

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК: 544-971; 544.18; 543.544.5

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВЫХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2024 г. А. Е. Карнаева^{a, *}, И. В. Миненкова^a, О. И. Гриневиц^a, Ю. В. Миненков^b,
А. А. Отлёт^b, А. Н. Ставрианиди^{a, c}, А. К. Бурак^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

^cМГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

*e-mail: karnaevajun@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

В данной работе для новых продуктов трансформации N,N-диметилгидразина рассчитаны термодинамические характеристики, значения которых можно использовать для прогнозирования времен удерживания этих соединений и надежной идентификации. В рамках приближения идеального газа — жесткого ротатора — гармонического осциллятора впервые были предсказаны энтропии в газовой фазе, а в рамках метода Феллера—Петерсона—Диксона впервые получены надежные энтальпии образования в газовой фазе для рассматриваемых соединений. Удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии хорошо коррелирует с полученными значениями термодинамических характеристик.

Ключевые слова: НДМГ, изомеры, термодинамические характеристики адсорбции, квантовые расчеты

DOI: 10.31857/S0044453724100174, **EDN:** EAGLET

ВВЕДЕНИЕ

N,N-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) — высокоэффективное жидкое топливо, используемое в космической промышленности в России и Китае. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к быстрому образованию промежуточных продуктов, которые, в свою очередь, также могут активно вступать в различные окислительные реакции или взаимодействовать друг с другом [1]. В зависимости от условий образуются разные продукты трансформации НДМГ [2]. Так в ряде публикаций перечислены сотни продуктов трансформации НДМГ [3, 4], ряд таких соединений хорошо изучен, и уровень их токсичности может быть выше, чем у самого НДМГ. Но большая часть продуктов трансформации НДМГ не идентифицирована полностью, по многим веществам даны только предполагаемые структуры без дополнительной проверки с помощью дополнительных методов [1]. В нашей работе [5] удалось выделить пять новых веществ из смеси продуктов трансформации НДМГ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии

(ВЭЖХ) и установить структурные формулы этих веществ с помощью тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР-спектроскопии. Этими веществами оказались N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид). В работе [6] для основных продуктов трансформации были посчитаны некоторые термодинамические характеристики, в том числе и теплота образования, в рамках полуэмпирического метода PM3. В настоящей работе для данных веществ впервые решено было получить значения основных термодинамических характеристик с помощью метода Феллера—Петерсона—Диксона и высокоуровневых квантово-химических расчетов в приближении DLPNO-CCSD(T), а также сравнить полученные значения со значениями, полученными с использованием полуэмпирических методов PM3 и PM7.

Таблица 1. Рассматриваемые соединения

№	Вещество	IUPAC	Структурная формула	Обозначение
1	N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide		1_1
2	N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)formimidamide		1_2
3	N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide		1_3
4	N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид)	N',N''-(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)		2_1
5	N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид)	N',N''-(4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)		2_2

Расчет термодинамических характеристик для гетероциклических изомерных соединений, разделяемых методами жидкостной и газовой хроматографии, является важной задачей, поскольку может быть использован для прогнозирования времен удерживания этих соединений и их идентификации в сложных смесях [7]. Отдельной важной проблемой в этой области исследований является определение порядка выхода изомерных соединений, так как они вызывают наибольшие трудности при идентификации методом масс-спектрометрии: молекулярная масса, а, следовательно, и сигналы m/z молекулярных ионов и аддуктов для них одинаковы, при этом фрагментация в tandemной масс-спектрометрии часто идет неселективно [8]. Рассматриваемая группа производных НДМГ представляет собой изомеры положения заместителей в триазольном цикле, различающиеся как теплотой образования, так и параметрами хроматографического удерживания, поэтому целью исследования была проверка связи молекулярных дескрипторов, в частности квантово-химических дескрипторов, и порядка элюирования этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографическое разделение методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США), оснащенном масс-спектрометром MaXis Impact (Bruker, США). Хроматографическое разделение и масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации НДМГ проводилось как описано в работе [5]. Для хроматографического разделения использовали колонку Agilent Poroshell 120 EC-C18 2.7 мкм 3.0 × 50 мм. Хроматограмма получена при следующих условиях: элюенты ацетонитрил–вода, градиентный режим от 0 до 60% ацетонитрила за 10 мин, затем градиент от 60 до 100% ацетонитрила за 3 мин; скорость потока 0.25 мл/мин.

Расчеты проводились для веществ, представленных в табл. 1. Данные соединения впервые были описаны нами как продукты трансформации НДМГ [5].

Молекулярные дескрипторы рассчитаны с помощью программных пакетов ChemoPy [9] и Mord-

Таблица 2. Рассчитанные молекулярные дескрипторы

Обозначение дескриптора	Расшифровка
MDEC11	Расстояния между первичными атомами углерода
MDEN23	Расстояния между вторичными и третичными атомами азота
THSA	Суммарная гидрофобная площадь поверхности молекулы
TPSA	Суммарная полярная площадь поверхности молекулы
PNSA1	Вклад частично отрицательно заряженных атомов в общую площадь контактирующей с растворителем поверхности молекулы
PPSA1	Вклад частично положительно заряженных атомов в общую площадь контактирующей с растворителем поверхности молекулы
RDFU3	Невзвешенная радиальная функция распределения 3-го порядка
WHIM, Ds	Описывает плотность (D) атомов молекуле
Petit3D	Индекс, который описывает характеристики трехмерной формы молекулы

red [10]. В работе посчитаны дескрипторы, перечисленные в табл. 2. Расчеты энтальпии адсорбции на графене проводили в программном пакете CP2K по методу, описанному в работе [11].

Детали расчетов по методу Феллера–Петерсона–Диксона

Теоретическая стандартная энтальпия реакции ($\Delta_r H^0$) при 298.15 K была рассчитана с помощью следующего модифицированного метода Феллера–Петерсона–Диксона (FPD) [12–14], представленного уравнением:

$$\Delta_r H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta H_{\text{CORR}} + \Delta E_{\text{CV}} + \Delta E_{\text{IT}} + \Delta E_{\text{PNO}}, \quad (1)$$

где ΔE_{CBS} – изменение электронной энергии реакции при экстраполяции на бесконечный базисный набор; ΔH_{CORR} – изменение энтальпийной поправки в реакции при комнатной температуре; ΔE_{CV} – эффект от учета остовно-валентной электронной корреляции; ΔE_{IT} – эффект

от использования итеративных триплетов (T1) в методе DLPNO-CCSD(T) [15]; ΔE_{PNO} – поправка, обусловленная использованием по умолчанию настроек NormalPNO вместо более точных, но требовательных к вычислительным ресурсам настроек TightPNO. Этот подход был успешно применен нами в недавних исследованиях [16–19].

Оптимизация геометрии и расчет частот

Для каждого из исследуемых соединений нами был выполнен предварительный конформационный поиск с использованием программы CREST [20]. Геометрические структуры наиболее энергетически выгодных конформаций рассматриваемых производных НДМГ, а также других соединений, включенных в модельные реакции (табл. 3), были оптимизированы с использованием метода PBE0 [21,22] теории функционала плотности (DFT), реализованного в программном пакете ORCA 5.0 [23]. Для учета внутримолекулярных нековалентных дисперсионных взаимодействий была использована эмпирическая дисперсионная поправка D3(BJ) [24]. Полноэлектронные базисные наборы def2-TZVP [25] были использованы для всех атомов. Вспомогательные базисные наборы def2/J [26] использовались в сочетании с приближением RIJCOSX [27] для ускорения вычислений. Для процедуры оптимизации геометрии использовались следующие более жесткие, чем по умолчанию, настройки: изменение энергии TolE = 1×10^{-6} а.е., среднеквадратичный градиент TolRMG = 3×10^{-5} а.е. Для устранения численного шума использовалась сетка интегрирования DFT большего размера, чем по умолчанию, DEFGRID3. Для оптимизированных структур были рассчитаны частоты колебаний в гармоническом приближении, чтобы подтвердить их соответствие минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Вычисленные частоты были масштабированы с коэффициентом 0.983, недавно предложенным Bakowies и von Lilienfeld [28] для подхода PBE0-D3/TZVP для получения точных тепловых поправок к энтальпиям (ΔH_{CORR}) в приближении идеального газа – жесткого ротатора – гармонического осциллятора

Расчет электронной энергии

Все одноточечные (single point) энергии были получены с помощью метода связанных кластеров CCSD(T) на основе доменов с локальной парой естественных орбиталей (DLPNO-CCSD(T) [29–31] имплементированного в программе ORCA 5.0. Были приняты настройки DLPNO по умолчанию “NormalPNO”. Атомы H, C, N были описаны с помощью корреляционно-согласованных наборов Даннинга [32] cc-pVnZ-гауссового типа. Только валентные электроны атомов H, C, N были

включены в расчет энергии корреляции в соответствии с используемыми в программе ORCA по умолчанию настройками “замороженного остова”. Экстраполяция на бесконечный базисный набор была выполнена в рамках двухточечной (TZ/QZ) схемы, предложенной Martin [33]:

$$E_{\text{CCSD}(T)}^n = E_{\text{CCSD}(T)}^\infty + \frac{A}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^4}. \quad (2)$$

Ниже представлено более подробное описание различных энергетических вкладов в уравнении (1).

Член ΔE_{CBS} оценивали как разницу между суммарными энергиями реагентов и продуктов, вычисленных в приближении DLPNO-CCSD(T)/CBS на основе их фиксированных оптимизированных геометрических структур. В данных расчетах использовались вспомогательные базисные наборы *сс-pVnZ/C* [34], требуемые для приближения “разложения единицы” (RI), которое лежит в основе подхода DLPNO. Вспомогательные базисные наборы гауссовых функций, необходимых для расчетов с базисными наборами *сс-pwCVnZ* были автоматически сгенерированы с помощью опции AutoAux [35].

Поправка на влияние остова-валентной электронной корреляции на энергии реакций, ΔE_{CV} , была принята равной разности DLPNO-CCSD(T) энергий реакций, полученных с включением корреляции остова ($1s^2$) электронов атомов C и N и со стандартными настройками “замороженного остова”. В этих расчетах использовались базисные наборы *сс-pwCVnZ* ($n = 2, 3$) [36] с последующей экстраполяцией по уравнению (2).

Эффект ΔE_{IT} от более точного итеративного расчета (T) поправки, по сравнению с каноническим вариантом ее вычисления оценивался как разность энергий реакции, полученных с помощью методов DLPNO-CCSD(T1) и DLPNO-CCSD(T) с базисными наборами *сс-pVTZ*.

Влияние более точных настроек PNO, ΔE_{PNO} , было определено как разность DLPNO-CCSD(T)/*сс-pVTZ* энергий реакций, полученных с использованием TightPNO (TCutPairs = 10^{-5} , TCutPNO = 10^{-7} , and TCutMKN = 10^{-3}) и NormalPNO настроек, используемых по умолчанию.

Опорные энтальпии образования

В рамках подхода, основанного на составлении реакций, теплота образования целевого соединения рассчитывается в соответствии с законом Гесса из теоретической энтальпии реакции $\Delta_r H^0$, рассчитанной по уравнению (1) и надежно определенных справочных значений стандартных энтальпий образования других реагентов. В этой

Таблица 3. Опорные энтальпии образования в ккал/моль

Молекула	$\Delta_f H_m^\circ$ (g, 298.15 K)
C ₆ H ₆ (бензол)	19.892±0.053 ¹
CH ₄ (метан)	−17.811±0.011 ¹
C ₈ H ₈ (стирол)	35.492±0.129 ¹
C ₄ H ₆ (1,3-бутадиен)	26.546±0.076 ¹
C ₄ H ₅ N (пиррол)	25.88±0.12 ²
CNH ₅ (метиламин)	−5.079± 0.055 ¹
NH ₃ (аммиак)	−10.888±0.007 ¹
C ₂ NH ₇ (диметиламин)	−4.166±0.096 ¹
C ₇ H ₈ (толуол)	−122.94±0.30 ¹
C ₂ H ₄ (этилен)	12.52±0.029 ¹
C ₂ H ₆ (этан)	−20.081±0.029 ¹
C ₂ H ₅ N (этенамин)	13.076±0.165 ¹
C ₅ H ₅ N (пиридин)	33.6±0.10 ¹
C ₆ H ₅ NH ₂ (анилин)	20.75±0.2 ¹

¹ Взяты из онлайн базы данных (ATcT) [37,38]

² Взято из работы [39].

работе опорные энтальпии образования, в основном, были заимствованы из онлайн базы данных Active Thermochemical Tables (ATcT) [37, 38] Аргоннской национальной лаборатории, их значения приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена хроматограмма водного раствора продуктов трансформации НДМГ с выделенными ионами с m/z 154 (пики 1_1, 1_2, 1_3) и m/z 224 (пики 2_1 и 2_2).

Энтальпии образования соединений в газовой фазе

В табл. 4 приведены предсказанные энтальпии образования и абсолютные энтропии изученных соединений в газовой фазе при 298.15 K. Для расчета по методу Феллера–Петерсона–Диксона, основанному на составлении химических уравнений, мы использовали автоматический генератор сбалансированных модельных реакций, разработанный нами ранее в работе [17]. В данной работе при составлении химических уравнений информация

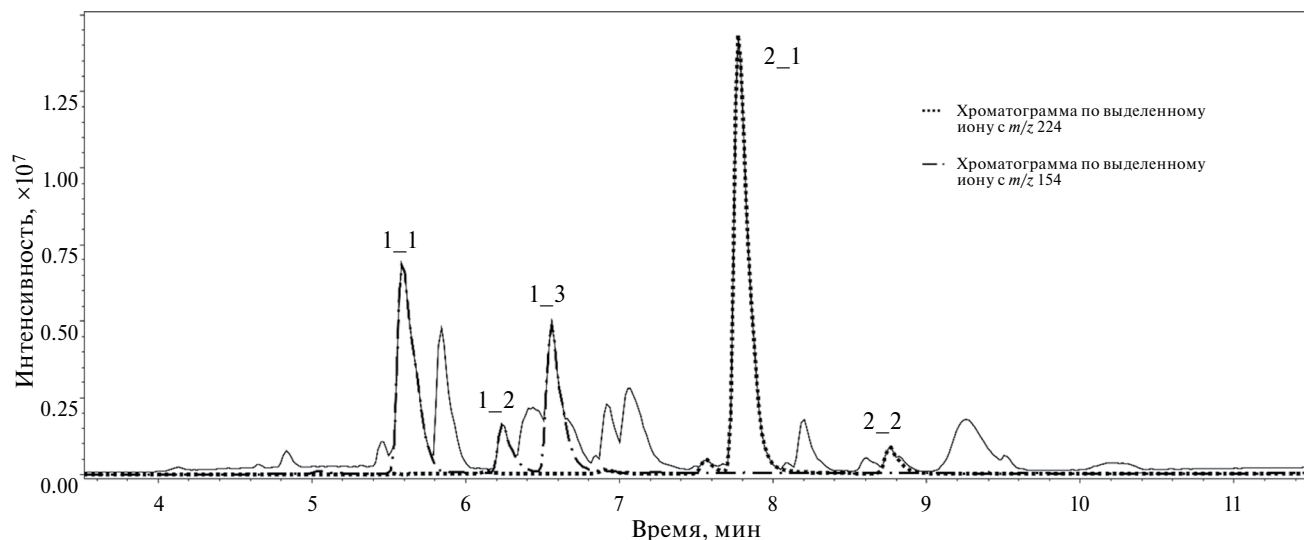


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси продуктов трансформации в условиях ОФ ВЭЖХ.

Таблица 4. Предсказанные энтальпии образования в газовой фазе при 298.15 К ккал/моль и абсолютные энтропии в газовой фазе в кал/(моль К)

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ FPD (DLPNO–CCSD(T)) ¹	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ PM3 ²	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ PM7 ³	S° (ЖРГО) ⁵
1_1	58.2 ± 0.6 [538] ⁴	86.5	86.9	108.4
1_2	54.3 ± 0.6 [538] ⁴	83.1	81.0	109.4
1_3	63.3 ± 0.6 [538] ⁴	80.5	79.2	111.1
2_1	69.8 ± 0.7 [1674] ⁴	108.5	110.1	146.5
2_2	76.9 ± 0.7 [1675] ⁴	102.6	104.5	146.6

¹ Метод Феллера–Петерсона–Диксона, основанный на DLPNO–CCSD(T)/CBS-расчетах.

² Полуэмпирический метод PM3 [40].

³ Полуэмпирический метод PM7 [41].

⁴ Количество сгенерированных и сбалансированных химических реакций, по которым было произведено усреднение и расчет погрешностей.

⁵ Приближение идеального газа – жесткого ротатора – гармонического осциллятора.

о гибридизации углерода в продуктах и реагентах игнорировалась. Все сгенерированные программой химические реакции были отсортированы в порядке возрастания значения $(N + |\Delta M|)$, где N – сумма стехиометрических коэффициентов всех реагентов и продуктов реакции, $|\Delta M|$ – модуль разности суммарных коэффициентов продуктов и реагентов. Меньшая сумма $N + |\Delta M|$ подразумевает большую компенсацию ошибок в теоретической энтальпии реакции $\Delta_r H^0$, что, в свою очередь, позволяет наиболее точно предсказать энтальпию образования исследуемого соединения на основе закона Гесса. В данной работе для вычисления энтальпий образования были использованы реакции, характеризующиеся минимальным значением $N + |\Delta M|$.

Полученные в этой работе энтальпии образования изучаемых веществ выглядят адекватно. Так, в литературе есть значения энтальпии образования как для НДМГ и для его более простых продуктов трансформации. Для НДМГ $\Delta_f H_g^\circ = 19.91 \pm 0.86$ ккал/моль [42], а для диметиламина $\Delta_f H_g^\circ = 26.6$ ккал/моль [43]. Далее мы сравнили наши предсказанные значения по методу Феллера–Петерсона–Диксона с их аналогами из полуэмпирических методов PM3 [40] и PM7 [41]. Согласно результатам расчетов, приведенным в табл. 4, абсолютные значения энтальпий образования из PM3/7 методов оказались на 20–30 ккал/моль завышенными по сравнению с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами FPD. Более

Таблица 5. Предсказанные значения молекулярных дескрипторов

Соединение	$\Delta_{\text{ads}} H_m^\circ$ (g, 298.15 K) DFT ¹ ккал/моль	MDEC-11	MDEN-23	THSA	TPSA
1_1	–79.26	0.651	2.498	1496	132
1_2	–38.97	0.721	2.575	1266	290
1_3	–56.82	0.721	2.294	1322	205
2_1	–63.82	1.641	3.987	2276	378
2_2	–62.14	1.693	3.821	2291	373
Соединение	PNSA1	PPSA1	RDFU3	WHIM, Ds	Petitj3D
1_1	894	734	4.034	1.38	0.756
1_2	749	808	4.173	1.47	0.833
1_3	819	708	4.263	1.49	0.949
2_1	1271	1383	7.711	1.32	0.817
2_2	1364	1300	7.901	1.40	0.882

¹ Метод расчета на основе теории функционала плотности (ab initio DFT) [11].

того, рассчитанные по PM3/7 методам значения энтальпий образования демонстрируют отсутствие корреляции с FPD значениями, и поэтому эти методы не могут быть рекомендованы для надежных предсказаний термодинамических свойств этих соединений.

Полученные по методу FPD значения энтальпий образования гораздо лучше коррелируют с удерживанием исследуемых соединений в условиях ВЭЖХ, чем рассчитанные традиционными методами PM3/7. Конечно, сама по себе сложность молекул не всегда связана с сильным удерживанием в обращенно-фазовом (ОФ) режиме, но, несмотря на наличие атомов азота в заместителях, соединения 2_1 и 2_2 элюируются позже их менее замещенных аналогов (рис. 1).

Целесообразно в этой связи рассмотреть еще один квантово-химический дескриптор (табл. 5), ранее предложенный в нашей лаборатории — энтальпию адсорбции на графене [11]. Энтальпии адсорбции для изомеров 2_1 и 2_2 отличаются незначительно, а в случае первых трех изомеров для соединения 1_1 вновь наблюдаются аномально высокие значения. Таким образом, удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ слабо коррелирует с адсорбцией из газовой фазы на слабополярном сорбенте — графене, что может быть объяснено иным — сольвофобным — механизмом удерживания.

Как можно видеть из значений других молекулярных дескрипторов, представленных в табл. 5, аналогичная проблема с аномально высокими значениями для соединения 1_1 наблюдается постоянно. Тем не менее, для пар изомеров 1_2/1_3 и 2_1/2_2 наблюдаются логичные закономерности — увеличение суммарной гидрофобной

площади поверхности молекулы (THSA), снижение суммарной полярной площади поверхности молекулы (TPSA), и соответствующие вклады частично положительно (PPSA1) и частично отрицательно (PNSA1) заряженных атомов. Дескрипторы, описывающие расстояния между первичными атомами углерода (MDEC11) и вторичными и третичными атомами азота (MDEN23), по-разному отражают порядок выхода рассматриваемых критических пар. Радиальная функция распределения (PFP, RDF) [44] не зависит от размеров и числа атомов в молекуле, является невырожденной относительно трехмерного расположения атомов и инвариантной при смещении или вращении всей молекулы. Невзвешенная радиальная функция распределения третьего порядка RDFU3, как и ее взвешенные аналоги (по заряду, полярности и массе), значения которых здесь опущены, наилучшим образом коррелирует с удерживанием, однако, при расчете RDF более низких и высоких порядков также наблюдаются аномальные значения для первого соединения. Любопытно также отметить, что не зависящий от размеров молекулы индекс Petitjean [45], который также описывает характеристики трехмерной формы молекулы, корректно отображает увеличение удерживания для первой группы и второй групп изомеров. Аналогично некоторые WHIM дескрипторы, в частности описывающий плотность (D) атомов в молекуле, взвешенный по электротопологическим индексам Кира–Холла (Kier & Hall) [46], хорошо коррелирует с удерживанием как для первой, так и для второй групп изомеров. Таким образом, удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях ОФ ВЭЖХ хорошо коррелирует с количеством заместителей у молекулы, ее вытянутой

трехмерной формой и распределением плотности атомов, описываемым такими дескрипторами как RDFU3 и WHIM-Ds. Также удерживание в парах изомеров возрастает с увеличением доступной растворителю гидрофобной площади молекулы (THSA) и уменьшением аналогичной полярной площади молекулы (TPSA), что согласуется с предполагаемым преобладающим сольвофобным механизмом удерживания.

ВЫВОДЫ

1. В рамках приближения идеального газа — жесткого ротатора — гармонического осциллятора впервые были предсказаны энтропии в газовой фазе для ряда производных НДМГ.

2. В рамках метода Феллера—Петерсона—Диксона, основанного на построении химических реакций, впервые были получены надежные энтальпии образования в газовой фазе для производных НДМГ.

3. Полуэмпирические методы PM3/7 не могут быть рекомендованы для предсказания энтальпий образования рассмотренных продуктов трансформации НДМГ.

4. Удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях ОФ ВЭЖХ хорошо коррелирует с полученными значениями энтальпий образования. В критических парах пиков изомерных соединений наблюдается зависимость порядка выхода от индекса эксцентричности (Petitj3D), а также распределения плотности атомов, описываемого таким дескрипторами как RDFU3 и WHIM-Ds. Также удерживание в парах изомеров возрастает с увеличением гидрофобной (THSA) и уменьшением полярной (TPSA) доступных растворителю площадей молекулы, что согласуется с предполагаемым преобладанием сольвофобного механизма в удерживании рассмотренной группы соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22—13—00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milyushkin A.L., Karnaeva A.E. // Science of the Total Environment. 2023. С. 164367.
2. Karnaeva A.E., Milyushkin A.L., Khesina Z.B. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2022. Т. 29. № 42. С. 64225.
3. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Popov M.S. et al. // Microchemical Journal. 2021. Т. 171. С. 106821.
4. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V., Pikovskoi I.I. et al. // Chemosphere. 2019. Т. 228. С. 335.
5. Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D. et al. // Ibid. 2019. Т. 217. С. 95.
6. Товасаров А.Д. // Известия научно-технического общества "КАХАК". 2012. Т. 37. № 3. С. 72.
7. Bach E., Szedmak S., Brouard C. et al. // Bioinformatics. 2018. Т. 34. № 17. С. i875.
8. Cao M., Fraser K., Huege J. et al. // Metabolomics. 2015. Т. 11. С. 696.
9. Cao D.S., Xu Q.S., Hu Q.N. et al. // Bioinformatics. 2013. Т. 29. № 8. С. 1092.
10. Moriwaki H., Tian Y.S., Kawashita N. et al. // J. of Cheminformatics. 2018. Т. 10. № 1. С. 1.
11. Grinevich O.I., Volkov V.V., Buryak A.K. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. Т. 24. № 48. С. 29712.
12. Dixon D.A., Feller D., Peterson K.A. // Annual reports in Computational chemistry. 2012. Т. 8. С. 1.
13. Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. // Theoretical Chemistry Accounts. 2012. Т. 131. С. 1.
14. Feller D., Peterson K.A., Dixon D.A. // The J. of Chemical Physics. 2008. Т. 129. № 20.
15. Guo Y., Riplinger C., Becker U. et al. // Ibid. 2018. Т. 148. № 1.
16. Minenkova I., Sliznev V.V., Cavallo L. et al. // Inorganic Chemistry. 2019. Т. 58. № 12. С. 7873.
17. Minenkova I., Otyotov A.A., Cavallo L. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. Т. 24. № 5. С. 3163.
18. Minenkova I., Osina E.L., Cavallo L. et al. // Inorganic Chemistry. 2020. Т. 59. № 23. С. 17084.
19. Otyotov A.A., Minenkov Y., Zaitsau D.H. et al. // Ibid. 2022. Т. 61. № 28. С. 10743.
20. Pracht P., Bohle F., Grimme S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. Т. 22. № 14. С. 7169.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Physical Review Letters. 1996. Т. 77. № 18. С. 3865.
22. Adamo C., Barone V. // The J. of Chemical Physics. 1999. Т. 110. № 13. С. 6158.
23. Neese F. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2022. Т. 12. № 5. С. e1606.
24. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // The J. of Chemical Physics. 2010. Т. 132. № 15.
25. Weigend F., Ahlrichs R. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Т. 7. № 18. С. 3297.
26. Weigend F. // Ibid. 2006. Т. 8. № 9. С. 1057.
27. Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al. // Chemical Physics. 2009. Т. 356. № 1—3. С. 98.
28. Bakowies D., von Lilienfeld O.A. // J. of Chemical Theory and Computation. 2021. Т. 17. № 8. С. 4872.
29. Riplinger C., Neese F. // The J. of Chemical Physics. 2013. Т. 138. № 3.
30. Riplinger C., Sandhoefer B., Hansen A. et al. // The J. of Chemical Physics. 2013. Т. 139. № 13.

31. *Riplinger C. Pinski P., Becker U. et al.* // Ibid. 2016. T. 144. № 2.
32. *Dunning Jr T.H.* // The J. of Chemical Physics. 1989. T. 90. № 2. C. 1007.
33. *Martin J.M.L.* // Chemical Physics Letters. 1996. T. 259. № 5–6. C. 669.
34. *Weigend F., Köhn A., Hättig C.* // The J. of Chemical Physics. 2002. T. 116. № 8. C. 3175.
35. *Pracht P., Bohle F., Grimme S.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. T. 22. № 14. C. 7169.
36. *Peterson K.A., Dunning Jr T.H.* // The J. of Chemical Physics. 2002. T. 117. № 23. C. 10548.
37. *Ruscic B., Bross D.H.* Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122r of the Thermochemical Network <https://atct.anl.gov>.
38. *Ruscic B. Pinzon R.E., Morton M.L. et al.* // The J. of Physical Chemistry A. 2004. T. 108. № 45. C. 9979.
39. *Scott D.W. Berg W.T., Hossenlopp I.A. et al.* // The J. of Chemical Physics. 1967. T. 71. № 7. C. 2263.
40. *Stewart J.J. P.* // J. of Computational Chemistry. 1989. T. 10. № 2. C. 221.
41. *Stewart J.J. P.* // J. of Molecular Modeling. 2013. T. 19. C. 1.
42. 1,1-Dimethylhydrazine // NIST Chemistry WebBook <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57147&Mask=1A8F>
43. *McMahon T. B., Ohanessian G.* // Chemistry—A European Journal. 2000. T. 6. № 16. C. 2931.
44. *González M.P. Arce M.P., López B. et al.* // European J. of Medicinal Chemistry. 2008. T. 43. № 7. C. 1360.
45. *Petitjean M.* // J. of Chemical Information and Computer Sciences. 1992. T. 32. № 4. C. 331.
46. *Kier L.B., Hall L.H., Frazer J.W.* // J. of Mathematical Chemistry. 1991. T. 7. № 1. C. 229.