Термодинамические свойства L-ментола в кристаллическом и газообразном состояниях

А.В. Блохин[@], Я.Н. Юркштович

Белорусский государственный университет, Минск, 220006 Беларусь

[@] Автор для переписки, e-mail: blokhin@bsu.by

Цели. Ментол при местном воздействии, употреблении в пищу или вдыхании вызывает ощущение охлаждения и снижает нервную активность, что объясняет его широкое применение в качестве отдушки и вкусовой добавки в пищевой и табачной промышленности, косметике, а также в качестве мягкого анестетика и антисептика в стоматологии. Цель работы заключалась в комплексном термодинамическом исследовании L-ментола в кристаллическом и газообразном состояниях.

Методы. Методом бомбовой калориметрии сгорания была определена энергия сгорания L-ментола в кристаллическом состоянии. Методом адиабатической калориметрии была получена температурная зависимость теплоемкости L-ментола в интервале 5–370 К и найдены его параметры плавления. Квантово-химические вычисления производились на выделенной виртуальной машине в облачном сервисе Google Cloud Platform с использованием 8 вычислительных ядер Intel Xeon Scalable Processor (Skylake) с тактовой частотой 2.0 ГГц (до 2.7 ГГц при пиковой нагрузке) и 8 ГБ оперативной памяти.

Результаты. Были определены энергия и энтальпия сгорания L-ментола в кристаллическом состоянии. С использованием величины стандартной энтальпии сублимации был выполнен расчет стандартной энтальпии образования L-ментола в газообразном состоянии. На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления получены стандартные термодинамические функции (приведенная энтальпия, энтропия и приведенная энергия Гиббса) L-ментола в кристаллическом и жидком состояниях. Обоснована группа изодесмических реакций для *ab initio* расчета энтальпии образования газообразного L-ментола, и с использованием композитного квантово-химического метода Gaussian 4 вычислены электронная энергия и частоты нормальных колебаний молекул-участников этих реакций. В рамках модели электростатического потенциала по расширенному уравнению Политцера рассчитана энтальпия сублимации L-ментола.

Выводы. Впервые было проведено комплексное термодинамическое исследование L-ментола в различных агрегатных состояниях. Величины, рассчитанные с помощью полуэмпирических методов, согласуются в пределах погрешностей с опытными величинами, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Ключевые слова: L-ментол, термодинамические свойства, калориметрия, теплоемкость, энтальпия образования, параметры фазовых переходов, квантово-химические расчеты.

Для цитирования: Блохин А.В., Юркштович Я.Н. Термодинамические свойства L-ментола в кристаллическом и газообразном состояниях. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(1):28-36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-28-36>

Thermodynamic properties of L-menthol in crystalline and gaseous states

Andrey V. Blokhin[@], Yana N. Yurkshtovich

Belarusian State University, Minsk, 220006 Belarus

[@]Corresponding author, e-mail: blokhin@bsu.by

Objectives. Menthol causes a cooling sensation and reduces the nerve activity when it is applied locally, ingested, or inhaled. This feature explains its extensive use as both an aromatizer and a flavoring agent in food manufacturing, tobacco industry, cosmetics production, as well as a mild anesthetic and antiseptic in dentistry. This work aimed to perform a comprehensive thermodynamic study of L-menthol in both crystalline and gaseous states.

Methods. To determine the combustion energy of L-menthol in the crystalline state, combustion bomb calorimetry was used. The temperature dependence of L-menthol's heat capacity in the range of 5–370 K and the melting (fusion) parameters were determined using adiabatic calorimetry. Quantum chemical calculations were performed on a standalone virtual machine in the Google Cloud Platform using an eight-core Intel Xeon Scalable Processor (Skylake) with a 2.0 GHz (up to 2.7 GHz at peak load) clock frequency and 8 GB RAM.

Results. The energy and enthalpy of L-menthol combustion in the crystalline state were determined, and the standard enthalpy of L-menthol formation in the gaseous state was calculated using the standard enthalpy of sublimation. The standard thermodynamic functions (reduced enthalpy, entropy, and reduced Gibbs energy) of L-menthol in both crystalline and liquid states were obtained based on the smoothed values of heat capacity and melting parameters. The group of isodesmic reactions for the *ab initio* calculation of the enthalpy of formation for gaseous L-menthol was substantiated. Electronic energy and frequencies of normal modes of the molecules involved in these reactions were calculated using the Gaussian 4 composite quantum chemical method. Further, the sublimation enthalpy of L-menthol was calculated using the extended Politzer equation according to the electrostatic potential model.

Conclusions. The first comprehensive thermodynamic study of L-menthol in various states of aggregation was performed, and the values calculated using semiempirical methods were consistent with the experimental values within error limits, which confirms the reliability of the results.

Keywords: L-menthol, thermodynamic properties, calorimetry, heat capacity, enthalpy of formation, phase transition parameters, quantum chemical calculations.

For citation: Blokhin A.V., Yurkshtovich Ya.N. Thermodynamic properties of L-menthol in crystalline and gaseous states. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(1):28-36 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-28-36>

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития физической химии одной из наиболее актуальных задач является поиск и разработка методов расчета свойств вещества на основе структурных данных молекулы. Возможность *ab initio* расчета свойств веществ позволяет перейти к направленному синтезу соединений, что существенно сокращает время и затраты, выделенные на проведение исследований.

Значения термодинамических свойств веществ используются для расчета тепловых характеристик реакций и ряда технологических параметров, что актуализирует их определение для как можно большего числа веществ.

Ментол при местном воздействии, употреблении в пищу или вдыхании вызывает ощущение

охлаждения и снижает нервную активность, что объясняет его широкое применение в качестве отдушки и вкусовой добавки в пищевой и табачной промышленности, косметике, а также в качестве мягкого анестетика и антисептика в стоматологии [1].

Методом бомбовой калориметрии сгорания была определена стандартная энтальпия сгорания L-ментола в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K, на основании которой были рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллического и газообразного вещества при данной температуре. Методом адиабатической калориметрии была исследована температурная зависимость теплоемкости L-ментола в кристаллическом и жидком состоянии, и были найдены температура и энтальпия его плавления. На основании сплаженных значений теплоемкости и параметров плавления были вычислены стандартные

термодинамические функции L-ментола в температурном интервале 5–370 К.

Стандартная энтальпия образования L-ментола в газообразном состоянии была рассчитана с использованием композитного метода Gaussian 4 [2], а его энтальпия сублимации была определена в рамках модели электростатического потенциала. Рассчитанные значения энтальпий образования и сублимации согласуются с экспериментальными величинами в пределах совместной погрешности их определения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемый образец L-ментола был предоставлен РУП «Белфармация», Беларусь. Его чистота (содержание L-ментола в образце), по данным газожидкостной хроматографии, составила не менее 99.98 масс. %. Чистота образца 99.73 ± 0.02 мол. % и температура плавления L-ментола $T_{\text{fus}} = 315.60 \pm 0.02$ К были определены методом фракционного плавления в двух сериях опытов в адиабатическом калориметре. Опытные данные были аппроксимированы с использованием МНК линейным уравнением:

$$T = T_{\text{fus}} - \frac{RT_{\text{fus}}^2(1-x)}{\Delta_{\text{fus}}H_m} \frac{1}{f}, \quad (1)$$

где $(1-x)$ – мольная доля примесей в исходном образце; f – равновесная доля расплава при температуре T , равная отношению теплоты, уже затраченной на плавление образца, к общей теплоте плавления вещества; $\Delta_{\text{fus}}H_m$ ($\text{Дж} \times \text{моль}^{-1}$) – энтальпия плавления вещества при T_{fus} .

Зависимость равновесной температуры от величины, обратной доле расплава, представлена на рис. 1.

Рис. 1. Результаты опытов по фракционному плавлению образца L-ментола.

Fig. 1. Experimental results for the fractional melting of the L-menthol sample.

Энтальпия сгорания L-ментола была определена в автоматическом калориметре сгорания с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой (объемом 320 см^3) [3, 4]. Изменение температуры в ходе опыта фиксировалось при помощи платинового термометра сопротивления ($R = 500 \text{ Ом}$). Перед спрессовыванием в таблетки ментол сушился в эксикаторе над пятиокисью фосфора. Операции по подготовке вещества к сжиганию в калориметре проводились на воздухе. Ментол в виде спрессованных таблеток помещался на платиновую проволоку ($d = 0.05 \text{ мм}$). В калориметрическую бомбу до начала опыта добавлялся 1 мл дистиллированной воды для насыщения системы водяным паром. Реакция проводилась в атмосфере кислорода при давлении $\sim 30 \text{ атм}$ и инициировалась электрическим током.

Для введения поправки на теплоту окисления азота, являющегося примесью в кислороде, конденсат, образовавшийся в бомбе, количественно переносился в химический стакан и оттитровывался 0.1 М раствором NaOH .

Все данные считывались с калориметра при помощи персонального компьютера. Начальный и конечный периоды составили 20 отсчетов, а главный – 25 (интервал между отсчетами 30 с). Входные параметры для расчета энергии сгорания ментола приведены в табл. 1. Расчет энергии сгорания производился с учетом поправок Уошборна [5].

Таблица 1. Входные данные для расчета энергии сгорания L-ментола
Table 1. Input data for calculating the combustion energy of L-menthol

	Свойство Parameter	Значение Value
1	Плотность, $\text{г} \times \text{см}^{-3}$ Density, $\text{г} \times \text{см}^{-3}$	0.946
2	Теплоемкость, $\text{Дж} \times \text{г}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ Heat capacity, $\text{J} \times \text{г}^{-1} \times \text{К}^{-1}$	1.60045
3	$(\partial U / \partial P)_T$, $\text{Дж} \times \text{МПа}^{-1} \times \text{г}^{-1}$ $(\partial U / \partial P)_T$, $\text{J} \times \text{МПа}^{-1} \times \text{г}^{-1}$	–0.106
4	Теплота испарения платиновой проволоки, $\text{Дж} \times \text{г}^{-1}$ Heat of vaporization of platinum wire, $\text{J} \times \text{г}^{-1}$	–420

Измерение теплоемкостей кристаллического и жидкого L-ментола в интервале 5–70 К и определение параметров его плавления было выполнено в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (Термис, Москва, Россия), описанном ранее [4, 6]. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R = 50 \text{ Ом}$), размещенным на внутренней поверхности адиабатического экрана. Адиабатические условия в калориметре поддерживались с помощью дифференциальной термопары

(медь + 0.1% железо)/хромель и двух нагревателей: основного и дополнительного для устранения градиентов температур по длине адиабатической оболочки. Управление нагревателями и определение видимой энергии, измерение температуры и расчет теплоемкостей в калориметрическом опыте осуществлялись с помощью автоматического блока управления АК-6.25.

Образец вещества помещался на воздухе в контейнер объемом $\sim 1.0 \text{ см}^3$ на 4/5 его объема. После загрузки образца проводилась дегазация контейнера с образцом в вакууме в течение 30 минут. Для обеспечения быстрого установления теплового равновесия при проведении калориметрических измерений после дегазации контейнер заполнялся гелием при давлении 10 кПа, после чего он герметично закрывался бронзовой крышкой. В качестве уплотнителя использовалось индиевое кольцо. Взвешивание контейнера с образцом проводилось на весах Mettler-Toledo AG245 с максимальной погрешностью $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ г}$. Герметичность контейнера контролировалась путем нескольких циклов выдерживания контейнера на воздухе и в вакууме до постоянной массы. В температурном интервале 80–370 К в качестве хладагента использовался жидкий азот, а в температурном интервале 5–100 К – жидкий гелий. Погрешность измерения теплоемкости в адиабатическом калориметре не превышает $\pm 0.4\%$ в интервале 20–370 К, $\pm 1\%$ в интервале 10–20 К и $\pm 2\%$ в области 5–10 К. Вклад теплоемкости образца в суммарную теплоемкость заполненной калориметрической ампулы составлял не менее 45%.

Энтальпия образования L-ментола в газообразном состоянии была вычислена с использованием композитного квантово-химического метода Gaussian 4. Расчет полных энергий молекул и частот нормальных колебаний был выполнен в программе GAUSSIAN 09. Вычисления производились на выделенной виртуальной машине в облачном сервисе Google Cloud Platform с использованием 8 вычислительных ядер Intel Xeon Scalable Processor (Skylake) с тактовой частотой 2.0 ГГц (до 2.7 ГГц при пиковой нагрузке) и 8 ГБ оперативной памяти.

Для расчета энтальпии сублимации L-ментола было использовано расширенное уравнение Политцера, при этом необходимые молекулярные параметры вещества были получены с использованием пакета Multiwfn 3.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартные энергия и энтальпия сгорания L-ментола в кристаллическом состоянии по результатам серии из шести опытов при $T = 298.15 \text{ К}$ составили соответственно:

$$\Delta_c U_{298}^\circ = -(6304.4 \pm 1.3) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_c H_{298}^\circ = -(3615.6 \pm 1.3) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпия образования ментола в кристаллическом состоянии равна:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{кр}) = -(477.8 \pm 1.9) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпия образования ментола в газообразном состоянии при $T = 298.15 \text{ К}$ с учетом рекомендованного значения энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = (84.4 \pm 1.7) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ [7] равна:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{г}) = -(393.4 \pm 2.5) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}.$$

Температурная зависимость теплоемкости L-ментола в конденсированном состоянии в интервале 5–370 К при давлении насыщенного пара представлена на рис. 2. Для расчета значений молярных теплоемкостей использованы значения относительных атомных масс, рекомендованные ИЮПАК [8].

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости L-ментола в интервале 5–370 К.

Fig. 2. Dependence of the heat capacity of L-menthol on temperature in the range of 5–370 K.

Энтальпия и энтропия плавления L-ментола, определенные по результатам серии из 4 опытов, при $T_{\text{fus}} = 315.60 \text{ К}$ равны соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ &= (13.47 \pm 0.06) \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1} \text{ и} \\ \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ &= (42.68 \pm 0.19) \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Сглаженные значения теплоемкости и стандартные термодинамические функции L-ментола в конденсированном состоянии в интервале 5–370 К приведены в табл. 2 и представлены на рис. 3–6.

Расчет энтальпии образования ментола в газообразном состоянии был выполнен по методу изодесмических реакций (реакций, в которых до и после сохраняется одинаковое число связей одного типа). Ментол является нежесткой молекулой с достаточно большим числом волчков, поэтому в составленных газофазных изодесмических реакциях исходные реагенты также обладают достаточным числом вращательных степеней свободы.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции L-ментола в температурном интервале 5–370 K
 Table 2. Standard thermodynamic functions of L-menthol in the temperature range of 5–370 K

T, K	$C_{p,m}^{\circ}$	$\Delta_0^T H_m^{\circ} / T$	$\Delta_0^T S_m^{\circ}$	$-\Delta_0^T G_m^{\circ} / T$
	Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹ J×mol ⁻¹ ×K ⁻¹			
	Кристалл Crystal			
5	0.858±0.017	0.2148±0.0043	0.2864±0.0057	0.0716±0.0014
25	27.36±0.30	10.49±0.15	15.64±0.23	5.151±0.073
50	53.14±0.21	25.84±0.19	43.18±0.40	17.34±0.14
100	95.95±0.38	50.28±0.24	93.27±0.60	42.98±0.24
150	134.0±0.5	72.00±0.32	139.5±0.8	67.55±0.34
200	169.3±0.7	91.90±0.39	182.9±1.0	91.02±0.43
250	206.5±0.8	111.0±0.5	224.6±1.1	113.6±0.5
298.15	250.1±1.0	129.8±0.5	264.6±1.3	134.7±0.6
300	252.3±1.0	130.6±0.5	266.1±1.3	135.5±0.6
315.60	272.3±1.1	137.1±0.6	279.4±1.3	142.3±0.6
Жидкость Liquid				
315.60	376.1±1.5	179.8±0.7	322.1±1.5	142.3±0.6
350	422.3±1.7	201.5±0.8	363.5±1.7	162.0±0.7
370	437.0±1.7	213.9±0.9	387.5±1.8	173.6±0.8

Экспериментальные значения энтальпий образования участников изодесмических реакций, электронная энергия молекул, поправки на нулевые колебания и температурная поправка приведены в табл. 3.

Значения стандартных энтальпий изодесмических реакций и соответствующих им стандартных энтальпий образования газообразного L-ментола приведены в табл. 4.

Рассчитанное с использованием квантово-химического композитного метода Gaussian 4 значение энтальпии образования ментола адекватно экспериментальной величине. Хорошая сходимость расчетного значения с опытной величиной объясняется качественным подбором группы изодесмических реакций, в которых учитывается энергия внутреннего вращения молекулы ментола за счет включения в изодесмические реакции алканов общей формулой C_nH_{2n+2} с большим числом волчков внутреннего вращения. Полученный результат расчетов можно считать химически точным, поскольку отклонение от экспериментальной величины не превышает 4 кДж×моль⁻¹.

Оптимизация геометрии молекулы L-ментола была выполнена в рамках расчетов его энтальпии образования в газообразном состоянии с использованием метода Gaussian 4. Оптимизированная структура наиболее устойчивого конформера L-ментола представлена на рис. 7.

Расширенное уравнение Политцера, включающее меру локальной полярности, имеет вид [16]:

$$\Delta_{\text{sub}} H = a(SA)^2 + b\sqrt{\sigma_{\text{tot}}^2} \nu + c\Pi + d, \quad (2)$$

где SA – площадь молекулярной поверхности; ν – мера баланса между положительным и отрицательными экстремумами на поверхности молекулы; σ_{tot}^2 – мера изменчивости потенциала на молекулярной поверхности; Π – мера локальной полярности.

Коэффициенты a , b , c и d подбираются путем минимизации отклонения от набора экспериментальных значений энтальпий сублимации. В работе [16] получены следующие значения коэффициентов: $a = 0.0002606$ ккал×моль⁻¹×Å⁻⁴; $b = 1.8247560$; $c = 0.3475950$; $d = -0.8151050$ ккал×моль⁻¹.

Молекулярные параметры L-ментола и его энтальпия сублимации, рассчитанная по уравнению (2), представлены в табл. 5. Погрешность расчетного значения энтальпии сублимации принята равной 3%. Доверительные интервалы рассчитанной и рекомендованной [7] величин энтальпии сублимации L-ментола перекрываются, что свидетельствует о надежности использованного метода.

Рис. 3. Температурная зависимость сглаженной теплоемкости L-ментола.

Fig. 3. Dependence of the smoothed heat capacity of L-menthol on temperature.

Рис. 4. Температурная зависимость приведенной энтальпии L-ментола.

Fig. 4. Dependence of the specific enthalpy of L-menthol on temperature.

Рис. 5. Температурная зависимость энтропии L-ментола.

Fig. 5. Dependence of the entropy of L-menthol on temperature.

Рис. 6. Температурная зависимость приведенной энергии Гиббса L-ментола.

Fig. 6. Dependence of the specific Gibbs energy of L-menthol on temperature.

Таблица 3. Данные для расчета энтальпии образования L-ментола в газообразном состоянии по методу изодесмических реакций

Table 3. Data for calculating the enthalpy of formation of L-menthol in a gaseous state using isodesmic reactions

	Вещество Compound	$\Delta_f H_{298, экп}^\circ$, кДж×моль ⁻¹ $\Delta_f H_{298, exp}^\circ$, кJ×mol ⁻¹	E_c , Хартри E_c , hartree	ZPVE*, Хартри ZPVE*, hartree	ΔH_0^{298} , кДж×моль ⁻¹ ΔH_0^{298} , кJ×mol ⁻¹
a	Метан Methane	-(74.6±0.3) [9]	-40.50941 [10]	0.044115	10.018
b	3-Метил-1-бутанол 3-Methyl-1-butanol	-(301.3±1.5) [11]	-272.93124	0.162327	23.904
c	2-Бутанол 2-Butanol	-(293.0±1.5) [12]	-233.63117	0.134104	20.533

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

	Вещество Compound	$\Delta_f H_{298, \text{эксп}}^\circ$, кДж×моль ⁻¹ $\Delta_f H_{298, \text{exp}}^\circ$, kJ×mol ⁻¹	E_e , Хартри E_e , hartree	ZPVE*, Хартри ZPVE*, hartree	ΔH_0^{298} , кДж×моль ⁻¹ ΔH_0^{298} , kJ×mol ⁻¹
d	Этан Ethane	-(84.0±0.4) [9]	-79.81155	0.073442	11.677
e	1-Пропанол 1-Propanol	-(257.3±0.4) [11]	-194.31848	0.106664	17.252
f	Изобутан Isobutane	-(134.3±0.6) [13]	-158.42628 [10]	0.129264	11.672
g	2,3-Диметилбутан 2,3-Dimethylbutane	-(177.8±1.0) [12]	-237.038739	0.184983	24.679
h	Циклопентан Cyclopentane	-(77.24±0.75) [15]	-196.51630 [10]	0.138268	16.273
i	2-Метилгептан 2-Methylheptane	-(215.5±1.3) [14]	-315.65058	0.241232	31.942
j	2,3-Диметилпентан 2,3-Dimethylpentane	-(199.2±1.3) [14]	-276.34322	0.213000	28.451
k	Этанол Ethanol	-(234.7±0.3) [11]	-155.01281	0.078591	13.879
l	2-Метилбутан 2-Methylbutane	-(154.5±0.84) [14]	-197.73172	0.157301	21.210
m	2-Метилгексан 2-Methylhexane	-(195.0±1.3) [14]	-276.34430	0.213253	28.367
n	(-)-Ментол (-)-Menthol	-(393.4±2.5)	-468.26965	0.282084	35.712

* значения приведены с учетом масштабирования, $SF = 0.9854$.* values are subject to scaling, $SF = 0.9854$.

Таблица 4. Стандартные энтальпии изодесмических реакций и стандартные энтальпии образования L-ментола в газообразном состоянии

Table 4. Standard enthalpies of isodesmic reactions and standard enthalpies of formation of L-menthol in a gaseous state

	Изодесмическая реакция Isodesmic reaction	$\Delta_r H_{298, \text{эксп}}^\circ$, кДж×моль ⁻¹ $\Delta_r H_{298, \text{exp}}^\circ$, kJ×mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж×моль ⁻¹ $\Delta_f H_{298}^\circ$, kJ×mol ⁻¹
1	$h + f + e = n + 2a$	-71.6	-(391.2±1.2)
2	$b + g + d = n + 3a$	-54.0	-(393.3±2.1)
3	$h + b + d = n + 2a$	-83.0	-(396.4±1.8)
4	$b + j = n + 2a$	-46.5	-(397.8±2.1)
5	$c + j + d = n + 3a$	-42.3	-(394.7±2.2)
6	$b + i = n + d + a$	-31.8	-(390.0±2.0)
7	$l + g + k = n + 3a$	-49.3	-(392.5±1.6)
8	$m + b = n + 2a$	-44.3	-(391.4±2.1)

$$\langle \Delta_f H_{298}^\circ \rangle = -(393.4 \pm 1.9) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$$

$$\langle \Delta_f H_{298}^\circ \rangle = -(393.4 \pm 1.9) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

Рис. 7. Структура наиболее устойчивого конформера L-ментола (DFT, B3LYP, 6-311G (2df, p)).

Fig. 7. Structure of the most stable conformer of L-menthol (DFT, B3LYP, 6-311G (2df, p)).

Таблица 5. Параметры молекулы и рассчитанная по уравнению Политцера энтальпия сублимации L-ментола

Table 5. Molecular parameters and enthalpy of sublimation of L-menthol calculated using the Politzer equation

$SA, \text{\AA}^2$	$\sigma_{tot}^2 \times v, (\text{ккал} \times \text{моль}^{-1})^2$ $\sigma_{tot}^2 \times v, (\text{kcal} \times \text{mol}^{-1})^2$	$\Pi, \text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$ $\Pi, \text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sub} H, \text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{sub} H, \text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sub} H, \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{sub} H, \text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sub} H(\text{эксп}), \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{sub} H(\text{exp}), \text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$
214.6	17.05	5.510	20.6±0.6	86.3±2.6	84.4±1.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бомбовой калориметрии сгорания определена стандартная энергия сгорания кристаллического L-ментола, на основании которой вычислены стандартные энтальпии образования вещества в кристаллическом и газообразном состояниях. Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерены теплоемкости L-ментола в температурном интервале 5–370 К и определены термодинамические параметры его плавления. Рассчитаны стандартные термодинамические функции (приведенная энтальпия, энтропия и приведенная энергия Гиббса) L-ментола в кристаллическом и жидком состояниях. С использованием композитного квантово-химического метода Gaussian 4 и среды GAUSSIAN 09

произведена оптимизация геометрии, рассчитаны частоты нормальных колебаний, электронная энергия и поправка на нулевые колебания для молекулы L-ментола; по методу изодесмических реакций рассчитана его энтальпия образования в газообразном состоянии. В рамках модели электростатического потенциала с использованием пакета Multiwfn 3.7 вычислена энтальпия сублимации вещества. Рассчитанные величины энтальпии образования газообразного вещества и энтальпии сублимации L-ментола согласуются в пределах погрешностей с опытными величинами, что подтверждает надежность использованных полуэмпирических методов определения термодинамических параметров органических веществ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eccles R. Menthol and Related Cooling Compounds. *J. Pharm. Pharmacol.* 1994;46(8):618-630. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1994.tb03871.x>
2. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* 2007;126(8):84108. <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
3. Kabo G.J., Blokhin A.V., Kabo A.G. Investigation of thermodynamic properties of organic substances. Chemical problems of the development of new materials and technologies: Сб. ст. Вып. 1, под. ред. О.А. Ивашкевича. Мн.: БГУ, 2003. С. 176–192.
4. Blokhin A.V., Kabo G.J., Paulechka Y.U. Thermodynamic properties of $[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in the condensed state. *J. Chem. Eng. Data.* 2006;51(4):1377-1388. <https://doi.org/10.1021/je060094d>

REFERENCES

1. Eccles R. Menthol and Related Cooling Compounds. *J. Pharm. Pharmacol.* 1994;46(8):618-630. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1994.tb03871.x>
2. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* 2007;126(8):84108. <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
3. Kabo G.J., Blokhin A.V., Kabo A.G. Investigation of thermodynamic properties of organic substances. In: Ivashkevich O.V. (Ed.) Chemical problems of the development of new materials and technologies. Iss.1. Minsk: BGU; 2003. P. 176–192.
4. Blokhin A.V., Kabo G.J., Paulechka Y.U. Thermodynamic Properties of $[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in the Condensed State. *J. Chem. Eng. Data.* 2006;51(4):1377-1388. <https://doi.org/10.1021/je060094d>

5. Washburn E.W. Standard states for bomb calorimetry. *J. Res. Nat. Bur. Standards.* 1933;10:525-558.

6. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E., Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruck V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodynamics.* 2019;131:225-246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>

7. Štejfa V., Bazyleva A., Blokhin A.V. Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol. *J. Chem. Thermodynamics.* 2019;131:524-543. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.004>

8. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S.J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>

9. Manion J.A. Evaluated Enthalpies of Formation of the Stable Closed-Shell C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002;31(1):123-127. <https://doi.org/10.1063/1.1420703>

10. EPAPS document no. E-JCPSA6-126-310707, URL: http://ftp.aip.org/epaps/journ_chem_phys/E-JCPSA6-126-310707/ (дата обращения: 15.03.19).

11. Chao J., Rossini F.D. Heats of Combustion, Formation, and Isomerization of Nineteen Alkanols. *J. Chem. Eng. Data.* 1965;10(4):374-379. <https://doi.org/10.1021/jc60027a022>

12. Skinner H.A., Snelson A. The heats of combustion of the four isomeric butyl alcohols. *Trans. Faraday Soc.* 1960;56:1776-1783. <https://doi.org/10.1039/TF9605601776>

13. Pittam D.A., Pilcher G. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8. Methane, ethane, propane, *n*-butane and 2-methylpropane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1972;68(0):2224-2229. <https://doi.org/10.1039/F19726802224>

14. Prosen E.J., Rossini F.D. Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25 °C. *J. Res. NBS.* 1945;34:263-269.

15. Prosen E.J., Johnson W.H., Rossini F.D. Heats of formation and combustion of the normal alkylcyclopentanes and cyclohexanes and the increment per CH₂ group for several homologous series of hydrocarbons. *J. Res. NBS.* 1946;37:51-56.

16. Сунцова М.А. Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов: дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2016. С. 101.

5. Washburn E.W. Standard states for bomb calorimetry. *J. Res. Nat. Bur. Standards.* 1933;10:525-558.

6. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E., Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruck V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodynamics.* 2019;131:225-246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>

7. Štejfa V., Bazyleva A., Blokhin A.V. Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol. *J. Chem. Thermodynamics.* 2019;131:524-543. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.004>

8. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S.J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>

9. Manion J.A. Evaluated Enthalpies of Formation of the Stable Closed-Shell C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002;31(1):123-127. <https://doi.org/10.1063/1.1420703>

10. EPAPS document no. E-JCPSA6-126-310707, Available from: http://ftp.aip.org/epaps/journ_chem_phys/E-JCPSA6-126-310707/ (Accessed March 15, 2019).

11. Chao J., Rossini F.D. Heats of Combustion, Formation, and Isomerization of Nineteen Alkanols. *J. Chem. Eng. Data.* 1965;10(4):374-379. <https://doi.org/10.1021/jc60027a022>

12. Skinner H.A., Snelson A. The heats of combustion of the four isomeric butyl alcohols. *Trans. Faraday Soc.* 1960;56:1776-1783. <https://doi.org/10.1039/TF9605601776>

13. Pittam D.A., Pilcher G. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8. Methane, ethane, propane, *n*-butane and 2-methylpropane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1972;68(0):2224-2229. <https://doi.org/10.1039/F19726802224>

14. Prosen E.J., Rossini F.D. Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25 °C. *J. Res. NBS.* 1945;34:263-269.

15. Prosen E.J., Johnson W.H., Rossini F.D. Heats of formation and combustion of the normal alkylcyclopentanes and cyclohexanes and the increment per CH₂ group for several homologous series of hydrocarbons. *J. Res. NBS.* 1946;37:51-56.

16. Suntsova M.A. *Prognozirovanie ental'pii obrazovaniya novykh azotsoderzhashchikh vysokoenergeticheskikh soedinenii na osnove kvantovo-khimicheskikh raschetov: dis ... kand. khim. nauk.* (Prediction of the enthalpies of formation of new nitrogen-containing high-energy compounds based on quantum chemical calculations: Cand. dissertation). Moscow: MGU, 2016. P. 101 (in Russ.).

Об авторах:

Блохин Андрей Викторович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Беларусь, 220006, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

Юрскиевич Яна Николаевна, студентка кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Беларусь, 220006, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: yanayursht@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-8135-493X>

About the authors:

Andrey V. Blokhin, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220006, Belarus). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

Yana N. Yurshtovich, Student, Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220006, Belarus). E-mail: yanayursht@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-8135-493X>

Поступила: 27.11.2019; Получена после доработки: 03.12.2019; Принята к опубликованию 04.02.2020; Submitted: November 27, 2019; Reviewed: December 03, 2019; Accepted: February 04, 2020.