoline and Indole.// J. Phys. Chem. A. – 2008. - 112 (47). - p. 12263–12269.

127. S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, A.A. Pimerzin, E.E. Vishnevskaya. Thermodynamic Analysis of Strain in Heteroatom Derivatives of Indene.// J. Phys. Chem. A. – 2011. - 115 - p. 12271–12279.

128. B.N. Solomonov, R.N. Nagrimanov, T.A. Mukhametzyanov. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15K.// Thermochim. Acta. – 2016. - 633. - p. 37–47.

129. R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, T. M. Nasyrova, B.N. Solomonov. Non-additivity in the solvation enthalpies of NH-containing compounds and estimation of their sublimation enthalpies at 298 K.// J. Mol. Liq. – 2017. - 246. - p. 119–123.

130. W. V Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Methyl Benzoate, Ethyl Benzoate, (R)-(+)-Limonene, tert -Amyl Methyl Ether, trans -Crotonaldehyde, and Diethylene Glycol.// J. Chem. Eng. Data. – 2002. - 47 (4). - p. 667–688.

131. M. L. Frenkel. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. T.E.E.S.T.R. Center. – 1994.

132. R. D. Chirico, E. Paulechka, A. Bazyleva, A. F. Kazakov. Thermodynamic properties of 2–methylindole: Experimental and computational results for gas-phase entropy and enthalpy of formation.// J. Chem. Thermodyn. – 2018. - 125. - p. 257–270.

133. M. A. V Ribeiro da Silva, J. I. T. A. Cabral, J. R. B. Gomes. Combined experimental and computational study of the energetics of methylindoles.// J. Chem. Thermodyn. – 2009. - 41 (11). - p. 1193–1198.

134. W. V Steele, R. D. Chirico. Thermodynamics and the hydrodenitrogenation of indole: Part 1, Thermodynamic properties of indoline and 2-methylindole: Part 2, Gibbs energies of reaction in the hydrodenitrogenation of indole: Part 3, Thermodynamic equilibria and comparison with literature. Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (United States) – 1989. – p. 28.

135. S.P. Verevkin, A.Y. Sazonova, V.N. Emel'yanenko, D.H. Zaitsau, M.A. Varfolo meev, B.N. Solomonov, K.V. Zherikova. Thermochemistry of halogen-substituted methylbenzenes.// J. Chem.Eng. – 2015. - 60 (1). - p. 89-103.

136. Stull, R.D., Westrum E.F. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds.// J. Wiley. New York. – 1969.- p. 865/

137. W.-S. D. Szafranski. Solid–liquid phase diagrams of some binary mixtures of key organic coal compounds (biphenyl, naphthalene, alkylnaphthalenes, diphenyl ether, indole).// Int.

DATA Ser. Sel. Data Mix. Ser. A. - 1984. - 1. - p. 40-50.

138. L. Peyrot, J. Letoffe, M. Elkhatib, J. Scharff, H. Delalu. In Etude thermochimique de derives d'une hydrazine indoliques d'interet pharmaceutique; Calorimetrie et analyse thermique (Dunkerque, 28–30 mai 1997).- 1997.- p. 298–303.

 A. Stern, G. Klebs. Calorimetrische Bestimmungen bei einfachen und mehrkernigen Pyrrolderivaten.// Justus Liebigs Ann. Chem. – 1933. - 504 (1). - p. 287– 297.

140. W. D. Good. Enthalpies of combustion of nine organic nitrogen compounds related to petroleum.// J. Chem. Eng. Data. – 1972. - 17 (1). - p. 28–31.

141. [Электронный ресурс] Merck, Sigma Aldrich. – Режим доступа: https://www.sigmaaldrich.com/.

142. J.V. Braun. Cyclic Imines. V. Dihydro-p-indole and p-Indole.// Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft. – 1912. - 45. p. 1274–1288.

143. S. P. Verevkin. Thermochemistry of phenols: quantification of the ortho-, para-, and meta-interactions in tert-alkyl substituted phenols.// J. Chem. Thermodyn. – 1999. - 31. - p. 559–585.

- G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler. Chemistry with ADF.// J. Comput. Chem. 2001. 22 (9). p. 931–967.
- 145. L.A. Curtiss, P.C. Redfern. Gaussian-3 theory using reduced Möller-Plesset order.//
 The Journal of Chemical Physics. 1999. 110 (10). p. 4703-4709.

146. V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin. Enthalpies of Formation and Substituent Effects of ortho-, meta-, and para-Aminotoluenes from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations.// J. Phys. Chem. A. – 2005. - 109. - p. 3960–3966.

147. O. V. Dorofeeva, M.A. Filimonova, I.I. Marochkin. Aliphatic Amines: A Critical Analysis of the Experimental Enthalpies of Formation by Comparison with Theoretical Calculations.// J. Chem. Eng. Data. – 2019. - 64. - p. 5630–5647.

148. S.P. Verevkin, V.N. Emelyanenko. Thermodynamic properties of cyclohexanamines: Experimental and theoretical study.// Thermochim. Acta. – 2015. - 608. - p. 40–48.

149. S.P. Verevkin. Thermochemical investigation on a-methyl-styrene and parent phenyl substituted alkenes.// Thermochim. Acta. – 1999. - 326. - p. 17–25.

150. O. V. Dorofeeva, M.A. Filimonova. Cyclic aliphatic amines: A critical analysis of the experimental enthalpies of formation by comparison with theoretical calculations.// J. Chem. Thermodyn. – 2020. - 45. - p. 106092.

151. K.B. Wiberg, D.Y. Nakaji, K.M. Morgan. Heat of hydrogenation of a cis imine. An experimental and theoretical study.// J. Am. Chem. Soc. – 1993. - 115. - p. 3527-3532.

152. M. Yang, G.Cheng, D.Xie, T. Zhu,Y.Dong, H. Ke, H. Cheng. Study of hydrogenation and dehydrogenation of 1-methylindole for reversible onboard hydrogen storage application.// Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. - 43 (28). - p. 8868–8876.

153. G. Olofsson. Assignment of uncertainties, in Combustion Calorimetry: Experimental Chemical Thermodynamics. Pergamon. – New York. – 1979. – p. 137-161.

154. D. Lipkind, C. Plienrasri, J.S. Chickos. A study of the vaporization enthalpies of some 1-substituted imidazoles and pyrazoles by correlation-gas chromatography.// J Phys Chem B. – 2010. - 114 (50). - p. 16959-16967.

155. Ana R.R.P. Almeida, Manuel J.S. Monte Vapour pressures of 1-methyl derivatives of benzimidazole, pyrazole and indole. The energy of the intermolecular hydrogen bond NAH-N.// J. Chem. Thermodynamics. -2014. -77. -p. 46–53.

156. T. Toth, A. Borsodi, K.F. Magyar. Gas-chromatographic retention and chemical structure. I. Correlations between the retention indexes of five-membered cyclic compounds of different saturation, containing one nitrogen atom. – 1971. - 77 (11). - p. 576-587.

S.P. Safronov, S.V. Vostrikov, A.A. Samarov, A. Bösmann, P. Wasserscheid, K. Müller, S.P. Verevkin. Comprehensive thermodynamic study of substituted indoles/perhydro indoles as potential liquid organic hydrogen carrier system.// Fuel. – 2022. – 331 (Part 2). – p. 125764.

158. [Электронный pecypc] SciFinder Discovery Platform, Am. Chem. Sosciety. (2021).– Режим доступа: https://scifinder.cas.org.

159. W.V. Steele, R.D. Chirico, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, N.K. Smith, B.E. Gammon. The thermodynamic properties of 1,2,3,4- and 5,6,7,8-tetrahydroquinolines.// J. Chem. Thermodyn. – 1989. - 21 (1). - p. 1121-1149.

160. D.L. Vassilaros, R.C. Kong, D.W. Later, M.L. Lee. Linear retention index system
 for polycyclic aromatic compounds. Critical evaluation and additional indices.// J. Chromatogr. A.
 – 1982. - 252. - p.1-20.

161. M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.// J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. - 37. - p. 1855-1996.

162. S.P. Safronov, S.V. Vostrikov, A.A. Samarov, S.P. Verevkin. Reversible storage and release of hydrogen with LOHC: Evaluation of thermochemical data for methyl-quinolines with complementary experimental and computational methods.// Fuel. – 2022. – 317. - p. 123501-18.

163. T.M.T. Carvalho, L.M.P.F. Amaral, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Experimental and computational energetic study of 1-R-2-phenylindole (R = H, CH3, C2H5).// J. Chem. Thermod. – 2015. - 85. - p. 129-140.

164. P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods.// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. - 22. - p. 7169–7192.

165. W.V. Steele, D.G. Archer, R.D. Chirico, W.B. Collier, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, N.K. Smith, B.E. Gammon B.E. The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline.// J. Chem. Thermodyn. – 1988. - 20. - p. 1233–1264.

166. R.D. Chirico, W.V. Steele. Thermodynamic Properties of 2-Methylquinoline and 8-Methylquinoline. // J. Chem. Eng. Data. – 2005. - 50. - p. 697–708.

167. S. Malanowski. Vapour Pressures and Boiling Temperatures of Some Quinoline Bases.// Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. – 1961. - 9. - p. 71–76.

168. C. Van de Rostyne, J.M. Prausnitz. Vapor pressures of some nitrogen-containing, coal-derived liquids. // J. Chem. Eng. Data. – 1980. - 25. - p. 1–3.

169. A.A. Samarov, S.P. Verevkin. Hydrogen storage technologies: Methyl-substituted biphenyls as an auspicious alternative to conventional liquid organic hydrogen carriers (LOHC). // J. Chem. Thermodyn. – 2022. - 165. - p. 106648.

170. R.D. Chirico, R. D. Johnson, W.V. Steele. Thermodynamic properties of methylquinolines: Experimental results for 2,6-dimethylquinoline and mutual validation between experiments and computational methods for methylquinolines.// J Chem Thermodyn. – 2007. - 39. - p. 698–711.

171. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, L.M.P.F. Amaral. Thermochemical study of 2-, 4-, 6-, and 8-methylquinoline. // J. Chem. Thermodyn. – 1995. - 27. - p. 565–574.

172. D. Lipkind, N. Rath, J.S. Chickos. V.A. Pozdeev, S.P. Verevkin. The Vaporization Enthalpies of 2- and 4-(N,N -Dimethylamino)pyridine, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, Imidazo[1,2- a]pyridine and 1,2,4-Triazolo[1,5- a]pyrimidine by Correlation–Gas Chromatography.// J. Phys. Chem. B. – 2011. - 115. - p. 8785–8796.

173. S.P. Verevkin, S.P. Safronov, A.A. Samarov, S.V. Vostrikov. Hydrogen storage: thermodynamic analysis of alkyl-quinolines and alkyl-pyridines as potential Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC).// *Appl. Sci.* – 2021. - *11*(24). - p. 11758.

174. W.V. Steele, R.D. Chirico, A. Nguyen, S.E. Knipmeyer. The thermodynamic properties of 2-methylaniline and trans-(r,S)-decahydroquinoline.// J. Chem. Thermodyn. – 1994. - 26. - p. 515-544.

175. А.А. Петров, З.К. Земскова, Н.С. Воробьева. Стереохимия пергидрофлуорантов// Нефтехимия. -1994. - 34(1). р. 3-8.

176. R.H. Boyd, R.L. Christensen, R. Pua. The heats of combustion of acenaphthene, acenaphthylene, and fluoranthene. Strain and delocalization in bridged naphthalenes // J. Am. Chem. Soc. -1965. - 87. p. 3554-3559.

177. E.F. Westrum Jr., S. Wong. Strain energies and thermal properties of globular and polynuclear aromatic molecules // AEC Rept. Coo-1149-92, Contract AT(11-1)-1149, -1967. - p. 1-7.

M.J.S. Monte, R. Notario, S.P. Pinto, A.I.M.C. Lobo Ferreira, M.D.M.C. Ribeiro da Silva. Thermodynamic properties of fluoranthene: An experimental and computational study//
J. Chem. Thermodyn. – 2012. – 49. - p. 159-164.

179. J. He, L. Chen, S. Liu, K.e. Song, S. Yang, A. Riisager. Sustainable access to renewable N-containing chemicals from reductive amination of biomass-derived platform compounds // Green Chem. – 2020. - 22 (20). - p. 6714-6747.

180. J.E. Kim, S. Choi, M. Balamurugan, J.H. Jang, K.T. Nam Electrochemical C-N bond formation for sustainable amine synthesis //Trends Chem. – 2020. - 2 (11). - p. 1004-1019.

181. G. Liang, A. Wang, L. Li, G. Xu, N. Yan, T. Zhang. Production of primary amines by reductive amination of biomass-derived aldehydes/ketones // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017.
- 56 (11). - p. 3050-3054.

182. S. Kapteina, K. Slowik, S. P. Verevkin, A. Heintz. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Ethanolamines // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – 50 (2). - p. 398–402.

183. A.L. Wilson. New Aliphatic Amines // Ind. Eng. Chem. – 1935. – 27. – p. 867-871.

184. П.Г. Лейбуш, Е.Д. Шорина. Физикохимические свойства этаноламинов // ЖПХ – 1947. – 20. –р. 69–76.

185. J.B. Matthews, J.F. Sumner, E.A. Moelwyn-Hughes. The vapour pressures of certain liquids // Trans. Faraday Soc. – 1950. – 46. p. 797–803.

186. R.A. McDonald, S.A. Shrader, D.R. Stull. Vapor pressures and freezing points of 30 organics // J. Chem. Eng. Data. – 1959. -4. p. 311-313.

187. С.М. Данов, Н.Б. Матин, Р.В. Ефремов, К.К. Слащинина. Давления паров этаноламинов // ЖФХ – 1969. – 43. р. 733–736.

188. J.L. Gustin, H. Renon. Measurements of vapor-liquid equilibria of binary mixtures by static methods // Bull. Sot. Chim. Fr. – 1974. – 12. p. 2719–2722.

189. H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. Tanaka, K. Ikari, K. Nakanishi. Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds. 2- Aminoethanol and its methyl derivative s// J. Chem. Thermodyn. - 1982. - 14 (2). - p. 145-156.

190. A. Nath, E. Bender. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing alcohol, alkanolamine, and water with a new static device // J. Chem. Eng. Data. – 1983. – 28. p. 370–375.

191. K. Tochigi, K. Akimoto, K. Ochi, F. Liu, Y. Kawase. Isothermal vapor-liquid equilibria for water + 2-aminoethanol + dimethyl sulfoxide and its constituent three binary systems // J. Chem. Eng. Data. -1999. - 44 (3). p. 588–590.

192. I. Kim, H.F. Svendsen, E. Børresen. Ebulliometric determination of vapor-liquid equilibria for pure water, monoethanolamine, N -methyldiethanolamine, 3-(Methylamino)-propylamine, and their binary and ternary solutions // J. Chem. Eng. Data. – 2008. - 53 (11). p. 2521–2531.

193. A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi. Isothermal vapor-liquid equilibria of (monoethanolamine + water) and (4-methylmorpholine + water) binary systems at several temperatures // J. Chem. Eng. Data. – 2009. - 54 (8). - p. 2312-2316.

194. K. Klepáčová, P.J.G. Huttenhuis, P.W.J. Derks, G.F. Versteeg. Vapor pressures of several commercially used alkanolamines // J. Chem. Eng. Data. - 2011. - 56 (5). p. 2242-2248.

195. K. Růžička, M. Fulem, T. Mahnel, C. Červinka. Recommended vapor pressures for aniline, nitromethane, 2-aminoethanol, and 1-methyl-2-pyrrolidone // Fluid Phase Equilib. – 2015. - 406. p. 34-46.

196. Г.Г. Смирнова, Г.В. Терещенко, М.А. Благушина. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе метилэтаноламин-метилдиэтаноламин // ЖПХ – 1989. - 62.
- р. 182-184.

197. W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen. Vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line, measurements for cyclohexanol, 2-cyclohexen-1-one, 1,2-dichloropropane, 1,4-Di-tert-butylbenzene, (±)-2-Ethylhexanoic Acid, 2-(Methylamino)ethanol, perfluoro-n-heptane, and sulfolane // J. Chem. Eng. Data. – 1997. - 42 (6). - p. 1021-1036.

198. O. Noll, A. Valtz, D. Richon, T. Getachew-Sawaya, I. Mokbel, J. Jose. Vapor pressures and liquid densities of N-methylethanolamine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine // J. Phys.-Chem. Data. – 1998. -4. - p. 105-120.

199. C. Yang, Y. Feng, B. Cheng, P. Zhang, Z. Qin, H. Zeng, F. Sun. Vapor-Liquid equilibria for three binary systems of N-methylethanolamine, N-methyldiethanolamine, and ethylene glycol at P = (40.0, 30.0, and 20.0) kPa // J. Chem. Eng. Data. - 2013. - 58 (8). - p. 2272-2279.

200. K. Quitzsch, H.P. Hofmann, D. Hering, R. Salzer, G. Geiseler. Isobaric liquid-177 vapor equilibriums of binary and ternary mixtures of methyl glycol, dimethylaminoethanol, and 2-[2-(dimethylamino)-ethoxy]ethanol // Z. Phys. Chem.-1970. – 243. - p. 321-339.

201. N. Chiali-Baba-Ahmed, F. Dergal, L. Negadi, I. Mokbel. Measurement and correlation of the (vapor + liquid) equilibria of pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N, N-dimethylethanolamine, and their binary aqueous solutions // J. Chem. Thermodyn. – 2013. - 63. - p. 44-51.

202. J.E.S.J. Reid, F. Agapito, C.E.S. Bernardes, F. Martins, A.J. Walker, S. Shimizu,
M.E. Minas da Piedade. Structure–property relationships in protic ionic liquids: a thermochemical study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. - 19 (30). p. 19928-19936.

203. Н.Д. Лебедева, Л.Ф. Назарова, Ю.А. Катин. Энтальпии испарения серии би-и полифункциональных алифатических соединений // Термодин. орг.соед. – 1977. – 6. - р. 72-73.

204. W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen. Measurements of vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line for cyclopropane carboxylic acid, N, N-diethylethanolamine, 2,3-dihydrofuran, 5-hexen-2-one, perfluorobutanoic acid, and 2-phenylpropionaldehyde // J. Chem. Eng. Data. – 2002. - 47 (4). - p. 715-724.

205. A. Hartono, F. Saleem, M. Waseem Arshad, M. Usman, H.F. Svendsen Binary and ternary VLE of the 2-(diethylamino)-ethanol (DEEA)/3-(methylamino)-propylamine (MAPA)/water system // Chem. Eng. Sci. – 2013. – 101. - p. 401-411.

206. B.P. Soares, V. Štejfa, O. Ferreira, S.P. Pinho, K. Růžička, M. Fulem. Vapor pressures and thermophysical properties of selected ethanolamines // Fluid Phase Equilib. – 2018.
– 473. p. 245-254.

207. T.E. Daubert. Vapour pressure of ten pure industrial chemicals, in experimental results for DIPPR 1990–91 projects on phase equilibria and pure component properties DIPPR // Data Series. – 1994. - 2. - p. 143-165.

208. Н.Д. Лебедева, Н.М. Гутнер. Теплоты сгорания и образования некоторых алифатических аминопроизводныхж.// ЖФХ – 1971. – 46. -р. 622-623.

209. M.E. Wieser, N. Holden, T.B. Coplen, J.K. Böhlke, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R. De Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, X. Zhu. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2013. – 85. - p.1047–1078.

210. E.E. Baroody, G.A. Carpenter. Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordance Station, Indian Head, MD. - 1972. p. 1-9.

211. S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, R. Notario, M.V. Roux, J.S. Chickos, J.F. Lie 178 bman. Rediscovering the wheel. Thermochemical analysis of energetics of the aromatic diazines // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. - 3 (23). - p. 3454-3459.

212. O.V. Dorofeeva, T.A. Suchkova. Theoretical calculation of enthalpy of formation of multiconformational molecules: 1,2-ethanediol, propanediols, and glycerol // Chem. Phys. Lett. -2018. – 698. - p. 218-222.

213. A.A. Samarov, S.P. Verevkin. Comprehensive thermodynamic study of alkylbiphenyls as a promising Liquid Organic Hydrogen Carriers // J. Chem. Thermodyn. – 2022. – 174. p. 106872.

214. K. Müller, K. Stark, V.N. Emel'yanenko, M.A. Varfolomeev, D.H. Zaitsau, E. Shoifet, C. Schick, S.P. Verevkin, W. Arlt. Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives // Ind. Eng. Chem. Res. -2015. -54 (32). – p. 7967–7976.

S.O. Kondratev, D.H. Zaitsau, S.V. Vostrikov, S. Li, A. Bösmann, P. Wasserscheid,
K. Müller, S.P. Verevkin. Thermochemical properties of 6,7-benzindole and its perhydrogenated
derivative: A model component for liquid organic hydrogen carriers // Fuel. – 2022. – 324. – p. 124410.

216. S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, A. Heintz, K. Stark, W. Arlt. Liquid Organic Hydrogen Carriers: an Upcoming Alternative to Conventional Technologies. Thermochemical Studies // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. -51 (37). –p. 12150–12153.

217. V.N. Emel'yanenko, D.H. Zaitsau, A.A. Pimerzin, S.P. Verevkin. N-phenylcarbazole as a potential liquid organic hydrogen carrier: thermochemical and computational study // J. Chem. Thermodyn. – 2019. – 132. – p. 122-128.

218. S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, R. Siewert, A.A. Pimerzin. Energetics of LOHC: structure-property relationships from network of thermochemical experiments and "insilico" methods // Hydrogen. -2021. - 2(1). - p. 101-121.

219. S.P. Verevkin, R. Siewert, V.N. Emel'yanenko, J.E. Bara, H. Cao, A.A. Pimerzin. Di-Phenyl Ether Derivatives as a Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermochemical and Computational Study // J. Chem. Eng. Data. – 2020. – 65(3). – p. 1108-1116.

220. I. Mokbel, E. Rauzy, H. Loiseleur, C. Berro, J. Jose. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state // Fluid Phase Equil. – 1995. – 108. p. 103-120.

221. J.-Q. Liu, H. Chen, S.-F. An, T.-T. Li. Solubility measurement and correlation of
2-phenyl-1H-indole in fourteen mono organic solvents from 289.05 K to 338.55 K // J. Mol. Liq.
2020. – 302. p. 112491.

222. T. Sakamoto, Y. Kondo, S. Iwashita, H. Yamanaka. Condensed Heteroaromatic Ring Systems. XII.1) Synthesis of Indole Derivatives from Ethyl 2-Bromocarbanilates // Chem. Pharm. Bull. -1987. - 35. – p. 1823-1828.

223. A.R. Bader, "Preparation of 2,3-dimethylindole". // Patent US2765320. - 1956.

И.И. Грандберг. Гидролиз арилгидразонов в присутствии щелочных агентов,
 Изв. ТСХА. -1978. – 6. - р. 220-222.

225. C. Van de Rostyne, J.M. Prausnitz. Vapor pressures of some nitrogen-containing, coal-derived liquids // J. Chem. Eng. Data. – 1980. – 25. - p. 1–3.

226. R.H. Boyd, S.N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, D. McNally. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // J. Phys. Chem. – 1971. – 75. – p. 1264-1271.

227. S.P. Verevkin, S.O. Kondratev, D.H. Zaitsau, K.V. Zherikova, R. Ludwig. Quantification and understanding of non-covalent interactions in molecular and ionic systems: dispersion interactions and hydrogen bonding analysed by thermodynamic methods // J. Mol. Liquids. - 2021. – 343. – p. 117547.

228. A.F. L.O.M. Santos, L. M.P.F. Amaral, M.D. M.C. Ribeiro da Silva, M.V. Roux, R. Notario. Experimental and computational study on the energetics of the cyclic anhydrides of glycine and alanine // J. Chem. Thermodyn. -2013. – 58. –p. 29-35.
ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Результаты метода транспирации для исследуемых веществ: абсолютное давление пара *p*_i, стандартные молярные энтальпии сублимации/испарения и стандартные молярные энтропии сублимации/испарения

T/ K ^a	<i>т/</i> мг ^b	V(N ₂) ^с / дм ³	$T_{ m a}/ m K^{ m d}$	Расход газа/ лм ³ ·ч ⁻¹	$p_{ m i}/$ Па ^е	u(p _i)/ Pa ^f	Δ ^g _l H ^⁰ _m (<i>T</i>)/ кДж∙моль ⁻¹	$\Delta_l^g S_m^o T)/$ $\Box_{\mathbf{X}} \cdot \mathbf{K}^-$
	dam		λgu Λgu	⁰ (208 15	(K) = (50.6)	+0.2) r	[x. y. o. u1	MOUP
	фен	ил-циклогек	сан, д ₁ п 28	m(290.13) 57 792	\mathbf{K}) = (39.0 278 7 66	± 0.2) КД Х Т	(ж.моль	
		$\ln(p_i/p_r)$	$(e_f) = \frac{20}{10}$	$\frac{5.7}{0} - \frac{7.2}{1}$	$\frac{270.7}{DT} - \frac{00}{D}$	$\frac{1}{\ln \frac{1}{200.1}}$	<u>_</u>	
285.6	1.85	7.895	296.2	5.57	3.63	0.10) 60.4	126.6
289.4	2.02	6.032	300.7	5.17	5.24	0.16	60.2	126.0
293.3	1.62	3.419	297.2	3.02	7.33	0.21	l 59.9	125.2
297.2	2.29	3.533	299.7	2.65	10.08	0.28	3 59.7	124.2
301.2	2.08	2.318	300.2	2.65	14.00	0.37	7 59.4	123.5
305.1	1.97	1.605	296.2	3.06	18.85	0.50) 59.1	122.5
309.1	2.36	1.457	297.2	2.65	25.03	0.65	5 58.9	121.6
312.9	2.02	0.920	297.2	1.81	33.76	0.87	7 58.6	120.9
316.9	3.07	1.071	297.7	2.65	44.30	1.13	3 58.4	120.0
320.9	4.38	1.164	298.2	1.81	58.20	1.48	3 58.1	119.1
324.8	3.63	0.748	297.2	2.64	74.72	1.89	9 57.8	118.2
328.8	2.87	0.456	298.2	1.82	97.36	2.46	5 57.6	117.5
332.8	4.95	0.603	299.2	1.81	127.39	3.21	1 57.3	116.8
336.8	4.70	0.453	298.2	1.81	160.20	4.03	3 57.1	115.9
340.8	6.03	0.453	298.2	1.81	205.54	5.16	5 56.8	115.2
	1-фен	нил-циклоге	ксен $\Delta_1^{g} H$	$V_{\rm m}^{0}$ (298.15	5 K) = (62.6	5±0.2) к	Дж·моль⁻¹	
	1		ِٰ 29	7.3 858	397.9 78		,	
		$\ln(p_i/p_r)$	$(e_f) = -$	R	$RT = \frac{1}{R}$	$\frac{\ln 298.1}{298.1}$	5	
288.5	1.26	15.200	295.6	1.22	1.30	0.04	63.4	126.3
291.2	1.29	12.273	295.6	5.26	1.64	0.05	5 63.2	125.4
293.2	1.11	9.016	295.6	5.01	1.92	0.05	5 63.0	124.7
298.5	1.14	5.750	295.6	3.45	3.09	0.08	62.6	123.5
304.2	1.29	4.083	295.6	3.45	4.93	0.13	62.2	122.0
308.2	1.76	4.045	295.6	4.95	6.78	0.19	61.9	120.9
313.0	1.48	2.321	295.6	4.97	9.89	0.27	61.5	119.8
318.1	1.64	1.725	295.6	3.45	14.76	0.39	9 61.1	118.7
318.1	1.64	1.724	295.6	3.45	14.77	0.39	9 61.1	118.7
318.1	1.90	2.043	295.6	4.90	14.45	0.39	9 61.1	118.6
323.1	1.05	0.795	295.6	3.18	20.54	0.54	4 60.7	117.3
323.1	1.51	1.128	295.6	3.98	20.86	0.55	60.7	117.4
323.1	1.10	0.822	295.6	3.18	20.85	0.55	60.7	117.4
328.2	1.88	0.995	295.6	3.98	29.31	0.76	60.3	116.1
333.1	1.35	0.522	295.6	1.57	40.07	1.03	3 59.9	114.9
338.1	1.82	0.521	295.6	1.23	54.30	1.38	3 59.5	113.6
343.1	2.58	0.532	295.6	1.23	75.21	1.91	l 59.1	112.6
348.1	2.57	0.389	295.6	1.23	102.80	2.59	9 58.8	111.6

353.0	3.09	0.358	295.6	1.23	133.71	3.37	58.4	110.4
	би	циклогекса	н, $\Delta_l^g H_m^o(2$	98.15 K)	$=(60.4\pm0.2)$	2) кДж•мол	іь ⁻¹	
			291	.0 804	06.8 67	Т		
		$\ln(p_i/p_i)$	$r_{ef}) = -R$	<u> </u>	$\frac{1}{R}$ $\frac{1}{R}$ $\frac{1}{R}$	¹ 298.15		
275.3 ^g	0.13	1.165	294.2	3.04	1.68	0.05	61.96	133.7
277.2	0.12	0.896	294.6	1.00	2.05	0.06	61.83	133.3
279.2	0.13	0.805	294.2	3.02	2.44	0.07	61.70	132.7
282.2	0.13	0.597	295.6	1.00	3.29	0.09	61.50	132.1
283.1	0.13	0.568	294.5	1.00	3.52	0.09	61.44	131.7
285.1	0.13	0.464	295.6	1.00	4.24	0.11	61.30	131.3
288.1	0.19	0.514	294.5	1.00	5.51	0.16	61.10	130.6
290.2	0.13	0.299	296.0	1.00	6.44	0.19	60.97	129.9
293.1	0.14	0.249	295.8	1.00	8.41	0.24	60.77	129.3
296.3	1.25	1.652	293.7	3.00	11.12	0.30	60.56	128.7
298.2	1.34	1.504	293.7	3.01	13.16	0.35	60.43	128.4
301.0	1.20	1.103	295.1	3.01	16.15	0.43	60.24	127.6
301.2	1.29	1.151	295.0	3.00	16.60	0.44	60.22	127.6
303.1	1.14	0.902	294.5	3.01	18.71	0.49	60.10	126.9
303.2	2.01	1.524	294.5	2.95	19.43	0.51	60.09	127.1
308.2	1.15	0.595	294.9	0.99	28.42	0.74	59.76	126.0
313.1	1.07	0.380	295.0	0.99	41.52	1.06	59.43	125.0
318.1	1.06	0.265	295.6	0.99	59.33	1.51	59.10	124.0
323.1	3.00	0.535	295.5	1.00	82.61	2.09	58.76	122.8
328.2	3.35	0.418	295.7	1.00	118.31	2.98	58.42	121.9
333.0	2.88	0.268	295.9	1.00	158.99	4.00	58.09	120.9
338.0	3.70	0.251	296.1	1.00	217.70	5.47	57.76	119.9
		индол, Δ_{c}^{g}	$_{\rm r}H_{\rm m}^{\rm o}(298.1$	5 K) = (7)	75.4 ± 1.3) кД	Цж∙моль -1		
		$\ln(n/n)$	283.	3 828	61.1 25.1	T		
		$m(p_i/p_{re})$	$e_f = \frac{1}{R}$	R	T = R	298.15		

			R R	RT	R	298.15		
293.1	0.22	4.081	294.5	2.95	1.14	0.03	75.5	163.0
298.3	0.23	2.442	294.6	2.93	1.93	0.05	75.4	162.5
301.2	0.22	1.866	296.9	0.99	2.53	0.07	75.3	162.0
303.2	0.22	1.465	295.4	2.93	3.18	0.08	75.3	162.1
306.2	0.37	1.856	292.8	2.93	4.15	0.11	75.2	161.7
308.2	0.24	0.977	295.1	2.93	5.18	0.15	75.1	161.7
313.1	0.29	0.733	296.6	2.93	8.26	0.23	75.0	161.4
318.2	0.30	0.496	295.7	0.99	12.79	0.34	74.9	160.8
321.2	1.41	1.784	296.3	0.99	16.67	0.44	74.8	160.6
323.2	0.23	0.248	295.9	0.99	19.91	0.52	74.7	160.5

индолин,	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{o}(298.15)$	K) = $(60.5 \pm$	0.6) кДж·моль-1

		290.8	8 80648.	7 67.7	T		
	$\ln(p_i/p_r)$	$e_f) = \frac{1}{R}$	RT	$\frac{1}{R}$	n 298.15		
1.51	6.000	296.5	3.60	5.27	0.16	61.1	129.8
1.27	3.333	296.5	2.50	7.94	0.22	60.8	128.3
1.22	2.500	296.5	2.50	10.12	0.28	60.6	127.8
1.10	1.667	296.5	2.50	13.69	0.37	60.3	126.8
1.48	1.542	296.5	2.50	19.91	0.52	60.0	125.7
1.43	1.173	296.5	2.01	25.33	0.66	59.8	124.9
2.47	1.208	296.5	2.50	42.34	1.08	59.3	123.6
1.96	0.670	296.5	2.01	60.62	1.54	59.0	122.4
	1.51 1.27 1.22 1.10 1.48 1.43 2.47 1.96	$\begin{array}{c c} \ln(p_i / p_r) \\ 1.51 & 6.000 \\ 1.27 & 3.333 \\ 1.22 & 2.500 \\ 1.10 & 1.667 \\ 1.48 & 1.542 \\ 1.43 & 1.173 \\ 2.47 & 1.208 \\ 1.96 & 0.670 \end{array}$	$\ln(p_i / p_{ref}) = \frac{290.8}{R}$ 1.51 6.000 296.5 1.27 3.333 296.5 1.22 2.500 296.5 1.10 1.667 296.5 1.48 1.542 296.5 1.43 1.173 296.5 2.47 1.208 296.5 1.96 0.670 296.5	$\ln(p_i / p_{ref}) = \frac{290.8}{R} - \frac{80648.}{RT}$ 1.51 6.000 296.5 3.60 1.27 3.333 296.5 2.50 1.22 2.500 296.5 2.50 1.10 1.667 296.5 2.50 1.48 1.542 296.5 2.50 1.43 1.173 296.5 2.01 2.47 1.208 296.5 2.50 1.96 0.670 296.5 2.01	$\ln(p_i/p_{ref}) = \frac{290.8}{R} - \frac{80648.7}{RT} - \frac{67.7}{R}$ $1.51 6.000 296.5 3.60 5.27$ $1.27 3.333 296.5 2.50 7.94$ $1.22 2.500 296.5 2.50 10.12$ $1.10 1.667 296.5 2.50 13.69$ $1.48 1.542 296.5 2.50 19.91$ $1.43 1.173 296.5 2.01 25.33$ $2.47 1.208 296.5 2.50 42.34$ $1.96 0.670 296.5 2.01 60.62$	$\ln(p_i/p_{ref}) = \frac{290.8}{R} - \frac{80648.7}{RT} - \frac{67.7}{R} \ln \frac{T}{298.15}$ 1.51 6.000 296.5 3.60 5.27 0.16 1.27 3.333 296.5 2.50 7.94 0.22 1.22 2.500 296.5 2.50 10.12 0.28 1.10 1.667 296.5 2.50 13.69 0.37 1.48 1.542 296.5 2.50 19.91 0.52 1.43 1.173 296.5 2.01 25.33 0.66 2.47 1.208 296.5 2.50 42.34 1.08 1.96 0.670 296.5 2.01 60.62 1.54	$\ln(p_i/p_{ref}) = \frac{290.8}{R} - \frac{80648.7}{RT} - \frac{67.7}{R} \ln \frac{T}{298.15}$ 1.51 6.000 296.5 3.60 5.27 0.16 61.1 1.27 3.333 296.5 2.50 7.94 0.22 60.8 1.22 2.500 296.5 2.50 10.12 0.28 60.6 1.10 1.667 296.5 2.50 13.69 0.37 60.3 1.48 1.542 296.5 2.50 19.91 0.52 60.0 1.43 1.173 296.5 2.01 25.33 0.66 59.8 2.47 1.208 296.5 2.50 42.34 1.08 59.3 1.96 0.670 296.5 2.01 60.62 1.54 59.0

325.6	2.76	0.670	296.5	2.01	85.18	2.15	58.6	121.3
328.2	2.30	0.462	296.5	1.32	103.02	2.60	58.4	120.9
333.1	3.54	0.510	296.5	1.53	143.61	3.62	58.1	120.0
335.2	3.05	0.383	296.5	1.15	164.25	4.13	58.0	119.6

Н8-индол, $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (53.5 ± 0.7) кДж·моль⁻¹ 293.7 75474.3 73.6 T

		1 (/	293.	7 754	/4.3 /3.6	T		
		$\ln(p_i/p_{re})$	$e_f) = \frac{1}{R}$	R	$T = \frac{1}{R}$	$\frac{10}{298.15}$		
277.9	1.60	1.210	293.5	3.03	26.74	0.69	55.0	129.6
281.9	1.62	0.857	293.7	3.03	38.02	0.98	54.7	128.6
283.3	3.00	1.462	293.5	3.03	41.06	1.05	54.6	128.0
288.6	3.55	1.109	293.6	3.03	63.54	1.61	54.2	126.7
292.7	3.42	0.775	294.0	1.72	87.16	2.20	53.9	125.7
295.3	3.65	0.650	293.6	1.03	110.65	2.79	53.7	125.4
299.4	6.67	0.918	294.0	1.72	142.71	3.59	53.4	124.0
302.3	3.89	0.445	293.2	1.03	171.48	4.31	53.2	123.1
305.6	5.40	0.482	294.2	1.07	220.17	5.53	53.0	122.5
310.6	4.98	0.321	294.5	1.07	304.07	7.63	52.6	121.2
311.9	4.23	0.250	294.2	1.07	331.19	8.30	52.5	120.9
318.0	7.74	0.303	294.3	1.07	498.16	12.48	52.1	119.6
319.6	8.92	0.321	294.6	1.07	542.84	13.60	52.0	119.2
324.7	12.31	0.321	294.3	1.07	745.85	18.67	51.6	118.1
329.2	16.36	0.321	294.7	1.07	990.49	24.79	51.2	117.3

2-метил-индол, $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = (85.1 \pm 1.2) \text{ кДж-моль}^{-1}$

			304.5	5 9320)4.6 27.1	T		
		$\ln(p_i/p_{re})$	$e_f) = \frac{1}{R}$		$r = \frac{1}{R}$	$\frac{\ln 298.15}{298.15}$		
298.3	0.14	6.687	294.7	2.95	0.38	0.01	85.1	181.6
301.3	0.14	4.769	296.2	2.95	0.54	0.02	85.0	181.4
303.1	0.07	2.105	293.4	2.94	0.66	0.02	85.0	181.2
305.2	0.13	2.852	296.1	2.95	0.85	0.03	84.9	181.2
308.1	0.13	2.154	294.3	2.94	1.14	0.03	84.9	180.8
310.2	0.13	1.721	297.0	2.95	1.44	0.04	84.8	180.7
313.0	0.15	1.469	295.4	2.94	1.92	0.05	84.7	180.3
318.1	0.15	0.881	294.9	2.94	3.21	0.09	84.6	179.9
323.1	0.12	0.435	295.5	1.00	5.23	0.16	84.4	179.4
325.1	0.14	0.418	296.5	1.00	6.33	0.18	84.4	179.3
328.0	0.16	0.351	295.7	1.00	8.45	0.24	84.3	179.0
329.0	0.20	0.393	296.0	1.00	9.36	0.26	84.3	179.1
330.1	0.14	0.259	296.3	1.00	10.43	0.29	84.3	179.0

2-метил-индолин, $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (63.0 ± 0.4) кДж·моль⁻¹

			307.'	7 8566	0.1 75.9	, <i>T</i>		
		$\ln(p_i/p_{re})$	$(e_f) = \frac{1}{R}$		R	$\frac{\ln 298.15}{2}$		
283.2	0.41	2.557	295.4	2.95	2.99	0.08	64.2	140.0
285.2	0.48	2.508	295.6	2.95	3.60	0.09	64.0	139.4
288.1	0.47	1.819	295.5	2.95	4.76	0.12	63.8	138.6
292.1	0.50	1.353	295.6	3.01	6.89	0.20	63.5	137.7
293.1	0.59	1.475	294.4	2.95	7.39	0.21	63.4	137.3
296.1	0.56	1.052	297.0	3.01	9.98	0.27	63.2	136.8
298.1	0.58	0.934	295.4	2.95	11.48	0.31	63.0	136.1

303.1	0.43	0.451	296.0	1.00	17.72	0.47	62.7	134.9
308.1	0.46	0.318	295.8	1.00	26.57	0.69	62.3	133.7
313.1	0.53	0.251	295.9	1.00	38.95	1.00	61.9	132.4
318.0	1.36	0.451	296.2	1.00	55.84	1.42	61.5	131.2
323.2	1.31	0.301	296.6	1.00	80.31	2.03	61.1	129.9
328.1	1.54	0.251	296.7	1.00	113.76	2.87	60.8	128.8
333.0	2.13	0.251	296.8	1.00	157.47	3.96	60.4	127.7

2-метил-H8-индолин, $\Delta_l^{g} H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (57.8 \pm 0.8) \text{ кДж моль}^{-1}$ 311.3 81609.0 79.9 *T*

$\ln(n, n) = \frac{311.3}{2} = \frac{81609.0}{2} = \frac{79.9}{1} = \frac{1}{1}$										
		$m(p_i/p_{re})$	$e_f = \frac{1}{R}$	R	T = R	¹¹¹ 298.15				
275.1	0.30	0.432	295.8	1.00	12.78	0.34	59.6	142.2		
278.1	1.85	1.987	294.7	2.98	16.85	0.45	59.4	141.3		
280.2	0.37	0.333	295.9	1.00	20.28	0.53	59.2	140.7		
283.2	0.44	0.299	296.1	1.00	26.41	0.69	59.0	139.8		
287.1	1.50	0.749	296.1	1.00	35.82	0.92	58.7	138.4		
287.1	2.16	1.041	295.8	0.99	37.13	0.95	58.7	138.7		
288.2	1.94	0.864	296.5	3.05	40.17	1.03	58.6	138.2		
289.2	1.65	0.661	296.4	0.99	44.68	1.14	58.5	138.1		
290.1	1.72	0.628	294.2	0.99	48.67	1.24	58.4	138.0		
292.1	1.36	0.429	295.3	0.99	56.21	1.43	58.3	137.3		
292.2	1.64	0.516	296.4	1.00	56.65	1.44	58.3	137.2		
293.1	1.63	0.479	294.2	0.99	60.29	1.53	58.2	136.9		
295.1	1.59	0.396	295.4	0.99	71.18	1.80	58.0	136.4		
297.2	1.20	0.251	294.8	1.00	84.65	2.14	57.9	135.9		
297.2	1.60	0.349	296.8	1.00	81.62	2.07	57.9	135.6		
300.1	1.69	0.281	296.1	0.99	106.94	2.70	57.6	135.2		
302.1	1.77	0.251	294.8	1.00	124.70	3.14	57.5	134.6		
303.1	2.26	0.299	296.6	1.00	134.23	3.38	57.4	134.3		
308.1	2.71	0.250	296.8	1.00	192.75	4.84	57.0	133.0		
313.2	4.04	0.251	295.2	1.00	283.28	7.11	56.6	131.9		
	1-1	метил-индо	ол, $\Delta_l^g H_m^{\circ}$ (2	298.15 K)	$= (62.4 \pm 0.4)$	4) кДж∙моль	-1			

			293.	9 8292	1.4 69.1	Т		
		$\ln (p/p)$	ref) =R	${RT}$	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R}$ lr	1298.15		
294.2	1.56	6.152	295.9	4.10	4.78	0.12	62.6	130.1
298.2	1.47	4.101	295.9	4.10	6.74	0.19	62.3	129.2
302.2	1.34	2.734	295.9	4.10	9.21	0.26	62.0	128.1
306.2	1.65	2.392	295.9	4.10	12.96	0.35	61.8	127.3
310.2	1.61	1.709	295.9	4.10	17.64	0.47	61.5	126.4
314.2	1.73	1.367	295.9	4.10	23.75	0.62	61.2	125.5
318.2	1.60	0.946	295.9	2.18	31.83	0.82	60.9	124.6
322.2	1.52	0.670	295.9	2.01	42.40	1.09	60.7	123.7
326.2	1.30	0.435	295.9	1.04	55.91	1.42	60.4	122.9
330.2	1.80	0.445	295.9	1.07	75.73	1.92	60.1	122.3
334.2	1.79	0.348	295.9	1.04	96.59	2.44	59.8	121.3
338.2	1.64	0.258	295.9	1.07	119.32	3.01	59.6	120.2
342.2	2.18	0.261	295.9	1.04	156.25	3.93	59.3	119.5
346.2	8.01	0.741	295.9	2.02	202.20	5.08	59.0	118.9
354.2	4.76	0.278	295.9	1.04	319.56	8.01	58.4	117.3

1,2-диметил-индол, $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15 \text{ K}) = (83.2\pm0.7) \text{ кДж·моль}^{-1}$

			307.8	92463	3.2 31.1	, T		
		$\ln (p/p_{re})$	$f^{(f)} = \frac{1}{R}$	RT	R	$\frac{\ln 298.15}{298.15}$		
298.2	2.12	47.790	293.2	3.19	0.75	0.02	83.2	180.9
302.2	0.84	11.90	293.2	5.10	1.19	0.03	83.1	180.6
306.2	0.83	7.653	293.2	5.10	1.81	0.05	82.9	180.1
310.2	0.85	5.102	293.2	5.10	2.81	0.08	82.8	179.9
312.2	0.76	3.797	293.2	5.06	3.36	0.09	82.8	179.5
314.2	0.34	1.367	293.2	4.10	4.13	0.11	82.7	179.3
314.2	0.72	2.953	293.2	5.06	4.09	0.11	82.7	179.2
316.2	0.81	2.700	293.2	5.06	5.06	0.15	82.6	179.1
318.2	0.62	1.709	293.2	4.10	6.13	0.18	82.6	178.9
320.2	0.73	1.645	293.2	5.06	7.48	0.21	82.5	178.7
322.2	0.75	1.367	293.2	4.10	9.18	0.25	82.4	178.6
324.2	0.94	1.435	293.2	5.06	10.94	0.30	82.4	178.3
326.2	1.08	1.367	293.2	4.10	13.25	0.36	82.3	178.2

1,2-диметил-индол, $\Delta_1^{g} H_m^0$ (298.15 K) = (67.6±0.6) кДж·моль⁻¹

			300.8	8 8871	.8.3 70.8	. T		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$r - \frac{1}{R}$	$\ln \frac{1}{298.15}$		
331.2	1.98	1.543	293.2	2.06	21.59	0.56	65.3	126.9
334.2	1.91	1.200	293.2	2.06	26.66	0.69	65.1	126.3
338.2	1.76	0.857	293.2	2.06	34.43	0.89	64.8	125.3
342.2	1.85	0.686	293.2	2.06	45.34	1.16	64.5	124.5
346.2	2.45	0.698	293.2	2.09	59.00	1.50	64.2	123.7
350.2	2.02	0.441	293.2	1.06	76.91	1.95	63.9	123.0
354.2	2.07	0.353	293.2	1.06	98.12	2.48	63.6	122.1
358.2	2.51	0.344	293.2	1.06	122.29	3.08	63.4	121.2
362.2	2.63	0.282	293.2	1.06	155.94	3.92	63.1	120.4
366.2	5.08	0.423	293.2	1.01	201.38	5.06	62.8	119.9
370.2	3.75	0.254	293.2	1.01	247.93	6.22	62.5	119.0

1-метил-индолин, $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) = (57.4±0.5) кДж·моль⁻¹

		la (m /m	284.	5 7565	51.3 61.3			
		$m(p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$r = \frac{1}{R}$	^{III} 298.15		
278.4	1.36	3.319	293.2	4.74	7.70	0.22	58.6	131.7
281.6	1.23	2.224	293.2	4.77	10.35	0.28	58.4	131.1
283.4	1.40	2.138	293.2	4.75	12.17	0.33	58.3	130.7
289.3	2.17	2.037	294.4	4.79	19.81	0.52	57.9	129.3
296.1	1.66	0.914	293.2	3.05	33.38	0.86	57.5	127.7
298.1	1.09	0.514	294.4	1.54	39.08	1.00	57.4	127.3
300.1	1.31	0.528	294.4	1.44	45.83	1.17	57.3	126.9
302.9	1.27	0.402	293.2	1.05	57.92	1.47	57.1	126.5
307.8	1.18	0.269	294.4	1.08	80.42	2.04	56.8	125.3
311.7	1.58	0.267	294.4	1.07	109.25	2.76	56.5	124.7
312.7	1.59	0.254	293.2	1.05	114.83	2.90	56.5	124.4
316.6	2.36	0.286	294.4	1.07	151.66	3.82	56.2	123.7
318.6	2.51	0.271	293.2	1.05	169.62	4.27	56.1	123.1
322.2	4.76	0.389	294.4	1.46	224.64	5.64	55.9	122.8
322.6	3.25	0.260	294.4	1.04	229.59	5.76	55.9	122.7
328.2	6.61	0.368	294.4	1.47	329.40	8.26	55.5	121.7
333.2	13.53	0.550	294.4	1.50	450.28	11.28	55.2	120.9

1-этил-индолин, $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) = (62.1±0.5) кДж·моль⁻¹

			297.4	4 82793	.9 69.5	Т		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$	$\frac{1}{RT}$	$\frac{1}{R}$	$\ln \frac{1}{298.15}$		
281.3	0.43	3.166	297.2	2.53	2.31	0.06	63.2	136.1
283.2	0.50	2.980	297.0	3.51	2.83	0.08	63.1	135.8
287.1	0.39	1.609	295.2	4.02	4.11	0.11	62.8	134.9
287.2	0.64	2.616	298.6	3.49	4.18	0.11	62.8	134.9
291.2	0.64	1.866	299.0	3.50	5.82	0.17	62.6	133.8
294.3	0.64	1.402	299.0	3.51	7.77	0.22	62.3	133.2
297.3	0.63	1.061	297.4	3.03	9.97	0.27	62.1	132.4
301.2	0.57	0.693	301.2	1.04	13.99	0.37	61.9	131.6
305.1	0.46	0.408	298.0	0.98	18.98	0.50	61.6	130.6
309.5	0.48	0.293	296.6	0.98	27.31	0.71	61.3	129.8
313.1	0.65	0.316	295.4	1.00	34.51	0.89	61.0	128.6
316.2	0.70	0.266	296.0	1.00	43.85	1.12	60.8	128.1
318.2	0.77	0.251	296.0	1.01	51.27	1.31	60.7	127.7
			_	0				

1-изо-пропил-индолин, $\Delta_l^g H_m^{\circ}$ (298.15 K) = (66.2±0.7) кДж·моль⁻¹

	311.6	88906.0	76.2	Т
(n_{1})	=		– —— In	

		1. (311.6	5 8890	6.0 76.2	T		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$r = \frac{1}{R}$	$\frac{10}{298.15}$		
293.2	0.94	4.494	296.0	3.85	3.21	0.09	66.6	141.0
296.2	0.76	2.717	298.4	4.08	4.31	0.11	66.3	140.4
299.1	0.70	1.997	298.4	3.99	5.42	0.16	66.1	139.3
302.1	0.84	1.861	299.8	3.99	6.95	0.20	65.9	138.5
305.2	0.87	1.464	299.5	3.99	9.20	0.26	65.7	137.9
308.2	0.86	1.121	298.4	3.96	11.80	0.32	65.4	137.1
311.2	0.85	0.876	298.4	3.50	14.86	0.40	65.2	136.2
314.2	0.81	0.663	298.4	2.49	18.90	0.50	65.0	135.5
317.2	0.52	0.335	298.9	1.18	24.04	0.63	64.7	134.8
318.2	0.75	0.424	292.4	1.50	26.64	0.69	64.7	134.8
319.2	0.84	0.448	300.6	1.92	28.89	0.75	64.6	134.6
320.0	0.80	0.396	298.0	1.70	30.93	0.80	64.5	134.4
323.2	0.58	0.228	297.8	0.98	39.30	1.01	64.3	133.7
326.3	0.76	0.244	298.2	0.98	47.84	1.22	64.0	132.7
329.2	0.89	0.231	297.2	0.99	59.31	1.51	63.8	132.1

g..0

	2-1	метил-индо.	л: $\Delta_l^g H_m^{\circ}$ (2	298.15 K) =	= (70.8±0.	9) кДж моль	-1	
			302.	9 91366	.5 69.0	, T		
		ln (p/p _{ref}	$r = \frac{1}{R}$		R	$\ln \frac{10}{298.15}$		
334.2	1.19	1.636	293.2	2.05	13.50	0.36	68.3	130.3
338.2	1.33	1.363	293.2	2.05	18.08	0.48	68.0	129.5
342.2	1.34	1.023	293.2	2.05	24.30	0.63	67.8	128.8
346.2	2.15	1.301	293.2	3.90	30.69	0.79	67.5	127.7
350.4	1.59	0.716	293.2	2.05	41.13	1.05	67.2	127.0
354.2	2.13	0.733	293.2	2.00	53.98	1.37	66.9	126.4
358.2	1.51	0.416	293.2	1.19	67.30	1.71	66.7	125.4
362.2	1.36	0.287	293.2	1.19	87.83	2.22	66.4	124.8
366.2	1.85	0.307	293.2	1.19	111.59	2.81	66.1	124.0

293.2 1.19 142.85 2.29 0.297 3.60 65.8 3-метил-индол: $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = (79.3 \pm 0.5) \text{ кДж-моль}^{-1}$

370.2

	$\ln (n/n - 1) = \frac{288.8}{288.8} = \frac{87330.7}{27.1} = \frac{27.1}{10} = \frac{T}{10}$									
217.0	1 20	(p/p_{re})	$f = \frac{R}{R}$	$\frac{1}{\sqrt{RT}}$	\overline{R}	^{III} 298.15	707	164.2		
317.2	1.32	6.038	296.2	4.03	4.09	0.11	/8./	164.2		
321.2	1.73	5.367	296.2	4.03	6.05	0.18	78.6	164.1		

123.4

324.2	1.69	4.025	296.2	4.03	7.87	0.22	78.5	163.7
328.2	1.63	2.683	296.2	4.03	11.41	0.31	78.4	163.5
332.2	1.67	2.013	296.2	4.03	15.55	0.41	78.3	162.9
336.2	1.59	1.342	296.2	4.03	22.29	0.58	78.2	162.8
340.2	2.14	1.296	296.2	2.88	30.98	0.80	78.1	162.5
342.2	3.28	1.688	295.2	4.05	36.38	0.93	78.1	162.3
344.2	1.80	0.795	296.2	2.38	42.50	1.09	78.0	162.1
346.2	2.78	1.046	295.2	4.05	49.64	1.27	78.0	161.9
348.2	1.92	0.620	298.2	1.18	58.39	1.48	77.9	161.8
352.2	1.61	0.384	298.2	1.18	79.29	2.01	77.8	161.5
356.2	2.42	0.433	298.2	1.18	105.63	2.67	77.7	161.1
360.2	2.14	0.285	298.2	1.18	141.91	3.57	77.6	160.9
364.2	2.68	0.266	298.2	1.18	190.21	4.78	77.5	160.6

5-метил-индол: $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K) = (70.5±0.7) кДж·моль⁻¹

			309.	5 9207	7.1 72.3	Т		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$\frac{1}{r} - \frac{1}{R}$	$n_{298.15}$		
338.2	2.35	1.473	293.2	2.21	29.66	0.77	67.6	132.5
340.2	1.82	0.992	293.2	2.98	34.08	0.88	67.5	132.0
342.2	1.91	0.920	293.2	2.21	38.45	0.99	67.3	131.4
346.2	1.47	0.539	293.2	2.02	50.69	1.29	67.1	130.6
346.2	1.97	0.718	293.2	2.21	51.05	1.30	67.1	130.7
347.2	2.10	0.727	296.2	2.18	54.11	1.38	67.0	130.4
348.2	2.43	0.773	293.2	2.21	58.29	1.48	66.9	130.3
350.2	1.81	0.512	293.2	1.02	65.85	1.67	66.8	129.8
352.2	1.71	0.435	296.2	1.04	73.71	1.87	66.6	129.2
354.2	1.57	0.341	293.2	1.02	85.50	2.16	66.5	129.0
356.2	1.78	0.338	293.2	1.01	97.85	2.47	66.3	128.6
358.2	2.00	0.341	293.2	1.02	109.12	2.75	66.2	128.1
360.2	2.24	0.330	296.2	1.04	127.00	3.20	66.0	127.9
362.2	2.59	0.341	293.2	1.02	140.71	3.54	65.9	127.4
366.2	2.36	0.245	293.2	1.01	178.30	4.48	65.6	126.5
368.2	2.83	0.261	296.2	1.04	202.99	5.10	65.5	126.3
370.2	3.15	0.256	293.2	1.02	228.24	5.73	65.3	125.9

7-метил-индол: $\Delta_1^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (68.4 \pm 1.2) \text{ кДж-моль}^{-1}$

			303.3	3 89931		, <i>T</i>		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$-\frac{1}{R}$	$\ln \frac{10}{298.15}$		
357.2	1.86	0.343	293.2	1.03	100.58	2.54	64.1	122.1
359.2	2.14	0.343	293.2	1.03	115.74	2.92	64.0	121.9
361.2	2.43	0.350	293.2	1.05	129.08	3.25	63.8	121.4
363.2	2.01	0.257	293.2	1.03	144.60	3.64	63.7	121.0
365.2	2.39	0.271	293.2	1.05	163.74	4.12	63.5	120.7
367.2	3.33	0.343	293.2	1.03	179.95	4.52	63.4	120.1
369.2	3.86	0.350	293.2	1.05	204.63	5.14	63.2	119.8
371.2	4.44	0.368	293.2	1.05	223.91	5.62	63.1	119.3
373.2	4.80	0.350	293.2	1.05	254.35	6.38	63.0	119.0
375.2	4.30	0.280	293.2	1.05	284.58	7.14	62.8	118.7
377.2	4.77	0.280	293.2	1.05	315.79	7.92	62.7	118.3
	-		A 2 TT 0		(05 4)0		-1	

7-метил-индол: $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K}) = (85.4 \pm 0.9) \text{ кДж-моль}^{-1}$ 308.0 94100.5 29.2 *T*

		$\ln (n/n)$	$) - \frac{300.0}{100}$	94100.	$\frac{29.2}{1}$	n		
		m (p/pref.	$r = \frac{R}{R}$	RT	R^{-1}	¹¹ 298.15		
303.2	1.73	45.77	293.2	2.76	0.70	0.02	85.2	182.6

309.2	0.85	11.87	293.2	5.09	1.33	0.04	85.1	181.8
315.2	2.85	20.64	293.2	4.00	2.57	0.07	84.9	181.5
321.2	1.06	4.154	293.2	5.09	4.75	0.12	84.7	181.0
327.2	3.63	7.808	293.2	3.90	8.63	0.24	84.5	180.6
333.2	2.06	2.543	293.2	5.09	15.08	0.40	84.4	180.1
336.2	2.31	2.212	293.2	3.90	19.38	0.51	84.3	179.7
339.2	1.88	1.397	293.2	3.99	25.01	0.65	84.2	179.3
345.2	1.88	0.811	293.2	1.95	42.97	1.10	84.0	179.0
347.2	2.02	0.769	293.2	2.31	48.74	1.24	84.0	178.5
351.2	1.78	0.487	293.2	1.95	67.87	1.72	83.8	178.1

	2,3-	метил-инд	ол: $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\circ}$	(298.15 K)	$=(86.2\pm0)$).9) кДж·мол	ъ-1	
		$\ln (p/p_{re}$	$(f_f) = \frac{295.4}{R}$	$\frac{2}{-}\frac{93559}{-}$	$\frac{1.0}{D} - \frac{24.8}{D}$	$\ln \frac{I}{209.15}$		
318.2	1.68	30.85	293.2	2.06	0.91	0.03	85.7	172.8
323.2	0.95	10.13	293.2	5.06	1.57	0.04	85.5	172.7
326.2	2.24	18.14	293.2	5.06	2.07	0.06	85.5	172.4
330.2	1.88	10.13	293.2	5.06	3.12	0.08	85.4	172.3
334.2	2.11	8.016	293.2	5.06	4.43	0.12	85.3	171.8
338.2	2.00	5.316	293.2	5.06	6.33	0.18	85.2	171.5
342.2	2.00	3.797	293.2	5.06	8.85	0.25	85.1	171.1
346.2	0.49	0.617	293.2	2.06	13.21	0.36	85.0	171.2
350.2	2.33	2.110	293.2	5.06	18.57	0.49	84.9	171.0
354.2	2.42	1.688	296.2	5.06	24.33	0.63	84.8	170.2
358.2	2.21	1.059	293.2	2.12	35.02	0.90	84.7	170.3
362.2	2.00	0.706	293.2	2.12	47.42	1.21	84.6	169.9
366.2	2.64	0.706	293.2	2.12	62.70	1.59	84.5	169.4
370.2	2.66	0.530	293.2	2.12	84.29	2.13	84.4	169.1

2-метил-хинолин (H0-2- метил-хинолин): $\Delta_{l}^{g} H_{m}^{0}$ (298.15 K) = (61.6±0.5) кДж·моль⁻¹

		`		· / I	111 \	/ (/ / /	
			276.2	2 7788	7.5 54.8	T		
		$\ln (p/p_{re})$	$(f) = \frac{1}{R}$		$\frac{1}{R} - \frac{1}{R}$	$n\frac{1}{298.15}$		
294.2	1.45	5.927	294.2	3.95	4.21	0.11	61.8	126.2
298.2	1.64	4.610	294.2	3.95	6.09	0.18	61.5	125.7
302.2	1.91	3.951	294.2	3.95	8.27	0.23	61.3	124.8
306.2	1.35	1.976	294.2	3.95	11.67	0.32	61.1	124.3
310.2	1.79	1.976	294.2	3.95	15.48	0.41	60.9	123.4
314.2	1.23	0.989	294.2	1.98	21.25	0.56	60.7	122.8
318.2	1.70	1.006	294.2	2.01	28.96	0.75	60.5	122.3
322.2	1.49	0.659	294.2	1.98	38.68	0.99	60.2	121.6
326.2	1.95	0.670	294.2	2.01	49.61	1.27	60.0	120.7
330.2	1.71	0.440	293.2	1.06	65.96	1.67	59.8	120.2
334.2	3.41	0.688	294.2	1.97	84.48	2.14	59.6	119.5
334.2	1.72	0.352	293.2	1.06	83.17	2.10	59.6	119.3
338.2	1.71	0.273	293.2	1.06	106.72	2.69	59.4	118.6
342.2	2.20	0.273	293.2	1.06	136.91	3.45	59.1	118.0
346.2	2.52	0.246	293.2	1.06	173.71	4.37	58.9	117.4
350.2	4.21	0.322	294.2	1.29	223.35	5.61	58.7	116.9

2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (H4-2- метил-хинолин): $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (65.4±0.5) кДж·моль⁻¹

		la (n la	289.3	83085.7	59.2	Т		
		In (p/p_{rej})	$r = \frac{1}{R}$	RT	$-\frac{1}{R}$	ⁿ 298.15		
288.4	0.34	3.952	295.9	2.96	1.44	0.04	66.0	136.2

290.4	0.34	3.260	295.9	2.96	1.77	0.05	65.9	135.9
294.3	0.36	2.371	295.9	2.96	2.54	0.07	65.7	135.2
295.5	0.36	2.116	295.9	2.95	2.84	0.08	65.6	134.9
299.6	0.35	1.378	295.9	2.95	4.20	0.11	65.3	134.3
303.2	0.84	2.484	295.9	2.98	5.64	0.17	65.1	133.5
308.1	0.57	1.143	295.9	2.98	8.37	0.23	64.8	132.4
313.1	0.44	0.580	295.9	1.00	12.65	0.34	64.6	131.6
318.0	0.37	0.332	295.9	1.00	18.63	0.49	64.3	130.7
320.1	0.37	0.282	295.9	1.00	21.85	0.57	64.1	130.3
323.1	0.67	0.413	295.9	0.99	27.01	0.70	64.0	129.6
328.2	0.65	0.281	295.9	0.99	38.49	0.99	63.7	128.6
333.1	0.80	0.248	295.9	0.99	54.05	1.38	63.4	127.7

2-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин (Н4'-2- метил-хинолин):

		$\Delta_{l}^{g}H_{n}$	_n (298.15 K)	$) = (61.1 \pm 0)$	0.5) кДж∙м	ИОЛЬ ⁻¹		
			282.8	3 78375	.2 57.9	, T		
		$\ln (p/p_{re})$	$(e_f) = \frac{1}{R}$		$-\frac{1}{R}$	$\frac{\ln 298.15}{298.15}$		
278.6	0.38	3.378	295.9	2.98	1.92	0.05	62.2	133.2
283.4	0.40	2.186	295.9	2.98	3.07	0.08	62.0	132.3
288.2	0.40	1.441	295.9	2.98	4.63	0.12	61.7	131.1
291.2	0.37	1.043	295.9	2.98	5.95	0.17	61.5	130.4
295.1	0.39	0.795	295.9	2.98	8.31	0.23	61.3	129.6
298.2	0.83	1.292	295.9	2.98	10.83	0.30	61.1	129.1
298.2	0.96	1.474	295.9	2.95	10.91	0.30	61.1	129.1
301.1	1.11	1.326	295.9	2.95	14.05	0.38	60.9	128.6
303.0	0.40	0.414	295.9	0.99	16.26	0.43	60.8	128.2
303.1	0.35	0.364	295.9	0.99	16.31	0.43	60.8	128.2
308.0	0.52	0.364	295.9	0.99	24.04	0.63	60.5	127.3
309.9	0.83	0.497	295.9	0.99	27.96	0.72	60.4	127.0
313.0	0.98	0.464	295.9	0.99	35.33	0.91	60.3	126.4
317.9	0.79	0.265	295.9	0.99	49.88	1.27	60.0	125.5
322.9	1.05	0.249	295.9	0.99	70.84	1.80	59.7	124.5

2-метилдекагидрохинолин (H10-2- метил-хинолин): $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (59.6±0.7) кДж·моль⁻¹

		1. (、 317.4	1 8489	98.9 85.0	Т		
		In (p/p_{re})	$(f) = \frac{1}{R}$		$\frac{1}{R}$	$\frac{1}{298.15}$		
278.9	0.29	0.497	295.9	0.99	9.56	0.26	61.2	142.5
280.4	0.30	0.447	295.9	0.99	10.92	0.30	61.1	142.0
283.1	0.29	0.331	295.9	0.99	14.18	0.38	60.8	141.2
284.9	0.33	0.331	295.9	0.99	16.04	0.43	60.7	140.4
288.3	0.36	0.265	295.9	0.99	21.89	0.57	60.4	139.5
290.2	0.62	0.381	295.9	0.99	26.15	0.68	60.2	138.9
293.1	0.94	0.447	295.9	0.99	33.94	0.87	60.0	138.2
298.0	1.37	0.430	295.9	0.99	51.35	1.31	59.6	136.9
300.1	0.93	0.248	295.9	0.99	60.22	1.53	59.4	136.3
300.1	0.90	0.249	295.9	0.99	58.30	1.48	59.4	136.0
303.1	1.23	0.265	295.9	0.99	74.47	1.89	59.1	135.3
308.0	1.72	0.249	295.9	0.99	110.95	2.80	58.7	134.1
312.9	2.33	0.240	295.9	0.99	155.43	3.91	58.3	132.6

1-амино-2-пропанол: $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (59.0±0.4) кДж·моль⁻¹

$$\ln\left(p/p_{ref}\right) = \frac{300.1}{R} - \frac{77953.3}{RT} - \frac{63.9}{R} \ln\frac{T}{298.15}$$

276.4	0.69	1.489	294.5	3.19	15.56	0.41	60.4	145.7
276.4	0.69	1.489	294.5	3.19	15.56	0.41	60.4	145.7
278.4	0.64	1.170	294.5	3.19	18.40	0.49	60.3	145.0
278.4	0.64	1.170	294.5	3.19	18.40	0.49	60.3	145.0
280.3	0.90	1.329	294.5	3.13	22.55	0.59	60.2	144.8
280.3	0.90	1.329	294.5	3.13	22.55	0.59	60.2	144.8
282.2	0.95	1.173	294.5	3.13	26.92	0.70	60.0	144.4
282.2	0.95	1.173	294.5	3.13	26.92	0.70	60.0	144.4
283.6	0.86	0.936	294.5	1.54	30.42	0.79	59.9	144.1
284.4	0.93	0.957	294.5	3.19	32.09	0.83	59.9	143.8
286.5	0.79	0.680	294.5	1.54	38.44	0.99	59.8	143.3
287.4	0.79	0.612	294.5	3.19	42.37	1.08	59.7	143.2
289.5	0.64	0.423	294.5	1.54	49.60	1.27	59.6	142.6
292.5	0.68	0.346	294.5	1.54	64.81	1.65	59.4	142.0
295.4	0.92	0.359	294.5	1.54	83.71	2.12	59.2	141.5
297.4	0.92	0.308	294.5	1.54	97.57	2.46	59.1	141.0
301.4	0.95	0.231	294.5	1.54	134.7	3.39	58.8	140.2
304.4	1.00	0.192	294.5	1.54	169.2	4.26	58.6	139.6
307.4	1.41	0.218	294.5	1.54	211.4	5.31	58.4	138.9
310.4	1.43	0.180	294.5	1.54	259.6	6.52	58.2	138.2
313.4	1.41	0.141	294.5	1.54	324.8	8.15	58.1	137.6
316.4	1.59	0.128	294.5	1.54	403.9	10.1	57.9	137.1

3-амино-1-пропанол: $\Delta_l^g H_m^0$ (298.15 K) = (62.7±1.0) кДж·моль⁻¹

		las (as las	297.6	81429	.3 62.8	T		
		In (p/p_{ref})	$r = \frac{1}{R}$	RT	R	$\frac{10}{298.15}$		
288.3	0.74	3.070	295.6	1.94	7.99	0.22	63.3	141.3
291.3	0.60	1.891	295.6	1.94	10.42	0.29	63.1	140.5
291.8	0.57	1.680	295.6	1.94	11.09	0.30	63.1	140.6
294.7	0.65	1.551	295.6	1.94	13.67	0.37	62.9	139.6
295.3	0.60	1.357	295.6	1.94	14.42	0.39	62.9	139.5
296.2	0.66	1.406	295.6	1.94	15.48	0.41	62.8	139.2
297.7	0.56	0.986	295.6	1.94	18.67	0.49	62.7	139.4
298.2	0.63	1.066	295.6	1.94	19.31	0.51	62.7	139.2
299.1	0.50	0.808	295.6	1.94	20.41	0.54	62.6	138.8
300.7	0.57	0.808	295.6	1.94	23.00	0.60	62.5	138.4
301.2	0.66	0.873	295.6	1.94	24.79	0.64	62.5	138.6
302.2	0.61	0.743	295.6	1.94	26.78	0.69	62.5	138.3
303.7	0.52	0.549	295.6	1.94	30.84	0.80	62.4	138.2
304.2	0.66	0.711	295.6	1.94	30.54	0.79	62.3	137.6
305.2	0.59	0.566	295.6	1.94	34.17	0.88	62.3	137.7
306.7	0.60	0.501	295.6	1.94	39.52	1.01	62.2	137.6
308.7	0.55	0.404	295.6	1.94	44.27	1.13	62.0	136.8
312.3	0.50	0.275	295.6	1.94	59.87	1.52	61.8	136.3
312.7	0.57	0.307	295.6	1.94	60.71	1.54	61.8	136.1
315.7	0.64	0.275	295.6	1.94	76.14	1.93	61.6	135.5
318.7	0.56	0.194	295.6	1.94	94.09	2.38	61.4	134.8
321.7	0.64	0.178	295.6	1.94	117.0	2.95	61.2	134.2

^а Температура насыщения (u(T) = 0.1 K). ^b Масса переносимого образца, сконденсированного при T = 243 K.

^с Объем азота ($u(V) = 0.005 \text{ дм}^3$), который используется для переноса образца m (u(m) = 0.0001 г).

^d *T*_a – температура мыльного расходомера, который применяется для измерения расхода газа.

^е Давление паров при температуре T, рассчитанное по массе m и давлении пара при T = 243, полученнное итерационным способом.

^f Погрешности рассчитаны с $u(p/\Pi a) = 0.005 + 0.025(p/\Pi a)$ для давлений ниже 5 Па и с $u(p/\Pi a) = 0.025 + 0.025(p/\Pi a)$ выше 5 Па.

Таблица П2

Исходная смесь/% мол.	<i>т</i> вещества/Г	m _{растворителя} / $_{\Gamma}$	
0.04 – [BP]; 0.24 – [PCH]; 1.05 – [BCH]; 5.55 –	2.2	100.85	a
[H ₂]; 93.12 – [н-С ₇]			
0.25 – [BP]; 1.01 – [PCH]; 0 – [BCH]; 1.62 – [H ₂];	2	96.4	b
97.12 – [n-C ₇]			
0.26 – [BP]; 0.97 – [PCH]; 0.02 – [BCH]; 2.51 –	2.1	100.8	c
[H ₂]; 96.24 – [н-С ₇]			
0.82 – [BP]; 0.38 – [PCH]; 0.05 – [BCH]; 5.15 –	2.1	102.65	d
$[H_2]; 93.6 - [n-C_7]$			
0.58 – [BP]; 0.54 – [PCH]; 0.14 – [BCH]; 4.16 –	2.1	102.65	e
[H ₂]; 94.58 – [н-С ₇]			
0.3 – [BP]; 0.64 – [PCH]; 0.34 – [BCH]; 3.8 – [H ₂];	2.15	104.1	f
94.92 – [n-C ₇]			
0.21 – [BP]; 0.53 – [PCH]; 0.59 – [BCH]; 4.87–	2.4	110.55	h
[H ₂]; 93.8 – [H-C ₇]			
0.36 – [BP]; 1.24 – [PCH]; 0.09 – [BCH]; 3.12 –	2.85	100.4	i
[H ₂]; 95.19 – [н-С ₇]			
1.02 – [BP]; 0.54 – [PCH]; 0.09 – [BCH]; 5.09 –	2.85	100.4	j
[H ₂]; 93.26 – [н-С ₇]			
0.79 – [BP]; 0.21 – [PCH]; 0.05 – [BCH]; 11.0 –	0.61	33.35	k
[H ₂]; 87.95 – [н-С ₇]			
0.90 - [BP]; 0.13 - [PCH]; 0 - [BCH]; 11.45 -	0.61	33.35	1
[H ₂]; 87.52 – [н-С ₇]			
0.74 – [BP]; 0.14 – [PCH]; 0.02 – [BCH]; 25.37 –	0.62	33.26	m
[H ₂]; 73.73 – [н-С ₇]			
0.74 – [BP]; 0.11 – [PCH]; 0 – [BCH]; 33.64 –	0.66	33.28	n
[H ₂]; 65.51 – [н-С ₇]			
0.47 – [BP]; 0.34 – [PCH]; 0.05 – [BCH]; 33.03 –	0.66	33.28	0
[H ₂]; 66.11 – [н-С ₇]			

Состав исходных смесей для исследования химического равновесия системы бифенил/бициклогексан^а

^а[BP] = бифенил; [PCH] = фенилциклогексаен; [BCH] = бициклогексан; [н-С₇] = н-гептан.

Таблица ПЗ

Данные о молярных теплоемкостях $C_{p,m}^{0}(liq)$ и разностях теплоемкости $\Delta_{l}^{g}C_{p,m}^{0}$ (Дж·К⁻¹·моль⁻¹) при T = 298.15 К для производных бифенила

Вещество	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{liq})$	$-\Delta_{\rm l}^{\rm g} C_{p,{\rm m}}^{\rm o}$
фенилциклогексан	263.2 [99]	79±10 ^a
-		66±3 ^b
1-фенил-циклогексен	259.7 °	78±10 ^a

бициклогексан	286.8 [100]	85±10 ^a
	283.0 [99]	
		67±12 ^b

^а Рассчитанная по методу Chickos и Acree [60]

^b Получено из экспериментальных *p*-*T* –данных (Таблица П1), аппроксимированных уравнением Clarke и Glew [64]. Значения, выделенные жирным шрифтом, использовались для приведения к эталонной

температуре в соответствии с уравнением с уравнением 35.

^с Рассчитано с помощью метода групповых вкладов Chickos *et al.* [59].

Результаты вычислений методом G4

Соединение	H_0	H_{298}	$\Delta_{ m f} H_{ m m}^{ m o}{}^{ m a}$
	Хартри ^ь	Хартри ^ь	кДж∙моль⁻¹
бифенил	-463.02	-463.01	175.2
фенил-циклогексан	-466.59	-466.58	-21.7
бициклогексан	-470.16	-470.14	-216.8

^а Рассчитано методом G4 в соответствии с методом атомизации (Расширенная погрешность оценивается как ±3,5 кДж·моль⁻¹ [111])^b. 1 Хартри = 2625.50 кДж·моль⁻¹

Таблица П5

Таблица П4

Термодинамические свойства производных бензола и их полностью гидрированных аналогов при *T* = 298.15 К в газовой фазе.

Соединение	$\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{^{\mathrm{o}}}$ a	Лит.	$S_{ m m}^{ m o}$	Лит.
	кДж∙моль⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	
бензол	82.6±0.7	115	269.2	90
циклогексан	-123.4±0.8	115	298.2	90
этил-бензол	29.9±1.1	115	360.5	90
этил-циклогексан	-171.7±1.6	115	382.6	90
пропил-бензол	$7.9{\pm}0.8$	115	397.9	90
пропил-циклогексан	-192.5±0.8	115	419.9	90
бутил-бензол	-13.1±1.1	115	437.9	90
бутил-циклогексан	-213.3±1.3	115	459.8	90

Таблица Пб

Состав исходных смесей для исследования химического равновесия системы индол/H8-индол^а

Исходная смесь/% мол.	$m_{\text{ вещества}}/\Gamma$	m _{растворителя} / $_{\Gamma}$	
0.08 – [Ind]; 0.89 – [H2-Ind]; 0.07 – [H`6-Ind];	1.75	112.3	a
6.61 – [H ₂]; 92.35 – [н-С ₆]			
0.11 – [Ind]; 0.95 – [H2-Ind]; 0.02 – [H ⁴ -Ind];	2	99.18.	b
0.02 – [H`6-Ind]; 0.01 - [H6-Ind]; 0.08 - [H8-Ind];			
17.67 – [H ₂]; 81.14 – [н-С ₆]			
0.23 – [Ind]; 1.17 – [H2-Ind]; 0.018 – [H4-Ind];	2.05	95.85	С
$0.03 - [H^4-Ind-]; 0.022 - [H^6-Ind)]; 3.55 - [H_2];$			
94.98 - [H-C ₆]			
0.03 – [Ind]; 0.02 – [H2-Ind]; 0.007 – [H4-Ind];	2.15	102.45	d
0.08 - [H`4-Ind]; 0.003 - [H`6-Ind)]; 0.39 - [H6-			
Ind]; 0.97 - [H8-Ind]; 0.48 – [H ₂]; 98.02 – [H-C ₆]			

0.33 – [Ind]; 1.16 – [H2-Ind]; 0.03 – [H`4-Ind];	2.6	101.5	е
$0.01 - [\text{H6-Ind}]; 0.16 - [\text{H8-Ind}]; 6.59 - [\text{H}_2];$			
91.72 – [н-С ₆]			
0.08 – [Ind]; 1.07 – [H2-Ind]; 0.01 – [H ⁴ -Ind];	0.7	36.9	f
$0.03 - [H^6-Ind]; 12.25 - [H_2]; 86.56 - [H-C_6]$			

^а [Ind] = Индол; [H2-Ind] = Іиндолин, [H4-Ind] = 2,3,3а,7а-тетрагидро-1H-индол; [H`4-Ind] =4,5,6,7тетрагидроиндол, [H`6-Ind] =3а,4,5,6,7,7а -гексагидро-2H-индол;[H6-Ind]= 3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2H-индол; [H8-Ind]= октагидроиндол, [H-C₆] = н-гексан.

Таблица П7

Формула, плотность ρ ($T = 293$ K), массовая теплоемкость C_p ($T = 298.15$ K). ^а						
Соединение	Формула	ρ	u_p			
		г·см ⁻³	Дж·К ⁻¹ г ⁻¹			
индол (cr)	C ₈ H ₇ N	1.19 [140]	1.39			
индолин (liq)	C ₈ H ₉ N	1.06 [141]	1.84			
Н8-индол (liq)	$C_8H_{15}N$	1.07 [142]	1.94			
2-метил-индол (сг)	C ₉ H ₉ N	1.07 [131]	1.37			
2-метил-индолин (liq)	$C_9H_{11}N$	0.99 ^c	1.89			
2-метил-Н8-инлдол (liq)	$C_9H_{17}N$	0.89 ^c	1.91			
полиэтилен	CH _{1.93}	0.92	2.53			
хлопок	CH1.774O0.887	1.50	1.67			

^а Данные по плотности и удельной теплоемкости вспомогательных материалов взяты из работы [143]: удельная энергия сгорания $\Delta_c u^{\circ}(x$ лопок) = -16945.2 Дж·г⁻¹; $u(\Delta_c u^{\circ}) = 4.2$ Дж·г⁻¹. Удельная энергия сгорания $\Delta_c u^{\circ}(п$ олиэтилена) = -46357.3 Дж·г⁻¹; $u(\Delta_c u^{\circ}) = 3.6$ Дж·г⁻¹.

Таблица П8

Результаты экспериментов по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа).

	индол	индолин	Н8-индол	2-Ме-индол	2-Ме-индолин	2-Ме-Н8-индол
т (вещества) /г	0.306886	0.343793	0.304871	0.439951	0.272299	0.206533
<i>m</i> '(хлопок) /г	0.002179	0.002165	0.002289	0.002717	0.002313	0.002411
т"(полиэтилен)/г	0.237376	0.218594	0.253545	-	0.341354	0.371671
T ⁱ	298.14613	298.14697	298.12980	298.14910	298.15741	298.13478
T^{f}	299.76760	299.76241	299.82245	299.32132	298.15741	299.92875
$\Delta T_{\rm c}/{ m K}$	1.49562	1.56304	1.64719	1.10527	1.78026	1.74863
$(\varepsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-22136.75	-23134.65	-24380.14	-16359.13	-26349.68	-25881.49
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-23.60	-25.90	-27.62	-16.64	-30.06	-29.44
∆U _{decom} HNO ₃ /Дж	28.67	29.27	26.28	26.88	25.68	22.10
$\Delta U_{corr}/Дж$	9.77	9.03	7.24	8.48	9.50	7.84
<i>-m'·</i> Δ _c u' /Дж	36.92	36.69	38.79	46.04	39.19	40.85
<i>-т</i> ''Δ _c u' /Дж	11004.13	10133.43	11753.66	-	15824.25	17229.66
$\Delta_{\rm c} u^{\rm 0} / (\Pi_{\rm W} \cdot \Gamma^{\rm -1})$	-36128.4	-37674.2	-41269.2	-37036.8	-38491.2	-41690.9

^а *т* (вещества), *m*'(хлопок) и *m*"(полиэтилен) – соответственно масса сгоревшего соединения, масса нитки (хлопок) и вспомогательной ампулы из полиэтилена, используемые в каждом эксперименте, *V*(bomb) = 0.32 дм³ – объем калориметрической бомбы; $p^{i}(gas) = 3.04$ МПа давление кислорода в бомбе; $m^{i}(H_{2}O) = 1.00$ г масса воды, добавленной в бомбу для растворения горючих газов, $\varepsilon_{calor} = (14802.05\pm0.95)$ Дж·К⁻¹, погрешность энергетического эквивалента определяется как стандартное отклонение; $\Delta T_{c} = T_{f} - T_{i} + \Delta T_{corr}$ скорректированный рост температуры от начальной температуры *T*_i до конечной температуры *T*_f с поправкой ΔT_{corr} на теплообмен во время эксперимента; ε_{cont} - энергетические эквиваленты содержимого бомбы в их начальном ε_{icont} и конечных состояниях ε_{f} cont, вклад для содержимого бомбы рассчитывается по формуле (ε_{cont})·(- ΔT_{c}) = ($\varepsilon_{i cont}$)·(*T*i - 298.15) + ($\varepsilon_{f cont}$)·(298.15 - *T*f + ΔT_{corr} .)

Таблица П9

1	,,,	
	индол	2-Ме-индол
	36128.4	37036.8
	36144.4	37036.4
	36126.6	37023.1
	36129.9	37046.0
	36128.0	37039.3
$\Delta_{\rm c} u^{\rm 0}({\rm cr}) / (Дж \cdot \Gamma^{-1})$	-36131.5±3.3	-37036.8±3.7
$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o}({ m cr})/(\kappa { m Д} { m w} \cdot { m Mons}^{-1})$	-4235.8±1.3	-4862.6±1.5
$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{0}({\rm cr})/(\kappa Дж \cdot {\rm моль}^{-1})$	87.3±1.6	34.8±1.91

Эксперименты по калориметрии сгорания при T = 298.15 K (p° = 0.1 MPa) для кристаллических веществ: индола и 2-метил-индола.

Эксперименты по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ MPa) для жидких производных индола и 2-метилиндола

	индолин	Н8-индол	2-Ме-индолин	2-Ме-Н8-индол
	37674.2	41269.2	38491.2	41690.9
	37670.9	41266.9	38481.0	41700.3
	37663.9	41260.8	38473.8	41680.4
	37674.2	41253.1	38475.7	41693.8
	37683.1	41252.3	38481.7	41683.3
$\Delta_{\rm c} u^{\rm o}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	-37673.3±3.1	-41260.5±3.5	-38480.7 ± 3.0	-41689.7±3.6
$\Delta_{c}H_{m}^{0}(liq)/(\kappa Дж \cdot MOJIG)^{-1})$	-4493.6±1.3	-5174.3±1.5	-5130.8±1.5	-5814.1±1.8
$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({ m liq})/(\kappa { m Д} { m w} \cdot { m мonb}^{-1})$	59.3±1.7	-117.5±1.8	17.2 ± 1.9	-157.1±2.1

Таблица П11

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для индола





Энтальпия обр	азования индола	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g},$	298.15	К), кДж∙моль⁻¹
	·····	· _ I III \@;		

метод	(AT)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3	Реакция 1.4	Реакция 1.5*
G4	160.4	160.4	160.6	158.7	166.1	159.0
G3MP2	158.8	160.4	160.9	158.4	165.0	160.0
CBS-APNO		157.0	157.3	161.2	168.2	162.1

* В реакции (1.5) вместо экспериментального значения $\Delta_{\rm f} H_{298}^{\circ}$ N-метил-метанимина бралось значение рассчитанное методом G4 (AT).

2	v		200 15	IZ) II -1
Энтальпии гипотетических	пеакции инпопа	ΛΗ (σ	798 15	K $K / W M O T$
	реакции индола	$\Delta r_m(S)$, 270.15	к, кдл моло

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g}, 298.15 {\rm K})$	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3	Реакция 1.4	Реакция 1.5
G4	86.4	78.9	-20.3	-31.0	-43.1
G3MP2	86.4	78.6	-20.0	-29.9	-44.2
CBS-APNO	89.8	82.2	-22.8	-33.1	-46.3

Таблица П12

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для индолина





Энтальпия образования индолина $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({
m g}, 298.15~{
m K}),$ кДж·моль⁻¹

	<u>.</u>		I m U			
метод	(AT)	Реакция2.1	Реакция2.2	Реакция2.3	Реакция2.4	Реакция2.5
G4	117.6	115.1	121.6	117.8	118.4	113.5
G3MP2	116.0	115.4	120.4	119.1	118.5	114.9
CBS-APNO		114.2	120.7	118.9	119.4	114.6

Энтальпии гипотетических реакций индолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}$ (g, 298.15 K)	Реакция 2.1	Реакция 2.2	Реакция 2.3	Реакция 2.4	Реакция 2.5
G4	47.9	11.7	-15.5	-18.0	-12.5
G3MP2	47.6	12.9	-16.8	-18.1	-13.9
CBS-APNO	48.8	12.6	-16.6	-19.0	-13.6

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для Н8-индола





Энтальпия образования H8-индола $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({
m g},\,298.15~{
m K}),$ кДж·моль-1

метод	(AT)	Реакция 3.1	Реакция 3.2	Реакция 3.3 ^а	Реакция 3.3 ^b	Реакция 3.4
G4	-63.5	-67.5	-63.6	-59.9	-61.4	-68.0
G3MP2	-60.5	-66.7	-61.6	-60.4	-62.1	-65.8
CBS-APNO		-65.4	-61.0	-60.2	-61.5	-65.3

^а – из реакции с участием цис-октагидро-1-индена, ^b – из реакции с участием транс-октагидро-1-индена.

Энтальпии гипотетических реакций H8-индола $\Delta_r H^{\circ}_m$ (g, 298.15 K) кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 3.1	Реакция 3.2	Реакция 3.3 ^а	Реакция 3.3 ^b	Реакция 3.4
G4	24.5	-25.0	5.8	2.9	-21.9
G3MP2	23.7	-27.0	6.3	3.6	-24.1
CBS-APNO	22.4	-27.6	6.1	3.0	-24.6
9		1 b			1

^а – из реакции с участием цис-октагидро-1-индена, ^b – из реакции с участием транс-октагидро-1-индена.

Таблица П14

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 2-метил-индола.

4.1



4.4



4.6



Энтальпия образования 2-метил-индола $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

				m vC/	// / \		
метод	(AT)	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция
		4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
G4	120.2	119.6	120.6	127.8	119.7	120.6	117.2
G3MP2	118.9	119.0	121.4	127.1	120.4	121.1	118.4
CBS-APNO		121.0	116.6	128.7	122.2	115.2	115.2

Энтальпии гипотетических реакций 2-метил-индола $\Delta_r H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K}), \text{ кДж · моль}^{-1}$

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g}, 298.15 {\rm K})$	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция
	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
G4	-13.4	98.0	-27.4	-34.0	103.9	73.3
G3MP2	-12.8	97.2	-26.7	-34.7	103.4	72.1
CBS-APNO	-14.8	102.0	-28.3	-36.5	109.3	75.3

Таблица П15

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 2-метил-индолина.





Энтальпия образования 2-метилиндолина $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({
m g},\,298.15~{
m K}),\,\kappa$ Дж·моль-1

				I III V	// / /		
метод	(AT)	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция
		5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
G4	79.4	77.3	78.0	80.1	80.7	84.2	76.8
G3MP2	78.0	77.9	77.9	81.6	81.6	83.3	77.6
CBS-		76.1	77.1	80.9	84.2	83.1	78.4
APNO							

Энтальпии гипотетических реакций 2-метилиндолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

•			miningerinne	<u>-1m (8, -/ c</u>	,, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	menib	
$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g}, 298.15$	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	
K)	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	
G4	48.2	52.8	-15.3	-46.0	12.0	-13.5	
G3MP2	47.6	52.9	-16.8	-46.9	12.9	-14.3	
CBS-APNO	49.4	53.7	-16.1	-49.5	13.1	-15.1	

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 2-метил-8Н-индола.





Энтальпия образования H8-2-метил-индола $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

				III (O)		
метод	(AT)	Реакция	Реакция	Реакция 6.3	Реакция 6.3	Реакция
		6.1	6.2	а	b	6.4
G4	-	-104.0	-100.1	-98.0	-96.5	-103.4
	100.4					
G3MP2	-97.3	-103.0	-97.9	-98.3	-96.7	-101.9
CBS-		-102.2	-97.7	-98.2	-97.0	-100.3
APNO						

^а – из реакции с участием транс-октагидро-1-инден, ^b – из реакции с участием цис-октагидро-1-инден.

	6.1	6.2	Реакция 6.3 ^а	Реакция 6.3 ^b	Реакция 6.4
G4	23.5	-26.0	2.0	4.9	-24.2
G3MP2	22.5	-28.2	2.3	5.1	-25.7
CBS-APNO	21.7	-28.4	2.2	5.4	-27.3

Энтальпии гипотетических реакций H8-2-метил-индола $\Delta_r H^{\circ}_m$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

^а – из реакции с участием транс-октагидро-1-инден, ^b – из реакции с участием цис-октагидро-1-инден.

Таблица П17

Значения $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{^0}$ (g, 298.15 K) используемые для расчета энтальпии реакции квантовохимическими методами

	Структура	CAS	соединение	формула	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({ m g}, 298.15~{ m K})$	Лит.
1	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	74-98- 6	пропан	C_3H_6	-104.7 ± 0.5	[115]
2		95-13- 6	инден	C9H8	160.7 ± 1.3	[127]
3	CH ₃ -NH-CH ₃	124- 40-4	диметиламин	C ₂ H ₇ N	-18.6 ± 0.8	[115]
4	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	106- 97-8	бутан	C ₄ H ₁₀	-125.6 ± 0.7	[115]

5	NH ₂ CH ₃	106- 49-0	4-амино- толуол	C7H9N	57.0 ± 1.3	[147]
6	CH ₃ -NH-CH ₂ -CH ₃	624- 78-2	N-метил-этанамин	C ₃ H ₉ N	-46.8 ± 2.0	[148]
7	H ₂ C=CH ₂	74-85- 1	этен	C_2H_4	52.5 ± 0.4	[115]
8		109- 97-7	1-Н-пиррол	C ₄ H ₅ N	108.3 ± 0.4	[115]
9		71-43- 2	бензол	C ₆ H ₆	82.6 ± 0.7	[115]
10		142- 29-0	циклопентен	C_5H_8	33.9 ± 1.4	[115]
11		496- 11-7	индан	C9H10	60.7 ± 1.8	[115]
12	H ₂ C==_NCH ₃	1761- 67-7	N-метил-метанимин	C ₂ H ₅ N		G4(AT)
13	NH ₂	62-53- 3	анилин	C ₆ H ₇ N	87.1 ± 1.0	[115]
14	H ₃ C — CH ₃	74-84- 0	этан	C_2H_6	-83.8 ± 0.4	[115]
15	L.	123- 75-1	пирролидин	C4H9N	-3.4 ± 0.8	[115]
16	\bigcirc	287- 92-3	циклопентан	C5H10	-76.4 ± 0.8	[115]
17	H ₂ C==CH-CH ₃	115- 07-1	пропен	C_3H_6	20.0 ± 0.8	[115]
18		110- 82-7	циглогексан	C ₆ H ₁₂	-123.4 ± 0.8	[115]
19	NH ₂	108- 91-8	циклогексиламин	C ₆ H ₁₃ N	-103.9 ± 1.3	[149]
20	\bigcap	4551- 51-3	цис-октагидро-1Н- инден	C ₉ H ₁₆	-127.1 ± 2.0	[115]
20		3296- 50-2	транс-октагидиро- 1Н-инден	C ₉ H ₁₆	-131.5 ± 2.2	[115]
21	CH3	108- 88-3	толуол	C7H8	50.4 ± 0.6	[115]

22		119- 64-2	тетралин	$C_{10}H_{12}$	26.0 ± 2.0	[115]
23		612- 17-9	1,4-дигидро- нафталин	$C_{10}H_{10}$	138.4 ± 1.6	[151]
24	CH ₄	74-82- 8	метан	CH ₄	-74.4 ± 0.4	[115]
25		765- 38-3	2-метил-пирролидин	$C_5H_{11}N$	-40.9 ± 1.6	[151]
26		693- 89-0	1-метилциклопентен	C ₆ H ₁₀	-3.8 ± 0.7	[115]
27	N	5724- 81-2	1-пирролин	C ₄ H ₇ N	63. ± 1.0	[150]
28	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -CH ₃	109- 66-0	пентан	C5H12	-146.8±0.6	[115]
29	CH ₃	96-37- 7	метил-циклопентан	C ₆ H ₁₂	-106.0±0.8	[115]
30	СН3	591- 49-1	1-метил-циклогексен	C ₇ H ₁₂	-81.3±0.8	[115]
31	NH CH3	109- 05-7	2-метилпиперидин	C ₆ H ₁₃ N	-84.4±1.0	[115]
32	CH ₃	108- 87-2	1-метил-циклогексан	C7H14	-43.3±0.8	[115]
33	H ₃ C NH ₂	74-89- 5	метиламин	CH ₅ N	-23.0±0.5	[115]
34	СH ₃ И Н ₃ С СН ₃	75-50- 3	триметиламин	C ₃ H ₉ N	-23.7±0.7	[115]
35	H ₃ C N CH ₃ CH ₃	121- 44-8	триэтиламин	C ₆ H ₁₅ N	-92.8±0.6	[115]
36	H ₃ C H ₃ C	75-31- 0	изопропиламин	C ₃ H ₉ N	-83.7±0.8	[115]
37	NH	110- 89-4	пиперидин	C ₅ H ₁₁ N	10.5±1.3	[115]
38	N CH ₃	120- 94-5	1-метил-пирролидин	C5H11N	-17.0±1.6	[150]

Вещество	$\mathcal{C}_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{g})^{\mathrm{a}}$	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{cr})$	$-\Delta^{\rm g}_{\rm cr} C^{0}_{p,{\rm m}}{}^{\rm b}$	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{liq})$	$-\Delta_l^g C_{p,m}^{o b}$
индол (cr)	120.9	162.2 °	25.1 (41.3)	208.9 ^d	-
индолин (liq)	127.5	-	-	219.5 ° 213.3 [134]	67.7 (92.0)
Н8-индол (liq)	151.5	-	-	242.3 °	73.6 (93.0)
2-метил-индол (сг)	146.1[132]	175.5 [132] ° 179.9 °	27.1 (29.4)	224.6 [132]	69.0 (78.5)
2-метил-индолин (liq)	174.0	-	-	251.3 °	75.9 (77.3)
2-метил-Н8-индол (liq)	178.6	-	-	266.5 °	79.9 (84.4)

Компиляция данных по молярным теплоемкостям $C_{p,m}^{\circ}(g, cr или liq)$ и разности теплоемкости $C_{p,m}^{\circ}(\mbox{ Дж} \cdot K^{-1} \cdot MOND^{-1})$ при T = 298.15 К.

^а Рассчитано с использованием подхода RRHO [131], ^b рассчитано в соответсвии с [76] используя экспериментальные значения теплоемкостей $C_{p,m}^{\circ}$ (сг или liq), ^c измерено с помощью ДСК, ^d рассчитано с помощью процедуры групповой аддитивности по методу [76], ^e измерено с помощью адиабатического калориметра [132].

Таблица П19

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для цис-2,3,3а,7а-тетрагидро-1Н-индол (транс-Н4-индол)



Энтальпия образования транс-H4-индола $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g},\,298.15~{\rm K}),\,\kappa$ Дж·моль-1

метод	(AT)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3
G4	162.3	166.6	160.1	158.1
G3MP2	162.2	165.2	159.1	159.9
CBS-APNO	157.2	177.4	166.9	170.8

Энтальпии гипотетических реакций транс-4Н-индола $\Delta_r H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3
G4	-143.2	-91.4	-167.4
G3MP2	-141.8	-90.4	-169.2
CBS-APNO	-154.0	-98.2	-180.1

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 4,5,6,7-тетрагидроиндола (Н'4-индол)



Энтальпия образования 4,5,6,7-тетрагидроиндола $\Delta_{f} H^{\scriptscriptstyle 0}_{m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

метод	(AT)	Реакция 2.1	Реакция 2.2	Реакция 2.3
G4	49.9	54.2	47.7	45.7
G3MP2	48.7	54.3	49.6	46.9
CBS-APNO	51.1	54.1	48.0	48.8

Энтальпии гипотетических реакций 4,5,6,7-тетрагидроиндола $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_r H_{\rm m}^{\rm o}({ m g},298.15~{ m K})$	Реакция 2.1	Реакция 2.2	Реакция 2.3
G4	-30.8	21.0	-55.0
G3MP2	-30.7	20.7	-58.1
CBS-APNO	-33.4	22.4	-59.6

Таблица П21

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических

методов для 3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индола (Н6-индол)



Энтальпия образования Н6-индола $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({
m g},\,298.15~{
m K}),$ кДж·моль-1

метод	(AT)	Реакция 3.1а	Реакция 3.1b	Реакция 3.2а	Реакция 3.2b	Реакция 3.3
-------	------	--------------	--------------	--------------	--------------	-------------

G4	-2.7	-5.2	-3.7	0.9	2.4	-5.6
G3MP2	-0.7	-3.1	-1.4	-0.6	1.1	-6.4
CBS-APNO	-14.7	-6.5	-5.2	4.8	6.0	0.8

^а – из реакции с участием транс-октагидро-1-инден, ^b – из реакции с участием цис-октагидро-1-инден.

Энтальпии гипотетических реакций Н6-индола $\Delta_r H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 3.1а	Реакция 3.1b	Реакция 3.2а	Реакция 3.2b	Реакция 3.3
G4	13.2	16.1	-58.0	-55.1	-62.0
G3MP2	11.1	13.8	-56.5	-53.8	-61.2
CBS-APNO	14.5	17.6	-61.9	-58.7	-68.4

^а – из реакции с участием транс-октагидро-1-инден, ^b – из реакции с участием цис-октагидро-1-инден.

Таблица П22

Состав исходных смесей для исследования химического равновесия системы 1метилиндол/1-метил-пергидроиндол^а

Исхолная смесь/% мол	т	т растворителя	
пеходная емееы/ / в мол.	вещества/Г	$/_{\Gamma}$	
0.98 – [МИД]; 0.02 – [Н2-МИД]; 0.13 – [Н8-МИД]; 9.82 –	2.15	102.7	a
$[H_2]; 88.96 - [n-C_6]$			
1.10-[МИД]; 0.01 - [Н2-МИД]; 0.01 - [Н4-МИД]; 0.09- [Н8-	2	99.7	b
МИД]; 6.23 – [H ₂]; 92.56 – [н-С ₆]			
0.93- [МИД]; 0.004 - [Н2-МИД]; 0.316 - [Н4-МИД]; 8.42 -	2.05	97.6	c
[H ₂]; 90.33 – [н-С ₆]			
1.11- [МИД]; 0.01 – [Н2-МИД]; 18.09 – [Н2]; 80.79 – [н-С6]	2.1	99.9	d
0.53-[МИД]; 0.12-[Н2-МИД]; 0.05-[Н4-МИД]; 0.52-[Н8-	1.87	91.5	e
МИД]; 7.84 – [H ₂]; 90.94 – [н-С ₆]			
1.11 – [МИД]; 0.03 – [Н4-МИД]; 11.89 – [Н ₂]; 86.97 – [н-С ₆]	1.98	99.5	f

^а [МИД] = 1-Метилиндол; [Н2-МИД] = Дигидро-1-Метилиндол, [Н4-МИД] = Тетрагидро-1-Метилиндол, [Н8-МИД] = Октагидро-1-Метилиндол, [н-С₆] = н-гексан.

Таблица П22

Данные о молярных теплоемкостях $C_{p,m}^{\circ}(liq)$ и разностях теплоемкости $\Delta_{,l}^{g}C_{p,m}^{\circ}(Дж \cdot K^{-1} \cdot Mons^{-1})$

¹) при *T* = 298.15 К для метил-замещенных производных индола

Соединение	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{liq})^{\mathrm{a}}$	$-\Delta_{l}^{g}C_{p,m}^{o}{}^{b}$
1-метил-индол	225.1	69.1
1-метил-индолин	194.9	61.3
1-этил-индолин	226.8	69.5
1-изопропил-индолин	252.2	76.2

^b Рассчитано по методу Chickos *et al* [59].

^b Рассчитано по методу Acree и Chickos [60] используя экспериментальные значения $C_{p,m}^{0}(liq)$ из этой таблицы.

Таблица П24

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 1-метил-индола



Энтальпия образования 1-метил-индола $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

Метод	(AT)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3
G4	149.9	154.5	157.2	141.5
G4MP2	146.7	156.3	158.7	143.0
G3MP2	148.9	155.2	158.2	142.7
CBS-APNO	138.7	152.1	155.9	139.3

Энтальпии гипотетических реакций 1-метил-индола $\Delta_r H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K}), \text{ кДж · моль}^{-1}$

$\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3
G4	87.2	57.5	78.6
G4MP2	85.4	56.0	77.1
G3MP2	86.5	56.5	77.4
CBS-APNO	89.6	58.8	80.8

Таблица П25

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 1-метилиндолина



Энтальпия образования 1-метилиндолина $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

1			,, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Метод	(AT)	Реакция 2.1	Реакция 2.2	Реакция 2.3
G4	106.1	98.1	94.0	103.7
G4MP2	104.3	99.0	95.7	105.7
G3MP2	104.3	97.5	95.9	104.1
CBS-APNO	92.9	97.5	95.3	104.8

Энтальпии гипотетических реакций 1-метилиндолина $\Delta_r H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_r H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 2.1	Реакция 2.2	Реакция 2.3
G4	22.0	-5.3	-40.4
G4MP2	21.1	-7.0	-42.4
G3MP2	22.6	-7.2	-40.8
CBS-APNO	22.6	-6.6	-41.5

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для Н4-1-метилиндола



Энтальпии образования H4-1-метилиндола $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

Метод	(AT)	Реакция 3.1	Реакция 3.2		
G4	41.9	33.6	39.5		
G4MP2	41.4	33.9	41.4		
G3MP2	43.9	35.7	43.0		
CBS-APNO	27.2	37.6	44.3		

Энтальпии гипотетических реакций H4-1-метилиндола $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({ m g}, 298.15~{ m K})$	Реакция 3.1	Реакция 3.2
G4	-23.8	-78.4
G4MP2	-24.1	-80.3
G3MP2	-25.9	-81.9
CBS-APNO	-27.8	-83.2

Таблица П27

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для цис-Н8-1-метилиндола



Энтальпии образования цис-H8-1-метилиндола $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(g, 298.15 \text{ K}), \kappa Дж · моль^{-1}$

Метод	(AT)	Реакция 4.1	Реакция 4.2а	Реакция 4.2b	Реакция 4.3
G4	-77.2	-89.7	-87.6	-86.1	-80.0
G4MP2	-75.9	-87.9	-87.0	-85.5	-77.9
G3MP2	-73.7	-86.3	-86.8	-85.1	-78.1
CBS-APNO	-91.4	-84.5	-85.0	-83.7	-75.0

а- Рассчитано с участием транс-октагидро-1-индола; b- Рассчитано с участием цис-октагидро-1-индола

Энтальпии гипотетических 1	реакний нис-Н8-1-метилинлола.	$\Delta_r H_r^{\circ}$	(g. 298	.15 К), кДж·моль ⁻¹
		-111	(0, -2)	

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({ m g},298.15~{ m K})$	Реакция 4.1	Реакция 4.2а	Реакция 4.2b	Реакция 4.3
G4	-12.5	15.5	18.4	-47.6
G4MP2	-14.3	14.9	17.8	-49.7
G3MP2	-15.9	14.7	17.4	-49.5
CBS-APNO	-17.7	12.9	16.0	-52.6

а- Рассчитано с участием транс-октагидро-1-индола; b- Рассчитано с участием цис-октагидро-1-индола

Таблица П28

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для транс-H8-1-метилиндола $\Delta_f H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K})$, кДж·моль⁻¹

Метод	(AT)	Реакция 4.1	Реакция 4.2а	Реакция 4.2b	Реакция 4.3
G4	-74.8	-87.3	-85.2	-83.7	-77.6
G4MP2	-73.6	-85.6	-84.7	-83.2	-75.6
G3MP2	-72.2	-84.8	-85.3	-83.6	-76.6
CBS-APNO	-93.6	-86.6	-87.1	-85.9	-77.2

а- Рассчитано с участием транс-октагидро-1-индола; b- Рассчитано с участием цис-октагидро-1-индола

Энтальпии гипотетических реакций транс-H8-1-метилиндола $\Delta_r H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K}), \kappa Дж \cdot моль^{-1}$

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({ m g}, 298.15~{ m K})$	Реакция 4.1	Реакция 4.2а	Реакция 4.2b	Реакция 4.3
G4	-14.9	13.1	16.0	-50.0
G4MP2	-16.6	12.6	15.5	-52.0
G3MP2	-17.4	13.2	15.9	-51.0
CBS-APNO	-15.6	15.0	18.2	-50.4

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 1-этил-индола $\Delta_f H_m^\circ$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹



Энтальпии образования 1-этил-индола $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(g, 298.15 \text{ K}),$ кДж·моль⁻¹

Метод	(AT)	Реакция 5.1	Реакция 5.2	Реакция 5.3
G4	120.0	124.2	127.2	110.4
G4MP2	117.0	126.3	128.9	113.5
G3MP2	118.5	124.7	127.8	113.8
CBS-APNO	105.2	120.8	124.7	103.4

Энтальпии гипотетических реакций 1-этил-индола $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g},298.15~{\rm K})$	Реакция 5.1	Реакция 5.2	Реакция 5.3
G4	96.6	66.3	191.8
G4MP2	94.5	64.6	188.7
G3MP2	96.1	65.7	188.4
CBS-APNO	100.0	68.8	198.8

Таблица П30

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для 1-этил-индолина $\Delta_f H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ 6.1 СH₃





Энтальпии образования 1-этил-индолина $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({
m g}, 298.15~{
m K}),$ кДж·моль-1

Метод	(AT)	Реакция 6.1	Реакция 6.2	Реакция 6.3
G4	79.4	69.4	68.2	78.0
G4MP2	77.6	69.4	69.4	79.4
G3MP2	77.2	69.3	69.0	77.2
CBS-APNO	63.7	71.6	69.4	78.9

Энтальпии гипотетических реакций 1-этил-индолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g}, 298.15~{\rm K})$	Реакция 6.1	Реакция 6.2	Реакция 6.3
G4	-3.5	-9.6	-44.8
G4MP2	-3.5	-10.8	-46.2
G3MP2	-3.4	-10.4	-44.0
CBS-APNO	-5.7	-10.8	-45.7

Таблица П31

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для Н4-1-этил-индола



Энтальпии образования H4-1-этил-индола $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

Метод	(AT)	Реакция 6.1	Реакция 6.2
G4	11.6	4.0	10.2
G4MP2	11.3	5.4	11.8

G3MP2	13.2	6.7	12.5
CBS-APNO	-6.3	2.5	14.2

Энтальпии гипотетических реакций H4-1-этил-индола $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж моль-1

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g},298.15~{\rm K})$	Реакция 6.1	Реакция 6.2
G4	41.7	-79.2
G4MP2	40.3	-80.8
G3MP2	39.0	-81.5
CBS-APNO	43.2	-83.2

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для цис-H8-1-этил-индола



Энтальпии образования цис-H8-1-этил-индола $\Delta_f H^{\circ}_m(g, 298.15 \text{ K}),$ кДж·моль-1

Метод	(AT)	Реакция 7.1	Реакция 7.2	Реакция 7.3	Реакция 7.4
G4	-92.7	-108.0	-93.3	-87.3	-96.1
G4MP2	-101.2	-116.4	-101.0	-96.1	-103.8
G3MP2	-99.9	-116.8	-100.6	-96.8	-104.5
CBS-APNO	-121.3	-116.0	-101.7	-98.3	-103.2

Энтальпии гипотетических реакций цис-H8-1-этил-индола $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({ m g},298.15~{ m K})$	Реакция 7.1	Реакция 7.2	Реакция 7.3	Реакция 7.4
G4	20.1	-76.3	-52.2	-71.0
G4MP2	28.5	-68.6	-43.4	-63.3
G3MP2	28.9	-69.0	-42.7	-62.6
CBS-APNO	28.1	-67.9	-41.2	-63.9

Компиляция данных по молярным теплоемкостям $C_{p,m}^{\circ}$ (сг или liq) и разности теплоемкости $C_{p,m}^{\circ}$ (Дж·K⁻¹·моль⁻¹) при T = 298.15 К.

Вещество	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{cr})^{\mathrm{a}}$	$-\Delta^{\rm g}_{\rm cr} C^{\rm o}_{p,{\rm m}}{}^{\rm b}$	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{liq})^{\mathrm{a}}$	$-\Delta_{l}^{g}C_{p,m}^{o}$
индол (cr)	162.2	25.1	208.9	64.9
2-метил-индол (cr)	179.9	27.1	224.6 [132]	69.0
3-метил-индол	175.5	27.1	224.6	69
5-метил-индол	189.8	29.2	237.3	72.3
7-метил-индол	189.8	29.2	237.3	72.3
2,3-диметил-индол	160.2	24.8	282.7	84.1
2-фенил-индол	196.9	30.3	324.6	95.0
1-метил-2-фенил-индол	266.5	40.7	310.4	91.3

^а Рассчитано с использованием метода групповой аддивности, разработанный Chickos et al. [59]

^b Рассчитано по методу Chickos и Acree [60].

Таблица П34

Абсолютные давления паров *р* жидких пергидропроизводных при выбранных температурах, рассчитанные с помощью корреляции давлений паров с индексами Ковача (*J_x*) [156].

Соединения	J_x^{a}	<i>р</i> /Па при 293 К	<i>р</i> /Па при	<i>р</i> /Па при
			323 K	373 K
		эксперимент		
транс-октагидро-1Н-инден [91]	955	266	1526	13213
транс-декагидро-нафталин [220]	1068	131	800	7652
транс-декагидрохинолин [174]	1142	41	322	4099
2-метил-индолин	1330	7.4	80	1545
Н8-индол	1140	90	672	8130
2-метил-Н8-индол	1199	61	533	7861
		pacчem ^b		
3-метил-Н8-индол	1217	47	370	4925
5-метил-Н8-индол	1204	56	418	5285
7-метил-индол	1182	70	498	5894
2,3-диметил-индол	1285	1.4	122	3042

^а Индексы Ковача при 443 К, *J_x*, на стандартной неполярной колонке SE-30 [156].

^b Рассчитано с помощью следующих уравнений:

 $p/\Pi a = -0.67 \times J_x + 863$ при293 K;

 $p/\Pi a = -3.65 \times J_x + 4818$ при 323 К;

р/Па= -27.7×*J*_{*x*} + 38624 при 373 К;

Экспериментальные данные взяты из литературы и выделены жирным шрифтом. Рассчитаные давления паров выделены курсивом.

Таблица П35

Термодинамика фазовых переходов производных индола (кДж·моль-1)^а

Соединение	$\Delta^{ m crII}_{ m crII} H^{ m o}_{ m m}$ при $T_{ m tr}$	$T_{ m fus}/ m K$	$\Delta^{\mathrm{l}}_{\mathrm{cr}} H^{\scriptscriptstyle 0}_{\mathrm{m}}$ при	$\Delta^{\rm l}_{\rm cr} H^{\rm o}_{\rm m} {}^{b}$	$\Delta^{\mathbf{g}}_{\mathbf{cr}} H^{\mathfrak{o}}_{\mathbf{m}} {}^c$	$\Delta_l^{\mathbf{g}} H_{\mathbf{m}}^{\mathfrak{o}} {}^d$
			$T_{ m fus}$		298.15 K	
1	2	3	4	5	6	7
индол	-	325.9	10.7 ± 0.2	9.6±0.4	75.3±0.4	65.7±0.6
2-метилиндол	-	332.0	14.8 ± 0.1	13.4 ± 0.4	85.3±0.4	71.9±0.6
3-метилиндол ^е	2.7±0.6 (316.8 K)	368.0	11.6 ± 0.5	$11.4 \pm 1.2^{\text{ f}}$	81.2±0.7	69.8±1.4
3-метилиндол ^е	2.7±0.6 (316.8 K)			$1.9{\pm}0.4^{\text{g}}$	$81.2{\pm}0.7^{\text{ h}}$	
5-метилиндол		335.0				
		[142]				
7-метилиндол		357.0				
		[142]				
2,3-метилиндол		380.2[142]				
2-фенил-индол ^і	-	461.7	25.6±0.3	15.0 ± 3.2	114.4±0.8[163]	99.4±3.3
-		[221]	[221]			
1-метил-2-фенил-	-	376.0	21.1 ± 1.0^{j}	16.7±1.0	115.0±0.6	98.3±1.2
индол		[142]			[163]	

^а Погрешность в этой таблице представляет собой расширенную погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2)

^b Экспериментальные значения энтальпии плавления $\Delta_{cr}^{l} H_{m}^{o}$ измерена при T_{fus} и приведена к температуре 298.15 К с помощью ур.16 и разницы теплоемкостей, приведенных в таблице П33.

^с Среднее значение из табл. 39.

^d Разница между 6 и 5 столбцом в этой таблице.

^е Измерено с помощью метода ДСК.

^f Сумма $\Delta_{crII}^{crI} H_m^0$ и $\Delta_{cr}^l H_m^0$ приведены из T_{fus} к T = 298.15 К с помощью уравнения $\Delta_{cr}^l H_m^0 (298.15 \text{ K})/(Дж \cdot моль^{-1}) = \Delta_{cr}^l H_m^0 (T_{fus}/K) - (\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 - \Delta_1^g C_{p,m}^0) \times [(T_{fus}/K) - 298.15 \text{ K}]$

^g Энтальпия фазового перехода $\Delta_{crII}^{crI} H_m^o$ была приведена из T_{tr} к T = 298.15 К

^h Рассчитано следующим образом: $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}$ (crII) = (79.3±0.5) + (1.9±0.4) = (81.2±0.7) кДж·моль-¹. ⁱ Константа Walden рассчитанная для 2-фенил-индола по уравнению: WC = $\Delta_{cr}^{l} H_{m}^{o} / T_{fus}$ = 25.6/467.7 = 0.056 Дж·моль-1·К-1.

ј Рассчитано с помощью константы Walden для 2-фенил-индола: $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{0} = WC \times T_{fus} = 0.056 \times 376 = 21.1$ кДж∙моль-1.

Таблица ПЗ6

Давления паров p, стандартная ($p^{o} = 0.1$ МПа) молярная энтальпия испарения, $\Delta_{l}^{g} H_{m}^{o}$, и стандартная ($p^{o} = 0.1$ МПа) молярная энтропия испарения, $\Delta_{l}^{g} S_{m}^{o}$, полученные путем аппроксимации литературных данных.

Τ/	p/	Лит.	$\Delta_{l}^{g}H_{m}^{o}(T)/$	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} S_{\rm m}^{\rm o}(T)/$
K	Па		кДж∙моль⁻¹	Дж· K^{-1} ·моль ⁻¹
	5-метил-индол: Δ ^g _l	$I_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = (6$	9.0±3.0) кДж∙моль⁻	1
	$\ln\left(p/p_{ref}\right) = \frac{306.4}{R}$	$\frac{4}{RT} - \frac{90525.4}{RT} - \frac{72.3}{R} \ln \frac{1}{R}$	$n \frac{T}{298.15}$; $p_{ref} = 1 \Pi a$	
540	101325	[221]	51.5	95.4
540	101325	[222]	51.5	95.4
378	400	[223]	63.2	121.2
	2,3-диметил-индол: Δ	${}_{1}^{g}H_{m}^{o}(298.15 \text{ K}) =$	(76.8±3.4) кДж·мол	њ-1
	$\ln\left(p/p_{ref}\right) = \frac{331.2}{R}$	$-\frac{101877.9}{RT}-\frac{84.1}{R}$	$n \frac{T}{298.15}$; $p_{ref} = 1 \Pi a$	
558	101325	[222]	54.9	98.5
423	1600	[224]	66.3	122.3
396	400	[225]	68.6	127.2

^а Погрешности энтальпий испарения выражены как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2), которые включают в себя погрешности из уравнения, и погрешности приведения температуры к T = 298.15 К. Погрешности приведения энтальпии испарения до температуры T = 298.15 К составляют 20% от общей корректировки.

Таблица П37

Состав	исходных	смесей	для	исследования	химического	равновесия	системы	2-
метилхинолин/2-метилпергидрохинолин ^а								

Состав исходных смесей/% мол	$m_{ m BeIIIecTBO}/\Gamma$	$m_{ m pact воритель}/\Gamma$	
1.08-[MQ], 14.52- [H ₂], 84.4 - [н-С ₇]	1.72	94.03	a
0.71-[MQ], 0.35-[H10-MQ], 0.91-[H4-MQ], 0.14 - [H`4-MQ],	3.09	95.08	b
5.14- [H ₂], 92.75 - [н-С ₇]			
0.52-[MQ], 0.01-[H10-MQ], 0.02-[H4-MQ], 0.50 - [H`4-MQ],	2.71	86.18	c
23.59- [H ₂], 75.36 - [н-С ₇]			
0.52-[MQ], 0.01-[H10-MQ], 0.02-[H4-MQ], 0.50 - [H`4-MQ],	2	95	d
23.59- [H ₂], 75.36 - [н-С ₇]			
0.005-[MQ], 0.003-[H10-MQ], 0.002-[H4-MQ], 1.31 - [H`4-	1.96	95.53	e
MQ], 9.51- [H ₂], 89.17 - [H-C ₇]			
0.05-[MQ], 0.71-[H10-MQ], 0.03-[H4-MQ], 0.41 - [H'4-MQ],	2.14	96.26	f
15.42- [H ₂], 83.38 - [н-С ₇]			
1.18-[MQ], 0.18 - [H`4-MQ], 11.58- [H ₂], 87.06 - [н-С ₇]	2.16	95.93	g

^a [MQ] = 2-метилхинолин; [H10-MQ] = 2-метил-декагидрохинолин, [H4-MQ] =5,6,7,8-тетрагидро-2метилхинолин, [H⁴-MQ] = 1,2,3,4-тетрагидро-2-метилхинолин, [н-С₇] = н-гексан.

Таблица П38

Давления паров, p_i , при различных температурах, взятых из SciFinder, стандартные молярные энтальпии испарения, $\Delta_l^g H_m^{\circ}$, и стандартные молярные энтропии испарения, $\Delta_l^g S_m^{\circ}$

T/	$p_{ m i}/$	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T)/{\rm a}$	$\Delta_{\rm l}^{\rm g} S_{\rm m}^{\rm o}(T)/$
K ^a	Па кДж моль-1 Дж		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Н	I4-2-метил-хинолин: Δ ^g H ⁰ _µ (298.1	5 K) = (63.3±2.6) кДж∙м	юль ⁻¹
	$\ln(n/n_{-1}) = \frac{284.0}{-1} = \frac{80986.1}{-1} = -\frac{1}{-1}$	$\frac{59.2}{1}$ ln $\frac{T}{T}$ · n = f - 1 Π	1
	$m(p/p_{ref}) = R RT$	R 298.15, $p_{\text{fel}} = 1.112$	
523	101325	50.0	95.8
523	101325	50.0	95.8
398	2266	57.4	112.8
374	800	58.8	117.2
377	800	58.7	115.5
375	667	58.8	115.1
376	667	58.7	114.5
374	667	58.8	115.7
377	667	58.7	114.0
Н	4'-2-метил-хинолин: $\Delta_{1}^{g}H_{m}^{0}(298.1)$	15 K) = (60.5±1.8) кДж∙м	иоль ⁻¹
	$\ln(m/m) = \frac{281.7}{77768.3}$	57.9 T 1 T	
	$\operatorname{III}\left(p/p_{ref}\right) = \frac{1}{R} - \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT}$	$-\frac{1}{R} \prod_{298.15}; p_{ref} = 1 \prod_{ref} 298.15}$	i
498	101325	48.9	98.4
498	101325	48.9	98.4
498	101325	48.9	98.4
497	101325	49.0	98.7
498	101325	48.9	98.4
391	3200	55.1	112.4
393	3200	55.0	111.4
374	1600	56.1	115.7
376	1600	56.0	114.5

	H10-2-метил-хинолин: $\Delta_{l}^{g} H_{m}^{0}$ (298)	.15 К) = (59.2±3.5) кДж·моль ⁻¹	
	$\ln \left(p/p_{ref} \right) = \frac{310.5}{R} - \frac{84546.1}{RT} - 84$	$-\frac{85.0}{R}\ln\frac{T}{298.15}$; $p_{ref} = 1 \Pi a$	
351	800	54.7	115.7
354	800	54.5	113.7
476	101325	44.1	92.7
478	101325	43.9	92.0
479	101325	43.8	91.6
479	101325	43.8	91.6
489	100258	43.0	87.9
507	101325	41.5	81.9
522	101325	40.2	77.1

^а Погрешности энтальпий испарения выражены как расширенная погрешность (0.95 уровень достоверности, k = 2), которые включают в себя погрешности из уравнения, и погрешности приведения температуры к T = 298.15 К. Погрешности приведения энтальпии испарения до температуры T = 298.15 К составляют 20% от общей корректировки.



Рис. П1 Температурная зависимость давлений паров для H4-2-метил-хинолина: ● – данные из SciFinder. ○ – данная работа



Рис. П2 Температурная зависимость давлений паров для Н^{*}4-2-метил-хинолина: ● – данные из SciFinder. ○ – данная работа



Рис. ПЗ Температурная зависимость давлений паров для H10-2-метил-хинолина: ● – данные из SciFinder. ○ – данная работа

Коэ	ффициенты	уравнения	Clarke и	Glew	a
		/			

Соединение	Т-диапазон	$\Delta_{l}^{g} G_{m}^{0}(298.15 \text{ K})$	$\Delta_{l}^{g} H_{m}^{0}(298.15 \text{ K})$	$-\Delta_{\rm l}^{\rm g} C_{p,{\rm m}}^{\rm o}{}^{\rm b}$	$-\Delta_{l}^{g}C_{p,m}^{0}$
	K	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	
хинолин [226]	298.2-510.3	22.54±0.01	59.06±0.06	55.3±0.6	63.6
2-метил-хинолин [166]	320.0-553.2	24.10±0.03	61.46 ± 0.18	54.8 ± 1.4	71.0
8-метил-хинолин [166]	325.0-553.3	23.97±0.01	60.98 ± 0.09	52.9±0.7	71.0
^а Погрешности термодинамических функций выражены как расширенные погрешности (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^b Рассчитано как регулируемый параметр уравнения Clarke и Glew [64].

^сИз табл. П38, рассчитанно с помощью уравнения Chickos и Acree [60].

^d Средневзвешенное значение, рекомендованное для дальнеших расчетов.

Таблица П40

Компиляция данных по молярным теплоемкостям $C_{p,m}^{\circ}$ и разности теплоемкости $C_{p,m}^{\circ}$ (Дж·K⁻¹·моль⁻¹) при T = 298.15 К для производных хинолина.

Соединение	$C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{liq})^{\mathrm{a}}$	$-\Delta_1^{\rm g} C_{\rho,{\rm m}}^{\rm o}{}^{\rm b}$	$-\Delta_1^{\rm g} C_{p,{\rm m}}^{\rm o} {}^{\rm c}$
Н0-2-метил-хинолин	232.3	71.0	54.4
Н4-2-метил-хинолин	254.9	76.9	59.2
Н4'-2-метил-хинолин	248.7	75.2	57.9
Н10-2-метил-хинолин	286.2	85.0	
Н0-хинолин	194.9 [165]	63.6	54.4
Н4-хинолин	236.0 [159]	71.9	
Н4'-хинолин	217.4 [159]	67.1	
Н10-хинолин	256.6		
	254.8 [174]	76.8	

^а Рассчитано по процедуре групповой аддитивности, предложенной Chickos *et al.* [59].

^b Рассчитано по методике Chickos и Acree [60] с модифицированными вкладами CH(cycl) = 12.4 Дж·K⁻¹·моль⁻¹ (из тетралина, с $C_{\rho,m}^{0}(liq)$ = 232.1 Дж·K⁻¹·моль⁻¹ [157]) и NH(cycl) = 50.4 Дж·K⁻¹·моль⁻¹ (из пиперидина

C[°]_{*a*m}(liq) = 179.9 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ [141]).

^с Рассчитано с использованием поправочного коэффициента 55.4/71.0 = 0.77, полученного из данных по 2-метилхинолину в этой таблице.

Таблица П41

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K), алифатических циклических углеводородов с их индексами Ковача (J_x)

Соелинение	J_x^{a}	$\Delta_l^g H_m^o (298 \text{ K})_{exp}^b$	$\Delta_l^g H_m^o (298 \text{ K})_{\text{calc}}^b$	Δ^{c}
Соединение		кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻ ¹
циклогексан	685	33.1±0.2 [115]	33.4	-0.3
метил-циклогексан	740	35.4±0.2 [115]	35.5	-0.1
транс-декалин	1087	48.6±0.2 [115]	48.8	-0.2
2-метил-транс-декалин	1144		51.0±0.5	

^а Индексы Ковача при 323 К, *J_x*, на стандартной неполярной колонке SE-30 [118].

^b Рассчитано по уравнению:

 $\Delta_1^g H_m^0$ (298.15 K) /(кДж·моль-1) = 6.90 + 0.0384× J_x при ($R^2 = 0.999$) с расширенной погрешностью ±0.5 кДж·моль-1 (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^сРазница между 3 и 4 столбцом.

Таблица П42

Корреляция энтальпий испарения $\Delta_l^g H_m^o$ (298.15 K), ароматических углеводородов с их индексами Ковача (J_x)

Соединение	$J_x{}^a$	Δ _l ^g H _m ^o (298 K) _{exp} ^b кДж·моль ⁻¹	Δ _l ^g H _m ^o (298 K) _{calc} ^b кДж·моль ⁻¹	∆ ^с кДж∙моль ⁻¹
бензол	685	33.9±0.2 [115]	34.0	-0.1

толуол	779	38.1±0.2 [115]	38.0	0.1
тетралин	1178	55.2±0.2 [115]	55.2	0.0
2-метил-тетралин	1275		59.4±0.5	

^а Индексы Ковача при 323 К, *J_x*, на стандартной неполярной колонке SE-30 [118].

^b Рассчитано по уравнению:

 $\Delta_1^g H_m^0$ (298.15 K) /(кДж·моль-1) = 4.44 + 0.0431×J_x при ($R^2 = 0.9999$) с расширенной погрешностью ±0.5 кДж·моль-1 (0.95 уровень достоверности, k = 2).

^с Разница между 3 и 4 столбцом.

Таблица П43

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для H0-2-метилхинолина



Энтальпии образования H0-2-метилхинолина $\Delta_f H^{\scriptscriptstyle 0}_m$ (g, 298.15 K), кДж·моль^-1

метод	(AT)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3	Реакция 1.4	Реакция 1.5
G4	153.6	154.4	157.2	157.2	157.2	158.6
G4MP2	149.3	155.6	156.9	157.2	156.6	158.9
G3MP2	149.4	155.2	158.3	158.5	158.4	158.7
CBS-APNO	142.8	157.8	159.3	160.0	160.0	157.6

Энтальпии гипотетических реакций H0-2-метилхинолина $\Delta_r H^{\circ}_m$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 1.1	Реакция 1.2	Реакция 1.3	Реакция 1.4	Реакция 1.5
G4	-16.1	-27.9	-23.2	-37.6	9.7
G4MP2	-17.3	-27.5	-23.3	-37.1	9.4

G3MP2	-16.9	-28.9	-24.6	-38.8	9.6
CBS-APNO	-19.5	-30.0	-26.1	-40.4	10.7

Таблица П44

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для Н4-2-метилхинолина

2.1



Энтальпии образования H4-2-метилхинолина $\Delta_f H^{\scriptscriptstyle 0}_m$ (g, 298.15 K), кДж·моль^-1

метод	(AT)	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция
		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
G4	27.0	34.3/36.0	34.3/35.9	34.3/35.9	33.8/35.4	39.6	39.6	39.6
G4MP2	25.9	35.7/37.4	35.9/37.6	35.6/37.3	35.8/37.4	34.6	34.8	34.5
G3MP2	25.3	33.8/35.4	33.9/35.6	33.8/35.5	33.9/35.6	33.6	33.7	33.7
CBS-	10.7	30.0/31.8	30.4/32.2	30.4/32.1	27.5/29.2	32.1	32.5	32.5
APNO								

Энтальпии гипотетических реакций H4-2-метилхинолина $\Delta_r H^{\circ}_m$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g},$	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция	Реакция
298.15 K)	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
G4	11.1/22.3	13.4/24.7	6.2/17.5	47.9/59.2	7.9	10.2	3.0
G4MP2	9.7/20.9	11.8/23.0	4.9/16.1	45.9/57.2	12.9	15.0	8.1

G3MP2	11.6/22.9	13.8/25.0	6.7/17.9	47.8/59.0	13.9	16.1	8.9
CBS-APNO	15.4/26.5	17.3/28.4	10.1/21.3	54.2/65.4	15.4	17.3	10.1

Таблица П45

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для H4'-2-метилхинолина



Энтальпии образования H4′-2-метилхинолина $\Delta_{f}H_{m}^{^{o}}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

метод	(AT)	Реакция 3.1	Реакция 3.2	Реакция 3.3
G4	39.2	39.6	42.2	41.7
G4MP2	36.8	41.6	43.2	46.9
G3MP2	37.2	39.3	42.8	44.6
CBS-APNO	23.3	37.4	42.4	43.6

Энтальпии гипотетических реакций H4′-2-метилхинолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 3.1	Реакция 3.2	Реакция 3.3
G4	47.4	-13.8	19.8
G4MP2	45.4	-14.8	14.6
G3MP2	47.7	-14.4	16.9
CBS-APNO	49.6	-14.0	17.9

Таблица П46

Реакции и энтальпии реакций, рассчитанные с использованием квантово-химических методов для транс-H10-2-метилхинолина





Энтальпии образования транс-H10-2-метилхинолина $\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль-1

метод	(AT)	Реакция 4.1	Реакция 4.2 (t)	Реакция 4.2 (c)	Реакция 4.3 (t)	Реакция 4.3 (c)
G4	-155.7	-156.8	-148.6	-147.0	-151.1	-149.5
G4MP2	-155.2	-155.7	-148.4	-146.8	-149.7	-148.1
G3MP2	-153.0	-156.0	-148.1	-146.4	-150.0	-148.4
CBS-APNO	-174.2	-155.5	-149.4	-147.6	-150.6	-148.9

Энтальпии гипотетических реакций транс-H10-2-метилхинолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}({ m g}, 298.15~{ m K})$	Реакция 4.1	Реакция 4.2 (t)	Реакция 4.2 (c)	Реакция 4.3 (t)	Реакция 4.3 (c)
G4	38.7	5.5	16.8	-11.4	-0.1
G4MP2	37.6	5.3	16.6	-12.8	-1.5
G3MP2	37.9	5.0	16.2	-12.5	-1.2
CBS-APNO	37.4	6.3	17.4	-11.9	-0.7

Энтальпии образования цис-H10-2-метилхинолина $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), кДж·моль-

метод	(AT)	Реакция 4.1	Реакция 4.2(с)	Реакция 4.2(t)	Реакция 4.3(с)	Реакция 4.3(t)
G4	-149.1	-150.2	-140.4	-142.0	-142.9	-144.5
G4MP2	-148.3	-148.9	-139.9	-141.6	-141.2	-142.8
G3MP2	-145.8	-148.8	-139.3	-141.0	-141.2	-142.9
CBS-APNO	-167.7	-149.1	-141.1	-142.9	-142.4	-144.2

Энтальпии гипотетических реакций цис-H10-2-метилхинолина $\Delta_r H_m^{\circ}$ (g, 298.15 K), кДж·моль⁻¹

$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}$ (g, 298.15 K)	Реакция 4.1	Реакция 4.2 (c)	Реакция 4.2 (t)	Реакция 4.3 (c)	Реакция 4.3 (t)
G4	32.1	10.2	-1.1	-6.7	-18.0
G4MP2	30.8	9.7	-1.5	-8.4	-19.7
G3MP2	30.7	9.1	-2.1	-8.4	-19.6
CBS-APNO	31.0	10.9	-0.2	-7.2	-18.3

Таблица П47

Состав исходных смесей для исследования химического равновесия системы флуорантен/пергидрофлуорантен ^а

	Состав исходных смесей/% мол	m _{вещество} /Г	m _{растворитель} / _Г	
--	------------------------------	--------------------------	--	--

0.42–[FL]; 0.12–[4H-FL]; 0.01–[6H-FL]; 30.34	0.71	37.58	a
– [H ₂]; 69.01 – [н-С ₇]			
0.55–[FL]; 0.07–[4H-FL]; 0.01–[6H-FL]; 0.01	0.71	35.99	b
- [10H-FL]; 33.48 – [H ₂]; 65.87 – [н-С ₇]			
0.47-[FL]; 0.02-[4H-FL]; 0.13-[10H-FL]; 0.03	0.71	36.26	с
- [16H-FL]; 32.13 – [H ₂]; 67.22 – [н-С ₇]			

^а[FL] = Флуорантен; [4H-FL] = Тетрагидрофлуорантен, [6H-FL] =Гексагидрофлуорантен, [10H-FL] = Декагидрофлуорантен, [16H-FL] = Гексагидрофлуорантен, [н-С₇] = н-гептан.

Таблица П48

 $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm 0}({\rm g}),$ Корреляция рассчитанных G4-методом энтальпий образования, с экспериментальными данных при 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm AT}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({ m g})_{\rm corr}{}^{\rm a}$	Δ^{b}
бифенил	174.6	179.7 [227]	183.8	-4.1
2-метилбифенил	145.4	152.3 [227]	154.1	-1.8
2.2'-диметилбифенил	109	117.3 [227]	117.1	0.2
2-этил-бифенил	123.1	127.6 [227]	131.4	-3.8
3-изопропилбифенил	90.5	96.7 [227]	98.2	-1.5
флуорантен	273.5	286.5 [табл. 61]	284.5	2.0
трифенилен	260.5	270.0 [161]	271.3	-1.3
1.2-дифенил-бензол	266.9	281.1 [224]	277.8	3.3
1.3-дифенил-бензол	265.1	279.9 [224]	275.9	4.0
1.4-дифенил-бензол	265.8	277.0 [224]	276.7	0.3
аценафтен	150.4	156.8 [161]	159.2	-2.4
тетралин	16.1	26.0 [115]	22.5	3.5
цис-декалин	-173.9	-169.2 [115]	-170.9	1.7
транс-декалин	-185.1	-182.1 [115]	-182.3	0.2

^а Рассчитано по уравнению: $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G4}$ / кДж·моль⁻¹ = 1.0179 × $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g},{\rm AT})$ + 6.1 при R^2 = 0.9997 ^b Разница между 3 и 4 столбцом.

Таблица П49

образования, $\Delta_{f}H_{m}^{0}(g)$, с Корреляция рассчитанных G4MP2-методом энтальпий экспериментальными данных при 298.15 К (кДж моль⁻¹)

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm AT}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm g})_{\rm corr}{}^{\rm a}$	Δ^{b}
флуорантен	262.5	286.5 [табл. 60]	286.0	0.5
1.2-дифенил-бензол	254.7	281.1 [228]	277.9	3.2
1.3-дифенил-бензол	252.4	279.9 [228]	275.5	4.4
1.4-дифенил-бензол	252.9	277.0 [228]	276.0	1.0
аценафтен	143.2	156.8 [162]	161.3	-4.5
тетралин	16.9	26.0 [115]	29.2	-3.2
цис-декалин	-175.2	-169.2 [115]	-171.7	2.5
транс-декалин	-186.5	-182.1 [115]	-183.6	1.5

^а Рассчитано по уравнению: $\Delta_{\rm f} H^{\scriptscriptstyle 0}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G4MP2}$ / кДж·моль⁻¹ = 1.0459 × $\Delta_{\rm f} H^{\scriptscriptstyle 0}_{\rm m}({\rm g},{\rm AT})$ + 11.5 ^b Разница между 3 и 4 столбцом. при *R*² = 0.9997

Соединение	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({ m g})_{\rm AT}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})_{\rm exp}$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({ m g})_{\rm corr}{}^{\rm a}$	Δ^{b}
бифенил	165	179.7 [157]	183.2	-3.5
2-метилбифенил	136.3	152.3 [157]	153.2	-0.9
2.2'-диметилбифенил	101.5	117.3 [157]	116.8	0.5
3.3'-диметилбифенил	96.4	107.9 [157]	111.5	-3.6
4.4'-диметилбифенил	100	110.8 [157]	115.2	-4.4
2-этил-бифенил	114	127.6 [157]	129.9	-2.3
3-изопропилбифенил	82.3	96.7 [157]	96.7	0.0
флуорантен	263.8	286.5 [табл. 60]	286.6	-0.1
1.2-дифенил-бензол	253.5	281.1 [228]	275.8	5.3
1.3-дифенил-бензол	252	279.9 [228]	274.2	5.7
1.4-дифенил-бензол	252.5	277.0 [228]	274.8	2.2
аценафтен	143.7	156.8 [228]	160.9	-4.1
тетралин	16.3	26.0 [115]	27.7	-1.7
цис-декалин	-175.3	-169.2 [115]	-172.8	3.6
транс-декалин	-186.5	-182.1 [115]	-184.5	2.4

Корреляция рассчитанных G3MP2-методом энтальпий образования, $\Delta_f H_m^0(g)$, с экспериментальными данных при 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

^а Рассчитано по уравнению: $\Delta_{\rm f} H^{\scriptscriptstyle 0}_{\rm m}({\rm g})_{\rm G3MP2}$ / кДж·моль-1 = 1.0462 × $\Delta_{\rm f} H^{\scriptscriptstyle 0}_{\rm m}({\rm g},\,{\rm AT})$ + 10.5 при R^2 = 0.9995

^b Разница между 3 и 4 столбцом.

Таблица П51

Результаты по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа) для 2-аминоэтанол-1 ^а

т (вещества) /г	0.332501	0.332852	0.261355	0.386468	0.296996	0.271501
т'(хлопок) /г	0.001164	0.00106	0.001033	0.000929	0.000936	0.001018
<i>т</i> "(полиэтилен)/г	0.380399	0.373439	0.420821	0.368398	0.378251	0.409087
$\Delta T_{ m c}/{ m K}$	1.75438	1.73294	1.76085	1.80826	1.68819	1.74187
$(\varepsilon_{calor}) \cdot (-\Delta T_c) / Дж$	-25959.8	-25642.6	-26055.5	-26757.1	-24980.4	-25776.0
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-29.83	-28.87	-29.45	-30.82	-28.44	-29.32
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	66.89	65.7	60.92	66.89	60.32	63.31
$\Delta U_{ m corr}$ /Дж	6.92	8.05	7.1	7.07	6.68	7.01
<i>-m</i> '·Δ _c u' /Дж	19.72	17.96	17.5	15.74	15.86	17.25
- m "· $\Delta_{c}u$ " /Дж	17634.27	17311.62	19508.13	17077.94	17534.7	18964.17
$\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	-24847.7	-24840.1	-24837.2	-24892.7	-24886.5	-24874.8
$-\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)			24863.2	± 10.0 °		

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

Таблица П52

Результаты по калориметрии сгорания при $T\!=\!298.15$ К ($p^\circ\!=\!0.1$ МПа) для 2-(метил-амино)-этанола^а

т (вещества) /г	0.322815	0.319368	0.307756	0.311400	0.314351
<i>m</i> '(хлопок) /г	0.004673	0.004278	0.003766	0.003769	0.004380
<i>т</i> "(полиэтилен)/г	0.287429	0.287466	0.289741	0.285619	0.287461
$\Delta T_{ m c} / { m K}$	1.54712	1.54050	1.52390	1.51841	1.53063

$(\epsilon_{ m calor})\cdot$ (- $\Delta T_{ m c})/Дж$	-22899.7	-22801.7	-22556.0	-22474.8	-22655.6		
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-27.58	-27.34	-27.04	-26.92	-27.19		
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	29.86	38.23	34.64	37.03	36.43		
$\Delta U_{ m corr}/{ m Д}$ ж	6.47	6.37	6.31	6.27	6.34		
<i>-m'</i> ·Δ _c u' /Дж	79.18	72.64	63.81	63.87	74.22		
- m "· $\Delta_{c}u$ " /Дж	13341.5	13343.2	13448.8	13257.4	13342.9		
$\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	-29336.7	-29334.9	-29339.9	-29341.9	-29339.5		
$-\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	29338.6 ± 1.2 °						

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

Таблица П53

Результаты по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа) для 2-(диметил-амино)-этанола^а

т (вещества) /г	0.285881	0.327305	0.365409	0.375315	0.264314	0.274568
<i>т</i> '(хлопок) /г	0.000907	0.000998	0.000902	0.001118	0.001016	0.001026
<i>т</i> "(полиэтилен)/г	0.379921	0.401809	0.299842	0.326903	0.385904	0.375143
$\Delta T_{ m c}$ /K	1.8199	1.97868	1.74306	1.85026	1.79149	1.77942
$(\varepsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-26930.7	-29280.3	-25793.6	-27380.0	-26510.3	-26331.7
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-30.5	-33.99	-28.95	-31	-29.22	-29.71
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	62.71	68.69	63.91	68.69	60.92	60.92
$\Delta U_{ m corr}$ /Дж	7.19	7.97	6.52	7.02	7.07	7.02
<i>-m</i> '·Δ _c u' /Дж	15.37	16.91	15.28	18.94	17.22	17.39
<i>-m</i> "·Δ _c u" /Дж	17612.11	18626.78	13899.87	15154.34	17889.47	17390.62
$\Delta_{\rm c} u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	-32404.2	-32367.3	-32393.8	-32404.8	-32404.2	-32361.5
$-\Delta_{\rm c} u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	32389.3 ± 8.1 °					

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

Таблица П54

Результаты по калориметрии сгорания при T = 298.15 К ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) для 2-(диэтил-амино)-этанол^а

т (вещества) /г	0.338147	0.332137	0.233922	0.263391	0.272525	
<i>m</i> '(хлопок) /г	0.00106	0.001054	0.000877	0.00087	0.000952	
<i>т</i> "(полиэтилен)/г	0.360401	0.293078	0.380833	0.37599	0.35991	
$\Delta T_{ m c}$ /K	1.94915	1.72334	1.76121	1.81717	1.78839	
$(\varepsilon_{calor}) \cdot (-\Delta T_c) / Дж$	-28843.3	-25501.8	-26062.2	-26890.3	-26464.4	
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-33.22	-28.71	-29.3	-30.1	-29.92	
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	68.69	59.73	57.93	58.23	59.13	
$\Delta U_{ m corr}/{ m Д}$ ж	7.73	6.56	7.06	7.22	7.09	
<i>-m'</i> ·Δ _c u' /Дж	17.96	17.86	14.86	14.74	16.13	
- m "· $\Delta_{c}u$ " /Дж	16707.22	13586.3	17654.39	17429.88	16684.46	
$\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	-35709.1	-35708.3	-35726.9	-35727.3	-35694.2	
$-\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	35713.2 ± 6.3 °					

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

т (вещества) /г	0.341342	0.370835	0.260824	0.295521	0.304006
т'(хлопок) /г	0.001239	0.00129	0.001059	0.000889	0.001222
<i>т</i> "(полиэтилен)/г	0.403938	0.28775	0.363038	0.404623	0.378325
$\Delta T_{ m c}$ /K	1.93268	1.62567	1.64731	1.84547	1.77968
$(\varepsilon_{calor}) \cdot (-\Delta T_c) / Дж$	-28598.1	-24055.3	-24376.7	-27309.1	-26335.5
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-32.96	-27.32	-27.39	-31.49	-29.89
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	70.48	63.31	58.23	65.1	62.71
$\Delta U_{ m corr}$ /Дж	7.75	6.13	6.51	7.49	7.08
<i>-m'</i> ·Δ _c u' /Дж	20.99	21.86	17.94	15.06	20.71
- m "· $\Delta_{c}u$ " /Дж	18725.48	13339.31	16829.46	18757.23	17538.13
$\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	-28728.8	-28724.2	-28724.2	-28748	-28739.1
$-\Delta_{\rm c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	28732.9 ± 4.7 °				

Результаты по калориметрии сгорания при $T=298.15~{\rm K}~(p^\circ=0.1~{\rm M}\Pi{\rm a})$ для 1-амино-2-пропанола^а

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

Таблица П56

Результаты по калориметрии сгорания при $T=298.15~{\rm K}~(p^\circ=0.1~{\rm M}\Pi{\rm a})$ для 3-амино-1-пропанола^а

	0.220646	0.211102	0.420201	0.200000	0.010607	0 106707
т (вещества) /г	0.329646	0.311102	0.420381	0.380989	0.212697	0.196/8/
<i>m</i> '(хлопок) /г	0.001145	0.000985	0.001133	0.00122	0.001159	0.001259
т"(полиэтилен)/г	0.403117	0.371516	0.363364	0.304793	0.397829	0.416303
$\Delta T_{ m c}/{ m K}$	1.91105	1.77537	1.96451	1.70515	1.66592	1.69285
$(\varepsilon_{ m calor})$ ·(- $\Delta T_{ m c}$) /Дж	-28278.1	-26270.4	-29069.1	-25231.3	-24652.1	-25050.6
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_{\text{c}}) / Дж$	-32.68	-30.05	-33.93	-28.71	-27.52	-27.92
$\Delta U_{ m decomp}$ HNO ₃ /Дж	68.09	63.31	74.66	66.89	51.96	57.93
$\Delta U_{ m corr}$ /Дж	7.7	7.05	7.73	6.45	6.75	6.86
<i>-m'`</i> Δ _c u' /Дж	19.4	16.69	19.2	20.67	19.64	21.33
- $m''\cdot\Delta_{c}u''$ /Дж	18687.42	17222.48	16844.57	14129.38	18442.28	19298.68
$\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г-1)	-28904	-28900.2	-28918.7	-28968.4	-28956.4	-28933.7
$-\Delta_{c}u^{\circ}$ (liq) /(Дж·г ⁻¹)	28930.2 ± 11.4 °					

^а Расшифровка символов приведена в таблице П8.

Таблица П57

Конформационный анализ аминоспиртов. Энтальпии образования стабильных конформеров и их концентрация в равновесной смеси при 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

Структура	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({ m g},{ m AT})$	Кол-во
2-амино-этанол		
	-204.1	91.18%

	-198.1	8.10%
به چ ند و ا	-192.1	0.72%
Равновесная смесь:	-2(3.5
З-амино-1-пропанол		
می قرم ای قرم	-227.6	99.23%
ندونگ بوه بوه	-214.7	0.55%
	-212.5	0.22%
Равновесная смесь:	-22	27.5
4-амино-1-бутанол		
	-249.9	99.58%
	-232.6	0.09%
م <mark>ہ کا ج</mark>	-235.7	0.32%
Равновесная смесь	_74	98
5-амино-пентанол-1	-2-	r ∕ • ∪
	-264.8	96.26%



Равновесная смесь:	-264.4		
5-амино-1-гексанол	-283.2	86.13%	
	-273.8	1.94%	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	-278.3	11.93%	
Равновесная смесь:	-281.6		

Таблица П58

Конформационный анализ разветвленных аминоспиртов. Энтальпии образования наиболее устойчивых конформеров и их концентрация в равновесной смеси при 298.15 К (кДж·моль⁻¹)













Таблица П59

Термохимические данные для пиперазин-2,5-диона при T = 298.15 К ($p^\circ = 0.1$ МПа) (кДж·моль-1) а

	$T_{ m fus}/ m K$	$\Delta^{ m l}_{ m cr} H^{ m o}_{ m m}$ b	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm cr})$	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm liq})$		
пиперазин-2,5-дион	589 [158]	18.0±4.6	-455.0±1.6 [225]	-437.0±4.9		
^а Погрешности выражены как расширенная погрешность с уровнем достоверности 0.95.						

^b Энтальпия плавления $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{0}(T_{fus}) = T_{fus} \times$ "Константа Walden" = 589 × 0.0565 = 33.3 кДж·моль⁻¹ приведена к температуре T = 298.15 K с помощью уравнения: $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{0}(298.15 \text{ K})/(\kappa Дж·моль⁻¹) = \Delta_{cr}^{l}H_{m}^{0}(T_{fus}/\text{K}) - (\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{0} - \Delta_{l}^{g}C_{p,m}^{0}) \times [(T_{fus}/\text{K}) - 298.15 \text{ K}].$