

**Самарский государственный технический университет**

**На правах рукописи**

**ЯМЩИКОВА ЮЛИЯ ФЕДОРОВНА**

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ  
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕВОЙ, МОЛОЧНОЙ,  
ЯБЛОЧНОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТ**

**1.4.4. Физическая химия**

**диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Портнова Светлана Валериевна**

**САМАРА – 2025**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Гидроксикилоты и их эфиры. Актуальность исследования .....	12
1.2. Обзор физико-химических данных по эфирам: индексы удерживания, давления насыщенных паров, энталпии испарения, плотность, вязкость .....	15
1.3. Методы прогнозирования энталпий испарения сложных эфиров .....	39
1.4. Методы прогнозирования значений плотности .....	42
1.5. Задачи исследования .....	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	45
2.1. Методика синтеза и очистки сложных эфиров гидроксикилот .....	45
2.2. Анализ и идентификация исследуемых соединений .....	50
2.3. Методика определения индексов удерживания и характеристик сорбции .....	52
2.4. Расчет давления насыщенных паров из хроматографических данных .....	56
2.5. Методика определения давлений насыщенных паров. Обработка эксперимента .....	57
2.6. Методика определения плотности и кинематической вязкости .....	64
2.7. Определение теплоемкости перехода жидкость-пар .....	67
2.8. Расчет погрешности определения логарифмических индексов удерживания, плотностей и кинематических вязкостей .....	71
2.9. Расчет погрешности определения давлений насыщенного пара .....	72
2.10. Расчет погрешности определения энталпий испарения .....	74
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	79
3.1. Индексы удерживания и характеристики сорбции .....	79

3.2. Энталпии сорбции .....	82
3.3. Давления насыщенных паров .....	87
3.4. Энталпии и энтропии испарения .....	97
3.5. Взаимосвязь энталпии испарения и энталпии сорбции .....	99
3.6. Изменение энталпии испарения при 298,2 К в гомологических рядах алкилгликолятов и алкиллактатов.....	101
3.7. Влияние межмолекулярных воздействий на энталпию испарения .....	104
3.8. Оценка энергии водородной связи из энталпии испарения алкилгликолятов и алкиллактатов.....	109
3.9. Изменение энталпии испарения при 298,2 К в гомологическом ряду алкилмалатов и оценка водородной связи.....	110
3.10. Энталпийный и энтропийный вклад в свободную энергию испарения .....	114
3.11. Плотность эфиров гидроксикислот.....	116
3.12. Кинематическая вязкость сложных эфиров гидроксикислот .....	126
3.13. Динамическая вязкость и энергия активации вязкого течения гидроксикарбоновых кислот .....	132
3.14. Модификация QSPR-метода прогнозирования энталпии испарения при 298,2 К .....	137
ВЫВОДЫ .....	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	144

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Актуальным направлением развития химии в настоящее время является создание биоразлагаемых полимеров и биоразлагаемых «зеленых» растворителей. Из представленных на рынке биоразлагаемых полимеров первое место по объему производства занимает полилактид (полимолочная кислота). Востребованы также сополимер молочной и гликолевой кислот, полимеры на основе яблочной кислоты.

Гидроксиарбоновые кислоты получают двумя способами из возобновляемых растительных источников (кукуруза, пшеница, рожь, ячмень, свекла, соя и т.д.) и химическим способом. В настоящее время больший интерес вызывают процессы, основанные на возобновляемом растительном сырье. Как правило, у данного способа получения есть существенный недостаток – трудность выделения продуктов из ферментационной среды. Затраты, связанные с выделением и очисткой целевых продуктов, составляют до 50% от общих затрат по производству, поэтому активно осуществляется поиск более эффективных методов выделения и очистки. Перспективным вариантом является этерификация ферментационной среды с последующим гидролизом сложных эфиров. Сложные эфиры гликолевой, молочной и яблочной кислот позиционируются как высокоэффективные биоразлагаемые «зеленые» растворители, а процесс этерификации как одна из стадий очистки кислот до мономерной чистоты. Таким образом, выбор в качестве объектов исследования сложных эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот обуславливается промышленным интересом к данным соединениям и является актуальным.

Научный интерес представляет изучение термодинамических характеристик соединений, содержащих несколько функциональных групп в молекуле, и установление взаимосвязи «структура-свойство». Сложные эфиры гликолевой, молочной и яблочной кислот содержат полярную гидроксильную группу, способную образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи. Водородная связь оказывает влияние на ряд термодинамических и физико-химических

характеристик, таких как энталпии испарения, сорбции на неполярной неподвижной фазе, плотность, динамическая и кинематическая вязкости. Существующие методы прогнозирования перечисленных характеристик не учитывают влияние водородной связи, что приводит к значительной погрешности получаемых величин.

Таким образом, систематическое целенаправленное исследование физико-химических и термодинамических свойств сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот, а также совершенствование существующих методов прогнозирования для данного класса соединений является актуальной задачей.

### **Степень разработанности темы**

К настоящему времени в литературе накоплен значительный объем данных по логарифмическим индексам удерживания, равновесным давлениям насыщенного пара, энталпиям испарения, температурным зависимостям плотности и вязкости жидкости для сложных эфиров молочной кислоты. Для сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот данные ограничиваются первыми представителями гомологических рядов.

Логарифмические индексы удерживания являются универсальной величиной для идентификации соединений в хроматографическом анализе. Особенно это важно для многокомпонентных смесей, таких как ферментативная среда сбраживания растительного сырья в процессе получения гидрокислот и их сложных эфиров. Большинство работ по определению индексов удерживания выполнено в программируемом режиме для смесей природного происхождения, включающих эфиры молочной и яблочной кислот. Для сложных эфиров гликолевой кислоты данные отсутствуют.

Помимо расчета индексов удерживания, не менее интересным является сбор хроматографических данных в изотермическом режиме на колонке с неполярной фазой с целью оценки давлений пара и энталпий испарения. Предложен ряд косвенных методов определения давления пара и энталпии испарения методом газожидкостной хроматографии. В работе Коутек с соавторами [1] критически оце-

нивали точность пяти моделей, связывающих давление пара и времена удерживания на неполярной капиллярной колонке. Ряд методов определения давления пара и энталпий испарения при 298,2 К по корреляции с временем удерживания на неполярной колонке были разработаны Чикосом с соавторами [2,3].

Температурные зависимости давлений паров метиловых и этиловых эфиров гидроксиарбоновых кислот представлены в двух справочных изданиях, обобщающих результаты исследований методом эбулиометрии: Штефенсон и Малановски [4] и Сталл[5]. Давление паров метилгликолята также было изучено эбулиометрическим методом в работе Стила с соавторами [6] и статическим методом в работе Сана с соавторами [7]. Данные по давлению насыщенных паров алкиллактатов были получены с помощью метода транспирации (переноса) в недавних исследованиях рабочей группы под руководством Веревкина [8,9].

Энталпии испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот определенные методом прямой калориметрии отсутствуют. В литературе представлены значения, полученные из температурных зависимостей давлений паров. Подробный анализ энталпий испарения при 298,2 К для алкиллактатов, доступных в литературе, и новых экспериментальных результатов, приведен в работе Веревкина с соавторами [9]. Было отмечено, что значения энталпий испарения при 298,2 К первых представителей гомологического ряда выпадают из линейной корреляции энталпий испарения от числа атомов углерода. Авторы связывали причину такого нерегулярного поведения короткоцепочечных алкиллактатов с образованием внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе. Веревкин с соавторами [9] на примере аминоспиртов разработал методику оценки прочности внутримолекулярной водородной связи, основанную на анализе энталпии испарения при 298,2 К.

На настоящий момент времени наиболее изучены температурные зависимости плотности и вязкости алкиллактатов. Значительный вклад вносит работа Ломба с соавторами [10]. Для представителей сложных эфиров гликолевой кислоты мало данных по плотности соединений, а по вязкости данные отсутствуют. Плотность и вязкость химических веществ зависят от энергии межмолекулярных

сил и водородных связей, образующихся в жидкости. Так изменение динамической вязкости при повышении температуры позволяет оценить степень ассоциации молекул в жидкости [11].

Большое распространение получили методы прогнозирования термодинамических и физико-химических свойств. Так для прогнозирования энталпии испарения при 298,2 К предложены аддитивные, аддитивно-корреляционные, корреляционные методы и методы количественных соотношений структура-свойство (QSPR). Для прогнозирования плотностей жидкостей разработаны аддитивные и аддитивно-корреляционные методы, метод группового вклада для прогнозирования молярного объема (GCVOL), а также применяют эмпирические уравнения состояния, например уравнение Ракетта.

#### **Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия**

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Цель работы:** установление закономерностей изменения термодинамических характеристик в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, обусловленных меж- и внутримолекулярными водородными связями.

Объекты исследования: сложные эфиры гликолевой (алкилгликоляты), молочной (алкиллактаты), яблочной (диалкилмалаты), винной кислот (диалкилтартары) и спиртов нормального строения C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>.

### **Задачи работы:**

- экспериментально определить равновесные давления насыщенных паров, энталпии испарения сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот при 298,2 К;
- экспериментально определить характеристики удерживания (удерживаемые объемы, фактор удерживания, логарифмические индексы удерживания) и термодинамические характеристики сорбции для исследуемых соединений на неполярной неподвижной фазе;
- экспериментально определить температурные зависимости плотностей, кинематических и динамических вязкостей сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот;
- выявить закономерности в зависимостях «структура-свойство» для исследуемых гомологических рядов;
- оценить энергию межмолекулярных водородных связей и степени ассоциаций сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот в жидкости;
- оценить точность расчета энталпий испарения при 298,2 К существующими методами прогнозирования для сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот.

**Научная новизна работы** определяется совокупностью полученных в работе новых результатов.

Показано влияние внутримолекулярной водородной связи на изменение  $\Delta_{\text{соп}}H^\circ(T)$  в гомологических рядах сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот. Линейный тренд изменения  $\Delta_{\text{соп}}H^\circ(T)$  свидетельствует об отсутствии влияния длины спиртового фрагмента на способность образовывать внутримолекулярную водородную связь в газовой фазе.

Выявлена тенденция снижения вклада энергии водородных связей в значение  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  при увеличении длины спиртового фрагмента. Следовательно, образование межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе у сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот зависит от степени экранирования гидроксильной группы алкильным заместителем.

Анализ значений энергии активации вязкого течения и степени ассоциации в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикислот подтверждает влияние длины спиртового фрагмента на образование межмолекулярных водородных связей и образование ассоциатов в жидкой фазе. Таким образом, отклонение  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  для первых представителей гомологических рядов сложных эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот обусловлено количеством межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе.

**Практическая и теоретическая значимость работы:**

- определяется возможностью применения полученных результатов (давлений насыщенных паров в интервале 283,6–371,2 К;  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ ; термодинамических характеристик сорбции и логарифмических индексов удерживания, плотностей и вязкостей жидкостей в интервале 293,2–363,2 К) для пополнения баз данных по свойствам сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот;
- полученные индексы удерживания могут быть использованы для идентификации сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в многокомпонентных смесях;
- данные по давлениям насыщенных паров, энталпиям испарения, температурным зависимостям плотностей и вязкостей востребованы при разработке технологий получения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот из возобновляемого сырья;
- полученные зависимости индексов удерживания,  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ , корреляции плотностей и вязкостей от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте могут быть применены для расчета перечисленных характеристик для других представителей выбранных гомологических рядов;
- предложенная модификация QSPR-метода прогнозирования позволяет с хорошей точностью оценить значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

## **Методология и методы исследования**

Для решения поставленных задач использовались экспериментальные и теоретические методы. В работе использовали следующие экспериментальные методы: газожидкостная хроматография (ГЖХ), масс-спектрометрия, метод транспирации (переноса), измерение плотности с помощью пикнометров и вязкости с использованием капиллярного вискозиметра. Теоретическая часть работы включает анализ зависимостей «структура-свойство» и использование методов прогнозирования термодинамических свойств.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- экспериментальные данные по равновесным давлениям насыщенных паров в температурном диапазоне 283,6-371,2 К и  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  для сложных эфиров гликоловой, яблочной кислот и спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;
- результаты экспериментального определения логарифмических индексов удерживания и величин термодинамических характеристик сорбции на неполярной фазе DB-1 для 22 эфиров гидроксиарбоновых кислот;
- экспериментальные данные по плотностям, кинематическим и динамическим вязкостям в температурном диапазоне 293,2-363,2 К для 12 сложных эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот;
- закономерности в изменении логарифмических индексов удерживания, термодинамических характеристик испарения и сорбции, плотности и вязкости в зависимости от строения исследуемых соединений;
- величины энергии межмолекулярных водородных связей и степени ассоциации молекул сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот в жидкой фазе;
- модификация QSPR-метода прогнозирования энталпий испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот, учитывающая вклад водородной связи и степень экранирования алкильными заместителями спиртовых фрагментов.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена экспериментальными исследованиями с использованием современного

оборудования, сходимостью расчётных и экспериментальных величин, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов.

Результаты работ представлены на XXI, XXIII, XXII и XXIV Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2017, RCCT-2019, RCCT-2022, RCCT-2024), XXI и XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», XXIV Международной экологической Студенческой конференции.

### **Публикации по теме**

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи, входящие в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus, 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, выводов, списка литературы, включающего 126 наименования. Материал диссертации изложен на 158 страницах, включает 48 таблиц и 41 рисунок.

### **Личный вклад соискателя**

Диссидентом лично проводились эксперименты по получению давлений насыщенных паров методом переноса, хроматографических параметров, плотностей и кинематических вязкостей, обработка и интерпретация полученных результатов. Совместно с научным руководителем проводился анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Гидроксикислоты и их эфиры. Актуальность исследования

Гидроксикислоты – интересные объекты исследования из-за наличия в структуре двух и более функциональных групп. Гидроксикарбоновые кислоты существуют в виде оптических изомеров и рацемической смеси. На рисунке 1.1 представлены структуры моно- и дикарбоновых гидроксикислот.

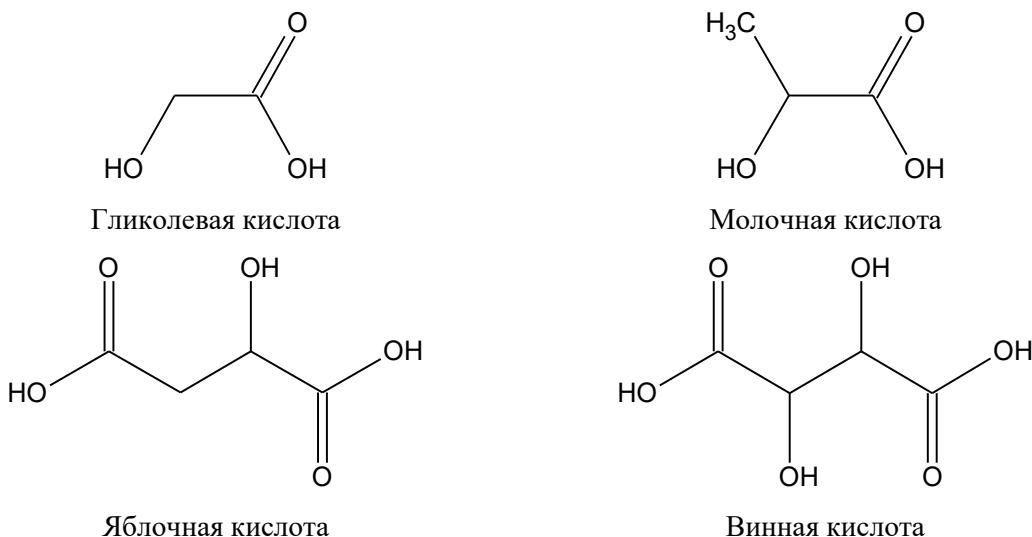


Рисунок 1.1 – Структуры гидроксикарбоновых кислот

Долгое время гидроксикислоты получали из природных источников в ограниченном объеме и использовали в основном в пищевой промышленности и в медицине. Монокарбоновые гидроксикислоты применяют в качестве консервантов и антиокислителей в пищевых продуктах [12], а яблочную кислоту применяют в качестве регулятора кислотности [13]. Яблочная кислота применяется в пищевой промышленности для достижения следующих параметров: усиление вкусов, обеспечение кислотности и терпкости продукции, контроль роста микроорганизмов и снижение стоимости продукции [14]. Молочная и гликолевая кислоты также популярны в косметологии – их активно используют в продукции для гигиены кожи лица и тела [15]. Яблочную кислоту и ее продукты используют в качестве носителя лекарственных средств в так называемых препаратах-мишениях, нацеленных на определенный очаг в организме [16,17]. Сложные эфиры

гидрокислот нашли применение в качестве "зеленых" растворителей. Алкил-лактаты активно используются для растворения целлюлозы и олив [18,19].

В последние 30 лет резко возрос интерес к гидрокислотам в связи с развитием биотехнологий переработки природного сырья и производством биоразлагаемых полимеров: полилактида (PLA), полигликолида (PLG), поли-*D,L*-лактид-ко-гликолида(PLGA) [12,20]. Полимеры на основе гидрокислот биоразлагаемы и биосовместимы с организмом человека. Поэтому их используют для производства биоразлагаемой упаковки, а также разлагаемых нитей и штифтов в хирургии [20].

В настоящее время гликолевая, молочная и яблочная кислоты – это востребованные органические соединения [21–26], получаемые из природного сырья. Биохимические методы получения гидрокислот имеют ряд недостатков: необходимость поддержания заданного pH ферментационного раствора, накопление побочных продуктов и трудности на этапе выделения и очистки. Этапы, необходимые для отделения и очистки гидрокислоты от ферментативной среды, имеют решающее значение для конечного качества продукта [27]. Затраты на этапе выделения могут составлять более 50% от общих затрат на производство гидрокислоты [27]. Для поддержания необходимого pH ферментационного раствора добавляют карбонат калия, после которого в большом объеме образуется сульфат кальция. Все это делает процесс затратным и экономически невыгодным.

Предложен ряд технологических решений, позволяющих повысить эффективность биохимического производства гидрокислот. Одним из наиболее перспективных является совмещенный реакционно-ректификационный процесс этерификации ферментационной среды с последующим гидролизом сложных эфиров [22,26]. Это обуславливает интерес к сложным эфирам гидроксикарбоновых кислот как к объектам исследования физико-химических свойств: давлений насыщенного пара, энталпий испарения, плотности и вязкости.

С другой стороны, сложные эфиры гидроксикарбоновых кислот, благодаря своему строению, являются объектами для оценки энергии межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

Известно, что величина энталпии испарения тесно связана с энергией межмолекулярных сил, действующих в жидкости [28,29]. Для соединений, способных образовывать межмолекулярные водородные связи в жидком состоянии и внутримолекулярные водородные связи в газовой фазе, величина энталпии испарения включает энергию обоих этих взаимодействий. В процессе испарения таких соединений сначала разрушаются силы притяжения жидкой фазы: силы Ван-дер-Ваальса (ВдВ) и межмолекулярные водородные связи (м/м ВС). Затем молекулы претерпевают конформационные изменения при переходе в газовую фазу, образуя внутримолекулярную водородную связь (в/м ВС) [30,31]. Таким образом, часть энергии испарения сохраняется в виде внутримолекулярной водородной связи в газообразной молекуле. Энергетический баланс процесса испарения можно описать следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = E_{\text{м/м ВС}} + E_{\text{ВдВ}} - E_{\text{в/м ВС}}. \quad (1.1)$$

Таким образом, определение величины энталпии испарения позволит оценить энергию водородных связей в исследуемых соединениях.

Плотность и вязкость химических веществ также зависят от энергии межмолекулярных сил, действующих в жидкости. Так изменение динамической вязкости при повышении температуры позволяет оценить степень ассоциации молекул в жидкости [11].

По этой причине, систематическое целенаправленное исследование давления насыщенного пара, энталпии испарения при 298,2 К, температурных зависимостей плотности и вязкости сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот является актуальной задачей.

## 1.2. Обзор физико-химических данных по эфирам: индексы удерживания, давления насыщенных паров, энталпии испарения, плотность, вязкость

В литературных источниках приведено множество различных физико-химических данных: индексы удерживания, давления насыщенных паров, энталпии испарения при 298,2 К, плотности жидкости, динамические вязкости для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. В данном пункте представлен обзор публикаций по данной тематике.

### Индексы удерживания

Логарифмические индексы удерживания являются универсальной величиной для идентификации соединений в хроматографическом анализе. Особенно это важно для многокомпонентных смесей, таких как ферментативная среда сбраживания растительного сырья в процессе получения гидроксикислот и их сложных эфиров.

В ходе литературного обзора было выявлено, что большинство работ по определению индексов удерживания выполнено для эфиров молочной кислоты. Для представителей гомологического ряда сложных эфиров яблочной кислоты данных не так много, а для сложных эфиров гликолевой кислоты данные отсутствуют. Следует отметить, что все работы выполнены в программируемом температурном режиме хроматографической колонки, для изотермического режима исследования отсутствуют. В диссертации рассматривается массив данных для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот по индексам удерживания на неполярных неподвижных фазах.

В публикации [23] проводили газохроматографический анализ алкогольного напитка. Образцы анализировали на колонке со слабополярной фазой DB-5 (5%-фенил-диметилполисилоксан, 30 м × 0,32 мм вн. д., толщина пленки 1 мкм). Температуру колонки поддерживали на уровне 40 °C в течение 2 минут, затем повышали до 230 °C со скоростью 6 °C/мин и поддерживали на уровне 230 °C в

течение 15 минут. В смеси соединений были определены сложные эфиры молочной кислоты, для которых индексы удерживания, рассчитанные модифицированным методом Ковача, представлены в таблице 1.1.

В следующей работе [24] был проведен анализ метил- и этиллактата на газовом хроматографе с использованием фазы DB-5 (5%-фенил-диметилполисилоксан, 30 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мм). Режим изменения температуры в колонке: в диапазоне температур 35-180°C подъем 4°C/мин, затем нагрев со скоростью 17 °C/мин до 280 °C и выдержка при постоянной температуре в течение 10 мин. Значения представлены в таблице 1.1.

В работе [25] методом газожидкостной хроматографии изучали летучие соединения в свежей мякоти ананаса, в составе которой идентифицировали метиллактат, этиллактат, диэтилмалат. Режим анализа на хроматографической колонке с неполярной фазой HP-1 (диметилполисилоксан, 50 м x 0,32 мм x 0,52 мкм) для получения индексов удерживания был следующий: в диапазоне температур 40-130°C подъем 2°C/мин, после 130°C подъем 4°C/мин до 250°C.

Значения индексов удерживания для сложных эфиров гидроксикислот представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Индексы удерживания для сложных эфиров гидроксикислот

Соединение	RI, е.и.	Температурный режим колонки	Неподвижная фаза
Метиллактат[25]	713	40°C2°C/мин ->130°C 4°C/мин -> 250°C	HP-1
Метиллактат[24]	754	35°C 4°C/мин -> 180°C 17°C/мин -> 280°C	DB-5
Этиллактат[23]	826	40°C2 мин -> 40°C6°C/мин ->230°C	DB-5
Этиллактат[24]	764	35°C 4°C/мин -> 180°C 17°C/мин -> 280°C	DB-5
Этиллактат[25]	804	40°C2°C/мин ->130°C 4°C/мин -> 250°C	HP-1
н-Пентиллактат[23]	1075	40°C2 мин -> 40°C6°C/мин ->230°C	DB-5
Диэтилмалат[25]	1244	40°C2°C/мин ->130°C 4°C/мин -> 250°C	HP-1

### Определение давлений паров и энталпий испарения методом газожидкостной хроматографии

Помимо расчета индексов удерживания, не менее интересным является сбор хроматографических данных в изотермическом режиме на колонке с неполярной фазой с целью оценки давлений пара и энталпий испарения. Предложены ряд

косвенных методов определения давления пара и энталпии испарения методом газожидкостной хроматографии [1,3,32]

В работе [1] Коутек с соавторами оценивали точность пяти моделей, связывающих давление пара и времена удерживания на неполярной капиллярной колонке. Для анализа были взяты производные алканов  $H-(CH_2)_n-Y$ , где  $Y$  означает  $Cl, Br, CHO, COOCH_3$  и  $OCOCH_3$ , а  $n$  варьируется от 6 до 14. Коутек с соавторами указывают, что практически все известные в настоящее время модели основаны на уравнении (1.2), связывающем удельный удерживаемый объем  $V_{g,i}$  растворенного вещества  $i$  в неподвижной фазе с его давлением пара  $p_i^0$  и коэффициентом активности при бесконечном разбавлении  $\gamma_i^\infty$  при температуре  $T$ :

$$V_{g,i} = \frac{T \cdot R}{M \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i^\infty}, \quad (1.2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $M$  – молекулярная масса вещества  $i$ .

При постоянной скорости потока газа-носителя удельный удерживаемый объем в уравнении (1.2) может быть заменен на исправленное время удерживания  $t'$  или фактор удерживания  $k$ . Тогда исправленные времена удерживания двух веществ (тестируемого соединения 1 и эталонного соединения 2), измеренные изотермически при тех же хроматографических условиях, связаны выражением:

$$\log(t'_1/t'_2) = \log(p_2^0/p_1^0) + \log(\gamma_2^\infty/\gamma_1^\infty). \quad (1.3)$$

При использовании индексов удерживания Ковача выражение имеет вид:

$$I_1 = 100 \left[ z + \frac{\log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_1^\infty p_1^0)}{\log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_{z+1}^\infty p_{z+1}^0)} \right], \quad (1.4)$$

где  $p_1^0$  и  $\gamma_1^\infty$  – давление пара и коэффициент активности при бесконечном разбавлении тестируемого соединения 1 в неподвижной фазе, аналогичные параметры с индексами  $z$  и  $z+1$  относятся к н-алканам с  $z$  и  $z+1$  атомами углерода, элюируемым до и после тестируемого соединения 1.

Выразив давление пара  $p_1^0$  из уравнений (1.3) и (1.4), получим

$$\log(p_1^0) = \log(p_2^0) + \log(\gamma_2^\infty/\gamma_1^\infty) - \log(t'_1/t'_2), \quad (1.5)$$

$$\log(p_1^0) = \log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_1^\infty) + \frac{(100z - I_1) \log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_{z+1}^\infty p_{z+1}^0)}{100}. \quad (1.6)$$

Большинство моделей [33–35] для расчета давления пара из хроматографических данных используют уравнения (1.5) и (1.6). Для упрощения расчета пренебрегали различием коэффициентов активности при бесконечном разбавлении тестируемого соединения 1 и эталонного соединения 2 или н-алканов, предполагая  $\gamma_1^\infty \cong \gamma_2^\infty$  или  $\gamma_1^\infty \cong \gamma_z^\infty \cong \gamma_{z+1}^\infty$ .

Также была рассмотрена модель [35], предполагающая использование величин энタルпии испарения тестируемого соединения 1 и эталонного соединения 2:

$$\log(t'_1/t'_2) = (1 - \Delta_{\text{исп}}H^\circ_1/\Delta_{\text{исп}}H^\circ_2) \log(p_2^0) - C + \log(\gamma_2^\infty/\gamma_1^\infty), \quad (1.7)$$

$$\log(p_1^0) = (\Delta_{\text{исп}}H^\circ_1/\Delta_{\text{исп}}H^\circ_2) \log(p_2^0) + C. \quad (1.8)$$

В качестве эталонного соединения подбирали вещество со структурой близкой к тестируемому веществу. Тогда отношение коэффициентов активности при бесконечном разбавлении ( $\gamma_2^\infty/\gamma_1^\infty$ ) принимается близким к 1 [34].

Рассмотренные модели требуют использования одного или нескольких эталонных соединений, давление паров которых с высокой точностью определено во всем диапазоне температур, используемом при измерении времени хроматографического удерживания. Коутеком с соавторами было показано, что относительное отклонение трех из пяти рассмотренных моделей колеблется на уровне 9–12%. Эти модели рекомендуются к использованию для оценки давления пара неполярных и умеренно полярных органических соединений при условии правильно подобранного эталонного соединения. В работе также предложен эмпирический критерий по выбору эталонного н-алкана. Использование рассмотренных моделей для оценки давления пара полярных соединений требует дополнительных исследований.

Методы определения давлений пара и энталпий испарения при 298,2 К по корреляции с временем удерживания на неполярной колонке были разработаны Чикосом с соавторами [2,3]. Преимуществами этих методов являются скорость и точность, а также небольшие объемы веществ, необходимых для исследования, и минимальные требования к чистоте. Основным ограничением методов газо-

хроматографической корреляции, разработанных Чикосом и др. является зависимость результата от выбора стандартных соединений и достоверности их энталпий испарения и давлений паров.

В работе [32] было показано, что полученные на неполярной неподвижной фазе в условиях газожидкостной хроматографии энталпии сорбции для разных классов органических соединений коррелируют с энталпиями испарения. Полученные корреляции могут быть использованы для прогнозирования энталпий испарения соединений одного гомологического ряда.

### **Давления насыщенных паров**

Существует множество методов определения давления пара. Для органических веществ распространение получили статические, эбулиометрические (динамические), эффузионные или кинетические (методы Кнудсена и Ленгмюра) методы и метод переноса (транспирации). В литературе представлен ряд обзоров, описывающих экспериментальное оформление и особенности каждого из перечисленных методов [28,29,36,37]. В диссертации приведем их краткую характеристику.

В статическом методе измеряют давление пара над жидкостью в закрытом сосуде при постоянной температуре. Перед началом измерения образец тщательно дегазируют, а сосуд вакуумируют. Давление пара определяют с помощью манометров или других измерительных приборов. Преимущества статического метода заключаются в возможности точного определения температуры, широком диапазоне рабочих температур и определяемых давлений. Недостатками являются высокая чувствительность метода к летучим примесям, значительное время эксперимента (часто 2-3 недели), и достаточно большой объем исследуемого соединения. Погрешность измерения давления в среднем составляет 0,1-0,05%.

В динамическом методе измеряют температуру, при которой паровая и жидкая фаза находятся в равновесии при постоянном давлении. Эбулиометрия – от-

носительно старый и наиболее часто используемый динамический метод. Первоначально он был разработан как метод точного измерения температуры кипения жидкостей [36]. В настоящее время эбулиометрический метод в основном используют для исследования газожидкостного равновесия для смесей органических соединений, а измерение давления паров чистых веществ является лишь исходной точкой таких экспериментов. Метод эбулиометрии позволяет проводить измерения в широком диапазоне рабочих температур и давлений, определять температуры кипения и конденсации исследуемых веществ. Основным преимуществом эбулиометрического метода по сравнению со статическим является возможность определения чистоты пробы. Недостатки – относительно большой объем вещества для измерения и контакт паров с ртутью в ртутно-контактном манометре, что недопустимо для некоторых соединений. Погрешность определения давления пара составляет 0,1-0,05%.

Методы Лэнгмюра и Кнудсена основаны на определении давлений паров при постоянной температуре посредством измерения потери веса образца со свободной поверхности в вакууме (метод Лэнгмюра) или из ячейки с небольшим отверстием (метод Кнудсена). Преимущества методов заключаются в высокой чувствительности, необходимой при исследовании слаболетучих соединений, небольшом объеме исследуемого образца. Недостатки связаны с точностью определения температуры, с возможной конденсацией части образца в условиях эксперимента, с необходимостью использования эталонных соединений для калибровки прибора. Значительное влияние на давления пара, измеряемые методами Лэнгмюра и Кнудсена, оказывают чистота исследуемых образцов и ассоциация молекул в парах полярных соединений. Методы Лэнгмюра и Кнудсена используют для измерения давления пара слаболетучих соединений. Погрешность определения составляет 1-2%.

Метод переноса (транспирации) основан на определении давлений паров при постоянной температуре посредством измерения массы перенесенного вещества потоком инертного газа. Для определения массы перенесенного вещества используется газожидкостная хроматография. У этого метода есть несколько

преимуществ: на точность определения не влияет небольшое количество примесей, относительно короткое время измерения, возможность определять давление пара при 298,2 К, меняя газ-носитель, можно проводить эксперимент в инертной среде. Недостатки метода связаны с ограничением применения метода для летучих соединений и относительно высокой погрешностью метода. Метод применим при давлении паров около 3 кПа. Диапазон 5-7 кПа – предел давления пара, при котором возможно корректное измерение с помощью метода транспирации [38]. Погрешность определения давления пара составляет 1-3%. Давление паров различных органических соединений, определенные методом транспирации, хорошо согласуются с другими методами.

Основной массив литературных данных по давлению паров органических веществ представлен в двух справочных книгах: Штефенсон и Малановски [4] и Сталл [5]. В них приведены коэффициенты уравнения Антуана, рассчитанные из р-Т данных, полученных эбулиометрическим методом. Коэффициенты уравнения Антуана и температурный диапазон для выбранных гомологических рядов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Коэффициенты уравнения Антуана для ряда сложных эфиров гидроксикислот

Соединение	A	B	C	Температурный диапазон, К	Вид уравнения
Метилгликолят[4]	7,59063	2369,19	-0,58	282-425	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{K})}$
Метилгликолят[5]	4,9964	1942,427	-35,915	282,8-424,7	$\log_{10}(p/\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{K})}$
Метилгликолят[7]	7,4523	1729,37	-45,07	288,34-343,14	$\log_{10}(p/\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этилгликолят[4]	7,47541	2306,73	-9,705	278-432	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этилгликолят[5]	5,08953	2028,121	-32,731	287,4-431,4	$\log_{10}(p/\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Метиллактат[4]	7,6188	2333,2	0	313-418	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этиллактат[4]	6,60606	1673,8	-62,21	380-426	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этиллактат[4]	6,2975	1441,066	-90,17	324-427	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этиллактат[39]	7,8269	2489,7	273,15	351,44-427,65	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Этиллактат[40]	6,74990	1776,94	-51,719	396,9-426,1	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Пропиллактат[4]	7,465	2168	0	323-396	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Бутиллактат[4]	6,67105	1711,4	-89,45	339-456	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$

Продолжение таблицы 1.2.

Соединение	A	B	C	Темпера-турный диапазон, К	Вид уравнения
Бутиллактат[39]	5,3590	1045,92	124,40	390,88-460,75	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Пентиллактат[4]	10,3487	3859	0	288-370	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Гексиллактат[4]	6,5112	1822,386	-90,15	307-494	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Октиллактат[4]	6,63976	2027,035	-90,15	328-528	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Диметилмалат[4]	7,67876	2854,84	-12,721	348-516	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Диэтилмалат[5]	5,33204	2624,009	-34,151	353,8-526,6	$\log_{10}(p/\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Диэтилмалат[4]	7,5684	2837,99	-16,52	353-527	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Диметилтарт-рат[4]	8,14012	3546,8	22,833	373-555	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Диэтилтартрат[4]	7,18438	2565,01	-57,713	375-553	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$
Дибутилтартат[4]	10,4202	5665,5	73,43	428-511	$\log_{10}(p/\text{кПа}) = A - \frac{B}{C + (T/\text{К})}$

В статье Стила с соавторами [6] для измерения давлений пара метилгликолята были применены эбулиометры с исследуемым веществом и со стандартом (декан) в атмосфере гелия. Чистота используемого образца метилгликолята 99,95% мольн. Полученные результаты в виде коэффициентов уравнения Антуана представлены в таблице 1.2.

В работе Сана с соавторами [7] давление паров метилгликолята измеряли статическим методом. Был использован коммерческий образец метилгликолята с чистотой 98,0% масс. Полученные результаты в виде коэффициентов уравнения Антуана представлены в таблице 1.2.

В работе Пена-Техедор с соавторами [39] для получения давлений пара бутилового и изопропилового эфиров молочной кислоты использовали цельностеклянный аппарат типа Гиллеспи с рециркуляцией как жидкой, так и паровой фазы. Дистиллятор работал в атмосфере азота. Образцы лактатов из коммерческого источника дополнительно очищались до 99,9% масс. Содержание влаги контролировалось по методу Карла-Фишера и составило менее 50 прм. Были рассчитаны коэффициенты уравнения Антуана для бутилового и изопропилового эфиров молочной кислоты. Коэффициенты представлены в таблице 1.2.

В следующей работе Мацуда с соавторами [40] для определения давления насыщенного пара этиллактата использовался модифицированный эбулиометр типа Свентославского. Был использован коммерческий образец этиллактата с чистотой 99,5% масс. Содержание влаги контролировалось по методу Карла-Фишера и составило менее 100 ppm. Полученные результаты в виде коэффициентов уравнения Антуана представлены в таблице 1.2.

В работах Веревкина и др. [8,9] данные по давлению насыщенных паров алкиллактатов были получены с помощью метода транспирации (переноса). Были использованы коммерческие образцы эфиров молочной кислоты с чистотой не менее 99,9% масс. В работе [8] представлены данные по метиллактату. Данные для пропил- и пентиллактата в публикации [9] были получены методом переноса в лабораториях двух городов: Ростока и Самары. Температурные зависимости давлений паров были обработаны уравнением следующего вида:

$$R \ln(p) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (1.9)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, значение которых определяли из экспериментальных  $p$ - $T$  данных,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p$  – разность молярных теплоемкостей газовой и жидкой фаз соответственно кДж/моль,  $T_0$  – произвольно выбранная опорная температура, которая была принята равной  $T_0=298,15$  К,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Полученные коэффициенты  $a$  и  $b$  и значения использованных теплоемкостей для исследованных соединений представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Коэффициенты полученных  $p$ - $T$  зависимостей в работах [8,9]

Соединение	Температурный диапазон, К	а	б	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p$ , кДж/моль
Метиллактат	273,3-306,1	290,8	-71328,1	-66,4
Этиллактат	274,6-311,3	302,6	-76255,9	-74,7
н-Пропиллактат	273,5-323,0	311,3	-80871,0	-83,0
н-Пропиллактат	299,2-330,3	310,4	-80549,2	-83,0
н-Бутиллактат	273,6-322,0	327,0	-87587,0	-91,3
н-Пентиллактат	303,4-343,2	340,0	-94360,9	-99,6

По имеющимся значениям давлений насыщенных паров алкиллактатов в зависимости от температуры, а также по найденным коэффициентам уравнения Антуана, были построены графические зависимости натурального логарифма давления пара от обратной температуры. Графики зависимости по каждому соединению представлены на рисунках 1.2-1.5.

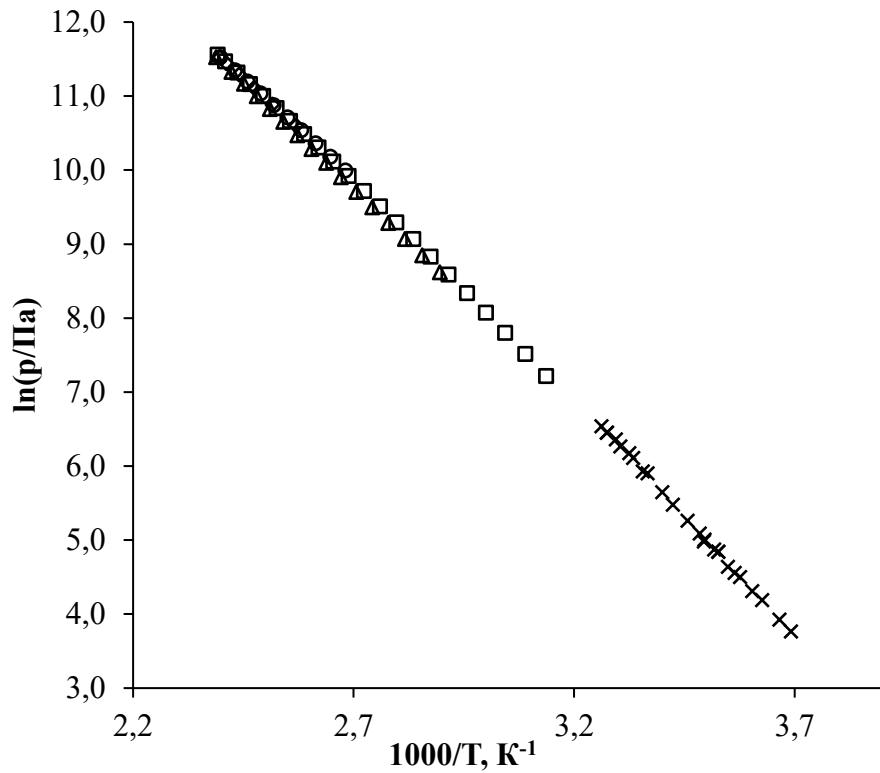


Рисунок 1.2 - Сравнение давлений паров этиллактата: ○ и □ - Штеффенсон и Малановски[4]; Δ - Пена-Техедор[39]; ◊ – Мацуда[40]; × - Веревкин[9].

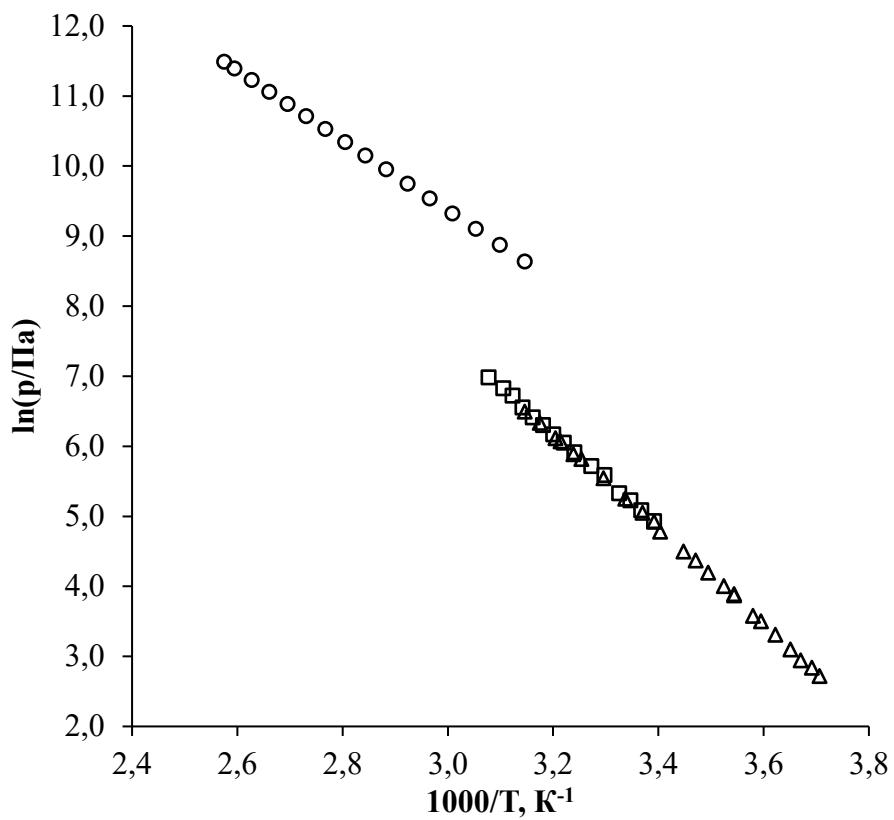


Рисунок 1.3 - Сравнение давлений паров н-пропиллактата:  $\circ$  – Штефенсон и Малановски[4];  $\square$  - Веревкин[9];  $\Delta$  - Веревкин[9].

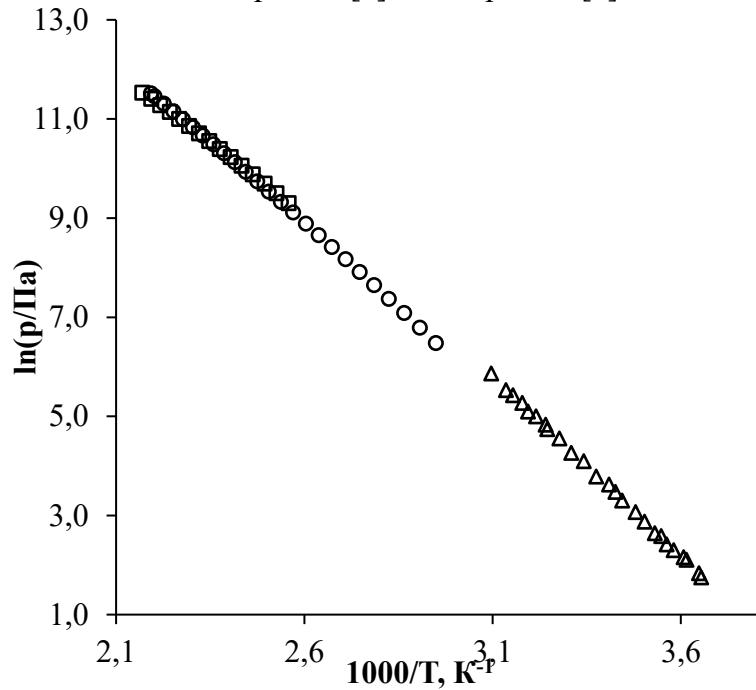


Рисунок 1.4 - Сравнение давлений паров н-бутиллактата:  $\circ$  – Штефенсон и Малановски[4];  $\square$  - Пена-Техедор[39];  $\Delta$  - Веревкин (Росток)[9].

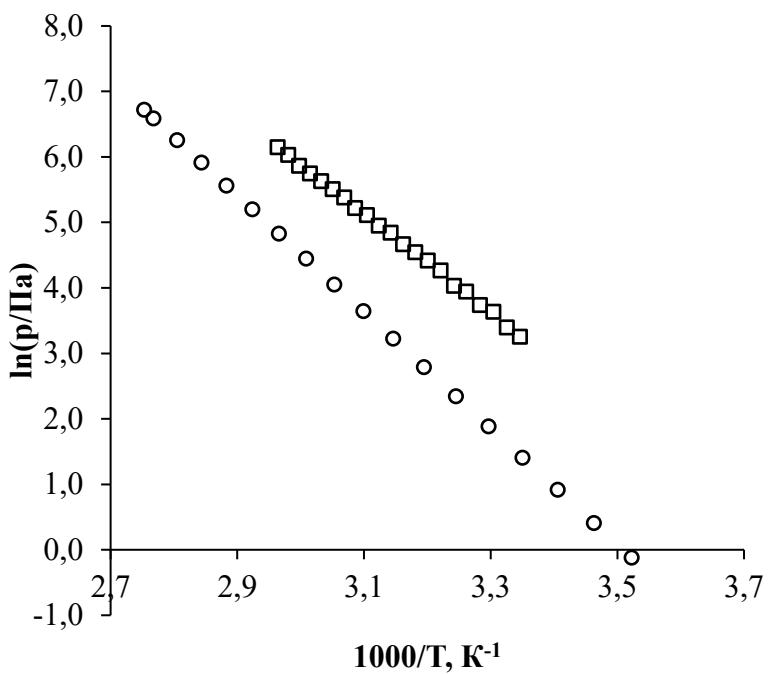


Рисунок 1.5 - Сравнение давлений паров н-пентиллактата:  $\circ$  – Штеффенсон и Малановски [4];  $\square$  - Веревкин[9].

Данные по давлениям насыщенного пара для алкиллактатов, приведенные в работе Веревкина [8,9], изучены в температурном диапазоне, включающем 298,2 К. Эти величины хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами, за исключением давлений паров бутиллактата, определенных статическим методом [39], и пропил- и пентиллактатов, приведенных в справочном издании Штеффенсон и Малановски [4]. Давления паров бутиллактата существенно расходятся при низких температурах 303–318 К. Такое несоответствие при низких температурах иногда специфично для статического метода, если дегазация образца была недостаточной. В справочном издании Штеффенсона и Малановски [4] представлены результаты измерения давления пара для всех классов органических соединений в широком диапазоне температур, однако не указаны первоисточники, погрешность измерения и чистота исследуемых соединений.

Анализ литературных данных показал, что хорошо изучены давления насыщенных паров сложных эфиров молочной кислоты. Для сложных эфиров других гидроксикарбоновых кислот имеются данные по давлению пара только для первых представителей гомологических рядов: метиловых и этиловых. Также следует отметить, что в большинстве работ, применялся эбулиометрический метод

определения давления паров, при котором сбор экспериментальных данных проводится при высоких температурах. Экстраполирование имеющихся литературных значений к стандартным условиям 298,2 К приводит к значительной погрешности.

Величины энталпии испарения при 298,2 К представляют значительный практический интерес для расчета энталпии образования в газовой фазе и расчета тепловых эффектов химических реакций. Для снижения ошибки, вносимой в значение энталпии испарения при пересчете от средней температуры эксперимента к 298,2 К, целесообразно выбирать температурный интервал исследований близкий к комнатной температуре. Для определения давления пара исследуемых соединений при температуре близкой к 298,2 К можно использовать метод переноса.

### Энталпии испарения

Энталпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, определенные методом прямой калориметрии, в литературных источниках отсутствуют. Значения энталпии испарения при 298,2 К можно вычислить на основании имеющихся зависимостей давлений насыщенного пара  $\ln(p)$  от обратной температуры  $1/T$ . Значения энталпий испарения сложных эфиров при 298,2 К, полученные обработкой зависимостей давлений пара от температуры, представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Сопоставление значений энталпии испарения сложных эфиров гидроксикислот, полученных из литературных данных

n	Метод определения давления паров	Температурный интервал, К	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ , кДж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$			
1	Эбулиометрический[6]	293,2-353,3	52,5±6,3
	Эбулиометрический[5]	282,8-424,7	50,7±0,3
	Эбулиометрический[4]	273,0-393,0	48,0±0,4
	Статический [7]	293,2-353,3	46,9±0,7
2	Эбулиометрический[5]	287,4-431,4	52,4±0,4
	Эбулиометрический[4]	287,0-432,0	51,8±0,4

Продолжение таблицы 1.4

n	Метод определения давления паров	Температурный интервал, К	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ , кДж/моль
Сложные эфиры D,L-молочной кислоты $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COO-C}_n\text{H}_{2n+1}$			
1	Эбулиометрический[41]	315-418	50,3±1,0
	Эбулиометрический[10]	313-418	49,8±2,2
	Эбулиометрический[42]	207,2-548,0	50,3±2,2
	Эбулиометрический[10]	303,2-413,2	49,8±0,6
	Метод переноса[8]	273,3-306,1	51,5±1,0
	Среднее значение		<b>50,2±0,4</b>
2	Эбулиометрический[41]	324-427	53,8±3,2
	Эбулиометрический[39]	351-427	54,2 ±2,2
	Эбулиометрический[4]	308-426	51,6 ±2,0
	Газовая хроматография [43]	298,2	52,3±1,5
	Эбулиометрический[44]	366,5-427,7	51,0±2,4
	Эбулиометрический[44]	351-427	50,4±2,4
	Эбулиометрический[10]	303,2-423,2	52,0±0,8
	Эбулиометрический[40]	396,9-426,1	53,1±0,8
	Метод переноса [9]	274,6-311,3	54,0±0,8
	Среднее значение		<b>52,8±0,4</b>
3	Эбулиометрический[39]	334-442	56,3±1,0
	Метод переноса[9]	273,5-323,0	56,1±0,6
	Метод переноса[9]	299,2-330,3	55,8±1,2
	Среднее значение		<b>56,1±0,5</b>
4	Эбулиометрический[39]	313-460	61,1±1,2
	Эбулиометрический[4]	339-456	63,8±2,2
	Статический[10]	303,2-453,2	57,9±1,0
	Метод переноса[8]	283,7-323,3	60,7±1,0
	Метод переноса[9]	273,6-322,0	60,4±0,8
	Среднее значение		<b>60,2±0,5</b>
5	Эбулиометрический[4]	352-479	65,1±1,0
	Метод переноса[9]	303,4-343,2	64,7±1,0
	Среднее значение		<b>64,9±0,7</b>
6	Эбулиометрический[4]	307-494	69,7±1,2
8	Эбулиометрический[4]	328-528	78,6±1,6
10	Эбулиометрический[4]	349-556	89,0±2,2
12	Эбулиометрический[4]	367-583	98,7±3,0
14	Эбулиометрический[4]	388-608	111,3±3,8
16	Эбулиометрический[4]	405-556	118,9±3,8
Сложные эфиры D,L-яблочной кислоты $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{-COO-CH}_2\text{-CH(OH)-COO-C}_n\text{H}_{2n+1}$			
1	Эбулиометрический[4]	348,0-516,0	75,1±1,0
2	Эбулиометрический[4]	353,8-526,6	78,1±1,1
Сложные эфиры D,L-винной кислоты $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{-COO-CH(OH)-CH(OH)-COO-C}_n\text{H}_{2n+1}$			
1	Эбулиометрический[4]	373-555	88,9±1,6
2	Эбулиометрический[4]	375-553	92,9±1,6
4	Эбулиометрический[4]	428-511	115,0±1,9

Усредненные значения для алкиллактатов получены путем корректировки уравнения Кларка-Глю и представлены в работе [9]. Значения, выделенные жирным шрифтом, рекомендованы для дальнейших расчетов. Для сложных эфиров гликоловой, яблочной и винной кислот на основе коэффициентов Антуана, представленные источниками [4,5,7], были получены энталпии испарения, погрешность которых получена в ходе обработки полученных рТ-данных методом наименьших квадратов и приведения к 298,2 К значениями теплоемкости перехода жидкость-пар.

Для сложных эфиров гликоловой кислоты имеются данные только по двум первым представителям гомологического ряда, причем разница между значениями более 2,6 кДж/моль.

Данные для метил- и этиллактатов приемлемо согласуются между собой. Энталпии испарения при 298,2 К для н-пропиллактата, измеренные методом транспирации независимо в Ростоке и Самаре, находятся в очень хорошем согласии, а также в согласии с данными эбулиометрии. Значения энталпий испарения н-бутиллактата тоже неплохо согласуются. Измерения давлений паров при низкой температуре методом транспирации для н-пентиллактата хорошо согласуются с данными, полученными эбулиометрическим методом.

Для оценки согласованности значений энталпии испарения для алкиллактатов была построена корреляция усредненных значений энталпии испарения при 298,2 К в зависимости от числа атомов углерода в алкильной цепи (рисунок 1.6.).

Как видно, полученная корреляция имеет линейный вид, данные приемлемо согласуются между собой. Для первых представителей ряда наблюдается небольшое отклонение от линейного тренда: значения метил- и этиллактатов выше, чем описывает полученная корреляция, данные по н-тетрадециллактату тоже немногого выбиваются из линейного графика.

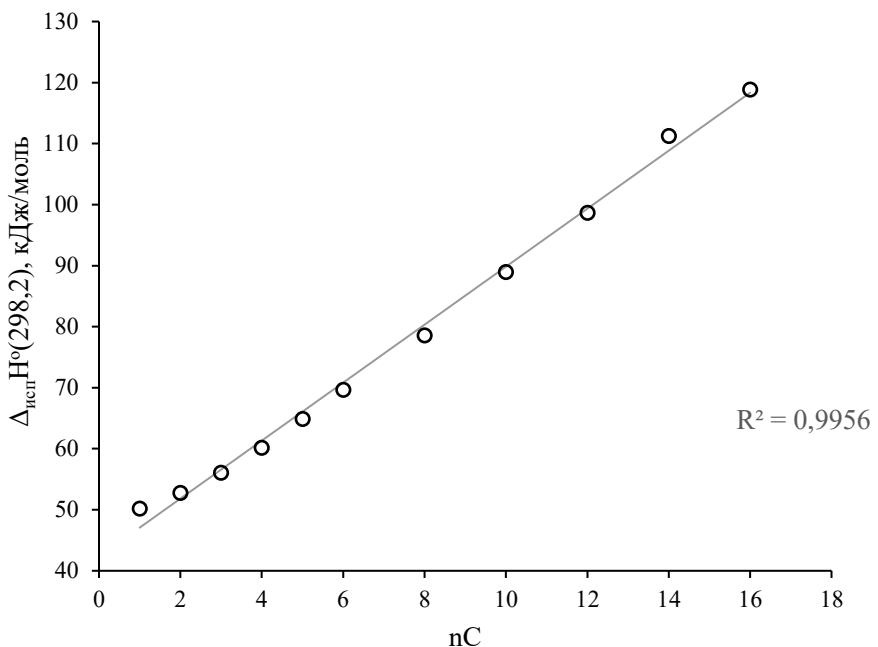


Рисунок 1.6 - Корреляция усредненных значений энталпии испарения при 298,2 К для алкиллактатов в зависимости от числа атомов углерода в алкильной цепи

### Данные по плотностям и вязкостям сложных эфиров гидроксикислот

Обзор литературных данных показал, что физические свойства сложных эфиров гидроксикислот не являются полными. На настоящий момент времени наиболее изучены плотности и вязкости алкиллактатов. Рассмотрим эти данные подробнее.

В публикации [45] плотность этиллактата определяли пикнометрическим методом. В следующих работах [44,46,47] плотность этиллактата определяли с применением вибрационного трубчатого денсиметра Anton Paar. Данные по плотности в температурном диапазоне от 298,2 до 318,2 К представлены в таблице 1.5.

В публикациях [39,48] для метил-, этил- и изопропил- и н-бутиллактатов при 293,2 К и 298,2 К были определены значения плотности с помощью денсиметрии с применением осцилляционной U-образной ячейки, заполняемой образцом. Данные представлены в таблице 1.5.

В работах [49,50] плотности чистых этил- и н-бутиллактатов и бинарных смесей измеряли с помощью вибрационного U-образного денсиметра Anton Paar в температурном диапазоне от 288,2 до 323,2 К с шагом 5 К. Значения плотности

также представлены в таблице 1.5. Графическая зависимость значения плотностей от температуры изображена на рисунке 1.7.

Таблица 1.5 - Плотность эфиров молочной кислоты

Соединение	Температура, К / Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	293,2	298,2
Метиллактат	-	1089,81[48]
Этиллактат	1032,939[39] 1033,844[50] 1032,8[51]	1028,9[45] 1028,02[46] 1028,6[44] 1028,38[48] 1028,392[50] 1027,224[51]
Изопропиллактат	986,942[39]	983,43[48]
н-Бутиллактат	982,366[49]	977,448[49]

В работе [10] объектами исследования были метиллактат, этиллактат и н-бутиллактат. Плотности чистых соединений были определены с помощью вибрационного трубчатого денситометра Anton Paar. Измерения проводились в диапазоне температур от 278,2 до 328,2 К с интервалами 2,5 К. Значения плотностей алкиллактатов были обработаны с помощью модифицированной версии уравнения Ракетта. По полученным уравнениям были построены зависимости плотности от температуры для алкиллактатов (рисунок 1.7).

В работе [52] на основе имеющихся литературных данных для корреляции плотности как функции температуры этиллактата была применена модифицированная форма уравнения Ракетта. Температурный диапазон, в котором выполняется расчет плотности этиллактата от 247,2 до 588,0 К. Графическая зависимость плотности этиллактата от температуры представлена на рисунке 1.7.

На графиках видно, что экспериментальные данные для этил- и н-бутиллактатов из разных источников хорошо согласуются между собой. Плотности этиллактата из работы Перейра и др. [52] значительно отклоняются от других данных, так как получены расчетным методом.

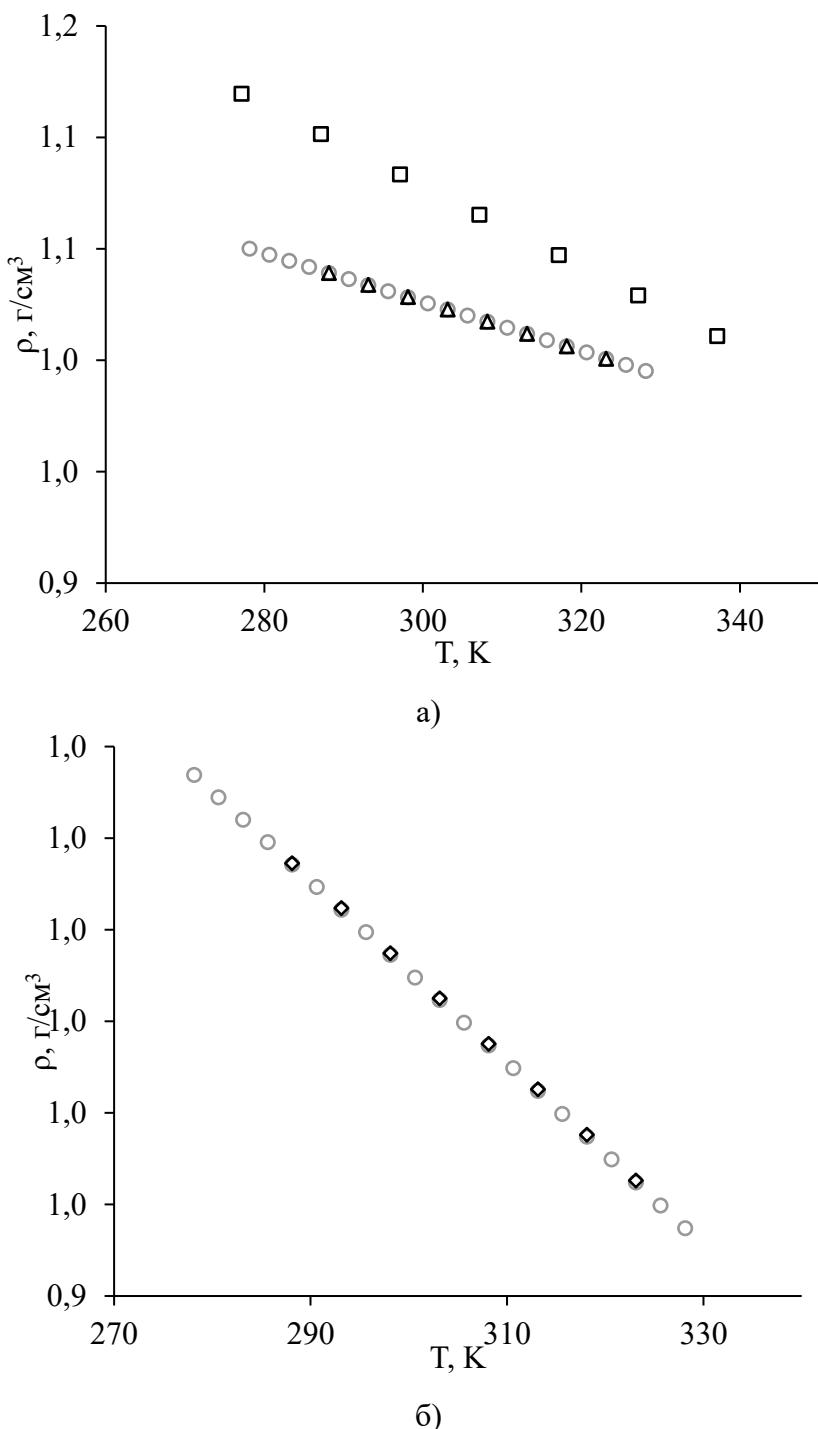


Рисунок 1.7 - Графические зависимости плотности от температуры для а) – этиллактата; б) – н-бутиллактата. Источники: ○ – Ломба[10]; □ - Перейра [52]; Δ - Баич[49]; ◊ – Баич[50].

Для представителей сложных эфиров гликолевой кислоты крайне мало данных по плотности соединений, а по вязкости данные отсутствуют. Значение плотности метилгликолята при 298,2 К (1167 кг/м<sup>3</sup>) определено в работе Стила денситрическим методом с применением U-образной трубки [6].

Плотности некоторых алкилгликолятов при 293,2 К были опубликованы Энгельхардом и др. [53]. Для н-пропилового и н-бутилового эфиров гликолевой кислоты плотность составила 1052,6 кг/м<sup>3</sup> и 1023,3 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

В работе [45] кинематическая вязкость этиллактата при 298,2 К была измерена с использованием вискозиметров Кэннон-Фенске размера 75. Рассчитанное значение динамической вязкости для этиллактата при 298,2 К составило 2,398 мПа·с. В работе [51] в тех же условиях значение составило 2,440 мПа·с.

В работах [49,50] вязкости бинарных смесей и чистых веществ, таких как этиллактат и н-бутиллактат, измеряли с помощью цифрового вискозиметра Штабингера в температурном диапазоне от 288,2 до 323,2 К с шагом 5 К. Прибор содержит две измерительные ячейки, одна из которых заполняется исследуемым образцом. Кинематическая вязкость рассчитывалась из экспериментальных значений динамической вязкости и плотности. Значения динамической вязкости представлены в таблице 1.6. Графические зависимости вязкости от температуры изображены на рисунке 1.8.

Таблица 1.6 - Динамическая вязкость эфиров молочной кислоты

Соединение	Температура, К / Динамическая вязкость, мПа·с							
	288,2	293,2	298,2	303,2	308,2	313,2	318,2	323,2
Этиллактат[49]	3,2069	2,7520	2,3902	2,0968	1,8576	1,6584	1,4906	1,3487
н-Бутиллактат[50]	4,6284	3,8803	3,3067	2,8503	2,4808	2,1812	1,9346	1,7276

Значительный вклад в исследование вязкостей ряда эфиров молочной кислоты вносит работа Ломба с соавторами [10]. Кинематическую вязкость метил-, этил- и н-бутиллактатов измеряли с помощью вискозиметра Уберлоде с автоматическим измерительным блоком Шотт-Герате в диапазоне температур от 278,2 до 328,2 К с интервалами 2,5 К. Значения динамической вязкости были получены из измерений плотности и кинематической вязкости.

В свою очередь, полученные данные по динамической вязкости алкиллактатов обрабатывали с использованием уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана. Вязкость метил-, этил- и н-бутиллактатов в зависимости от температуры показана на рисунке 1.8.

В публикации [52] на основе имеющихся литературных данных получили корреляцию вязкости этиллактата от температуры. Температурный диапазон, в котором выполнялся расчет динамической вязкости этиллактата составил от 247,2 до 588,0 К. Графическая зависимость динамической вязкости от температуры представлена на рисунке 1.8.

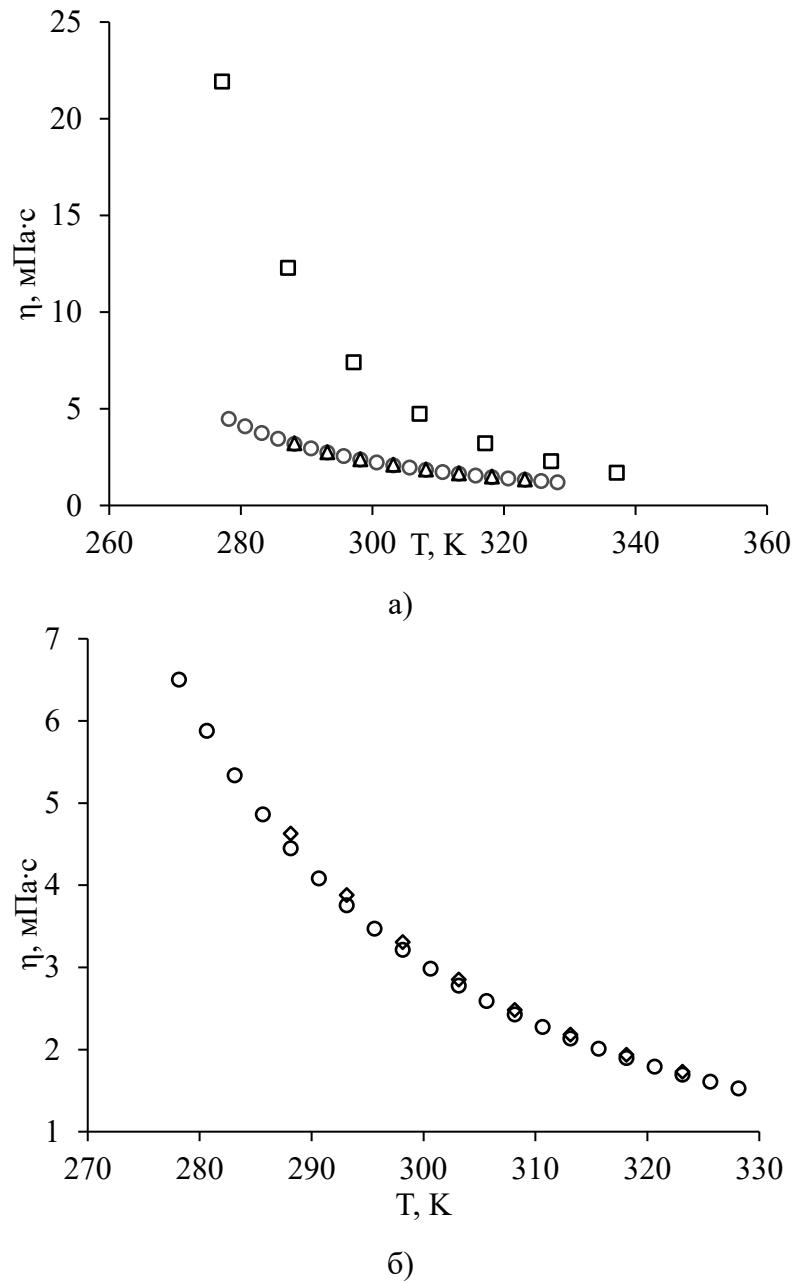


Рисунок 1.8 - Графические зависимости вязкости от температуры для а) – этиллактат; б) – н-бутиллактат. Источники: о – Ломба[10]; квадрат – Перейра [52];  $\Delta$  - Баич[49];  $\diamond$  – Баич[50].

Значения вязкости уменьшаются с ростом температуры. Температурная зависимость абсолютных значений вязкости имеет нелинейный вид. Данные хорошо согласуются между собой.

В ходе литературного обзора было выявлено, что данные по плотности и вязкости сложных эфиров яблочной кислоты отсутствуют.

Помимо плотностей и вязкостей для сложных эфиров гидроксикислот были рассмотрены данные по линейным алканам, сложным эфирам алифатических монокарбоновых кислот и диолам.

В работе [54] представлены плотности н-алканов при 293,2 К из других литературных источников. В работе [55] определяли плотность н-алканов с помощью вибрирующей U-образной трубки денситометра DSA 5000 Anton Paar (таблица 1.7).

Таблица 1.7 - Значения плотности алканов при различных температурах

Соединение	Плотность (кг/м <sup>3</sup> ) при температуре (К)				
	288,2[55]	293,2	298,2[55]	303,2[55]	308,2[55]
н-Гексан		659,4[54]			
н-Гептан	688,02	683,8[54] 683,82[55]	679,60	675,34	671,06
н-Октан		702,5[54]			
н-Нонан		717,7[54]			
н-Декан	733,84	730,1[54] 730,09[55]	726,31	722,53	718,74
н-Ундеан		740,2[54]			
н-Додекан	752,57	748,6[54] 748,96[55]	745,34	741,72	738,09
н-Тетрадекан	766,34	762,6[54] 762,81[55]	759,29	755,76	752,23

В работе [56] приведены значения вязкости н-алканов, заимствованные из других литературных источников. В публикации[57] значения кинематической вязкости некоторых н-алканов определяли с помощью вискозиметра Убелоде с автоматическим измерительным устройством Шотт-Герате AVS350 (таблица 1.8).

В работе [58] плотности алкилформиатов измеряли с помощью денситометра DA-200 Kyoto Electronics (осциллирующий U-образный измеритель плотности) с точностью  $\pm 0,0001$  г/см<sup>3</sup>. В публикации [59] определяли значения плотностей алкилацетатов при 298,2 К с применением цифрового вибрационного трубчатого денситометра Anton Paar DMA 4000. В работе [60] измерения значений плотностей ряда сложных эфиров проводились с помощью плотномера

Mettler Toledo DE50 (осцилирующий U-образный измеритель плотности) с погрешностью  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. В работе [61] плотность диэтилсукцината определялась с использованием пикнометра объемом 15 см<sup>3</sup> (таблица 1.9).

В работе [58] капиллярным вискозиметром типа Уббелоде определяли температурную зависимость кинематической вязкости некоторых алкилформиатов. Из экспериментальных значений плотности и кинематической вязкости рассчитывали величины динамической вязкости. В работе [60] для измерения вязкости ацетатов и пропионатов использовался автоматический микровискозиметр Anton Paar AMVn, в котором используется принцип катящегося шарика (позолоченный стальной шарик скатывается внутри наклонного, заполненного образцом стеклянного капилляра). В работе [61] кинематическую вязкость диэтилсукцината определяли с помощью вискозиметра с капилляром диаметром 1 мм (таблица 1.10).

В публикации [62] плотность 1,2-этандиола определяли пикнометрическим методом. В работе [63] исследовали диолы: 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,2-пропандиол и 1,2-бутандиол. Плотности исследуемых соединений измерялись с помощью высокоточного цифрового денситометра с вибрационной трубкой (Anton Paar DMA 5000) (таблица 1.11).

В публикации [62] измерение вязкости диолов проводили на цифровом ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+Pro. В работе [63] значения кинематических вязкостей определялись с использованием модифицированных капиллярных вискозиметров Уббелоде с подвешенным уровнем и капиллярами диаметром 1,0 и 2,0 мм (таблица 1.12).

Таблица 1.8 - Значения динамической вязкости алканов при различных температурах

Соединение	Динамическая вязкость (мПа·с) при температуре (К)									
	273,2[56]	283,2[56]	288,2[57]	293,2	298,2[57]	303,2	308,2[57]	313,2[56]	323,2[56]	333,2[56]
н-Пентан	0,283	0,259		0,240[56]		0,220[56]				
н-Гептан			0,437	0,414[56] 0,418[57]	0,397	0,373[56] 0,367[57]	0,354	0,338	0,308	0,281
н-Октан	0,714	0,622		0,546[56]		0,486[56]		0,435	0,395	0,356
н-Нонан	0,970	0,830		0,710[56]		0,630[56]		0,560	0,500	0,440
н-Декан			0,998	0,922[57]	0,857	0,797[57]	0,744			
н-Ундекан	1,740	1,420		1,180[56]		1,010[56]		0,870	0,760	0,670
н-Додекан			1,648	1,499[57]	1,369	1,252[57]	1,158			
н-Тридекан	2,960	2,340		1,880[56]		1,560[56]		1,310	1,110	0,970
н-Тетрадекан			2,611	2,333[57]	2,102	1,902[57]	1,728			

Таблица 1.9 - Значения плотности сложных эфиров при различных температурах

Соединение	Плотность (кг/м <sup>3</sup> ) при температуре (К)									
	293,2	298,2	303,2	308,2	313,2	318,2	323,2	328,2	333,2	338,2
Метилформиат[58]	971,3	963,4								
Этилформиат	920,8[58] 917,82[60]	912,06[60]	907,6[58] 907,68[60]	899,54[60]	893,6[58] 891,50[60]	887,41[60]	883,9[58] 882,14[60]			
н-Пропилформиат[58]	907,3		895,8		884,7		875,5			
н-Бутилформиат[58]	895,8		884,8		874,4		866,1			
Метилацетат		926,82[59]								
Этилацетат[60]	900,48	894,90[59] 894,81	887,14	882,21[60]	878,92	874,51	870,39	867,13	864,72	861,41
н-Пропилацетат		88261[59]								
н-Бутилацетат[60]	881,04	876,45	871,3	866,25	861,84	857,32	854,61	850,78	847,92	844,39
н-Гексилацетат[60]	872,90	867,30	862,60	858,33	854,90	848,84	844,21	839,64	835,15	831,40
Этилпропионат[60]	891,62	884,10	879,31	874,12	870,61	867,34	864,33	860,89	858,14	856,81
Диэтилсукцинат[61]		1035,3	1029,9	1024,6	1018,9	1014,0				

Таблица 1.10 - Значения динамической вязкости сложных эфиров при различных температурах

Соединение	Динамическая вязкость (мПа·с) при температуре (К)									
	293,2	298,2	303,2	308,2	313,2	318,2	323,2	328,2	333,2	338,2
Метилформиат[58]	0,3507	0,3331								
Этилформиат	0,4081[58] 0,402[60]	0,381[60]	0,3709[58] 0,362[60]	0,345[60]	0,3387[58] 0,329[60]	0,314[60]	0,3114[58] 0,300[60]			
н-Пропилформиат[58]	0,5424		0,4824		0,4324		0,3884			
н-Бутилформиат[58]	0,6641		0,5887		0,5253		0,4725			
Этилацетат[60]	0,443	0,421	0,399	0,381	0,363	0,346	0,33	0,315	0,301	0,288
н-Бутилацетат[60]	0,732	0,677	0,628	0,585	0,546	0,512	0,481	0,453	0,428	0,405
н-Гексилацетат[60]	1,118	1,036	0,962	0,895	0,836	0,782	0,733	0,689	0,649	0,612
Этилпропионат[60]	0,523	0,492	0,464	0,441	0,418	0,398	0,378	0,360	0,344	0,329
Диэтилсукцинат[61]		2,466	2,196	1,973	1,779	1,615				

Таблица 1.11 - Значения плотности диолов при различных температурах

Соединение	Плотность (г/см <sup>3</sup> ) при температуре (К)								
	298,2	303,2	308,2	313,2	318,2	323,2	328,2	333,2	338,2
1,2-этандиол[65]	1110,1	1107,1	1103,5	1100,3	1096,5	1093,5	1089,2	1085,6	1082,1
1,3-пропандиол[63]	1049,99		1043,71		1037,37		1030,96		1024,47
1,4-бутандиол[63]	1012,57		1006,4		1000,76		984,14		987,93
1,2-пропандиол[63]	1032,77		1025,4		1017,32		1009,56		1001,81
1,2-бутандиол[63]	998,86		991,42		983,93		976,09		968,11

Таблица 1.12 - Значения динамической вязкости диолов при различных температурах

Соединение	Динамическая вязкость (мПа·с) при температуре (К)								
	298,2	303,2	308,2	313,2	318,2	323,2	328,2	333,2	338,2
1,2-этандиол[62]	17,4	13,8	11,5	9,42	8,1	6,95	5,96	5,22	4,53
1,3-пропандиол[63]	40,067		27,248		17,011		11,28		7,939
1,4-бутандиол[63]	72,618		44,871		29,071		19,48		13,487
1,2-пропандиол[63]	43,428		24,247		12,780		9,691		7,044
1,2-бутандиол[63]	57,457		30,177		17,412		10,902		7,257

### 1.3. Методы прогнозирования энталпий испарения сложных эфиров

Большое распространение получили методы прогнозирования термодинамических свойств веществ, так как прецизионные экспериментальные данные для чистых исследуемых соединений не всегда доступны в литературе. В развитии методов прогнозирования термодинамических свойств органических веществ появилось множество подходов, весьма отличающихся друг от друга. В данном разделе рассмотрены основные группы методов прогнозирования энталпии испарения при 298,2 К органических соединений, описанные в литературе.

Аддитивные методы, основанные на линейности изменения свойств при увеличении количества одинаковых фрагментов в молекуле, рассматривают атомы, группы атомов или связи как структурные единицы, вносящие парциальный вклад в искомую величину. Наиболее распространенными аддитивными моделями для прогнозирования энталпий испарения являются расчетные методики Коэна [64], Дукроса [65], Домальски и Херринга [66], Лебедева и Мирошниченко [36], Веревкина [67] и других авторов.

Аддитивно-корреляционные методы позволяют учитывать не только влияние молекулярного строения вещества на исследуемое свойство, но и его изменение внутри гомологического ряда. Среди известных аддитивно-корреляционных подходов можно выделить методики, предложенные Дальмацоне и соавторами [68], а также Басаровой и Свободой [69]. Однако применение этих расчетных моделей осложняется необходимостью предварительного определения критических параметров, которые не всегда имеются для исследуемых соединений.

Корреляционные методы для оценки энталпии испарения основаны на различных зависимостях, включающих число атомов в молекуле (Веревкин и др. [67]), температуру кипения (Сагдеев, Барабанов [70]), давление насыщенного пара (Маклеод и др. [71], Госс и Шварценбах [72]) и хроматографические характеристики органических веществ (Веревкин и др. [67], Чикос и др. [73]). Данные подходы в большинстве случаев разработаны для конкретных гомологических рядов соединений, что существенно ограничивает их применение.

Активно применяются методы количественных соотношений структур-свойство (QSPR), которые основаны на теории графов и топологических индексах [74–76]. Одним из наиболее популярных подходов данного типа является метод, использующий индексы молекулярной связности (ИМС). В рамках этого подхода ИМС определяются на основе кодовых чисел атомов и учитывают вклад валентно-связанных атомов (ИМС I порядка), а также вклад трех и более последовательно расположенных атомов (ИМС II и последующих порядков). Кодовые числа остаются постоянными для каждого типа атомов и не зависят от предсказуемого свойства. Например, в методе Рандича для углеводородов кодовые числа присваиваются следующим образом: 1, 2, 3 и 4 для первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода соответственно. Искомое свойство соединения оценивается на основе корреляции с суммарным индексом молекулярной связности [74,76].

В работах Красных [77–80] предложен модифицированный метод Рандича, предназначенный для прогнозирования энталпий испарения различных классов органических соединений при температуре 298,2 К. В рамках этого подхода все кодовые числа определяются без предварительной фиксации каких-либо дескрипторов (предварительного выбранных и зафиксированных параметров молекулы). Значения кодовых чисел и коэффициенты корреляционной зависимости от суммарного индекса молекулярной связности подбираются на основе совместной обработки экспериментальных данных по конкретному классу соединений.

При расчетах энталпии испарения сложных эфиров при 298,2 К применяется уравнение [77]:

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 1,6883 \cdot 10^{-3} \chi + 2,0781, \quad (1.10)$$

где  $10^{-3} \chi$  – суммарный индекс.

Расчет суммарного индекса, в свою очередь, учитывает вес индексов молекулярной связности каждого порядка [77]:

$$10^{-3} \chi = {}^0 \chi + \frac{{}^1 \chi}{2} + \frac{{}^2 \chi}{3} + \frac{{}^3 \chi}{4} \quad (1.11)$$

Индексы молекулярной связности рассчитывают по следующим уравнениям[77]:

нулевого порядка

$$^0 \chi = \sum_1^n 1 / \ln(\delta_i) , \quad (1.12)$$

первого порядка

$$^1 \chi = \sum_1^m 1 / \ln(\delta_i \delta_j) , \quad (1.13)$$

второго порядка

$$^2 \chi = \sum_1^p 1 / \ln(\delta_i \delta_j \delta_k) , \quad (1.14)$$

третьего порядка

$$^3 \chi = \sum_1^r 1 / \ln(\delta_i \delta_j \delta_k \delta_l) , \quad (1.15)$$

где  $\delta$  – кодовое число дескриптора;  $n$  – количество атомов в молекуле;  $m$  – количество связей в молекуле;  $p$  – количество трех последовательно связанных атомов в молекуле;  $r$  – количество четырех последовательно связанных атомов в молекуле.

Кодовые числа дескрипторов[77], требуемые для расчета, представлены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 - Значения дескрипторов, используемые для прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(298,2)$

Дескриптор	Значение	Дескриптор	Значение
-CH <sub>3</sub>	1,4773	 -C- 	7,5949
-CH <sub>2</sub> -	1,6201	-COO-	1,1467
-CH- 	2,3685	-OH	1,2115

Модифицированный метод Рандича показал хорошую прогнозирующую способность по сравнению с другими расчетными схемами для соединений различных классов [77–80].

## 1.4. Методы прогнозирования значений плотности

В практике часто требуются плотности жидкостей при определенных условиях, но либо требуемые значения не доступны, либо имеются значения плотности для других условий. В этом случае активно применяют методы прогнозирования.

В случае, когда имеется ряд данных по плотности исследуемого соединения в зависимости, например, от температуры, чаще всего находят аналитический вид этой зависимости.

В случае, когда для построения зависимости недостаточно информации, но есть данные для другого соединения в гомологическом ряду, то проводят графическое сопоставление свойств по методу Бонди [81]. Однако, данный метод можно применять только в том случае, если имеются хотя бы единичные значения плотности для интересующего соединения. Метод является эмпирическим и не имеет строгого физико-химического обоснования.

В работе Макгоуэна [81] рассматривается метод прогнозирования плотности, сжимаемости, теплоты сжатия, вязкости и других свойств веществ. Метод основан на характеристическом молярном объеме вещества, зависящем от его атомного состава, и на универсальных температурных зависимостях. Но данный прогностический метод предназначен только для оценки свойств неассоциированных жидкостей и не учитывает структурных эффектов (изомерия).

Для описания зависимости плотности от температуры часто применяют уравнения состояния, в частности модель Ракетта [10]. По уравнению несложно оценить плотности с ошибкой не более 2% вблизи температуры кипения. Но такой принцип соответственных состояний требует данных по критическим температурам, давлениям и объемам. Более того, часто измерения критических параметров невозможно, так как исследуемое соединение разлагается при температурах ниже критической точки.

В работе Эльбро и др. [82] рассматривается метод прогнозирования плотности GCVOL (Group Contribution method for predicting molar Volume), который ос-

нован на групповом вкладе. Метод позволяет прогнозировать плотность жидкостей как функцию температуры. Вклад группы в молярный объем рассчитывается как полиномиальная функция температуры. Данный метод не требует знания критических свойств и его погрешность оценивают не более чем в 1%.

В статье Ихмельс и др. [83] описывается расширенный и пересмотренный метод GCVOL для прогнозирования плотности чистых жидких веществ. Методология расчета включает большее количество функциональных групп. Для подбора параметров аддитивных вкладов использовался метод наименьших квадратов с прямой линейной регрессией и без использования весовых коэффициентов для каждого класса соединений. Погрешность расчета плотности для сложных эфиров оценили в 1,36%.

## 1.5. Задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что

- для большинства алкиллактатов имеются  $p-T$  данные в широком интервале температур, согласующиеся между собой, и надежные значения по энталпиям испарения при 298,2 К;
- данные по давлению насыщенных паров эфиров гликолевой и яблочной кислот представлены только первыми представителями гомологического ряда (метиловыми и этиловыми эфирами), данные из разных источников не согласуются между собой и выполнены в высоком температурном диапазоне;
- для метил-, этил- и н-бутиллактатов изучены температурные зависимости плотности жидкости и динамической вязкости;
- для сложных эфиров гликолевой кислоты данные по плотности и динамической вязкости представлены в литературе без температурных корреляций, для сложных эфиров яблочной кислоты данные отсутствуют.

Таким образом, в рамках диссертационного исследования планируется выполнить следующие задачи:

- экспериментально определить равновесные давления насыщенных паров, энталпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот при 298,2 К;

- экспериментально определить характеристики удерживания (удерживаемые объемы, фактор удерживания, логарифмические индексы удерживания) и термодинамические характеристики сорбции для исследуемых соединений на неполярной неподвижной фазе;
- экспериментально определить температурные зависимости плотностей, кинематических и динамических вязкостей сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот;
- выявить закономерности в зависимостях «структура-свойство» для исследуемых гомологических рядов;
- оценить энергию межмолекулярных водородных связей и степени ассоциаций сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в жидкости;
- оценить точность расчета энталпий испарения при 298,2 К существующими методами прогнозирования для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

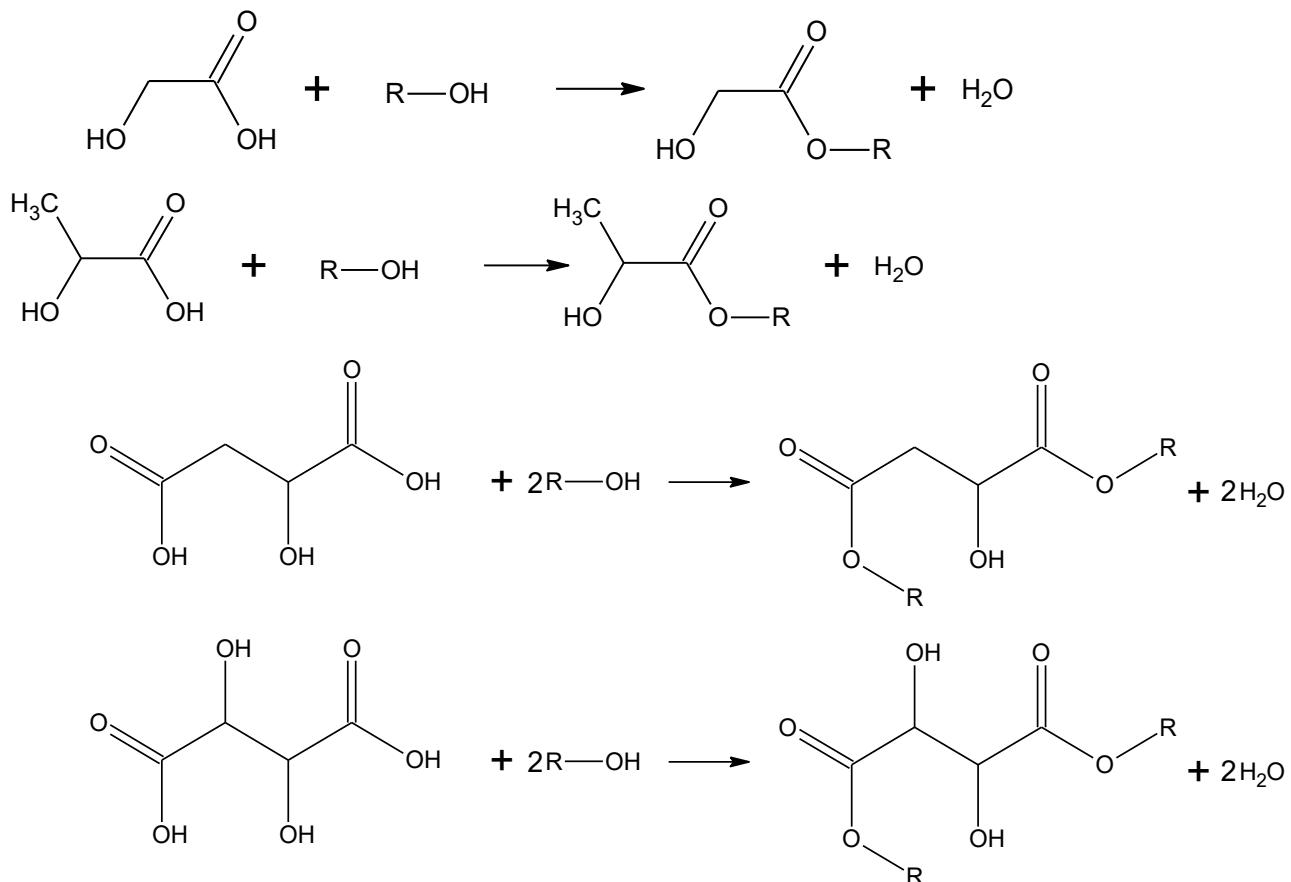
## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методика синтеза и очистки сложных эфиров гидроксикислот

Реактивы:

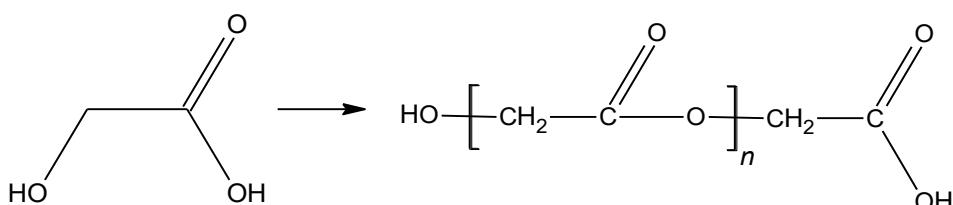
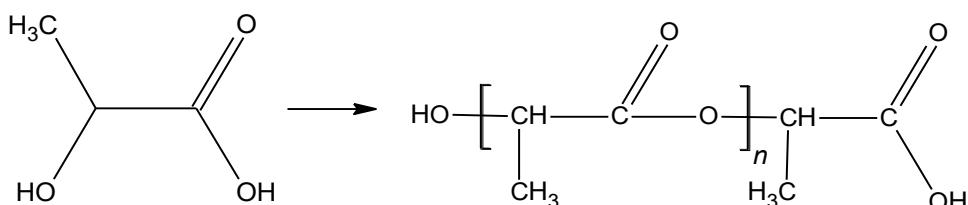
- Спирты нормального строения - метиловый, этиловый, н-пропиловый, н-бутиловый, н-пентиловый, н-гексиловый, н-гептиловый и н-октиловый марки ХЧ;
- Гликолевая кислота марки Ч;
- *D,L*-Молочная кислота 80% марки ЧДА;
- *D,L*-Яблочная кислота марки Ч;
- *D,L*-Винная кислота марки Ч;
- Бензол марки ХЧ;
- Катализатор Amberlist 36DRY.

**Химизм.** Синтез эфиров осуществляли этерификацией одной из кислот соотвествующим спиртом. Реакции протекали по следующим уравнениям:

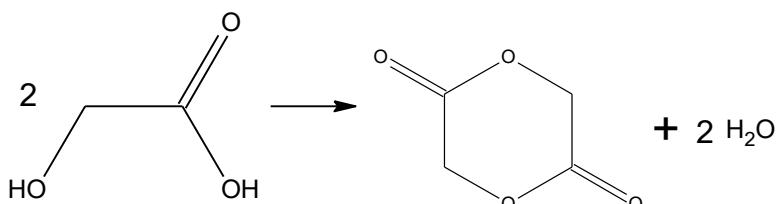
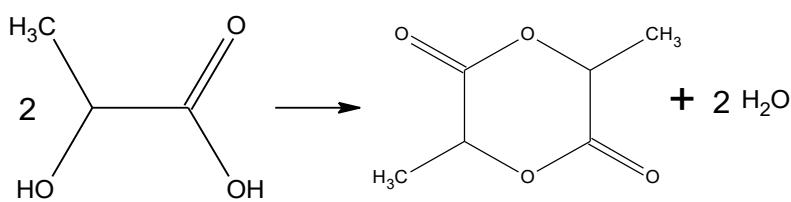


где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}$ .

Возможны побочные реакции – олигомеризация:



и димеризация кислоты:



а также дегидратация яблочной кислоты с образованием непредельной связи в структуре молекулы.

Этерификация гликолевой и молочной кислот протекает легко без применения кислотного катализа, так как сила этих гидроксикарбоновых кислот больше, чем сила карбоновых кислот из-за влияния отрицательного индуктивного эффекта гидроксигруппы. Яблочная и винная кислоты – это двухосновные гидроксикилоты и время взаимодействия со спиртами значительно увеличивается, что обуславливает необходимость применения катализа.

Таблица 2.1 - Константы диссоциации кислот

Карбоновые кислоты	$K_a$	$pK_a$	Гидроксикилоты	$K_a$	$pK_a$
Уксусная	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,75	Гликолевая	$1,48 \cdot 10^{-4}$	3,83
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87	Молочная	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,86
Маслянная	$1,51 \cdot 10^{-5}$	4,82	Яблочная	$3,47 \cdot 10^{-4}$ $8,91 \cdot 10^{-6}$	$pK_{a1} = 3,46$ $pK_{a2} = 5,05$
Янтарная	$K_{a1} = 6,17 \cdot 10^{-5}$ $K_{a2} = 2,34 \cdot 10^{-6}$	$pK_{a1} = 4,21$ $pK_{a2} = 5,63$	Винная	$9,12 \cdot 10^{-4}$ $4,27 \cdot 10^{-5}$	$pK_{a1} = 3,04$ $pK_{a2} = 4,37$

Исходя из теоретических данных, катализатор для получения гликолятов и лактатов не применяли. Для получения малатов и тартратов был применен гетерогенный катализатор Amberlist 36DRY в количестве 1% мас. от массы реакционной смеси.

**Синтез.** Для смещения равновесия в сторону образования продуктов применяли значительный стехиометрический избыток спирта по отношению к кислоте и удаляли воду из реакционной среды путем азеотропной отгонки в присутствии азеотропообразующего агента – бензола. Также избыток спирта в реакционной среде препятствовал образованию олигомера кислоты. С метиловым и этиловым спиртами невозможно проведение азеотропной этерификации с бензолом, так как температура кипения спирта ниже температуры кипения азеотропа бензол-вода. В связи с этим, для метилового и этилового спиртов проводили этерификацию в избытке спирта.

**Для спиртов С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub>.** В круглодонную трехгорлую колбу загружали расчетное количество молочной, яблочной или винной кислот и спирта в соотношении 1:5 моль/моль и гликолевой кислоты к спирту 1:4 моль/моль. Колбу устанавливали на штатив с обратным холодильником. Нагрев реакционной массы осуществляли с помощью электрической плитки.

Проводили периодический анализ кислотного числа в реакционной массе для определения содержания кислоты. Если при повторном анализе на кислотное число значение оставалось постоянным, то производили отгонку смеси спирта и воды для смещения равновесия в сторону получения продуктов. После этого добавляли спирт до заданного соотношения. Далее продолжали синтез и также анализ на содержание кислоты. При необходимости данный процесс повторяли до достижения практически полного исчерпания кислоты. Время синтеза составило около 30 часов.

**Для спиртов С<sub>3</sub>-С<sub>8</sub>.** В круглодонную трехгорлую колбу загружали расчетное количество кислоты, спирта и бензол в объёме 20-30 мл в качестве азеотро-

пообразующего агента. Соотношение молочная, яблочная или винная кислота:спирт составляло 1:5 моль/моль, а гликолевая кислота:спирт 1:1,5 моль/моль.

Колбу устанавливали на штатив, последовательно соединяя ее с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником. Нагрев реакционной массы осуществляли с помощью электрической плитки. В ходе синтеза в ловушке конденсировалась и разделялась гетероазеотропная смесь бензол-вода. Верхний органический слой возвращали в реакцию. Реакцию проводили до выделения расчетного количества воды. В среднем, время каждого синтеза составило 18-20 часов.

Очистку эфиров осуществляли с помощью перегонки. Первоначально из реакционной массы удаляли смесь спирта и воды в случае спиртов  $C_1 - C_2$  и смесь бензола и спирта в остальных случаях. Отгонку легких компонентов проводили либо при атмосферном давлении, либо с применением водоструйного насоса.

Следующим этапом была фракционная перегонка под вакуумом с применением алонжа типа «паук» для разделения фракций. Для создания более глубокого вакуума и для предотвращения осмоления реакционной массы применяли механический насос. Остаточное давление составляло в среднем 15-25 мм рт. ст.

Полученные исследуемые соединения, их чистота, определенная методом ГЖХ, и выход представлены в таблице ниже.

Таблица 2.2 - Характеристика исследуемых соединений

Соединение	Брутто-формула	CAS Number	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (мм рт.ст)	Чистота, %	Выход, %
Сложные эфиры гликолевой кислоты						
Метилгликолят	$C_3H_6O_3$	96-35-5	90,08	151	99,8	73,1
Этилгликолят	$C_4H_8O_3$	623-50-7	104,11	157	99,9	74,3
н-Пропилгликолят	$C_5H_{10}O_3$	90357-58-7	118,13	78 (15)	99,8	68,3
н-Бутилгликолят	$C_6H_{12}O_3$	7397-62-8	132,16	87 (12)	99,6	69,3
н-Пентилгликолят	$C_7H_{14}O_3$	5426-43-7	146,19	96 (12)	99,6	62,6
н-Гексилгликолят	$C_8H_{16}O_3$	37160-54-6	160,21	118 (14)	99,4	59,4
н-Октилгликолят	$C_{10}H_{20}O_3$	-	188,27	141 (15)	99,1	66,5
Сложные эфиры <i>D,L</i> -молочной кислоты						
Метиллактат	$C_4H_8O_3$	547-64-8	104,11	143	99,9	75,5
Этиллактат	$C_5H_{10}O_3$	97-64-3, 2676-33-7	118,13	154	99,9	75,5
н-Пропиллактат	$C_6H_{12}O_3$	616-09-1	132,16	69 (25)	99,8	74,3

## Продолжение таблицы 2.2

Соединение	Брутто-формула	CAS Number	M, г/моль	T <sub>кип</sub> , °C (мм рт.ст)	Чистота, %	Выход, %
н-Бутиллактат	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	138-22-7	146,19	80 (15)	99,9	60,3
н-Пентиллактат	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	6382-06-5	160,21	92 (15)	99,7	45,9
н-Гексиллактат	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	20279-51-0	174,24	-	-	-
н-Гептиллактат	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	188728-17-8	188,27	-	-	-
н-Октиллактат	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	5464-71-1	202,29	-	-	-
Сложные эфиры D,L-яблочной кислоты						
Диметилмалат	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	1587-15-1	162,15	140-143 (20)	99,9	27,9
Диэтилмалат	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	7554-12-3	190,21	131-134 (16)	99,9	28,7
Ди н-пропилмалат	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	1587-17-3	218,26	169-170 (20)	99,8	75,2
Ди н-бутилмалат	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	-	246,31	184-186 (13)	99,8	69,2
Ди н-пентилмалат	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	-	274,37	189-190 (6)	99,7	57,2
Сложные эфиры D,L-винной кислоты						
Диметилтартрат	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	608-69-5	178,15	-	-	-
Диэтилтартрат	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	87-91-2	206,21	45-49 (15-20)	91,0	78,8
Ди н-пропилтартрат	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	2217-14-3	234,26	73-75 (15-20)	96,0	90,4
Ди н-бутилтартрат	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	87-92-3	262,31	85-88 (15-20)	97,5	65,3

## 2.2. Анализ и идентификация исследуемых соединений

Анализ сложных эфиров гидроксикислот проводили с применением программно-аппаратного комплекса «Хроматек – Аналитик» на базе газового хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке размером 100 м x 0,2 мм x 0,5 мкм с привитой неполярной фазой DB-1. В качестве газа-носителя использовали гелий с делением потока 1/80. Объем пробы – 0,2 мкл.

Режим хроматографического анализа для сложных эфиров гликолевой кислоты: температура испарителя – 200°C; температура детектора – 280°C; температурный режим колонки: 20 мин – 150°C, далее – подъем до 260°C со скоростью нагрева 5°C в минуту.

Режим хроматографического анализа для сложных эфиров молочной и яблочной кислот: температура испарителя – 250°C; температура детектора – 280°C; температурный режим колонки: 20 мин – 100°C (150°C – для эфиров спиртов C<sub>3</sub> – C<sub>8</sub>), далее – подъем до 260°C со скоростью нагрева 5°C в минуту.

Для определения количественного содержания эфира в пробе применяли калибровочные коэффициенты, полученные методом внутреннего стандарта. Количество образовавшегося эфира определяли по следующей формуле:

$$m_{\text{эфир}} = \left( b \cdot \frac{A_{\text{эфир}}}{A_{\text{ст}}} + a \right) \cdot m_{\text{ст}}, \quad (2.1)$$

где  $a$  и  $b$  – калибровочные коэффициенты, полученные для исследуемого соединения;  $A_{\text{эфир}}$  и  $A_{\text{ст}}$  – площадь пиков исследуемого соединения и стандарта соответственно,  $m_{\text{ст}}$  – масса стандарта в 200 мкл, мг.

Таблица 2.3 - Коэффициенты калибровочного уравнения

n	b	a	R <sup>2</sup>	Стандарт
Сложные эфиры гликолевой кислоты				
1	5,8365	0,4067	0,9992	н-гептан
2	3,4488	0,1157	0,9996	н-гептан
3	2,2286	0,1761	0,9995	н-гептан
4	2,1636	0,2867	0,9990	н-гептан
5	1,7815	-0,0527	0,9994	н-гептан
6	1,7405	0,1514	0,9991	н-гептан
8	1,4282	0,1047	0,9996	н-гептан
Сложные эфиры D,L-яблочной кислоты				
1	4,4777	-0,3924	0,9984	н-тетрадекан
2	3,0830	0,2936	0,9986	н-ундекан
3	2,1584	0,0367	0,9996	н-ундекан
4	2,0622	0,3381	0,9982	н-ундекан
5	1,8866	-0,0796	0,9997	н-тетрадекан

Идентификацию сложных эфиров гидроксикислот подтверждали газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС) с помощью газового хроматографа Agilent 6850, оснащенного капиллярной колонкой Agilent HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм), масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD, с ионизирующим напряжением 70 эВ и базой данных спектров NIST 2017 v. 2.3.

В частности, был определен и подтвержден н-дибутилмалат методом ГХ-МС, полученный спектр аналогичен имеющемуся в открытой базе данных Web-Book NIST (рисунок 2.1).

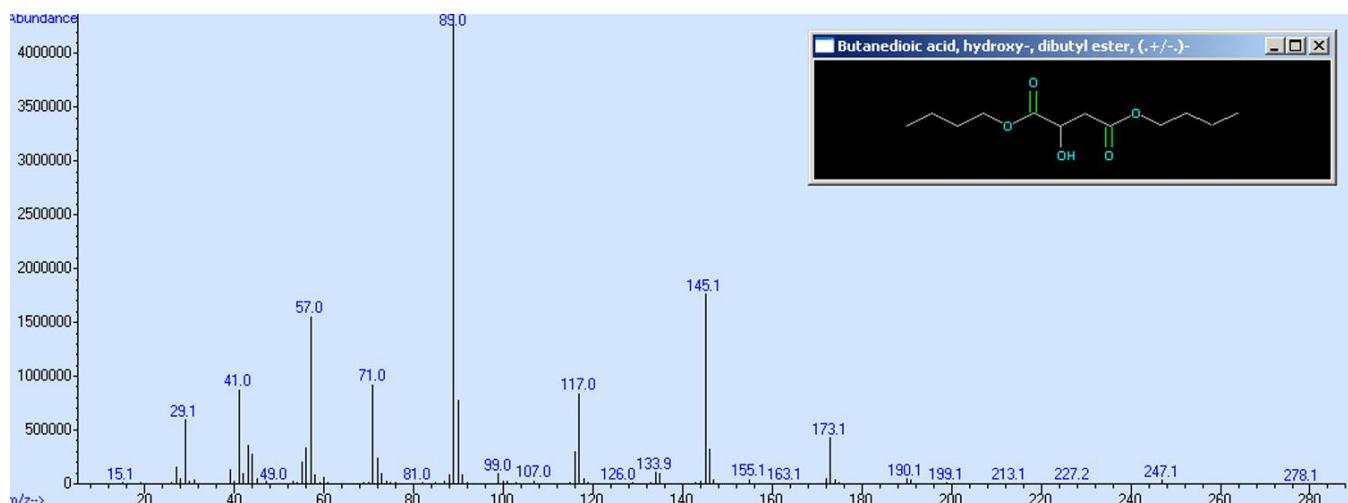


Рисунок 2.1 - ГХ-МС спектр н-дибутилмалата

### 2.3. Методика определения индексов удерживания и характеристик сорбции

**Подготовка пробы.** В 1 мл в смеси 50% об. метанола и 50% об. диэтилового эфира растворяли 1 мкл исследуемого соединения и по 1 мкл н-алканов с числом атомов углерода  $z$  и  $z+1$ , элюируемым до и после исследуемого соединения [84].

Сбор данных проводили методом газожидкостной хроматографии с применением программно-аппаратного комплекса «Хроматек – Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке размером 100 м x 0,2 мм x 0,5 мкм с привитой неподвижной неполярной фазой DB-1. В качестве газа-носителя выступал гелий, деление потока 1/80, объем пробы 0,2 мкл. Температура испарителя – 250°C, температура детектора – 280°C. Анализ проводили в изотермическом режиме в диапазоне температур 90 – 150°C для эфиров одноосновных гидроксикарбоновых кислот и 230 – 260°C – для эфиров двухосновных гидроксикарбоновых кислот с шагом 10°C [84].

На основе полученных времен удерживания исследуемых соединений были рассчитаны индексы удерживания Ковача, которые характеризуют удерживание вещества в колонке неподвижной фазой при заданной температуре относительно двух нормальных алканов. Расчет осуществляли линейной интерполяцией логарифмов исправленных времен удерживания по следующему уравнению [85]:

$$I = 100 \cdot \frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{z+1}} - \lg t'_{R_z}} + 100, \quad (2.2)$$

где  $t'_{R_x}$ ,  $t'_{R_z}$ ,  $t'_{R_{z+1}}$  – исправленные времена удерживания исследуемого соединения и н-алканов с числом атомов углерода  $z$  и  $z+1$  соответственно.

Энталпии сорбции были рассчитаны из фактора удерживания и удельного удерживаемого объема. Для первого случая по полученным значениям времен удерживания эфиров при каждой температуре колонки рассчитали факторы удерживания по формуле [84]:

$$k = \frac{t_x - t_M}{t_M}, \quad (2.3)$$

где  $t_M$  – время удерживания несорбируемого компонента (метанола),  $t_X$  – время удерживания эфира.

Далее строили графическую зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln(k)$  от обратной температуры колонки для каждого исследуемого соединения (рисунок 2.2).

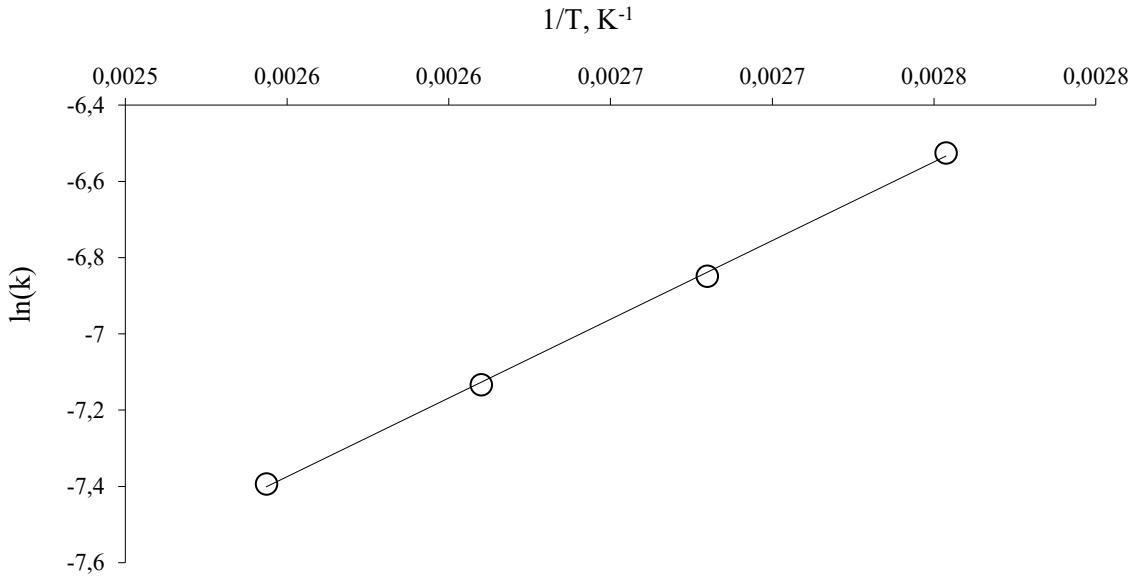


Рисунок 2.2 - График зависимости  $\ln(k)$  от обратной температуры для метиллактата

Полученную зависимость описывали выражением вида:

$$\ln(k) = C - \frac{\Delta_{\text{сорб}}U^\circ}{R \cdot T \cdot 1000}, \quad (2.4)$$

где  $\Delta_{\text{сорб}}U^\circ$  – изменение внутренней энергии, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Расчет энталпии сорбции при средней температуре эксперимента проводили исходя из определенной ранее величины изменения внутренней энергии:

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T_{\text{ср}}) = \Delta_{\text{сорб}}U^\circ - \frac{R \cdot T}{1000}. \quad (2.5)$$

Для второго способа определения значений энталпий сорбции необходимо было рассчитать удельный удерживаемый объем вещества по формуле [86]:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{P_a, T_a}}{g} \cdot \frac{T_{\text{кол}}}{T_a} \cdot \frac{3 \cdot (p_i/p_a)^2 - 1}{2 \cdot (p_i/p_a)^3 - 1} \cdot \frac{p_a - p_w}{p_a}, \quad (2.6)$$

где  $V_g^T$  – удерживаемый объем вещества, см<sup>3</sup>/г;  $t_R$  – время удерживания сорбата, мин;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества, мин;  $p_i$  – давление

газа-носителя на входе в колонку, атм;  $p_a$  – атмосферное давление, атм;  $T_a$  – кратная температура, К;  $T_{\text{кол}}$  – температура колонки, К;  $p_w$  – давление паров воды при температуре  $T_a$ , атм;  $F_{P_a, T_a}$  – объемная скорость газа-носителя, измеренная с помощью пенного расходомера при давлении  $p_a$  и температуре  $T_a$ , см<sup>3</sup>/мин;  $g$  – масса НЖФ в колонке, г.

Затем строили графическую зависимость натурального логарифма уделяемого объема вещества от обратной температуры колонки для каждого исследуемого соединения (рисунок 2.3).

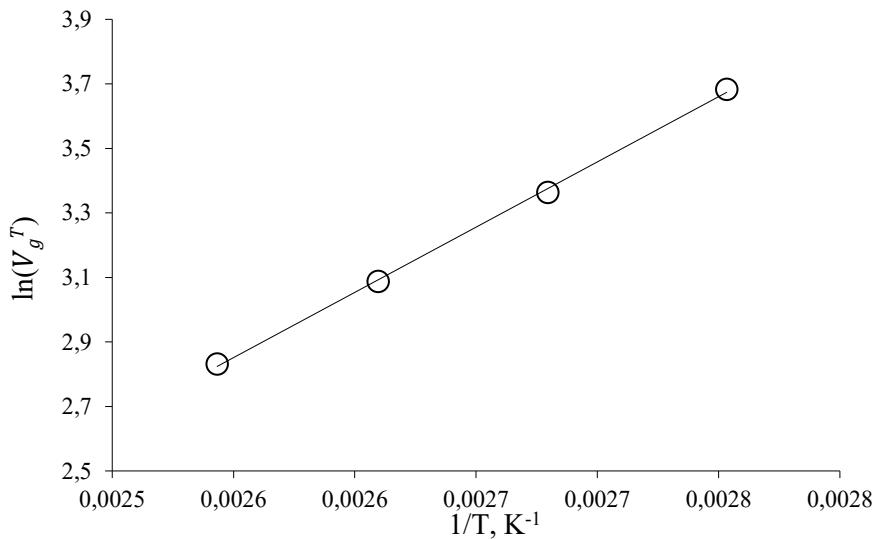


Рисунок 2.3 - График зависимости  $V_g^T$  от обратной температуры для метиллактата

Полученную зависимость описывали формулой:

$$\ln(V_g^T) = C - \frac{\Delta_{\text{сорб}}H^\circ}{R \cdot T \cdot 1000}. \quad (2.7)$$

Значение  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T_{\text{ср}})$  проводили исходя из определенной ранее величины изменения внутренней энергии по выражению 2.5.

На основании значений удельного уделяемого объема были рассчитаны массовые предельные коэффициенты активности сорбата при бесконечном разбавлении [87]:

$$\Omega_i^\infty = \frac{RT}{V_g^T \cdot M_i \cdot p_i^0}, \quad (2.8)$$

где  $p_i^0$  – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки, Па;  $M_i$  – молекулярная масса сорбата, г/моль.

По графической зависимости логарифма массовых предельных коэффициентов активности сорбата от обратной температуры колонки для каждого исследуемого соединения определяли коэффициенты уравнения (рисунок 2.4).

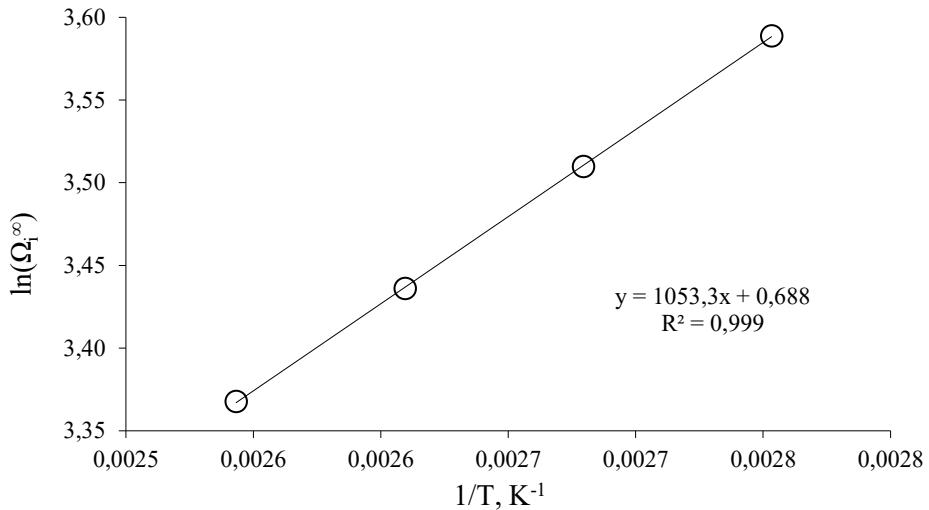


Рисунок 2.4 - График зависимости  $\Omega_i^\infty$  от обратной температуры для метиллактата

Из температурных зависимостей  $\Omega_i^\infty$  определяли значения парциальной молярной избыточной энталпии смешения [87]:

$$\ln \Omega_i^\infty = \frac{\overline{H_i^{E,\infty}}}{RT} - \frac{\overline{S_i^{E,\infty}}}{R}, \quad (2.9)$$

где  $\overline{H_i^{E,\infty}}$  – парциальная молярная избыточная энталпия смешения, кДж/моль;

$\overline{S_i^{E,\infty}}$  – парциальная молярная избыточная энтропия смешения, кДж/моль.

Помимо этого, значения избыточной энталпии смешения были оценены с помощью выражения [88]:

$$\Delta H^{E,\infty}(T) = \Delta_{\text{исп}} H^\circ(T) + \Delta_{\text{сорб}} H^\circ(T), \quad (2.10)$$

где  $\Delta H^{E,\infty}(T)$  – избыточная энталпия смешения «сорбат-НЖФ», кДж/моль,  $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(T)$  – энталпия испарения при заданной температуре хроматографического эксперимента, кДж/моль,  $\Delta_{\text{сорб}} H^\circ(T)$  – энталпия сорбции при заданной температуре хроматографического эксперимента, рассчитанная через удельный удерживаемый объем, кДж/моль.

## 2.4. Расчет давления насыщенных паров из хроматографических данных

Для расчета давления насыщенного пара из хроматографических данных было выбрано уравнение, основанное на индексах удерживания Ковача [1]:

$$\log p_1^0 = \log p_z^0 + \log \left( \frac{\gamma_z}{\gamma_1} \right) + \frac{(\log p_z^0 - \log p_{z+1}^0)(100z - I_1)}{100}, \quad (2.11)$$

где  $p_1^0$ ,  $p_z^0$  и  $p_{z+1}^0$  – давление исследуемого соединения, линейного алкана с числом углеродов  $z$  и  $z+1$  соответственно, Па;  $\gamma_1$  и  $\gamma_z$  – коэффициенты активности бесконечного разбавления растворенных веществ в неподвижной фазе для исследуемого соединения и алкана;  $I_1$  – индекс удерживания Ковача исследуемого соединения при заданной температуре;  $z$  – число атомов углерода в линейном алкане.

Из работы [89] были взяты эмпирические уравнения температурных зависимостей насыщенных давлений паров для н-алканов  $C_6$ - $C_{14}$ . Из них были получены значения давлений (Па) при температуре хроматографического анализа для алканов, использованных при определении индексов удерживания сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот.

Коэффициенты активности бесконечного разбавления растворенных веществ в неподвижной фазе для исследуемого соединения и алкана были получены через значения констант Генри [86]:

$$K_{H,i} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T_{\text{кол}}}{V_g^T \cdot M_{\text{НЖФ}}}, \quad (2.12)$$

где  $\mathfrak{R}$  – универсальная газовая постоянная,  $0,083144472 \text{ л}\cdot\text{бар}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;  $M_{\text{НЖФ}}$  – молекулярная масса неподвижной жидкой фазы (НЖФ), г/моль.

Итоговое значение для алканов  $\gamma_z$  и эфиров  $\gamma_i$  получали из выражения:

$$\gamma = \frac{K_{H,i}}{p^0}, \quad (2.13)$$

где  $p^0$  – давление насыщенных паров алкана или эфира, бар.

## 2.5. Методика определения давлений насыщенных паров. Обработка эксперимента

Давления паров сложных эфиров гликоловой и яблочной кислот определяли методом переноса [9,90].

Исследуемый образец в объеме 0,2-0,4 мл дозатором наносили на стеклянную шарообразную насадку, которую помещали в терmostатированную U-образную трубку длиной 20 см и диаметром 0,5 см. Стеклянные шарики с диаметром 1 мм обеспечивали поверхность, достаточную для достижения парожидкостного равновесия. При постоянной температуре через U-образную трубку пропускали поток гелия, который переносил пары исследуемого соединения в охлаждаемую ловушку. Температуру рубашки U-образной трубы поддерживали постоянной с помощью жидкостного терmostата ТЖ-ТС-01. Для охлаждения ловушки применяли термоизолированный сосуд со смесью из льда и поваренной соли или охлажденный циркуляционным криостатом Huber TC45 этанол. Температуру охлаждающей смеси или этанола измеряли стеклянным ртутным термометром. Температуру охлаждающей смеси поддерживали в интервале от -17 до -45°C [91,92].

Регистрацию температуры осуществляли электронным термометром ЛТ-300 (точность  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ). Расход гелия измеряли с помощью пенного расходомера (с точностью до  $\pm 0,008 \text{ дм}^3/\text{ч}$ , 0,5-1%) и оптимизировали для обеспечения равновесия между паром и жидкостью при каждой исследуемой температуре. Количество сконденсированного вещества в ловушке определяли ГЖХ-методом с использованием внутреннего стандарта (точность  $\pm 0,02$ -0,05 мг, 1-2%). В качестве стандарта выступали алканы нормального строения: гептан, октан, ундекан, тетрадекан. В качестве растворителя для собранного вещества в ловушке и приготовления стандартных растворов использовали ацетонитрил. Точность измерений давлений пара оценивали, исходя из средних квадратичных ошибок определения количества испаренного вещества методом ГЖХ, температуры эксперимента и расхода газа-носителя.

Расход гелия измеряли и оптимизировали с целью достижения равновесия между паром и жидкостью при каждой исследуемой температуре. Поток гелия

не должен быть слишком медленным, чтобы исключить перенос исследуемого вещества за счет диффузии. Также поток газа-носителя не должен быть слишком быстрым, что приведет к недонасыщению. Тестирование аппарата проводили при разных расходах гелия для определения границ рабочего интервала: фиксировали определенную температуру и, изменяя расход газа, определяли давление пара исследуемого соединения. Постоянство получаемых значений давления пара подтверждало достижение равновесия [91,92].

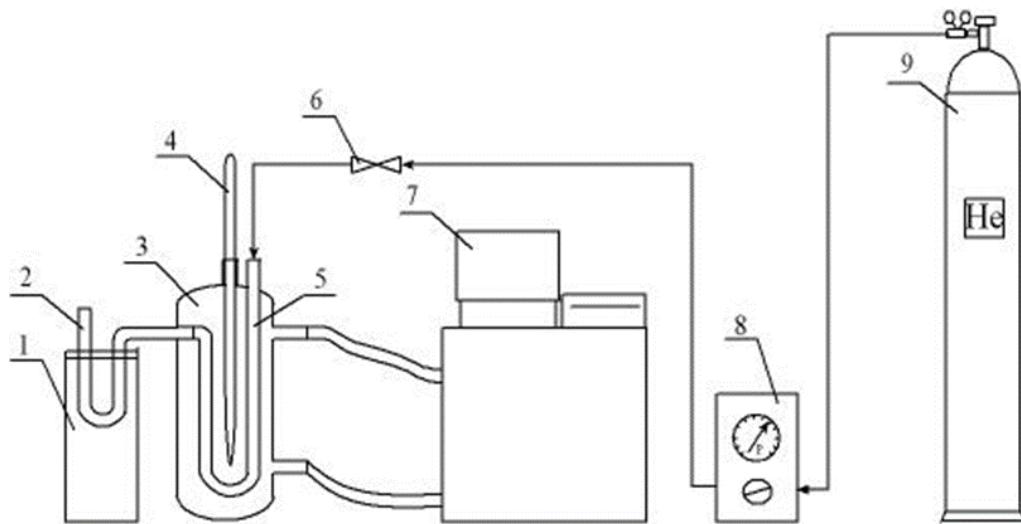


Рисунок 2.5 - Схема установки для определения давлений паров методом переноса.  
 1 - термоизолированный сосуд; 2 - ловушка; 3 – рубашка; 4 – термометр; 5 – U-образная трубка с шарообразной насадкой; 6 – клапан; 7 – термостат; 8 – мембранный манометр; 9 – баллон с гелием.

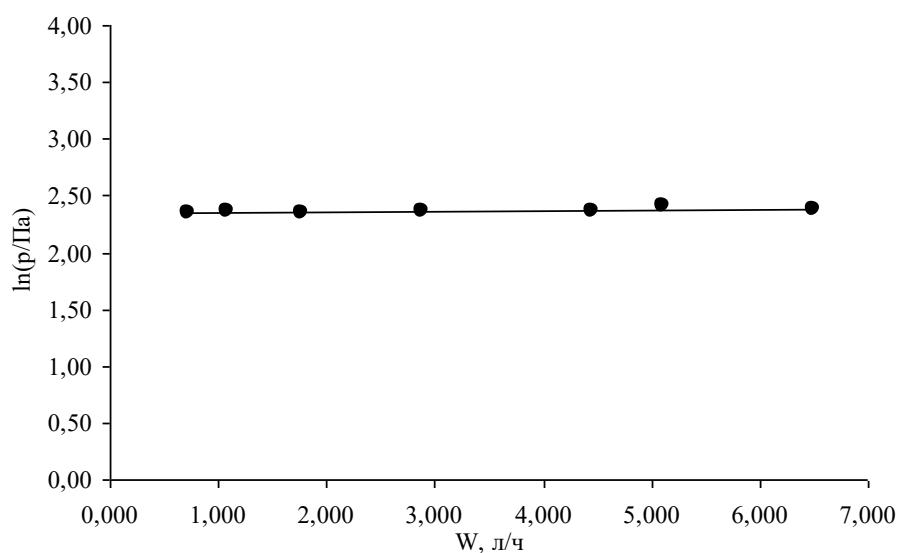


Рисунок 2.6 - Определение диапазона измерения расхода газа-носителя для исследуемых соединений

## Расчет давления насыщенных паров

В предположении того, что переносимый газом-носителем насыщенный пар находится в идеальном газовом состоянии, парциальное давление исследуемого соединения определяли по следствию из закона Дальтона:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot N_i, \quad (2.14)$$

где  $p_i$  – парциальное давление исследуемого соединения, Па;  $p_{\text{общ}}$  – общее давление системы (в случае данного эксперимента это атмосферное давление), Па;  $N_i$  – мольная доля исследуемого соединения в паровой фазе.

Газовая смесь состояла из исследуемого соединения и газа-носителя – гелия. Мольную долю исследуемого соединения рассчитывали по следующему выражению:

$$N_i = \frac{n_i}{n_{He} + n_i}, \quad (2.15)$$

где  $n_i$  – количество исследуемого соединения, перенесенного в ловушку, моль;  $n_{He}$  – количество гелия, затраченное на перенос исследуемого соединения в ловушку, моль.

Так как количество гелия значительно превышает содержание исследуемого соединения в газовой смеси, то мольной долей исследуемого соединения по отношению к мольной доле гелия можно пренебречь:

$$N_i \approx \frac{n_i}{n_{He}} \quad (2.16)$$

Количество гелия рассчитывали по уравнению состояния идеального газа:

$$n_{He} = \frac{p_{\text{общ}} \cdot V_{He}}{R \cdot T \cdot 1000}, \quad (2.17)$$

где  $V_{He}$  – объем гелия, затраченного на перенос исследуемого соединения в ловушку, л;  $T$  – температура, при которой измерялся расход гелия (в случае данного эксперимента это температура помещения), К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Объем гелия, затраченного на перенос исследуемого соединения, определяли по выражению:

$$V_{He} = w_{He} \cdot \tau, \quad (2.18)$$

где  $w_{He}$  – расход гелия, замеряемый пенным расходомером, л/ч;  $\tau$  – время эксперимента, определенное секундомером, ч

Количество исследуемого соединения рассчитывали по его массе в ловушке:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i \cdot 1000}, \quad (2.19)$$

где  $m_i$  – масса перенесенного вещества, мг;  $M_i$  – молекулярная масса исследуемого соединения, г/моль.

Массу перенесенного в ловушку вещества определяли на газожидкостном хроматографе с применением метода внутреннего стандарта [93]:

$$m_i = \left( b \cdot \frac{S_i}{S_{St}} + a \right) \cdot m_{St}, \quad (2.20)$$

где  $a$  и  $b$  – калибровочные коэффициенты, полученные для исследуемого соединения;  $S_i$  и  $S_{St}$  – площадь пиков исследуемого соединения и стандарта соответственно,  $m_{St}$  – масса стандарта в 200 мкл раствора, мг.

Таким образом, давление насыщенного пара исследуемого соединения определяли при каждом значении экспериментальной температуры по следующему выражению:

$$p_i = \frac{m_i \cdot R \cdot T}{M_i \cdot V_{He}}, \quad (2.21)$$

где  $p_i$  – давление насыщенного пара исследуемого соединения, Па;  $m_i$  – масса перенесенного вещества, мг;  $M_i$  – молекулярная масса исследуемого соединения, г/моль;  $T$  – температура, при которой измерялся расход гелия, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);  $V_{He}$  – объем гелия, затраченного на перенос исследуемого вещества в ловушку, л.

По экспериментальным результатам строили зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры. В общем случае зависимость имеет S-образный вид. Так как температурный интервал исследования находился в диапазоне 30-50 градусов, то использование линейной зависимости корректно (рисунок 2.7).

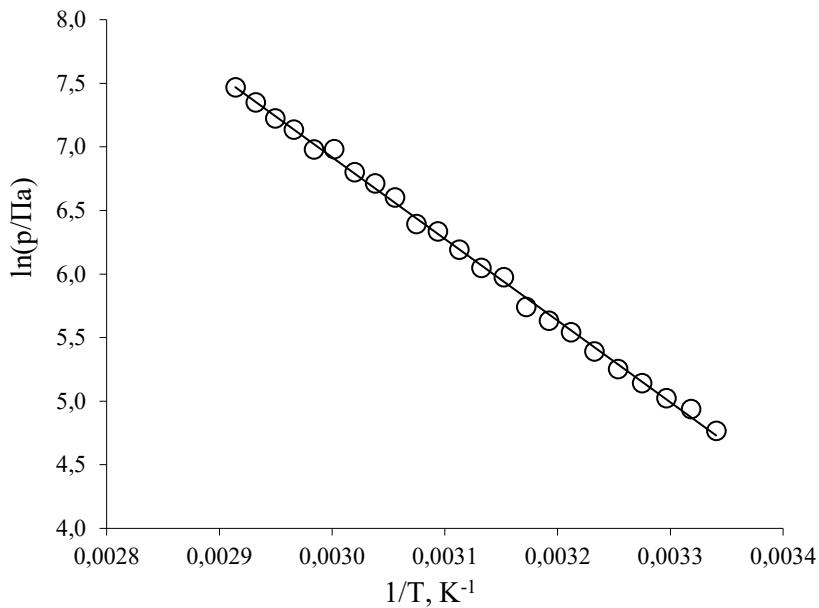


Рисунок 2.7 - График зависимости натурального логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры для пропилгликолята

Коэффициенты полученной зависимости использовали для определения поправок в значения давления паров, которые учитывали потери за время нахождения вещества в ловушке [90]:

$$p_{\text{пот}} = \frac{c}{T_{\text{конд}}} + d, \quad (2.22)$$

где  $p_{\text{пот}}$  – поправка, учитывающая потери за время нахождения вещества в ловушке, Па;  $c$  и  $d$  – коэффициенты зависимости  $\ln(p)$  от  $1/T$ ;  $T_{\text{конд}}$  – температура конденсации исследуемого соединения в ловушке, К.

Полные значения давлений насыщенного пара исследуемых соединений определяли суммированием экспериментальной величины и поправки:

$$p = p_{\text{экс}} + p_{\text{пот}} \quad (2.23)$$

По полученным значениям давлений паров также строили зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры. Данная зависимость также линейна (рисунок 2.8).

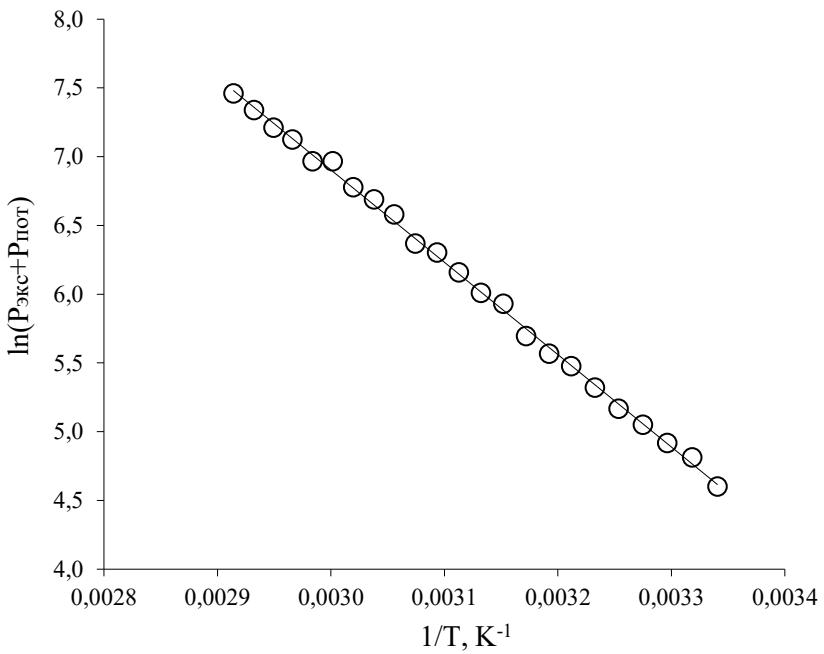


Рисунок.2.8 - График зависимости натурального логарифма полного давления насыщенного пара от обратной температуры для пропилгликолята

### Расчет энталпии и энтропии испарения

Уравнение зависимости натурального логарифма полного давления насыщенного пара от обратной температуры каждого исследуемого соединения использовали для оценки энталпии испарения при средней температуре эксперимента.

Расчет энталпии испарения для исследуемого соединения проводили с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T \cdot \Delta V}, \quad (2.24)$$

где  $p$  – давление насыщенного пара исследуемого соединения, Па;  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ$  – энталпия испарения при температуре  $T$  (К), кДж/моль;  $\Delta V$  – разность молярных объемов пара и конденсированной фазы, л.

Пренебрегая объемом конденсированной фазы по отношению к газу-носителю и считая насыщенный пар идеальным, преобразуем предыдущее уравнение:

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}} \approx V_{\text{пар}}, \quad (2.25)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T \cdot V_{\text{пар}}}, \quad (2.26)$$

$$V_{\text{пар}} = \frac{R \cdot T}{p}, \quad (2.27)$$

$$d \ln(p) = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R \cdot T^2} dT. \quad (2.28)$$

Это уравнение интегрировали в интервале от  $p_{\text{сред}}$  до  $p$ , где  $p_{\text{сред}}$  – давление паров при средней температуре исследования  $T_{\text{сред}}$ :

$$\int_{p_{\text{сред}}}^p d \ln(p) = \int_{T_{\text{сред}}}^T \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R \cdot T^2} dT. \quad (2.29)$$

В виду того, что давления насыщенных паров исследуемых соединений пре-небрежимо малы по отношению к атмосферному давлению, вследствие чего общее давление близко к стандартным условиям (1 бар), принимали:

$$p_{\text{сред}} = p^{\circ}_{\text{сред}}. \quad (2.30)$$

Зависимость энталпии испарения от температуры учитывали с помощью уравнения:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot (T - T_{\text{сред}}). \quad (2.31)$$

В итоге получили интегральное уравнение следующего вида:

$$\int_{p_{\text{сред}}}^p d \ln(p) = \int_{T_{\text{сред}}}^T \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot (T - T_{\text{сред}})}{R \cdot T^2} dT. \quad (2.32)$$

В результате интегрирования получили уравнение следующего вида:

$$\ln\left(\frac{p}{p^{\circ}_{\text{сред}}}\right) = \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}})}{R \cdot T_{\text{сред}}} - \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}})}{R \cdot T} + \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ}}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{\text{сред}}}\right) + \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot T_{\text{сред}}}{R \cdot T} - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot T_{\text{сред}}}{R \cdot T_{\text{сред}}}. \quad (2.33)$$

Принимали, что:

$$\Delta_{\text{исп}} S^{\circ}_{\text{сред}} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}})}{T_{\text{сред}}}. \quad (2.34)$$

Упрощали и учитывали выражение 2.32:

$$R \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}_{\text{сред}}}\right) = \Delta_{\text{исп}} S^{\circ}(T_{\text{сред}}) - \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}})}{T} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{\text{сред}}}\right) + \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot T_{\text{сред}}}{T} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ}. \quad (2.35)$$

Вводили коэффициенты:

$$A = \Delta_{\text{исп}} S^{\circ}(T_{\text{сред}}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ}; \quad (2.36)$$

$$B = \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot T_{\text{сред}} - \Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}}). \quad (2.37)$$

В итоге, получали уравнение:

$$R \ln \left( \frac{p}{p_{\text{сред}}^{\circ}} \right) = A + \frac{B}{T} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_{\text{сред}}} \right), \quad (2.38)$$

где А и В – коэффициенты, значение которых определяли из экспериментальных р-Т данных.

Таким образом, энталпию испарения при средней температуре эксперимента находили следующим образом:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot T_{\text{сред}} - B; \quad (2.39)$$

$$\Delta_{\text{исп}} S^{\circ}(T_{\text{сред}}) = \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T_{\text{сред}})}{T_{\text{сред}}}. \quad (2.40)$$

Энталпию и энтропию испарения при 298,2 К определяли по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot 298,2 - B; \quad (2.41)$$

$$\Delta_{\text{исп}} S^{\circ}(298,2) = \Delta_{\text{исп}} S^{\circ}(T_{\text{сред}}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p^{\circ} \cdot \ln \left( \frac{T_{\text{сред}}}{298,2} \right). \quad (2.42)$$

## 2.6. Методика определения плотности и кинематической вязкости

Плотность исследуемых соединений определяли по ГОСТ 18995.1-73 [94] с помощью пикнометра. Перед проведением эксперимента пикнометр типа ПЖ-2 вместимостью 10 мл последовательно промывали ацетоном, хромовой смесью, водой, этанолом и диэтиловым эфиром с целью очищения от предыдущих реагентов. Далее сушили потоком воздуха и взвешивали на аналитических весах ЛТ-6300 до постоянной массы с точностью  $\pm 0,0001$  г.

С целью определения водного числа пикнометр заполняли дистиллированной водой немного выше метки и выдерживали в течение 20 минут в термостате ТЖ-ТС-01 при постоянной заданной температуре. Пикнометр помещали в термостат так, чтобы уровень жидкости в термостате находился выше риски пикнометра. После термостатирования уровень воды в пикнометре доводили до риски с помощью полосок фильтровальной бумаги. Далее пикнометр выдерживали в

термостате еще 10 минут. В том случае, если уровень воды в пикнометре изменился, то процедуру повторяли. Термостатированный пикнометр, заполненный дистиллированной водой точно до риски, взвешивали на аналитических весах.

После пикнометр освобождали от воды, последовательно ополаскивали по-следовательно спиртом и эфиром, остатки эфира удаляли струей воздуха. Далее заполняли пикнометр исследуемым соединением и проводили те же действия, что и с дистиллированной водой. Замеры проводились в диапазоне температур от 298,2 до 353,2 К с шагом 10 градусов. Температуру фиксировали с помощью термопары ЛТ-300 с погрешностью измерения  $\pm 0,1$  градус.

Плотность рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho_{\circ C} = \frac{m_1 - m_0 + A}{m_2 - m_0 + A} \cdot \rho_{H_2O}, \quad (2.43)$$

где  $\rho_{\circ C}$  - плотность испытуемой жидкости при заданной температуре,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$m_1$  - масса пикнометра с испытуемой жидкостью, кг;

$m_0$  - масса пустого пикнометра, кг;

$m_2$  - масса пикнометра с водой, кг;

$\rho_{H_2O}$  - плотность воды при заданной температуре,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$A$  - поправка на аэростатические силы, вычисляемая по формуле:

$$A = \rho_{\text{воздух}} \cdot V, \quad (2.44)$$

где  $\rho_{\text{воздух}}$  - плотность воздуха при заданной температуре,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$V$  – объем пикнометра,  $\text{м}^3$ .

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышало 0,0003 г/см<sup>3</sup>. Погрешность определения плотностей составляет  $\pm 1,1$  кг/м<sup>3</sup> для доверительного интервала 0,95.

Кинематическую вязкость определяли по ГОСТ 33-2016 [95]. Перед экспериментом вискозиметр ВПЖ-2 тщательно промывали несколько раз этанолом, после водой, и в заключение ацетоном. Сушили вискозиметр сухим потоком воздуха. После подготовки вискозиметр заполняли исследуемым эфиром и помешали в термостат ТЖ-ТС-01. Вискозиметр выдерживали в термостате 20 минут

при постоянной температуре, которую регистрировали с помощью термопары ЛТ-300 с точностью до  $\pm 0,1$  градуса. За счет создания давления в вискозиметре поднимали жидкость исследуемого образца до уровня, находящегося выше первой метки, и определяли время истечения от первой до второй метки мениска. Время истечения жидкости было не менее 200 с, его определяли секундомером с точностью до 0,1 с. Для этого были подобраны вискозиметры с соответствующими диаметрами капилляров: для алкилгликолятов и алкиллактатов – 0,56 мм, а для диалкилмалатов – 0,76 мм.

Кинематическую вязкость ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) при заданной температуре эксперимента для эфиров гидроксикарбоновых кислот рассчитывали по формуле:

$$\nu = Kt, \quad (2.45)$$

где  $K$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;

$t$  – среднеарифметическое значение времени истечения, с.

Постоянную вискозиметра  $K$  брали согласно паспорту на стандартизованный вискозиметр. За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышало  $0,01 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Погрешность определения кинематической вязкости для сложных эфиров гликолевой и молочной кислот составляет  $\pm 0,01 \text{ мм}^2/\text{с}$  для доверительного интервала 0,95 и для сложных эфиров яблочной кислоты –  $\pm 0,03 \text{ мм}^2/\text{с}$  для доверительного интервала 0,95.

Значения динамической вязкости рассчитывали из экспериментальной величины кинематической вязкости и плотности исследуемого соединения при той же температуре по формуле:

$$\eta = \nu \rho 10^{-3}, \quad (2.46)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость,  $\text{мПа}/\text{с}$ ;

$\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;

$\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

## 2.7. Определение теплоемкости перехода жидкость-пар

Для расчета давлений насыщенных паров и энталпий испарения (уравнения 2.38-2.41) необходимы значения теплоемкости перехода жидкость-пар. Для сложных эфиров гликоловой кислоты имеются данные по теплоемкости в жидком состоянии [91]. Но теплоемкости перехода жидкость-пар из этих данных оценить не представляется возможным из-за отсутствия экспериментальных значений теплоемкости газа.

Существуют аддитивные методы прогнозирования теплоемкости жидкости и газа Чикоса и Акри [96] и Домальски и Хэринга [66]. В работе [100] оценены результаты прогнозирования теплоемкости жидкости для сложных эфиров различного строения перечисленными аддитивными методами. Метод Домальски не дал удовлетворительных результатов, отклонение значений  $C_p^{\text{ж}}(298,2)$  от литературных данных для сложных эфиров монокарбоновых кислот достигло 12%; для сложных эфиров дикарбоновых кислот – 15%; для трибутирата глицерина – 68%. Метод Чикоса показал удовлетворительные результаты расчета для монокарбоновых и дикарбоновых кислот, но увеличение углеродного скелета в алкильной части сложного эфира снижает точность прогнозирования.

Для оценки возможности применения методов прогнозирования значений теплоемкостей жидкостей были выбраны алкилгликоляты, так как для них есть экспериментальные данные. Рассчитанные аддитивными методами и экспериментальные значения теплоемкости жидкости при 298,2 К для сложных эфиров гликоловой кислоты методом Чикоса и Акри, Домальски и Хэринга [96,66] представлены в таблице 2.4.

Абсолютная ошибка, вносимая применением аддитивных схем расчета  $C_p^{\text{ж}}(298,2)$ , составляет от 1,3 до 38,5 Дж/(моль·К) (или 0,5-9,5 % от экспериментальной величины теплоемкости жидкости). Помимо данной ошибки, свой вклад будет вносить ошибка прогноза значений теплоемкости в газовом состоянии при 298,2 К. Общая ошибка в значениях теплоемкости перехода  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p(298,2)$  вносит погрешность в значения энталпий испарения при 298,2 К.

Таблица 2.4- Экспериментальные и расчетные значения теплоемкости жидкости сложных эфиров гликоловой кислоты

Соединение	Ср <sub>ж</sub> <sup>°</sup> эксп., Дж/(моль·К)	Ср <sub>ж</sub> <sup>°</sup> Чикос, Дж/(моль·К)	Δ1 <sup>a</sup>	Δ1,%	Ср <sub>ж</sub> <sup>°</sup> До- мальски, Дж/(моль·К)	Δ2 <sup>b</sup>	Δ2,%
Метилгликолят	190,68±3,81	183,1	7,6	4,1	198,0	7,3	3,7
Этилгликолят	230,41±4,61	215,0	15,4	7,2	231,7	1,3	0,5
н-Пропилгликолят	254,44±5,09	246,9	7,5	3,1	262,1	7,6	2,9
н-Бутилгликолят	289,12±5,78	278,8	10,3	3,7	292,5	3,4	1,2
н-Пентилгликолят	329,97±6,60	310,7	19,3	6,2	322,9	7,1	2,2
н-Гексилгликолят	361,42±7,23	342,6	18,8	5,5	353,3	8,1	2,3
н-Октилгликолят	444,92±8,90	406,4	38,5	9,5	414,2	30,7	7,4

<sup>a</sup>Δ1 – разница между Ср<sub>ж</sub><sup>°</sup> эксп. - Ср<sub>ж</sub><sup>°</sup> Чикос;

<sup>b</sup>Δ2 – разница между Ср<sub>ж</sub><sup>°</sup> эксп. - Ср<sub>ж</sub><sup>°</sup> Домальски.

Для прогнозирования  $\Delta_{ж}^п Cp^°(298,2)$  был выбран топологический метод QSPR, основанный на модифицированных индексах Рандича [97]. В работе [97] анализ результатов расчета  $\Delta_{ж}^п Cp^°(298,2)$  для сложных эфиров показал, что QSPR-метод дает наименьшее отклонения от экспериментальных данных (среднеквадратичное отклонение составило 5,0%). Значительные отклонения при расчете теплоемкости жидкости аддитивными методами связаны с влиянием межмолекулярных взаимодействий между молекулами сложных эфиров. Топологический QSPR-метод учитывает вклад межмолекулярных взаимодействий, что особенно важно для соединений с двумя функциональными группами в структуре молекулы.

Для оценки теплоемкости фазового перехода жидкость-пар при 298,2 К было использовано уравнение вида:

$$\Delta_{ж}^п Cp^°(298,2) = a \cdot {}^{3-0}\chi + b, \quad (2.47)$$

где  ${}^{3-0}\chi$  – суммарный индекс, рассчитываемый по формуле  ${}^{3-0}\chi = {}^0\chi + \frac{^1\chi}{2} + \frac{^2\chi}{3} + \frac{^3\chi}{4}$ ;  ${}^0\chi = \sum_1^n 1 / \ln \delta_i$  – индекс связности нулевого порядка, определяет вклад атомов или группы атомов в значение  $\Delta_{ж}^п Cp^°(298,2)$ ;  ${}^1\chi = \sum_1^m 1 / \ln \delta_i \delta_j$  – индекс связности первого порядка, определяет вклад двух валентносвязанных атомов;  ${}^2\chi = \sum_1^p 1 / \ln \delta_i \delta_j \delta_k$  – индекс связности второго порядка, определяет вклад трех

последовательно расположенных атомов;  ${}^3\chi = \sum_1^r 1 / \ln \delta_i \delta_j \delta_k \delta_l$  – индекс связности третьего порядка, определяет вклад четырех последовательно расположенных атомов. Значения кодовых чисел дескрипторов [77] аналогичны расчету  $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(298,2)$  и представлены в таблице 1.13.

В работе [97] при прогнозировании изменения теплоемкости фазового перехода жидкость-пар сложных эфиров для учета межмолекулярных взаимодействий было предложено модифицировать методику расчета. Для определения суммарного индекса  ${}^{3-0}\chi$  использовали уравнение вида:

$${}^{3-0}\chi = {}^{3-0}\chi_f + \chi_{\text{ММ}}, \quad (2.48)$$

где  ${}^{3-0}\chi_f$  – вклад структуры молекулы, определяемый по индексам связности от нулевого до третьего порядка;  $\chi_{\text{ММ}}$  – вклад межмолекулярных взаимодействий. Оценить данную величину можно по уравнению:

$$\chi_{\text{ММ}} = (-3,249 \cdot \ln(m \cdot {}^{3-0}\chi_{alk}) + 14,806) \cdot (n - 1), \quad (2.49)$$

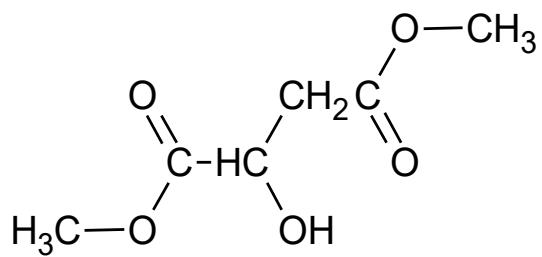
где  $n$  – число сложноэфирных групп в молекуле;  $m$  – число углеродных атомов в молекуле;  ${}^{3-0}\chi_{alk}$  – суммарный индекс остатка в виде алкана в молекуле эфира, в случае эфиров многоатомных спиртов – это алкан, соответствующий кислоте (например, для диацетата этиленгликоля – это этан, для эфиров дикарбоновых кислот – это алкан, соответствующий спирту).

Также следует учесть вклад на межмолекулярные взаимодействия гидроксильной группы сложных эфиров гидроксикислот. Этот вклад составляет  $\chi_{\text{ММ}}=11,3$ , который определен исходя из энергии водородной связи спиртов [79].

Итоговое уравнение расчета теплоемкости перехода жидкость-пар имеет следующий вид:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} Cp^\circ(298,2) = -2,416 \cdot {}^{3-0}\chi - 11,0. \quad (2.50)$$

Для примера приводим расчет теплоемкости фазового перехода жидкость-пар при 298,2 К QSPR-методом для диметилмалата.



Индексы связности метилового эфира яблочной кислоты рассчитываются следующим образом:

$$^0\chi = 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH_2})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH})} + 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_{COO})} + \frac{1}{\ln(\delta_{OH})} = 28,0512; \quad (2.51)$$

$$^1\chi = 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3}\delta_{COO})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH_2}\delta_{CH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH}\delta_{OH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH}\delta_{COO})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH_2}\delta_{COO})} = 8,0888; \quad (2.52)$$

$$^2\chi = \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3}\delta_{COO}\delta_{CH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{OH}\delta_{COO}\delta_{CH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH_2}\delta_{CH}\delta_{OH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3}\delta_{CH_2}\delta_{COO})} + 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_{OH}\delta_{CH_2}\delta_{COO})} = 4,5467; \quad (2.53)$$

$$^3\chi = \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3}\delta_{COO}\delta_{CH}\delta_{OH})} + 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_{CH_3}\delta_{COO}\delta_{CH}\delta_{CH_2})} + \frac{1}{\ln(\delta_{COO}\delta_{COO}\delta_{CH_2}\delta_{CH})} + \frac{1}{\ln(\delta_{COO}\delta_{OH}\delta_{CH_2}\delta_{CH})} = 2,9137. \quad (2.54)$$

Суммарный индекс, основанный на вкладе от структуры молекулы, который определяется по индексам связности от нулевого до третьего порядка, составит

$$^{3-0}\chi_f = 28,0512 + \frac{8,0888}{2} + \frac{4,5467}{3} + \frac{2,9137}{4} = 34,3397. \quad (2.55)$$

Теперь необходимо оценить вклад от межмолекулярных взаимодействий сложноэфирных групп:

$$\chi_{MM} = (-3,249 \cdot \ln\left(6 \cdot \frac{1}{\ln(1,4773)}\right) + 14,806) \cdot (2 - 1) = 5,9268, \quad (2.56)$$

где  $m = 6$  атомов углерода в структуре соединения диметилмалата,  $^{3-0}\chi_{alk} = 1,4773$  вклад метильной сложноэфирной группы,  $n = 2$  количество сложноэфирных групп в молекуле.

Таким образом, суммарный индекс  $^{3-0}\chi$  составляет

$$^{3-0}\chi = 34,3396 + 5,9268 + 11,3 = 51,5664. \quad (2.57)$$

Теплоемкость перехода жидкость-пар при 298,2 К для диметилмалата составляет

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} Cp^{\circ}(298,2) = -2,416 \cdot 51,5664 - 11,0 = -135,6 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К}). \quad (2.58)$$

## 2.8. Расчет погрешности определения логарифмических индексов удерживания, плотностей и кинематических вязкостей

Воспроизводимость экспериментальных значений логарифмических индексов удерживания оценивали средней квадратичной ошибкой в серии параллельных опытов. Первоначально проводили вычисление среднего арифметического значение индекса удерживания  $I$  по формуле:

$$\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i, \quad (2.59)$$

где  $\bar{I}$  – среднее арифметическое значение индекса удерживания;  $I_i$  – измеренное значение индекса удерживания;  $n$  – число измерений.

Далее определение случайных отклонений экспериментальных значений индексов удерживания от средней арифметической величины проводили по формуле:

$$\Delta_i = I_i - \bar{I}, \quad (2.60)$$

где  $\Delta_i$  – значения случайных отклонений;  $\bar{I}$  – среднее арифметическое значение;  $I_i$  – измеренное значение индекса удерживания.

На основе полученных случайных отклонений вычисляли квадраты случайных отклонений  $\Delta_i^2$ . Абсолютное значение средней квадратичной ошибки определяли по формуле:

$$\sigma(I) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{(n-1)}}, \quad (2.61)$$

где  $\sigma(I)$  – абсолютное значение средней квадратичной ошибки определения индексов удерживания;  $\Delta_i^2$  – квадраты случайных отклонений значений индексов удерживания от средней арифметической величины;  $n$  – число измерений.

Расчет относительной средней квадратичной ошибки осуществляли по формуле:

$$\delta(I) = \frac{\sigma(I)}{\bar{I}} \cdot 100. \quad (2.62)$$

В расчете принимали доверительный интервал на уровне значимости 0,95, который рассчитывался по формуле:

$$\Delta I_{0,95} = t_{0,95} \cdot \frac{\sigma(I)}{\sqrt{n}}, \quad (2.63)$$

где  $t_{0,95}$  - коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и  $n$  – степеней свободы;  $n$  – число измерений.

В таблице 2.5 в качестве примера представлен расчет и результат оценки воспроизводимости определения величин индексов удерживания на примере метилового эфира молочной кислоты при 393,2 К.

Таблица 2.5 - Оценка воспроизводимости индексов удерживания метиллактата при 393,2 К

№	$I$ , е.и.	$\bar{I}$ , е.и.	$\Delta_i$ , е.и.	$\Delta_i^2$ , е.и.	$\sum_{i=1}^n \Delta_i^2$	$\delta(I)$ , %	$\sigma(I)$ , е.и.	$\Delta I_{0,95}$ , е.и.
1	718,3	718,4	-0,09	0,01	0,02	0,01	0,1	0,1
2	718,5		-0,07	0,01				
3	718,4		0,03	0,01				
4	718,5		0,06	0,01				
5	718,4		-0,01	0,01				

Результат измерения индекса удерживания метиллактата при 393,2 К составляет  $I=(718,4 \pm 0,1)$  ед. индекса. Аналогично проводилась оценка погрешности всех полученных значений логарифмических индексов удерживания сложных эфиров гидроксикислот.

Аналогично расчетом средней квадратичной ошибкой в серии параллельных опытов оценивали воспроизводимость экспериментальных значений плотности и кинематической вязкости. Погрешность определения плотностей составляет  $\pm 1,1$  кг/м<sup>3</sup> для доверительного интервала 0,95. Погрешность определения кинематической вязкости для сложных эфиров гликолевой и молочной кислот составляет  $\pm 0,01$  мм<sup>2</sup>/с для доверительного интервала 0,95 и для сложных эфиров яблочной кислоты –  $\pm 0,03$  мм<sup>2</sup>/с для доверительного интервала 0,95.

## 2.9. Расчет погрешности определения давлений насыщенного пара

Определение давлений насыщенных паров методом транспирации является косвенным. Исходя из уравнения 2.21, величина давления насыщенного пара  $p_i$

зависит от переменных  $m_i$ ,  $T$ ,  $\tau$ ,  $V_{He}$ , следовательно, погрешность значений давления пара определяется погрешностью прямых измерений. Ниже в таблице 2.6 приведены погрешности экспериментальных величин.

Ниже представлен пример расчета вкладов в относительную погрешность определения давления пара каждого прямого измерения для метилового эфира яблочной кислоты.

Таблица 2.6 - Погрешности измерения параметров экспериментов

Наименование погрешности прямого измерения	Погрешность	Размерность
Погрешность весов	0,0001	г
Погрешность пикнометров	0,01	мл
Погрешность термометра	0,1	К
Погрешность манометра	0,2	кПа
Погрешность расходомера	0,1	%
Погрешность шприца на 100 мкл	0,1	мкл
Погрешность шприца на 250 мкл	0,25	мкл
Погрешность шприца ГЖХ на 10 мкл	0,01	мкл

Вклад определения массы стандарта в относительную погрешность давления пара составил (масса стандарта в калибровочном растворе для диметилмалата составляла 0,0146 г):

$$\delta(P) = (0,0001/0,0146) = 0,0068 \cdot 100 = 0,68\%. \quad (2.64)$$

Вклад определения массы исследуемого вещества (масса эфира в калибровочном растворе для диметилмалата составляла 0,0454 г):

$$\delta(P) = (0,0001/0,0454) = 0,0022 \cdot 100 = 0,22\%. \quad (2.65)$$

Вклад определения объемов пикнометров для калибровочных растворов (объем пикнометров был равен 2 мл для раствора исследуемого эфира и 10 мл для раствора стандарта):

$$\delta(P) = (0,01/2) + (0,01/10) = 0,0060 \cdot 100 = 0,60\%. \quad (2.66)$$

Вклад определения объемов шприцов для подготовки калибровочных проб (объем шприцов для отбора проб был равен 250 мкл для отбора раствора стандарта и 100 мкл для отбора раствора исследуемого эфира):

$$\delta(P) = (0,25/250) + (0,1/100) = 0,0020 \cdot 100 = 0,20\%. \quad (2.67)$$

Вклад определения массы веществ газожидкостным хроматографом

$$\delta(P) = (0,01/1) + (0,01/1) = 0,02 \cdot 100 = 2,0\%. \quad (2.68)$$

Вклад средней температуры эксперимента (средняя температура эксперимента для диметилмалата составляла 323,4 К) и окружающей среды (средняя температура в лаборатории для диметилмалата составляла 298,9 К):

$$\delta(P) = (0,1/323,4) + (0,1/298,9) = 0,00064 \cdot 100 = 0,06\%. \quad (2.69)$$

Вклад определения атмосферного давления окружающей среды (среднее давление в лаборатории для диметилмалата составляло 102,1 кПа):

$$\delta(P) = (0,2/102,1) = 0,0020 \cdot 100 = 0,20\%. \quad (2.70)$$

Таким образом, отклонение измерения давления насыщенных паров для диметилмалата составляет:

$$\delta(P) = (\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2)^{0,5} \cdot 100 = 2,23\%. \quad (2.71)$$

Результаты расчета погрешности определения давлений насыщенных паров для других сложных эфиров яблочной кислоты приведены в таблице 2.7.

Относительная погрешность давлений насыщенных паров, определенных методом переноса, в основном зависит от ошибки газохроматографического анализа и определения расхода газа-носителя для переноса вещества в ловушку. В работе [90] измерили давления насыщенных паров для ряда н-алканолов, для которых были прецизионные данные в литературных источниках. Давления паров н-алканолов, полученные методом переноса, были сопоставимы с имеющимися литературными данными в пределах от 1 до 3%, что согласуется с оцененной погрешностью.

## 2.10. Расчет погрешности определения энталпий испарения

Погрешности давлений насыщенных паров, измеренные методом переноса, влияют на точность определения энталпий испарения. Абсолютную и относительную погрешность энталпии испарения можно оценить, используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона (уравнение 2.17).

Расчет погрешности измерения давления насыщенных паров и энталпии испарения приведен ниже для метилового эфира яблочной кислоты. Давление паров диметилмалата измеряли в диапазоне 39,8 К, средняя температура экспе-

римента составила 323,4 К, погрешность измерения значений давлений паров составила 2,23%. Таким образом, абсолютную погрешность расчета энталпии испарения можно оценить следующим образом:

$$\sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \sigma\left(\frac{d \ln p}{dT}\right) RT^2 = \frac{0,0223}{39,8} \cdot 8,314462 \cdot 323,4^2 = 487 \text{ Дж/моль} = 0,49 \text{ кДж/моль.} \quad (2.72)$$

Значение энталпии испарения для диметилмалата при средней температуре эксперимента составляет 74,4 кДж/моль, то относительную погрешность расчета энталпии испарения на основании полученных значений давлений паров можно рассчитать по выражению:

$$\delta_1(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \frac{0,49}{74,4} = 0,007 \cdot 100 = 0,7\%. \quad (2.73)$$

Дополнительный вклад в погрешность энталпии испарения вносит измерение температуры эксперимента термометром ЛТ-300 (таблица 2.7). Вклад этой погрешности можно также вывести из уравнения Клаузуса-Клапейрона:

$$\sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \left(\frac{d \ln p}{dT}\right) RT(\Delta T). \quad (2.74)$$

Преобразуем предыдущее уравнение:

$$\sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = (\Delta_{\text{п}}^* H_m/T)(\Delta T). \quad (2.75)$$

Учитывая, что средняя температура эксперимента определения давления насыщенных паров для диметилмалата составляет 323,4 К, то вклад измерения температуры в относительную погрешность расчета энталпии испарения составит:

$$\sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ)/\Delta_{\text{исп}}H^\circ = \sigma T/T; \quad (2.76)$$

$$\delta_2(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \frac{(2 \cdot 0,1)}{323,4} = 0,0006 \cdot 100 = 0,06\%. \quad (2.77)$$

В погрешность определения энталпии испарения вносит вклад аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением вида  $\ln(p_i) = f(T^{-1})$  согласно уравнению 2.38 с применением метода наименьших квадратов. Погрешность энталпии испарения зависит от среднего отклонения экспериментальных значений  $\ln(p_i)$  от линейной корреляции.

Таблица 2.7 - Оценка погрешности давлений паров диалкилмалатов

Соединение	m стандарта в к.р., г	m вещества в к.р., г	u(m <sub>станд</sub> ), %	u(m <sub>вещ</sub> -ва), %	u(V <sub>пи-к-ров</sub> ), %	u(V <sub>шпри-цы</sub> ), %	u(V <sub>проб на ГЖХ</sub> ), %	u(рас-ход), %	T <sub>ср</sub> эксп, К	T <sub>ср</sub> атм, К	u(T), %	P <sub>ср</sub> атм, кПа	u(P <sub>атм</sub> ), %	u(p), %
Диметилмалат	0,0146	0,0454	0,68	0,22	0,60	0,20	2	0,1	323,4	298,9	0,06	102,1	0,20	2,23
Диэтилмалат	0,0244	0,0512	0,41	0,20					333,4	295,8	0,06	101,1	0,20	2,27
Ди-н-пропилмалат	0,0204	0,0430	0,49	0,23					333,3	296,3	0,06	102,0	0,20	2,15
Ди-н-бутилмалат	0,0206	0,0447	0,49	0,22					343,4	296,5	0,06	101,6	0,20	2,16
Ди-н-пентилмалат	0,0100	0,0303	1,00	0,33					349,3	298,8	0,06	102,4	0,20	2,16

В случае определения давления насыщенных паров для диметилмалата доверительный интервал значения энталпии испарения составил 0,48 кДж/моль. Энталпия испарения для диметилмалата при средней температуре эксперимента составляет 70,58 кДж/моль. Вклад аппроксимации экспериментальных данных линейным уравнением составил:

$$\delta_3(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = 0,48/70,58 = 0,0068 \cdot 100 = 0,68\% \quad (2.78)$$

Суммарную относительную погрешность определения энталпии испарения при средней температуре эксперимента методом переноса определяли следующим образом:

$$\delta(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \delta_1(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) + \delta_2(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) + \delta_3(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = (0,7^2 + 0,06^2 + 0,68^2) = 0,95\% \quad (2.79)$$

Уровень погрешности сопоставим с другими устоявшимися термохимическими методами.

Практический интерес представляет энталпия испарения при температуре 298,2 К. Исходя из этого, значения энталпии испарения приводили к эталонной температуре 298,2 К, с использованием уравнения 2.41.

Вклад температурных корректировок в погрешность энталпии испарения был рассчитан с учетом относительной погрешности расчета изменения теплоемкости фазового перехода жидкость-пар  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}}C_p^\circ(298,2)$  для сложных эфиров QSPR-методом дает погрешность  $\delta(\Delta_{\text{п}}^{\text{ж}}C_p) = 5,0\%$ .

Учитывая значения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}}C_p^\circ(298,2) = -135,6 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $T_{\text{ср}}=323,4 \text{ К}$  диметилмалата, вклад изменения теплоемкости в уравнение 2.41 от температуры составит:

$$(\Delta_{\text{п}}^{\text{ж}}C_p \cdot \Delta T) = 135,6 \cdot \frac{323,4 - 298,2}{1000} = 3,42 \text{ кДж/моль.} \quad (2.80)$$

Тогда вклад в абсолютную погрешность энталпии испарения при 298,2К погрешности расчета изменения теплоемкости фазового перехода жидкость-пар QSPR-методом составит:

$$\sigma(\Delta_{\text{п}}^{\text{ж}}C_p \cdot \Delta T) = (5 \cdot 3,42)/100 = 0,17 \text{ кДж/моль.} \quad (2.81)$$

При расчете энталпии испарения при 298,2 К по уравнению 2.41 доверительный интервал значения энталпии испарения составил 0,48 кДж/моль. Энталпия испарения для диметилмалата при средней температуре эксперимента составляет 70,58 кДж/моль. Вклад аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением составил:

$$\delta_3(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = (0,48 / 70,58) \cdot 100 = 0,7\%. \quad (2.82)$$

Суммарную относительную погрешность определения энталпии испарения при 298,2К определяли следующим образом:

$$\delta(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \delta_1(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) + \delta_2(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) + \delta_3(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = (0,05^2 + 0,17^2 + 0,7^2)^{0,5} = 0,72\%. \quad (2.83)$$

Абсолютная погрешность определения энталпии испарения при 298,2К методом переноса для диметилмалата составила:

$$\sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = (74,4 \cdot 0,72)/100 = 0,97 \text{ кДж/моль}. \quad (2.84)$$

Принимая вклад в абсолютную погрешность энталпии испарения из-за температурной корректировки  $\Delta(\Delta_{\text{п}}^{\text{ж}}C_p \cdot \Delta T)$ , общая погрешность для метилового эфира яблочной кислоты составляет:

$$\sigma_{\text{итог}}(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) = \sigma(\Delta_{\text{исп}}H^\circ) + \sigma(\Delta_{\text{п}}^{\text{ж}}C_p \cdot \Delta T) = (0,97^2 + 0,17^2)^{0,5} = 1,11 \text{ кДж/моль}. \quad (2.85)$$

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Индексы удерживания и характеристики сорбции

В таблице 3.1 представлены экспериментальные значения индексов удерживания и коэффициенты их температурных зависимостей для всех исследованных соединений. Погрешность измерения величин  $I$  составляла менее 0,3 е.и. за исключением нескольких значений. Сравнить полученные значения с литературными невозможно, так как имеющиеся данные по индексам удерживания эфиров молочной кислоты получены на неполярной фазе при программировании температуры [23,24], а для других эфиров отсутствуют вовсе.

Таблица 3.1 - Экспериментальные значения индексов удерживания и коэффициенты температурных зависимостей сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот

nC <sup>a</sup>	I				$\Delta I / \Delta T$	$I = aTc^b + b$		
						a	b	$R^{2c}$
Сложные эфиры гликолевой кислоты								
T, K	363,2	373,2	383,2	393,2	—	—	—	—
1	675,4±0,1	675,6±0,1	675,9±0,2	676,2±0,2	0,2	0,025	673,0	0,970
2	757,1±0,1	757,1±0,1	757,3±0,3	757,3±0,1	0,1	0,009	756,2	0,655
3	855,8±0,1	856,0±0,1	856,3±0,1	856,6±0,1	0,3	0,027	853,2	0,965
4	956,4±0,1	956,7±0,1	957,1±0,1	957,9±0,1	0,5	0,046	952,1	0,951
T, K	373,2	383,2	393,2	403,2	—	—	—	—
5	1056,8±0,3	1057,5±0,2	1058,2±0,1	1058,9±0,1	0,7	0,068	1050	0,999
T, K	393,2	403,2	413,2	423,2	—	—	—	—
6	1159,0±0,1	1160,0±0,2	1161,0±0,1	1162,1±0,1	1,0	0,102	1118,9	0,999
8	1360,2±0,1	1361,4±0,2	1362,4±0,1	1363,7±0,1	1,2	0,114	1315,2	0,999
Сложные эфиры молочной кислоты								
T, K	363,2	373,2	383,2	393,2	—	—	—	—
1	717,6±0,7	717,9±0,1	718,1±0,1	718,4±0,1	0,3	0,026	715,2	0,988
2	794,6±0,1	794,6±0,1	794,7±0,1	795,1±0,1	0,2	0,016	793,0	0,784
3	889,9±0,4	890,3±0,1	890,6±0,1	891,2±0,1	0,4	0,040	886,1	0,962
4	987,8±0,1	988,1±0,1	988,5±0,1	989,3±0,1	0,5	0,051	983,0	0,942
5	1086,1±0,1	1086,5±0,1	1087,1±0,1	1088,0±0,1	0,6	0,061	1080	0,968
T, K	393,2	403,2	413,2	423,2	—	—	—	—
6	1187,6±0,1	1188,3±0,1	1189,2±0,1	1190,3±0,1	0,9	0,096	1374	0,991
7	1287,4±0,1	1288,2±0,1	1289,0±0,1	1290,3±0,1	1,0	0,096	1275	0,984
8	1386,6±0,1	1387,4±0,1	1388,4±0,1	1389,5±0,1	1,0	0,090	1176	0,991

Продолжение таблицы 3.1

Сложные эфиры яблочной кислоты								
T, K	503,2	513,2	523,2	533,2	—			
1	1101,7±0,2	1104,9±0,9	1108,2±0,8	1110,9±1,2	3,1	0,31	1030,9	0,999
2	1240,6±0,1	1242,4±0,3	1244,0±0,4	1245,6±0,2	1,7	0,17	1202,4	0,999
3	1431,4±0,1	1433,5±0,2	1435,6±0,3	1437,7±0,1	2,1	0,21	1383,6	0,999
4	1620,8±0,1	1623,2±0,2	1625,8±0,4	1627,9±0,1	2,4	0,24	1565,8	0,999
5	1811,0±0,2	1813,9±0,5	1817,5±1,2	1819,2±0,1	2,7	0,28	1746,5	0,980
Сложные эфиры винной кислоты								
T, K	503,2	513,2	523,2	533,2	—			
1	1188,3±0,1	1192,1±0,3	1196,2±0,1	1201,4±0,3	4,0	0,397	1097,0	0,988
2	1332,9±0,2	1336,0±0,1	1339,3±0,2	1343,6±0,2	3,3	0,328	1257,0	0,991
3	1521,3±0,1	1524,2±0,1	1526,9±0,1	1530,2±0,1	2,8	0,280	1457,0	0,996
4	1714,3±0,1	1717,6±0,1	1720,8±0,1	1724,4±0,1	3,2	0,323	1640,0	0,998

<sup>a</sup> – nC – количество атомов углерода в линейном алкильном заместителе сложного эфира (1-метильный, 2-этильный, 3-пропильный и т.д.);

<sup>b</sup> – Tc – температура термостата;

<sup>c</sup> – коэффициент детерминированности.

Были построены зависимости индексов удерживания от температуры. В исследованном интервале температур для всех сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот значение индекса удерживания линейно повышается с увеличением температуры. Коэффициент детерминированности для большинства соединений составляет более 0,9. Исключение составляют этиловые эфиры гликолевой и молочной кислот. На основании этого можно сделать вывод о том, что в исследованном диапазоне температур молекулы сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот сорбируются на неполярной неподвижной фазой DB-1 посредством только дисперсионных взаимодействий и взаимодействия между молекулами эфиров в условиях анализа отсутствуют [98]. Коэффициенты полученных уравнений приведены в таблице 3.1. По полученным данным можно произвести расчет индексов удерживания и идентифицировать исследуемые соединения при других температурах, близких к использованному диапазону.

Следует отметить, что для эфиров молочной и гликолевой кислот приращение индексов на 10 K в общем не превышало 1 е.и., в случае эфиров яблочной кислоты – 2-3 е.и., а для эфиров винной кислоты – 3-4 е.и. Таким образом, каждая

дополнительная гидроксильная или эфир-ная группа дает приращение порядка 1 е.и. на каждые 10 К.

Зависимости индексов удерживания от длины линейного алкильного заместителя ( $nC$ ) при температуре 393,2 К для эфиров одноосновных гидроксикислот и при 503,2 К – для эфиров двухосновных гидроксикислот представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

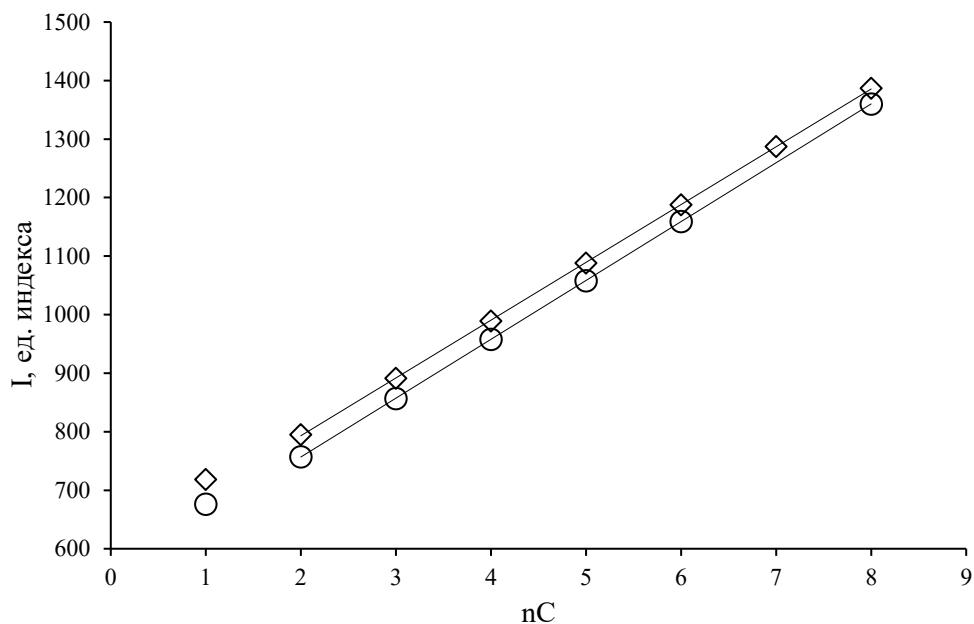


Рисунок 3.1 - Зависимости индексов удерживания от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) при температуре 393,2 К для сложных эфиров гликолевой (○) и молочной (◊) кислот.

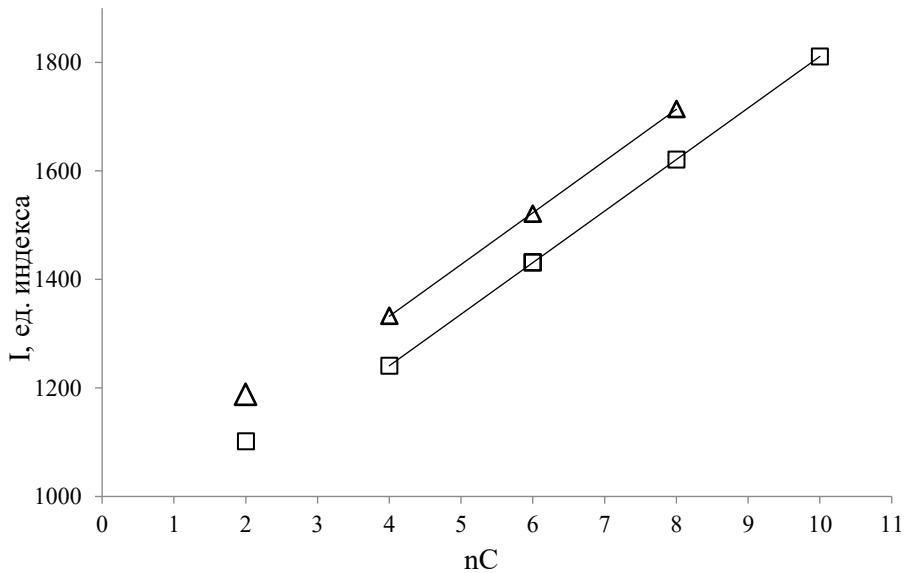


Рисунок 3.2 - Зависимости индексов удерживания от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) при температуре 503,2 К для сложных эфиров яблочной (□) и винной кислот (Δ).

Из рисунков 3.1 и 3.2 видно, что полученные зависимости линейны. Изменение индекса удерживания  $\Delta I$ , приходящееся на одну  $\text{CH}_2$ -группу в спиртовой части молекул сложных эфиров, составляет 100,6 ед. для эфиров гликоловой кислоты, 98,8 ед. для эфиров молочной кислоты, 95,0 ед. и 95,6 ед. для эфиров яблочной и винной кислоты, соответственно. Исключением являются метиловые эфиры гидроксиарбоновых кислот, для них изменение индекса удерживания значительно ниже – 81,1, 76,7, 69,4, 72,3 для гликоловой, молочной, яблочной и винной кислоты соответственно [84]. Подобные отклонения характерны для первых представителей гомологических рядов, такие же отклонения наблюдались у сложных эфиров карбоновых и дикарбоновых кислот [99].

Получены следующие уравнения зависимости значения индекса удерживания от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC \geq 2$ ):  
для эфиров гликоловой кислоты

$$I_{393,2} = 100,6 \cdot nC + 555,6 \quad R^2 = 0,999; \quad (3.1)$$

для эфиров молочной кислоты

$$I_{393,2} = 98,8 \cdot nC + 595,5 \quad R^2 = 0,999; \quad (3.2)$$

для эфиров яблочной кислоты

$$I_{503,2} = 95,0 \cdot nC + 860,7 \quad R^2 = 0,999; \quad (3.3)$$

для эфиров винной кислоты

$$I_{503,2} = 95,6 \cdot nC + 950,7 \quad R^2 = 0,999. \quad (3.4)$$

Полученные зависимости сложных эфиров гидроксикислот могут быть применены для прогнозирования значений  $I$  на неполярной неподвижной фазе для алкиллактатов и алкилгликолятов при 393,2 К и для диалкилмалатов и диалкилтарtrатов при 503,2 К.

### 3.2. Энталпии сорбции

В ходе расчетов были получены значения энталпий сорбции сложных эфиров молочной и гликоловой кислот при 393,2 К и сложных эфиров яблочной и винной при 503,2 К на основе экспериментальных величин времен удерживания (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Энталпии сорбции сложных эфиров гидроксикислот

nC <sup>a</sup>	T, K	-Δ <sub>сорб</sub> H°(T),(k), кДж/моль	-Δ <sub>сорб</sub> H°(T),(V <sub>g</sub> <sup>t</sup> ), кДж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты			
1	393,2	34,8±0,4	34,0±0,5
2	393,2	38,2±0,4	37,3±0,3
3	393,2	41,8±0,4	40,9±0,3
4	393,2	45,6±0,4	44,7±0,4
5	393,2	48,9±0,1	48,2±0,5
6	393,2	51,5±0,2	50,4±0,4
8	393,2	59,1±0,2	58,0±0,5
Сложные эфиры молочной кислоты			
1	393,2	37,6±0,6	36,9±1,3
2	393,2	39,7±0,2	39,0±0,4
3	393,2	43,2±0,3	42,5±0,5
4	393,2	46,9±0,3	46,2±0,6
5	393,2	50,7±0,3	50,0±0,6
6	393,2	52,3±0,4	51,4±1,0
7	393,2	56,1±0,4	55,2±1,0
8	393,2	59,9±0,4	59,1±1,1
Сложные эфиры яблочной кислоты			
1	503,2	44,0±0,5	43,8±1,4
2	503,2	48,3±0,5	48,0±1,2
3	503,2	53,6±0,4	53,3±1,0
4	503,2	59,2±0,4	58,8±0,8
5	503,2	64,9±0,4	64,5±0,7
Сложные эфиры винной кислоты			
1	503,2	45,5±0,3	44,5±0,8
2	503,2	49,8±0,3	49,0±0,9
3	503,2	55,6±0,3	54,8±0,8
4	503,2	61,5±0,3	60,7±0,9

<sup>a</sup> – nC – количество атомов углерода в линейном алкильном заместителе сложного эфира (1-метильный, 2-этильный, 3-пропильный и т.д.).

Энталпии сорбции были рассчитаны из фактора удерживания k и удельного удерживаемого объема V<sub>g</sub><sup>t</sup>. Расчет энталпии сорбции из наклона графиков ln(V<sub>g</sub><sup>t</sup>) от 1/T является более строгим с точки зрения физической химии и чаще используется для насадочных колонок. Определение удельного удерживаемого объема для капиллярных хроматографических колонок неоднозначно из-за неточности в определении массы неподвижной фазы и скорости потока газа-носителя при низкой скорости [84]. Фактор удерживания также может использоваться для определения энталпии сорбции. Чаще k используют для капиллярных колонок из-за простоты его определения.

Из таблицы 3.2 видно, что значения энталпии сорбции, рассчитанные из фактора удерживания  $k$  и удельного удерживаемого объема  $V_g^t$ , согласуются в пределах погрешности. Погрешность определения  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T_{\text{ср}})$  в среднем не превышает 1,4 кДж/моль.

Энталпия сорбции в условиях газожидкостной хроматографии является важной и часто исследуемой функцией для оценки взаимодействия растворенного вещества в неподвижной фазе.

Ожидаемо, что величина  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$  в гомологическом ряду снижается. Ранее аналогичная тенденция в изменении энталпии сорбции на неполярной неподвижной фазе в капиллярной колонке была показана для н-алканов и н-кетонов [84].

Энталпия сорбции  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$  линейно изменяется от числа углеродных атомов спиртового фрагмента сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Это подтверждает корректность полученных величин и свидетельствует о наличии однотипных взаимодействий между исследуемыми соединениями и неполярной неподвижной фазой в гомологическом ряду (рисунки 3.3 и 3.4). Метиловые эфиры незначительно отклоняются от линейных корреляций.

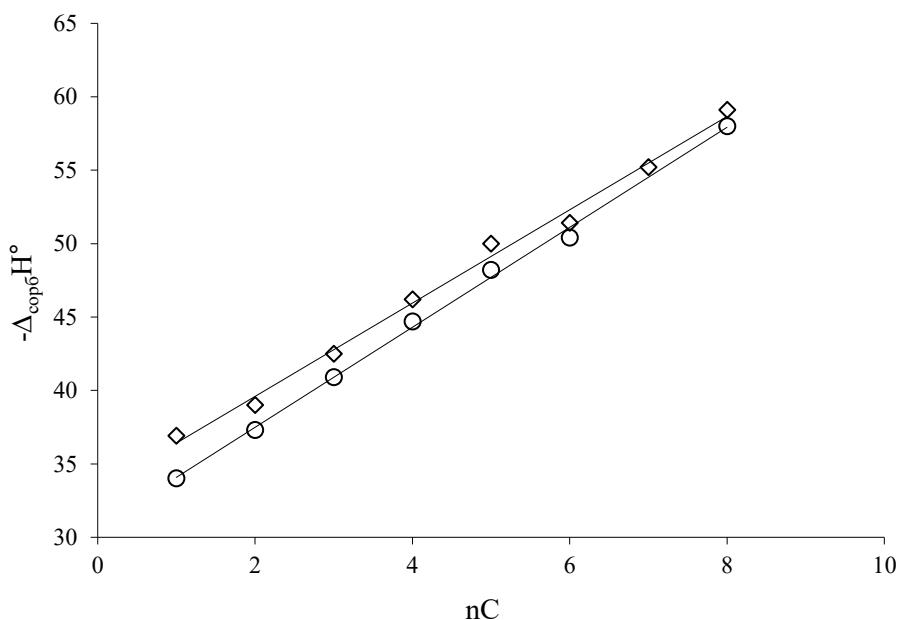


Рисунок 3.3 - Изменение энталпии сорбции для сложных эфиров гликоловой (○) и молочной (◊) кислот при 393,2 К от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте

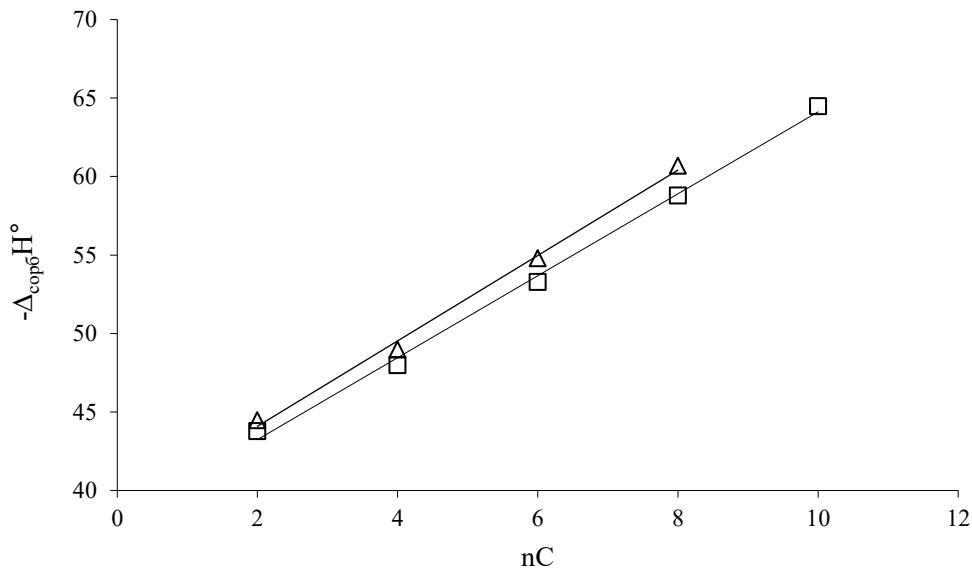


Рисунок 3.4 - Изменение энталпии сорбции для сложных эфиров яблочной ( $\square$ ) и винной ( $\Delta$ ) кислот при  $503,2\text{ K}$  от числа атомов углерода в спиртовых фрагментах

Из графических зависимостей (рисунки 3.3 и 3.4), были получены уравнения изменения энталпий сорбции в гомологическом ряду сложных эфиров гликолевой кислоты ( $nC \geq 2$ ):

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(393,2) = 3,41 \cdot nC + 30,68 \quad R^2 = 0,998; \quad (3.5)$$

эфиров молочной кислоты:

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(393,2) = 3,18 \cdot nC + 33,24 \quad R^2 = 0,994; \quad (3.6)$$

эфиров яблочной кислоты:

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(503,2) = 2,72 \cdot nC + 38,65 \quad R^2 = 0,996; \quad (3.7)$$

эфиров винной кислоты:

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(503,2) = 2,61 \cdot nC + 38,02 \quad R^2 = 0,997. \quad (3.8)$$

Уравнения могут быть использованы для расчета  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$  других представителей сложных эфиров данных кислот с более длинным линейным алкильным заместителем.

При  $nC \geq 2$  уменьшение энталпии сорбции объясняется вкладом группы  $\text{CH}_2$ , который составляет 4,4–4,5 кДж/моль на неполярной колонке для н-алканов и н-кетонов. Для 2-кетонов было сообщено значение 4,3 кДж/моль [84]. В

случае со сложными эфирами гликолевой и молочной кислот приращение на метиленовый фрагмент при 393,2 К составляет 3,41 кДж/моль и 3,18 кДж/моль соответственно. Снижение вклада в энталпию сорбции группы CH<sub>2</sub> для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе. Образование внутримолекулярной водородной связи доказано спектральными и расчетными методами для метилгликолята и метиллактата [100,101]. Поскольку  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$  линейно изменяется от числа углеродных атомов спиртового фрагмента, то можно предположить, что остальные представители рассмотренных гомологических рядов также способны образовывать внутримолекулярную водородную связи в газовой фазе.

На рисунке 3.3 видно, что линейные зависимости практически параллельны друг другу. Алкиллактаты отличаются от алкилгликолятов на CH<sub>3</sub>-группу, таким образом, можно оценить вклад метильной группы по разнице значений  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(393,2)$ . Вклад CH<sub>3</sub>-группы для метилового эфира молочной кислоты составил 2,9 кДж/моль. Далее изменение энталпии сорбции для метильного фрагмента уменьшается с ростом алкильного заместителя с 1,7 кДж/моль до 1,0 кДж/моль. Это может быть следствием экранирования CH<sub>3</sub>-группу от неподвижной фазы алкильной цепью.

На рисунке 3.4 две линейные зависимости расположены параллельно друг другу. Приращение на метиленовый фрагмент при 503,2 К для диалкилмалатов и диалкилтарtrатов составляет 2,72 кДж/моль и 2,61 кДж/моль соответственно. Снижение вклада в энталпию сорбции CH<sub>2</sub>-группы для сложных эфиров яблочной и винной кислот также объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе. К сожалению, для диалкилмалатов и диалкилтарtrатов не проводилось изучение спектроскопическими методами внутримолекулярной водородной связи. Однако наличие в газовой фазе внутримолекулярной водородной связи подтверждено для яблочной кислоты [102] и двух внутримолекулярных водородных связей для винной кислоты [103]. Можно предположить, что в сложных эфирах яблочной и винной кислоты сохраняется возможность образования внутримолекулярной водородной связи. Линейное изменение

$\Delta_{\text{сопб}}H^\circ(T)$  от числа углеродных атомов спиртового фрагмента свидетельствует о том, что способность образовывать внутримолекулярную водородную связь в газовой фазе сохраняется в гомологических рядах диалкилмалатов и диалкилтартратов.

При рассмотрении эфиров яблочной и винной кислот, которые отличаются на одну гидроксильную группу, можно определить вклад второй вицинальной OH-группы с внутримолекулярной водородной связью по разности значений  $\Delta_{\text{сопб}}H^\circ(503,2)$ . С увеличением длины алкильного заместителя вклад гидроксильной группы с внутримолекулярной водородной связью в гомологическом ряду диалкилтартратов растет с 0,7 кДж/моль до 1,9 кДж/моль, в среднем значение составило 1,2 кДж/моль.

### 3.3. Давления насыщенных паров

Для сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот и нормальных спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> получены коэффициенты уравнения p-T зависимостей (уравнение 2.38). Экспериментальные данные, полученные методом переноса, и уравнения p-T зависимостей представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 - Результаты метода переноса для алкилгликолятов: давление пара, стандартные молярные энталпии испарения и стандартные молярные энтропии испарения

T, K	m, mg	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
метилгликолят								
					$\ln(p, \text{Па}) = \frac{310,6}{R} - \frac{78393,0}{R(T, \text{K})} - \frac{87,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$			
289,4	27,22	4,375	289,7	2,50	174,9	4,4	52,96	130,2
291,4	26,81	3,750	290,2	2,50	201,9	5,1	52,78	129,6
293,3	12,89	1,667	289,2	2,50	212,9	5,3	52,62	128,3
295,4	24,68	2,708	289,7	2,50	253,1	6,4	52,43	127,8
297,3	17,08	1,667	289,2	2,50	280,2	7,0	52,26	127,0
299,3	25,03	2,083	289,7	2,50	327,7	8,2	52,09	126,5
301,2	22,57	1,667	289,7	2,50	369,2	9,3	51,92	125,8
303,3	25,56	1,500	289,7	2,50	470,8	11,8	51,74	126,1
305,1	18,05	1,042	289,7	2,50	471,2	11,8	51,58	124,5
307,3	23,21	1,167	289,7	2,50	547,0	13,7	51,39	123,9
309,1	25,18	1,042	289,7	2,50	653,1	16,4	51,23	123,9
311,3	25,18	0,917	289,7	2,50	748,3	18,7	51,03	123,3
313,1	24,19	0,833	289,7	2,50	784,0	19,6	50,88	122,2

Продолжение таблицы 3.3

T, K	m, мг	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	ΔиспH°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	ΔиспS°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
315,2	26,68	0,750	289,2	2,50	958,1	24,0	50,69	122,2
317,0	24,16	0,625	290,2	2,50	1044,6	26,1	50,53	121,5
319,2	23,95	0,542	289,2	2,50	1187,8	29,7	50,34	120,9
320,9	20,23	0,417	290,2	2,50	1314,4	32,9	50,19	120,4
323,2	23,83	0,411	289,2	2,47	1555,6	38,9	49,99	120,1
326,9	31,55	0,417	290,7	2,50	2031,5	50,8	49,66	119,5
328,8	33,61	0,417	290,7	2,50	2164,2	54,1	49,50	118,7
этилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{325,0}{R} - \frac{83446,3}{R(T, \text{K})} - \frac{95,1}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
293,4	10,29	1,621	291,2	2,43	152,5	3,8	55,55	135,4
295,3	14,90	1,917	291,7	2,50	181,1	4,6	55,37	135,0
297,3	14,35	1,667	291,2	2,50	205,1	5,2	55,18	134,2
299,4	14,53	1,419	291,2	2,43	238,2	6,0	54,98	133,4
301,2	14,83	1,233	291,2	2,47	285,3	7,2	54,81	133,3
303,2	15,60	1,083	291,7	2,50	335,5	8,4	54,62	132,8
305,2	14,82	0,904	291,2	2,47	385,5	9,7	54,43	132,1
307,2	14,93	0,822	291,7	2,47	427,2	10,7	54,24	131,2
309,3	18,74	0,811	291,2	2,43	541,8	13,6	54,04	131,3
311,1	15,45	0,617	291,7	2,47	588,1	14,7	53,87	130,5
313,0	18,11	0,658	291,7	2,47	645,8	16,2	53,68	129,6
315,1	17,72	0,575	291,2	2,47	720,2	18,0	53,49	128,7
316,9	14,31	0,411	291,7	2,47	815,0	20,4	53,31	128,3
319,0	16,22	0,411	291,2	2,47	921,5	23,1	53,11	127,6
320,8	18,27	0,411	292,2	2,47	1041,7	26,1	52,94	127,1
323,0	20,73	0,411	290,7	2,47	1175,3	29,4	52,73	126,3
324,8	22,95	0,411	292,2	2,47	1307,2	32,7	52,56	125,8
327,0	27,34	0,405	291,2	2,43	1573,1	39,4	52,35	125,6
329,0	29,37	0,411	292,2	2,47	1672,1	41,8	52,16	124,6
331,4	33,88	0,405	291,7	2,43	1951,6	48,8	51,93	124,0
333,0	38,41	0,411	292,2	2,47	2185,5	54,7	51,78	123,7
н-пропилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{335,2}{R} - \frac{88678,9}{R(T, \text{K})} - \frac{102,2}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
299,4	20,79	4,211	291,7	3,16	103,0	2,6	58,09	136,9
301,4	19,35	3,158	291,7	3,16	127,4	3,2	57,88	136,6
303,4	18,00	2,632	291,2	3,16	141,6	3,6	57,68	135,6
305,4	18,42	2,369	291,7	3,16	161,5	4,1	57,47	134,8
307,4	18,92	2,158	291,2	3,16	181,8	4,6	57,27	133,9
309,4	17,79	1,737	291,7	3,16	212,0	5,3	57,06	133,3
311,4	18,92	1,579	292,2	3,16	248,1	6,2	56,86	132,7
313,3	20,75	1,579	291,7	3,16	271,4	6,8	56,66	131,8
315,3	17,29	1,158	291,7	3,16	308,4	7,7	56,46	131,0
317,3	19,99	1,053	291,7	3,16	391,3	9,8	56,26	131,2
319,3	18,38	0,895	291,7	3,16	423,1	10,6	56,05	130,1
321,3	18,82	0,790	291,7	3,16	491,1	12,3	55,85	129,6
323,3	20,31	0,737	291,7	3,16	567,3	14,2	55,64	129,1

Продолжение таблицы 3.3

T, K	m, мг	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
325,3	17,04	0,579	291,7	3,16	605,8	15,2	55,44	128,0
327,3	19,15	0,526	291,7	3,16	748,5	18,7	55,23	128,1
329,2	21,41	0,526	291,7	3,16	836,5	20,9	55,04	127,4
331,2	23,37	0,526	291,7	3,16	912,9	22,8	54,84	126,5
333,2	19,00	0,354	291,7	1,25	1103,2	27,6	54,63	126,5
335,2	16,80	0,313	291,2	1,25	1101,8	27,6	54,43	124,9
337,2	17,05	0,271	291,2	1,25	1289,7	32,3	54,22	124,7
339,1	17,18	0,250	291,2	1,25	1408,3	35,2	54,03	123,9
341,1	16,27	0,208	291,2	1,25	1600,2	40,0	53,82	123,4
343,2	18,34	0,208	291,2	1,25	1804,1	45,1	53,61	122,8
н-бутилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{351,2}{R} - \frac{95286,0}{R(T, \text{K})} - \frac{109,3}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
303,6	15,58	4,219	300,2	5,63	70,3	1,8	62,11	144,2
305,5	16,53	3,750	300,2	5,63	84,0	2,1	61,90	143,8
307,6	16,22	3,281	300,2	5,63	93,9	2,4	61,67	142,6
309,5	17,82	3,094	300,7	5,63	109,7	2,8	61,46	142,0
311,4	18,16	2,813	300,7	5,63	122,7	3,1	61,26	141,0
313,5	19,10	2,344	302,7	5,63	155,8	3,9	61,03	140,9
315,4	17,42	1,875	301,2	5,63	176,5	4,4	60,82	140,2
317,4	19,13	1,781	301,2	5,63	204,2	5,1	60,60	139,5
319,4	22,07	1,909	302,7	3,27	220,7	5,5	60,38	138,2
321,3	18,46	1,313	301,2	5,63	267,3	6,7	60,17	138,0
323,3	16,49	0,964	299,7	3,21	322,9	8,1	59,95	137,8
325,3	20,75	1,091	302,7	3,27	362,7	9,1	59,74	136,9
327,2	16,48	0,750	300,2	3,21	415,7	10,4	59,53	136,4
329,2	16,75	0,696	300,2	3,21	454,9	11,4	59,31	135,4
331,2	20,40	0,709	301,2	3,27	545,7	13,7	59,09	135,1
333,2	17,59	0,546	302,7	3,27	614,9	15,4	58,87	134,4
335,1	19,21	0,536	300,2	3,21	677,8	17,0	58,67	133,6
337,1	21,47	0,546	302,7	3,27	750,2	18,8	58,45	132,7
339,1	23,46	0,546	301,7	3,27	816,9	20,4	58,23	131,8
341,0	25,79	0,546	302,2	3,27	899,5	22,5	58,02	131,0
н-пентилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{356,7}{R} - \frac{99722,3}{R(T, \text{K})} - \frac{116,3}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
303,6	13,34	10,000	299,7	8,57	22,9	0,6	64,01	141,2
307,5	13,13	7,143	299,7	8,57	31,5	0,8	63,55	139,7
309,5	14,26	6,428	299,2	8,57	37,9	1,0	63,32	139,1
311,5	14,11	5,714	299,2	8,57	42,2	1,1	63,09	138,0
313,4	14,22	4,714	299,2	8,57	51,5	1,3	62,87	137,7
315,5	11,63	3,353	298,7	5,29	59,1	1,5	62,62	136,7
317,4	13,42	3,428	299,7	8,57	66,7	1,7	62,40	135,8
319,4	14,32	2,912	298,7	5,29	83,7	2,1	62,17	135,8
321,3	14,07	2,571	299,7	8,57	93,3	2,4	61,95	134,8
323,4	13,68	2,206	298,7	5,29	105,5	2,7	61,70	133,8
325,3	15,24	2,000	299,7	8,57	129,9	3,3	61,48	133,8

Продолжение таблицы 3.3

T, K	m, mg	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
327,4	14,55	1,778	300,2	3,33	139,9	3,5	61,23	132,4
329,4	15,17	1,667	299,7	3,33	155,3	3,9	61,00	131,4
331,3	10,36	1,000	299,2	3,33	176,6	4,4	60,78	130,8
333,4	15,42	1,278	300,7	3,33	206,6	5,2	60,54	130,2
335,3	11,26	0,833	299,7	3,33	230,6	5,8	60,31	129,4
337,4	14,14	0,833	300,2	3,33	289,9	7,3	60,07	129,5
339,3	14,90	0,833	300,2	3,33	305,5	7,7	59,85	128,3
341,3	14,95	0,722	300,7	3,33	354,0	8,9	59,62	127,8
343,3	13,08	0,556	300,2	3,33	402,1	10,1	59,38	127,1
н-гексилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{373,5}{R} - \frac{107576,8}{R(T, \text{K})} - \frac{123,6}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
301,6	7,79	17,647	297,2	7,56	6,9	0,2	70,31	153,4
303,5	6,54	13,671	297,2	7,59	7,4	0,2	70,07	151,9
305,5	6,22	10,870	299,2	8,70	8,9	0,2	69,82	151,1
307,5	6,92	10,714	298,2	6,43	10,0	0,3	69,58	149,8
309,5	4,66	5,696	298,2	7,59	12,7	0,3	69,33	149,5
311,5	5,90	5,797	299,2	8,70	15,9	0,4	69,08	149,1
313,4	5,90	5,357	298,2	6,43	17,1	0,5	68,85	147,6
315,4	5,14	3,797	298,2	7,59	21,0	0,6	68,60	147,1
317,4	4,30	2,609	299,2	8,70	25,6	0,7	68,35	146,6
319,4	5,95	3,214	298,2	6,43	28,7	0,7	68,11	145,5
321,3	5,80	2,532	298,2	7,59	35,5	0,9	67,87	145,2
323,3	5,80	2,288	298,2	3,05	39,3	1,0	67,62	144,0
325,3	5,81	2,034	298,2	3,05	44,3	1,1	67,38	143,0
327,6	5,68	1,503	296,2	3,01	58,2	1,5	67,09	142,9
329,2	6,45	1,611	298,2	3,02	62,1	1,6	66,89	141,8
331,2	5,93	1,230	298,2	2,95	74,7	1,9	66,65	141,4
333,5	5,89	1,005	296,2	3,02	90,3	2,3	66,36	140,7
335,2	6,39	1,005	297,2	3,02	98,2	2,5	66,15	139,8
339,2	7,01	0,905	297,2	3,02	119,6	3,0	65,66	137,7
341,1	4,77	0,503	297,2	3,02	146,7	3,7	65,42	137,6
343,5	5,33	0,476	297,7	2,86	173,1	4,4	65,13	136,8
н-октилгликолят								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{394,1}{R} - \frac{118744,1}{R(T, \text{K})} - \frac{137,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
313,6	1,49	7,538	292,2	9,05	2,6	0,1	75,51	152,9
315,6	2,73	10,553	291,2	9,05	3,3	0,1	75,23	152,7
317,6	2,56	8,291	291,2	9,05	3,98	0,04	74,95	151,8
319,4	2,19	6,154	292,2	9,23	4,6	0,1	74,71	150,9
321,6	2,46	5,276	292,2	9,05	6,02	0,06	74,40	150,6
323,3	2,52	4,615	292,2	9,23	7,0	0,06	74,17	149,9
329,2	2,81	3,077	292,2	9,23	11,8	0,3	73,35	147,6
331,2	1,64	1,698	292,2	3,40	12,4	0,3	73,08	145,9
335,2	2,51	2,000	292,2	9,23	16,2	0,4	72,53	143,8
337,2	1,62	1,130	292,2	3,39	18,5	0,5	72,25	142,8
339,5	3,45	1,837	292,2	9,18	24,25	0,15	71,93	142,7

Продолжение таблицы 3.3

T, K	m, mg	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	w <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
343,1	4,09	1,695	292,2	3,39	31,2	0,8	71,44	141,1
347,4	1,93	0,624	292,2	3,12	39,9	1,0	70,84	138,9
349,0	2,73	0,719	292,2	2,16	49,0	1,3	70,62	139,0
351,4	2,34	0,540	292,2	2,16	55,9	1,4	70,29	137,8
353,4	1,89	0,360	292,2	2,16	67,9	1,7	70,02	137,5

Таблица 3.4 - Результаты метода переноса для диалкилмалатов: давление пара, стандартные молярные энталпии испарения и стандартные молярные энтропии испарения

T, K	m, mg	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	w <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
диметилмалат								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{388,3}{R} - \frac{114870,1}{R(T, \text{K})} - \frac{135,6}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
303,5	1,64	10,714	301,2	10,71	2,36	0,08	73,66	153,7
305,5	1,80	9,424	298,2	9,42	2,92	0,10	73,39	152,9
307,7	2,66	10,209	298,2	9,42	3,99	0,12	73,09	152,5
309,5	2,52	8,434	300,7	7,23	4,61	0,14	72,85	151,6
311,6	1,80	5,497	298,2	9,42	5,00	0,15	72,56	150,1
313,6	1,90	4,712	298,2	9,42	6,17	0,18	72,29	149,4
315,4	2,42	4,819	300,7	7,23	7,73	0,22	72,05	149,0
317,5	1,77	3,141	298,2	9,42	8,59	0,24	71,76	147,8
319,5	2,25	3,273	297,7	3,27	10,47	0,29	71,49	146,9
321,3	2,08	2,626	300,2	3,50	12,16	0,33	71,25	146,2
323,5	2,96	2,922	298,2	5,84	15,50	0,41	70,95	145,6
325,5	2,45	2,182	297,2	3,27	17,12	0,45	70,68	144,4
327,2	2,71	2,043	300,2	3,50	20,45	0,54	70,45	143,9
329,5	2,94	1,948	299,2	5,84	23,16	0,60	70,14	142,5
331,4	2,32	1,364	298,2	3,27	25,98	0,67	69,88	141,6
333,1	2,33	1,167	299,7	3,50	30,64	0,79	69,65	141,2
335,4	2,61	1,071	299,2	5,84	37,36	0,96	69,34	140,4
337,4	2,20	0,818	298,2	3,27	41,02	1,05	69,07	139,3
339,4	2,10	0,655	298,2	3,27	49,00	1,25	68,79	138,8
341,4	2,17	0,584	299,7	3,50	57,17	1,45	68,52	138,1
343,3	2,41	0,545	298,2	3,27	67,69	1,72	68,27	137,6
диэтилмалат								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{396,3}{R} - \frac{118512,4}{R(T, \text{K})} - \frac{141,2}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
313,4	3,11	10,714	296,2	8,57	3,77	0,12	74,27	152,3
315,4	3,25	9,286	295,7	8,57	4,54	0,14	73,98	151,5
317,3	2,18	5,385	296,7	4,62	5,27	0,16	73,72	150,5
319,3	3,07	6,371	296,2	6,95	6,25	0,18	73,43	149,5
321,3	3,21	5,429	295,7	8,57	7,65	0,22	73,15	148,9
323,2	2,93	4,231	296,2	4,62	8,98	0,25	72,88	148,1
325,2	3,35	4,054	296,2	6,95	10,70	0,29	72,60	147,3
327,2	3,39	3,286	295,7	8,57	13,34	0,36	72,32	146,9

Продолжение таблицы 3.4

T, K	m, мг	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	Δ <sub>исп</sub> H°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	Δ <sub>исп</sub> S°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
329,1	3,02	2,692	296,2	4,62	14,54	0,39	72,05	145,5
331,1	3,21	2,500	296,2	3,75	16,61	0,44	71,77	144,4
333,5	3,58	2,206	294,7	5,29	20,91	0,55	71,43	143,8
335,0	2,96	1,692	296,2	4,62	22,62	0,59	71,22	142,8
337,1	2,98	1,563	296,2	3,75	24,67	0,64	70,92	141,3
339,4	3,15	1,324	295,2	5,29	30,74	0,79	70,60	140,8
340,9	4,26	1,538	296,2	4,62	35,84	0,92	70,38	140,5
343,0	3,03	1,000	295,7	3,75	39,17	1,00	70,09	139,1
345,4	3,42	0,882	295,2	5,29	49,99	1,27	69,75	138,8
346,8	6,53	1,538	296,2	4,62	54,92	1,40	69,55	138,2
348,9	3,17	0,625	295,2	3,75	65,39	1,66	69,25	137,6
351,3	5,07	0,882	295,7	5,29	74,24	1,88	68,92	136,3
353,3	21,72	3,333	295,2	8,33	84,08	2,13	68,63	135,4
ди-н-пропилмалат								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{412,0}{R} - \frac{126996,6}{R(T, \text{K})} - \frac{150,7}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
313,4	0,77	10,345	298,2	10,34	0,84	0,05	79,77	157,5
315,6	1,22	12,069	297,7	10,34	1,14	0,05	79,44	157,2
317,5	1,77	14,655	298,2	10,34	1,37	0,06	79,16	156,2
319,5	1,32	8,780	294,2	8,78	1,68	0,07	78,86	155,4
321,3	1,79	10,588	296,7	10,59	1,91	0,07	78,58	154,3
323,3	1,89	9,643	296,2	6,43	2,21	0,08	78,28	153,1
325,5	1,66	6,585	295,2	8,78	2,83	0,10	77,95	152,5
327,2	1,80	6,176	296,7	10,59	3,29	0,11	77,70	151,7
329,2	1,57	4,286	296,2	6,43	4,13	0,13	77,39	151,2
331,4	1,91	4,390	295,2	8,78	4,90	0,15	77,06	150,1
333,4	1,82	3,763	296,2	6,45	5,45	0,16	76,76	148,6
335,4	1,97	3,220	296,2	8,78	6,90	0,20	76,46	148,3
337,4	1,84	2,634	296,2	8,78	7,87	0,22	76,16	147,2
339,4	1,81	2,151	296,2	6,45	9,48	0,26	75,86	146,5
341,3	1,77	1,902	296,2	8,78	10,47	0,29	75,57	145,3
343,3	4,70	4,348	296,7	6,52	12,21	0,33	75,27	144,4
344,8	1,78	1,493	296,2	4,48	13,46	0,36	75,04	143,6
347,3	1,63	1,183	296,2	6,45	15,50	0,41	74,67	142,1
349,2	3,74	2,174	296,2	6,52	19,39	0,51	74,38	142,0
350,8	1,63	0,896	296,2	4,48	20,57	0,54	74,14	140,8
353,2	2,44	1,087	296,2	6,52	25,36	0,66	73,78	140,1
ди-н-бутилмалат								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{433,7}{R} - \frac{137713,9}{R(T, \text{K})} - \frac{161,2}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
323,5	1,18	19,091	296,2	10,91	0,62	0,02	85,57	164,8
325,3	1,05	14,754	298,2	9,84	0,72	0,02	85,28	163,7
327,3	0,98	13,793	291,2	10,35	0,70	0,02	84,96	160,9
329,5	1,49	16,071	292,2	10,71	0,92	0,03	84,61	160,4
331,2	1,50	12,500	295,2	10,71	1,20	0,03	84,33	160,4
331,5	1,55	14,285	292,2	10,71	1,07	0,03	84,28	159,1
333,2	1,26	10,056	292,2	10,06	1,24	0,03	84,01	158,2

Продолжение таблицы 3.4

T, K	m, mg	V <sub>He</sub> , л	T <sub>комн</sub> , K	W <sub>He</sub> , л/ч	p, Па	Δp, Па	ΔиспH°(T <sub>экс</sub> ), кДж/моль	ΔиспS°(T <sub>экс</sub> ), Дж/моль
335,5	1,47	8,928	292,2	10,71	1,63	0,04	83,64	157,6
337,1	1,73	8,929	295,2	10,71	1,93	0,05	83,38	157,1
339,2	1,47	6,704	292,2	10,06	2,17	0,06	83,04	155,6
341,3	1,65	6,364	296,2	10,91	2,60	0,07	82,70	154,6
343,3	1,71	5,556	294,2	8,33	3,05	0,08	82,38	153,6
345,1	2,00	5,555	291,2	7,41	3,55	0,09	82,09	152,7
347,4	1,82	4,018	293,2	8,04	4,50	0,11	81,72	152,0
349,3	1,88	3,472	295,2	8,33	5,40	0,14	81,41	151,4
349,3	1,94	3,571	292,2	10,71	5,36	0,14	81,41	151,3
351,2	1,57	2,459	298,2	9,84	6,44	0,16	81,11	150,7
353,2	1,78	2,425	297,2	4,16	7,35	0,19	80,79	149,6
355,2	2,00	2,222	295,2	6,67	8,99	0,23	80,46	149,1
356,7	1,70	1,705	295,2	5,11	9,94	0,25	80,22	148,3
359,1	1,53	1,386	297,2	4,16	11,11	0,28	79,83	146,6
359,2	1,82	1,607	293,2	8,04	11,23	0,28	79,82	146,6
361,2	2,46	1,786	293,2	10,71	13,61	0,34	79,50	146,1
363,2	2,08	1,339	293,2	8,04	15,34	0,39	79,17	145,0
ди-н-пентиллмалат								
$\ln(p, \text{Па}) = \frac{457,6}{R} - \frac{149393,0}{R(T, \text{K})} - \frac{172,4}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,2}\right)$								
329,5	0,41	17,419	298,2	11,61	0,21	0,03	92,60	170,3
331,5	0,39	14,423	298,7	11,54	0,25	0,03	92,25	168,9
333,5	0,48	13,548	298,2	11,61	0,32	0,03	91,91	168,2
335,4	0,49	11,538	298,7	11,54	0,38	0,03	91,58	167,1
337,4	0,48	9,615	298,7	11,54	0,45	0,04	91,23	166,0
339,4	0,23	3,982	298,2	7,96	0,53	0,04	90,89	165,2
341,4	0,50	6,731	299,2	11,54	0,67	0,04	90,54	164,0
343,4	0,51	5,769	299,2	11,54	0,80	0,05	90,20	163,0
345,3	0,55	5,310	298,2	7,96	0,94	0,05	89,87	161,9
347,3	0,49	3,846	299,2	11,54	1,14	0,05	89,53	161,1
348,9	0,54	3,723	299,2	6,57	1,32	0,06	89,25	160,3
351,2	0,61	3,319	298,2	7,96	1,67	0,07	88,85	159,4
353,3	0,41	1,923	299,2	11,54	1,92	0,07	88,49	158,3
354,8	0,56	2,299	299,2	6,57	2,20	0,08	88,23	157,4
357,1	0,59	1,991	298,7	7,96	2,69	0,09	87,84	156,4
359,2	0,57	1,685	299,2	6,74	3,06	0,10	87,48	155,0
360,7	0,57	1,423	299,2	6,57	3,64	0,12	87,22	154,8
363,1	0,71	1,434	298,7	6,62	4,45	0,14	86,80	153,6
365,1	0,63	1,124	299,2	6,74	5,05	0,15	86,46	152,5
367,1	0,70	1,124	299,2	6,74	5,68	0,17	86,11	151,2
369,1	0,83	1,095	299,2	6,57	6,91	0,20	85,77	150,6

Для сравнения полученных значений с литературными данными были построены графические зависимости натурального логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры (рисунки 3.5-3.7).

На рисунке 3.5 значения давления паров метилгликолята, измеренные методом переноса, хорошо согласуются с результатами высокотемпературной эбулиометрии работы Стила [6]. Экспериментальные данные по давлению пара метилгликолята в работе Сан [7] значительно выше других данных, особенно при низких температурах. Это может быть связано с наличием 1% масс. примеси в образце метилгликолята, который использовали в работе [7].

На рисунках 3.5 и 3.6 давление насыщенных паров метил- и этилгликолятов немного ниже значений в справочниках Штефенсона и Сталла [4,5].

Из рисунка 3.7 видно, что полученные давления насыщенных паров диметил- и диэтилмалатов немного ниже литературных значений. Делать выводы о согласованности данных не совсем корректно. В справочниках Штефенсона, Малановски и Сталла [4,5] не указывается информация о чистоте исследуемых соединений, а этот параметр критично влияет на точность результатов эбулиометрического метода. При этом рабочей группой профессора Веревкина также неоднократно было показано, что данные, получаемые методом переноса, хорошо согласуются с величинами, определенными другими экспериментальными техниками (статический, эбулиометрический метод) [38].

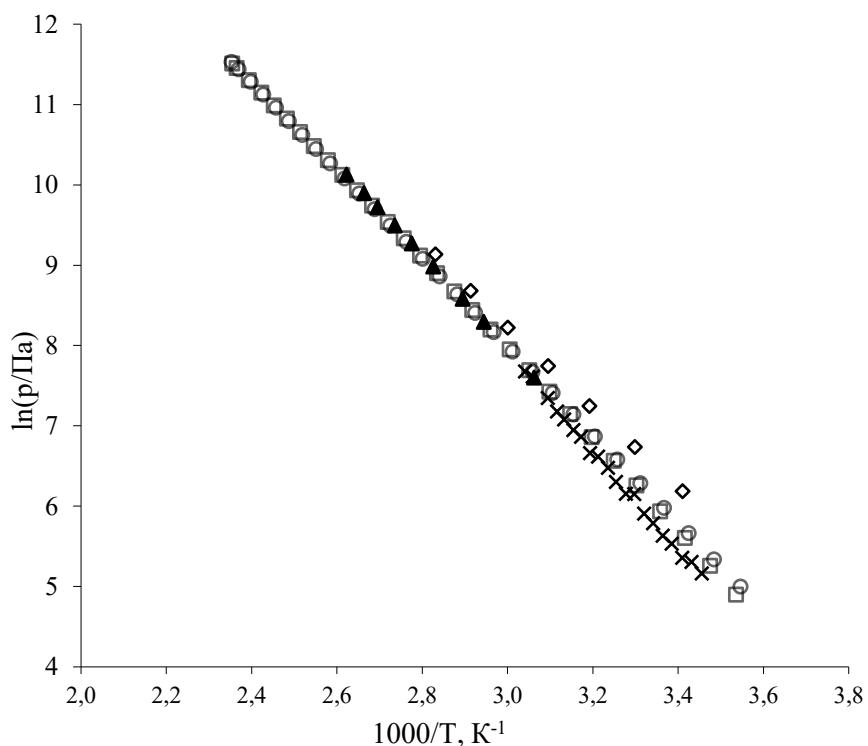


Рисунок 3.5 - Сравнение значений давления паров метилгликолята:  $\circ$  - Штефенсон и Малановски[4];  $\square$  - Сталл[5];  $\blacktriangle$  – Стил[6];  $\diamond$  – Сан [7];  $\times$  – наши данные.

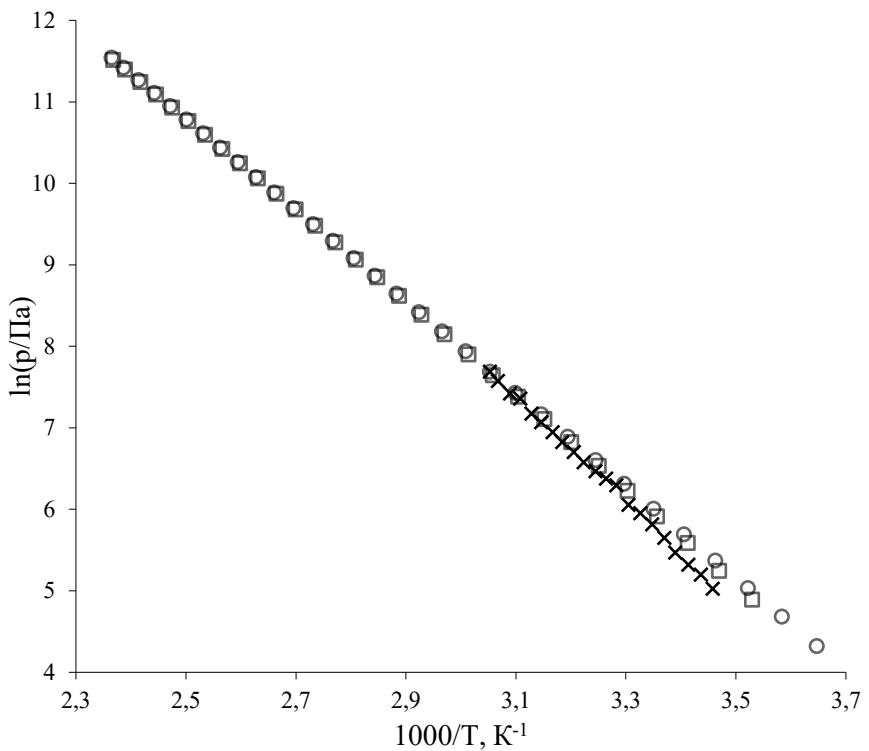


Рисунок 3.6 - Сравнение значений давления паров этилгликолята:  $\circ$  - Штефенсон и Малановски[4];  $\square$  - Сталь[5];  $\times$  – наши данные.

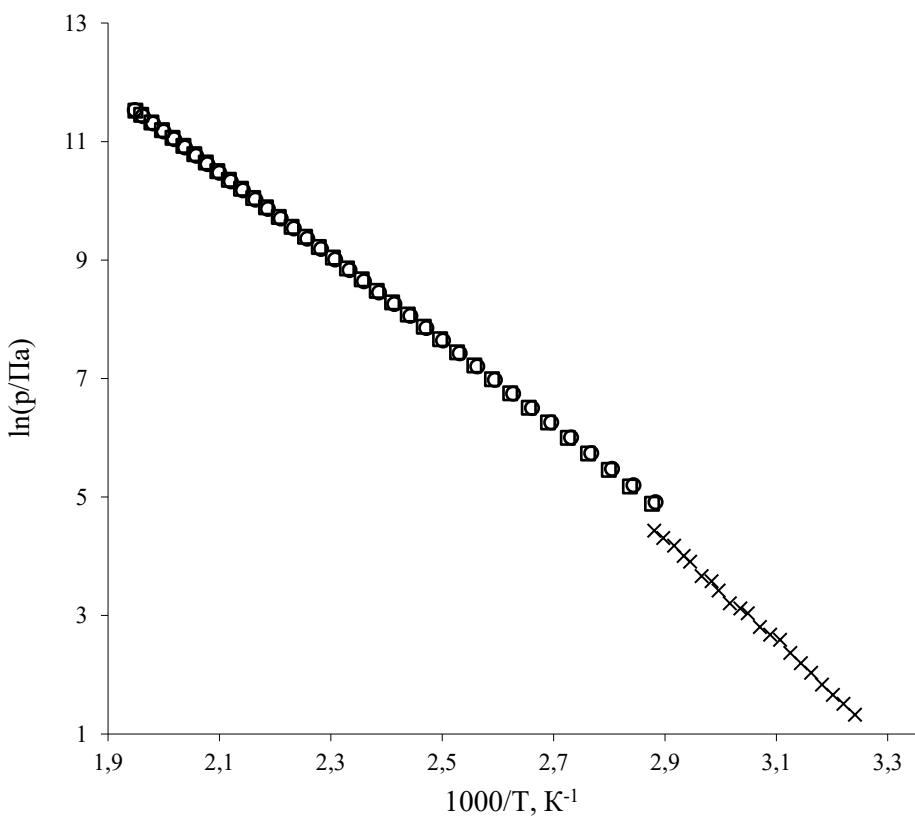


Рисунок 3.7 - Сравнение значений давления паров диэтилмалата:  $\circ$  - Штефенсон и Малановски[4];  $\square$  - Сталь[5];  $\times$  – наши данные.

Экспериментальные значения давлений насыщенного пара для сложных эфиров гликолевой кислоты, сопоставлялись с величинами, полученными из газохроматографического эксперимента (ГЖХ) (уравнение 2.11). Результаты расчета представлены в таблице 3.5.

Относительное отклонение рассчитанных значений  $p$  от величин, полученных методом переноса, при указанной температуре составляет 6,5-7%. Это можно считать удовлетворительным результатом, так как в литературе для сложных эфиров указывалась погрешность около 15% [1]. Сопоставление значений давлений насыщенного пара, полученных методом переноса и газожидкостной хроматографии свидетельствует об отсутствии димеризации молекул сложных эфиров гликолевой кислоты при испарении.

Для сложных эфиров яблочной кислоты сравнить значения давлений насыщенных паров из хроматографических данных с экспериментальными данными невозможно, так как температурные диапазоны определения давлений методом переноса не совпадает с температурами режимов ГЖХ.

Таблица 3.5 - Сравнение значений давлений насыщенного пара, полученных методом транспирации и ГЖХ

Соединение	T, K	$p_{тран}$ , Па	$p_{гжх}$ , Па	$\Delta p$ , Па	%
Метилгликолят	363,2	11054,4	10302,0	752,4	6,8
	373,2	16631,1	15497,9	1133,2	6,8
	383,2	24313,1	22739,0	1574,2	6,5
	393,2	34619,7	32186,6	2433,1	7,0
Этилгликолят	363,2	9879,5	9200,0	679,5	6,9
	373,2	15183,8	14157,9	1026,0	6,8
	383,2	22636,7	21149,6	1487,0	6,6
	393,2	32819,0	30628,3	2190,7	6,7
n-Пропилгликолят	363,2	5032,7	4671,1	361,6	7,2
	373,2	7916,6	7354,0	562,6	7,1
	383,2	12058,0	11213,6	844,4	7,0
	393,2	17830,9	16587,3	1243,6	7,0
n-Бутилгликолят	363,2	3267,0	3024,4	242,5	7,4
	373,2	5324,4	4933,2	391,2	7,3
	383,2	8381,7	7776,3	605,5	7,2
	393,2	12781,5	11850,9	930,6	7,3
n-Пентилгликолят	373,2	2033,3	3024,4	242,5	7,4
	383,2	3247,4	4933,2	391,2	7,3
	393,2	5017,3	7776,3	605,5	7,2
	403,2	7519,7	11850,9	930,6	7,3

### 3.4. Энталпии и энтропии испарения

По полученным зависимостям давлений насыщенных паров от обратной температуры и уравнениям 2.38-2.42 были найдены значения энталпий испарения и энтропии испарения при 298,2 К. Сопоставление полученных величин со значениями, найденными в литературных источниках, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6- Данные по энталпиям испарения сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот

nC	Метод определения давления паров	Температурный интервал, К	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}S^\circ(298,2)$ Дж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты				
1	Эбулиометрический[6]	293,2-353,3	52,5±6,3	-
	Эбулиометрический[5]	282,8-424,7	50,7±0,3	-
	Эбулиометрический[4]	273,0-393,0	48,0±0,4	-
	Статический [7]	293,2-353,3	46,9±0,7	-
	Метод переноса (наши данные)	289,4-328,8	52,2±1,2	126,7±2,0
2	Эбулиометрический[5]	287,4-431,4	52,4±0,4	-
	Эбулиометрический[4]	287,0-432,0	51,8±0,4	-
	Метод переноса (наши данные)	293,4-333,0	55,1±1,0	133,4±1,6
3	Метод переноса (наши данные)	299,4-343,2	58,2±1,0	136,9±1,5
4	Метод переноса (наши данные)	303,6-341,0	62,7±1,4	143,8±2,3
5	Метод переноса (наши данные)	303,6-343,3	65,0±1,1	142,8±1,7
6	Метод переноса (наши данные)	301,6-343,5	70,7±1,3	153,3±1,9
8	Метод переноса (наши данные)	313,6-353,4	77,6±2,1	162,7±3,4
Сложные эфиры D,L-яблочной кислоты				
1	Эбулиометрический[4]	348,0-516,0	75,1±1,0	-
	Метод переноса (наши данные)	303,5-343,3	74,4±1,3	156,5±1,5
2	Эбулиометрический[4]	353,8-526,6	78,1±1,1	-
	Метод переноса (наши данные)	313,4-353,3	76,4±1,1	159,6±1,7
3	Метод переноса (наши данные)	313,4-353,2	82,1±1,5	165,8±2,3
4	Метод переноса (наши данные)	323,5-362,2	89,7±1,9	176,9±2,8
5	Метод переноса (наши данные)	329,5-369,1	98,0±1,0	187,6±1,3

Энталпия испарения метилгликолята при 298,2 К, полученная из давлений насыщенного пара методом эбулиометрии в работе Стил и др. [6] хорошо согласуется с новым экспериментальным результатом. Величины энталпий испарения при 298,2 К метилгликолята и этилгликолята, рассчитанные из p-T данных справочников Штефенсона, Малановски [4] и Сталла [5], ниже значений, определенных в данной работе, на 4,2 и 1,5 кДж/моль для метилгликолята и на 3,3 и

2,7 кДж/моль для этилгликолята. При этом, значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  для диметилмалата и диэтилмалата, рассчитанные на основе р-Тданных справочника Штефенсона, Малановски [4], согласуются в пределах погрешности с величинами, определенными в этой работе.

Сделать однозначный вывод о согласованности полученных результатов с литературными данными не представляется возможным. Температурный интервал р-Т данных справочников Штефенсона, Малановски [4] и Сталла [5] значительно удален от 298,2 К, что приводит к возникновению ошибки в значении  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ .

Оценить согласованность экспериментальных данных можно по корреляции энталпий испарения от числа углеродных атомов в молекуле и от индексов удерживания. Корректность полученных величин также можно оценить с привлечением данных по энталпиям сорбции гликолятов и малатов на неподвижной жидкой фазе.

Корреляция энталпий испарения от логарифмических индексов удерживания в ряду гомологов также является проверкой внутренней согласованности экспериментальных результатов. Графики зависимостей энталпии испарения при 298,2 К от индексов удерживания на неполярной фазе DB-1 эфиров гликолевой кислоты при 393,2 К и яблочной кислоты при 503,2 К представлены на рисунках 3.8 и 3.9.

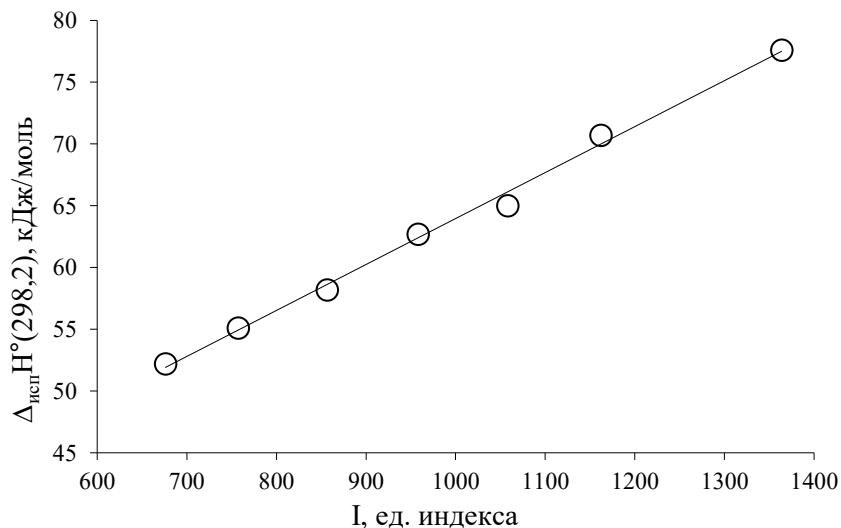


Рисунок 3.8 - Зависимость энталпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от индексов удерживания на неполярной фазе DB-1 эфиров гликолевой кислоты при 393,2 К

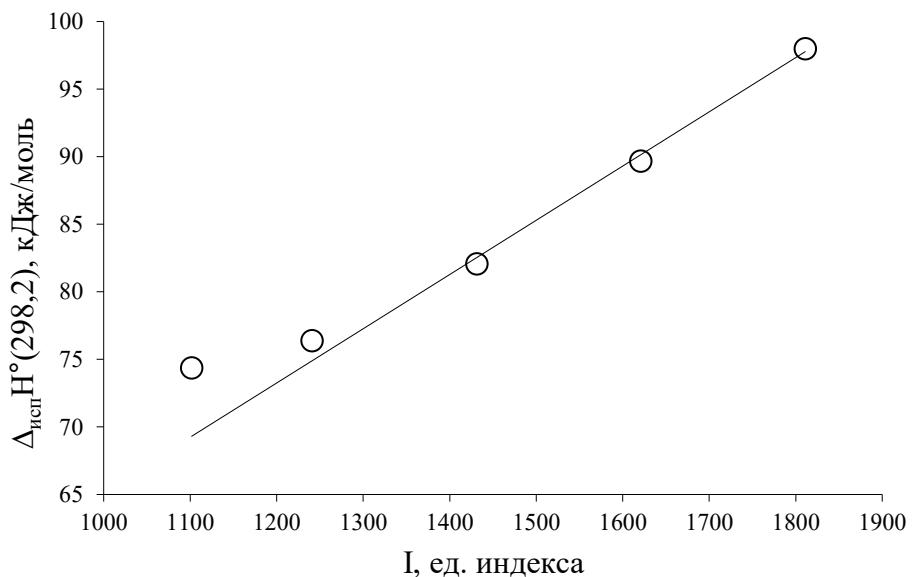


Рисунок 3.9 - Зависимость энталпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от индексов удерживания на неполярной фазе DB-1 эфиров яблочной кислоты при 503,2 К

Значения энталпий испарения метиловых эфиров на рисунках 3.8 и 3.9 также выпадают из корреляции и не были включены в них. Полученные графики имеют линейный характер, что говорит о согласованности экспериментальных данных.

Корреляция энталпии испарения при 298,2 К от логарифмических индексов удерживания для сложных эфиров гликолевой кислоты при 393,2 К и яблочной кислоты при 503,2 К при  $n \geq 2$  описывается следующими уравнениями: для эфиров гликолевой кислоты

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 0,034I_{393,2} + 29,3R^2 = 0,987; \quad (3.9)$$

для эфиров яблочной кислоты

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 0,038I_{503,2} + 28,4R^2 = 0,993. \quad (3.10)$$

### 3.5. Взаимосвязь энталпии испарения и энталпии сорбции

Известно, что стандартная энталпия испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(T)$  и стандартная энталпия сорбции  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ , определенная в условиях равновесной хроматографии, связаны между собой уравнением:

$$\Delta H^{E,\infty}(T) = \Delta_{\text{исп}}H^\circ(T) + \Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T) \quad (3.11)$$

С другой стороны, избыточную энталпию смешения «сорбат-НЖФ» можно определить из зависимости логарифма массового предельного коэффициента активности сорбата  $\ln \Omega_i^\infty$  от обратной температуры  $1/T$  (уравнение 2.9). Для расчета  $\ln \Omega_i^\infty$  необходимо знание давлений паров сорбентов при температуре хроматографического эксперимента. Величины равновесных давлений паров сложных эфиров определяли по уравнению 2.39 и коэффициентам, представленным в таблице 3.4 и 3.5. Полученные величины избыточных энталпий смешения «сорбат-НЖФ» даны в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Избыточные энталпии смешения сложных эфиров гидроксикислот

nC	T, K	$-\Delta_{\text{сорб}}H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ , кДж/моль	$\overline{H_t^{E,\infty}}, (V_g^t)$ , наши данные, кДж/моль	$\Delta H^{E,\infty}(\Omega_i^\infty)$ наши данные, кДж/моль	$\Delta H^{E,\infty}(\Omega_i^\infty)$ лит., кДж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты						
1	378,2	$33,9 \pm 0,5$	$45,2 \pm 1,2$	11,2	11,3	11,6
2	378,2	$37,1 \pm 0,3$	$47,5 \pm 1,0$	10,3	10,4	9,4
3	378,2	$40,8 \pm 0,3$	$50,0 \pm 1,0$	9,2	9,3	—
4	378,2	$44,6 \pm 0,4$	$54,0 \pm 1,4$	9,4	9,4	—
5	378,2	$48,1 \pm 0,5$	$55,7 \pm 1,1$	7,6	6,4	—
Сложные эфиры молочной кислоты						
1	378,2	$36,8 \pm 1,3$	$46,2 \pm 0,4$	9,4	9,5	—
2	378,2	$38,9 \pm 0,4$	$48,1 \pm 0,4$	9,3	9,3	—
3	378,2	$42,4 \pm 0,5$	$49,5 \pm 0,5$	7,1	7,2	—
4	378,2	$46,1 \pm 0,6$	$53,1 \pm 0,5$	7,0	7,0	—
5	378,2	$49,9 \pm 0,6$	$56,7 \pm 0,7$	6,8	6,9	—
Сложные эфиры яблочной кислоты						
1	518,2	$51,7 \pm 1,4$	$44,6 \pm 1,3$	-7,1	—	5,8
2	518,2	$56,6 \pm 1,2$	$45,3 \pm 1,1$	-11,3	—	1,4
3	518,2	$52,9 \pm 1,0$	$48,9 \pm 1,5$	-4,0	—	—
4	518,2	$58,8 \pm 0,8$	$54,2 \pm 1,9$	-4,6	—	—
5	518,2	$64,6 \pm 0,7$	$60,1 \pm 1,0$	-4,6	—	—

Из таблицы 3.7 видно, что для алкилгликолятов и алкиллактатов избыточная энталпия смешения  $\Delta H^{E,\infty}$ , полученная из значений энталпий испарения и сорбции, совпадает с аналогичной величиной, вычисленной из температурной зависимости массовых предельных коэффициентов активности. Полученные результаты показывают согласованность и корректность экспериментальных термодинамических характеристик сорбции и испарения.

В случае диалкилмалатов значения  $\Delta H^{E,\infty}$ , определенные из экспериментальных данных, полученных в диссертации, значительно отличаются от избыточной энталпии смешения, рассчитанной из литературных р-Т данных [4]. Это связано с различием температурного диапазона метода транспирации (303,5-369,1 К) и хроматографического метода (503,2-533,2 К). Видно, что пересчет энталпии испарения к средней температуре хроматографического эксперимента вносит значительную погрешность в значение  $\Delta H^{E,\infty}$ . Следовательно, оценивать избыточной энталпии смешения можно только в том случае, когда температурные интервалы р-Т и хроматографических данных сходятся или близки. Как в случае, алкилгликолятов (289,4-353,4 К транспирация и 363,2-423,2 К ГЖХ) и алкиллактатов (273,3-343,2 К транспирация и 363,2-423,2 К ГЖХ).

### **3.6. Изменение энталпии испарения при 298,2 К в гомологических рядах алкилгликолятов и алкиллактатов**

Известно, что значение энталпии испарения при 298,2 К линейно коррелирует с числом атомов углерода в гомологическом ряду органических соединений [104–106]. Анализ изменения энталпий испарения в ряду гомологов является проверкой внутренней согласованности экспериментальных результатов. График изменения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от числа атомов углерода в линейных алифатических эфирах гликолевой кислоты, изученных в данной работе, и в линейных алифатических эфирах молочной кислоты, взятых из литературных источников [8,9], представлены на рисунке 3.10.

На рисунке 3.10 видно, что наблюдается незначительное отклонение от линейной корреляции значений энталпии испарения для первых представителей гомологических рядов. Подобное отклонение от линейной корреляции ранее отмечали для сложных эфиров монокарбоновых кислот (формиатов [107], ацетатов [104] и пропионатов [107]) и связывали с высоким дипольным моментом данных соединений [104].

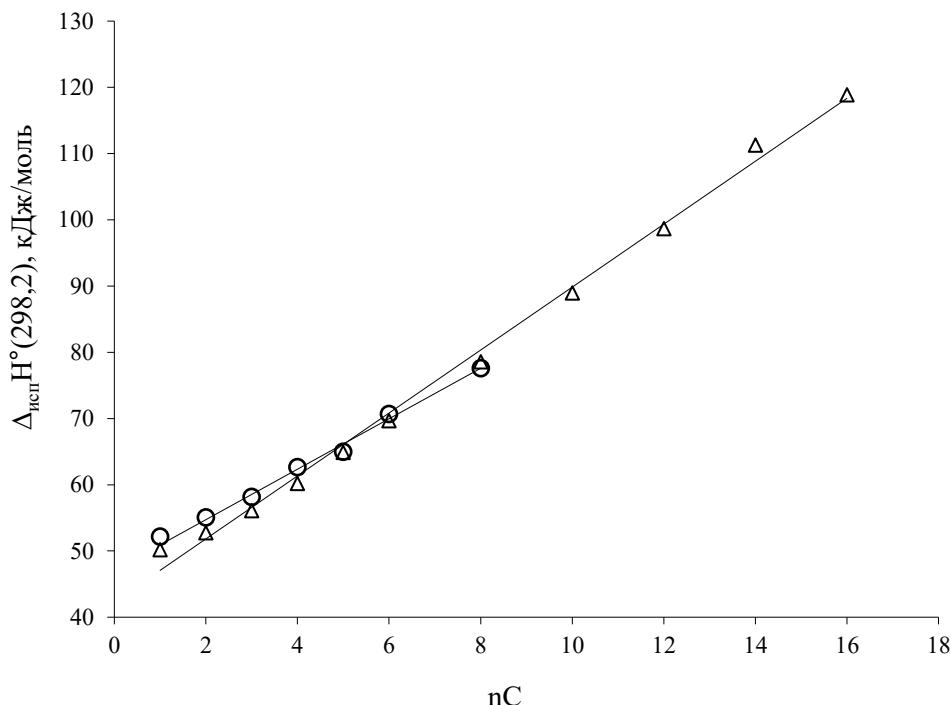


Рисунок 3.10 - Изменение энталпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) для сложных эфиров:  $\circ$  – гликолевой кислоты;  $\Delta$  – молочной кислоты [8,9].

Корреляция энталпии испарения при 298,2 К для сложных эфиров гликолевой кислоты от числа атомов С для  $n \geq 2$  описывается следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 3,81n + 47,1, \quad R^2 = 0,993; \quad (3.12).$$

Линейная корреляция является свидетельством внутренней согласованности полученных экспериментальных величин.

В свою очередь, для лактатов в работе [9] было получено следующее уравнение для  $n \geq 2$ :

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 4,95n + 40,1, \quad R^2 = 0,998; \quad (3.13).$$

Значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  гликолятов и лактатов близки в пределах экспериментальной погрешности. Обращает внимание на себя тот факт, что линейные корреляции для алкилгликолятов и алкиллактатов пересекаются. Для сравнения были построены графики изменения энталпии испарения при 298,2 К от числа атомов в углеродной цепи для линейных сложных эфиров муравьиной, уксусной и пропионовой кислоты, взятых из литературных данных [104,107].

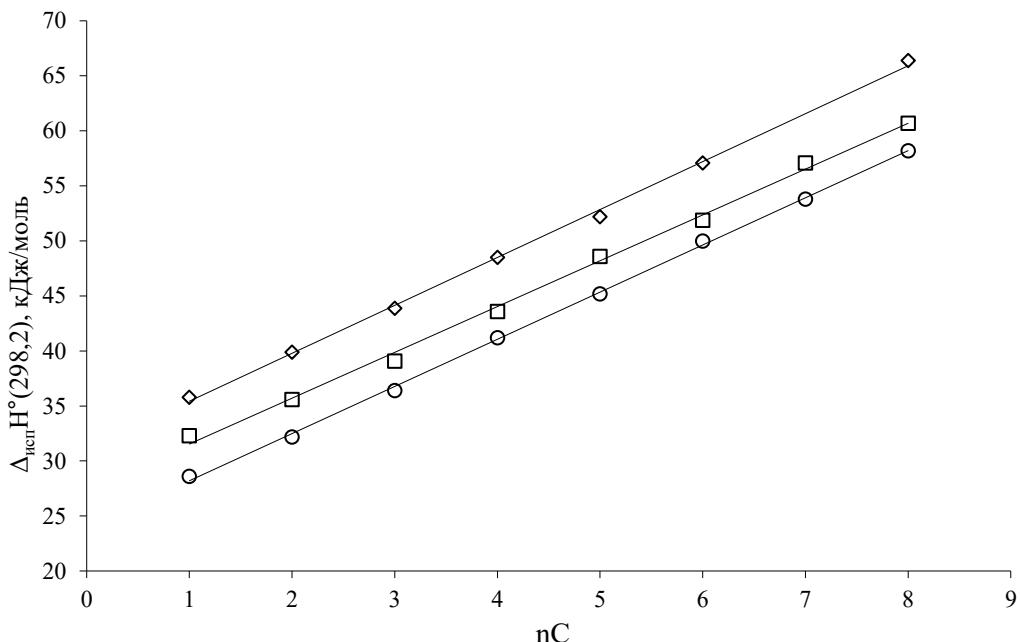


Рисунок 3.11 - Корреляция энталпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) для  $\circ$  – алкилформиатов [107];  $\square$  – алкилацетатов [104];  $\diamond$  – алкилпропионатов [107].

Корреляции энталпий испарения от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте сложных эфиров карбоновых кислот на рисунке 3.11. расположены параллельно друг другу. Уравнения зависимости энталпий испарения при 298,2 К для сложных эфиров карбоновых кислот также взяты из работ [104,107]: для алкилформиатов

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 4,24n + 24,21, \quad R^2 = 0,999, n \geq 2 \quad (3.14);$$

для алкилацетатов

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 4,56n + 16,01, \quad R^2 = 0,993, \quad n \geq 3 \quad (3.15);$$

для алкилпропионатов

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 4,49n + 30,15, \quad R^2 = 0,993, \quad n \geq 4 \quad (3.16).$$

Из уравнений (3.11-3.16) видно, что вклад  $\text{CH}_2$ -группы в значение энталпии испарения 298,2 К для алкилгликолятов (3,81 кДж/моль) меньше, чем аналогичные значения для лактатов (4,95 кДж/моль), формиатов (4,24 кДж/моль), ацетатов (4,56 кДж/моль) и пропионатов (4,49 кДж/моль). Рассмотрим аналогичный вклад для других классов органических соединений. Для алканов вклад  $\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  составляет 5,06 кДж/моль, для спиртов – 4,78 кДж/моль, для аминов – 4,82 кДж/моль [105], для 1,2-диолов с вицинально расположенными

гидроксильными группами – 3,94 кДж/моль (для  $n \geq 4$ ) [106], для н-аминоспиртов – 4,74 кДж/моль, 2-амино-1-спирты – 4,75 кДж/моль [105].

Для большинства рассмотренных классов органических соединений вклад  $\text{CH}_2$ -группы в значение энталпии испарения 298,2 К находится в пределах 4,24–4,95 кДж/моль. Более низкие значения, как для алкилгликолятов, наблюдается для 1,2-диолов с вицинально расположеными гидроксильными группами. Причины наблюдаемых отличий следует искать в особенностях структуры этих соединений.

### 3.7. Влияние межмолекулярных воздействий на энталпию испарения

Известно, что величина энталпии испарения тесно связана с энергией межмолекулярных сил, действующих в жидкости [29]. Энталпию испарения можно рассматривать как количество энергии, необходимое для разрыва всех межмолекулярных сил жидкой фазы для высвобождения одного невзаимодействующего моля молекул в газовую фазу [30,31]. Для неполярных органических соединений в жидкости присутствуют только межмолекулярные взаимодействия, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, в полярных соединениях с гидроксильными группами – к ним добавляются водородные связи.

Снижение вклада  $\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  для сложных эфиров карбоноевых кислот по сравнению с алканами объясняется индуктивным эффектом сложноэфирной группы и, как следствие, большими дипольными моментами (таблица 3.8). Следует отметить рост дипольного момента в гомологических рядах сложных эфиров в отличие от спиртов и аминов. Наибольший прирост дипольного момента наблюдается для формиатов. Присутствие алкильных групп в кислотных фрагментах ацетатов и пропионатов приводит к стабилизации значения дипольного момента, а также приближает значение вклада  $\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  в гомологических рядах сложных эфиров к аналогичному вкладу для н-алканов.

Таблица 3.8 - Значения дипольных моментов ряда органических соединений

nC	Дипольный момент, D	nC	Дипольный момент, D
Акилформиаты		Спирты	
1	1,77[108]	1	1,71 [109]
2	1,92[109]	2	1,68[109]
3	1,89[109]	3	1,64[109]
4	1,8[109]	4	1,63[109]
5	1,9[109]	5	1,65[109]
Акилацетаты		6	1,64[109]
1	1,72[109]	Амины	
2	1,81[109]	1	1,32[109]
3	1,78[109]	2	0,99[109]
4	1,83[109]	3	1,18[108]
Акилпропионаты		4	1,0 [108]
1	1,73[109]	5	1,3[108]
2	1,74[109]	6	1,32[108]
3	1,77[109]	Аминоспирты	
Алкилгликоляты		2-аминоэтанол	2,59[108]
1	3,06 [100]	3-амино-1-пропанол	2,69[108]
Алкиллактаты		Диолы	
1	3,13[110]	этиленгликоль	2,2[109]
2	3,46 [111]	1,2-пропандиол	2,27[108]

Для линейных спиртов и аминов подтверждено наличие в жидкой фазе межмолекулярных водородных связей. Ранее было показано, что вклад водородной связи в значение энталпии испарения при 298,2 К практически не зависит от длины углеродной цепи, за исключением первого представителя гомологического ряда, и составляет 21-25 кДж/моль для спиртов [112], 9 кДж/моль для аминов [30]. Несмотря на различие дипольных моментов (таблица 3.8) вклад  $\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  в гомологических рядах н-спиртов и н-аминов близок к аналогичному вкладу для н-алканов.

Для аминоспиртов доказано образование межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Причем межмолекулярные водородные связи преобладают в жидким состоянии, а в газовой фазе преобладает конформер с внутримолекулярной водородной связью [113-115]. В процессе испарения таких соединений сначала разрушаются силы притяжения жидкой фазы: силы Ван-дер-Ваальса и межмолекулярные водородные связи. Затем молекулы претерпевают

конформационные изменения при переходе в газовую фазу, образуя внутримолекулярную водородную связь. Расчет энергии внутримолекулярной водородной связи в этаноламине и 3-амино-1-пропаноле показал незначительное её снижение при добавлении метильных групп рядом с OH- и NH<sub>2</sub>-группами (10-14 кДж/моль) [30]. При этом вклад CH<sub>2</sub>-группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  в ряду аминоспиртов близок к аналогичному вкладу для спиртов, причём вицинальное расположение амино- и гидроксильной группы или на концах молекулы не оказывает влияние на его значение. Следовательно, для аминоспиртов вклад, который вносят в энталпию испарения меж- и внутримолекулярные водородные связи, можно считать постоянным за исключением первого представителя гомологического ряда.

Вопрос об образовании внутримолекулярной водородной связи в молекулах 1,2-диолов с вицинально расположенным гидроксильными группами в настоящее время остается открытым. С одной стороны методом ИК-спектроскопии этиленгликоля в газообразном состоянии были получены свидетельства образования слабой внутримолекулярной водородной связи (1,8-3,2 кДж/моль) [116,117]. С другой стороны, в серии работ по квантово-механическим ab initio расчетам электронной плотности с использованием метода DFT и последующим топологическим анализом было показано, что небольшие сдвиги в ИК- или ЯМР-спектроскопии не являются однозначным доказательством существованием водородной связи. А взаимодействие, наблюдаемое в 1,2-диолах, вероятно, является смесью слабых поляризационных и электростатических эффектов [118,119]. Отсутствие внутримолекулярной водородной связи может объяснить выпадение значений энталпий испарения при 298,2 К для первого представителя гомологического ряда 1,2-диолов с вицинально расположенным гидроксильными группами [106]. Однако вклад CH<sub>2</sub>-группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  для 1,2-диолов ниже, чем для аминоспиртов. Таким образом, присутствие на конце молекулы двух гидроксильных групп, способных к образованию внутри и межмолекулярной водородной связи снижает вклад метиленового фрагмента в значение энталпии испарения при 298,2 К.

Сложные эфиры гликолевой и молочной кислот, содержащие гидроксильную и сложноэфирную группу в вицинальном положении, также могут образовывать как межмолекулярные, так и внутримолекулярные водородные связи. В работе [100] метилгликолят был структурно охарактеризован с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии и молекулярного моделирования. Результаты показали, что метилгликолят существует в двух конформационных состояниях: *syn-syn s-cis* (*Ss*) и *gauche-skew s-cis* (*Gsk*) (рисунок 3.12). Количество конформеров *Gsk* в жидкости превышает количество более энергетически выгодной формы *Ss* по сравнению с газовой фазой при той же температуре. Конформер *Ss* демонстрирует внутримолекулярную водородную связь между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы (около 11 кДж/моль), а конформер *Gsk* – более слабую внутримолекулярную водородную связь между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы (около 2 кДж/моль).

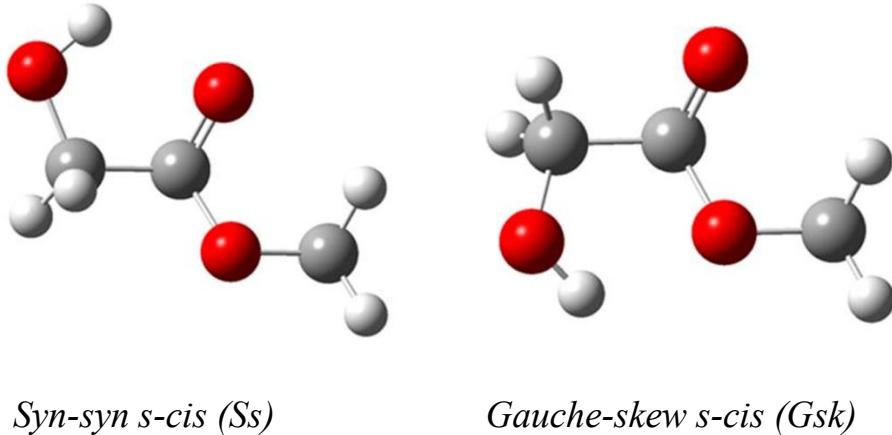


Рисунок 3.12 - Два наиболее стабильных конформационных состояния метилгликолята [100]

Структура метиллактата была исследована методами ИК-Фурье-спектроскопии, внутрирезонаторной лазерной фотоакустической спектроскопии и резонаторной спектроскопии спада кольца, а также теоретически с помощью анализов, основанных на топологии электронной плотности. Было показано образование в газовой фазе сильной внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы метиллактата

(12,9 кДж/моль) и слабой внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы (2 кДж/моль) [101]. Для этиллактата квантово-механическим расчетом электронной плотности DFT-методом также было выявлено образование внутримолекулярной водородной связи. Причем из-за индуктивных эффектов алкильной цепи в этиллактате по расчетным данным образуется более сильная внутримолекулярная водородная связь по сравнению с метиллактатом [111].

Таким образом, величина энталпии испарения алкилгликолятов и алкиллактатов включает энергии меж- и внутримолекулярные водородные связи. В газовой фазе реализуется внутримолекулярная водородная связь. Анализ энталпий сорбции на неполярной неподвижной фазы в условиях ГЖХ показал, что внутримолекулярная водородная связь образуется у всех представителей гомологических рядов алкилгликолятов и алкиллактатов. В жидкой фазе преимущественно реализуется более сильная межмолекулярная водородная связь. Однако при увеличении длины алкильной цепи возможно экранирование гидроксильной группы, что препятствует образованию межмолекулярной водородной связи. Это оказывает влияние на энергетический баланс процесса испарения. В метиловых эфирах гликоловой и молочной кислот экранирования не происходит. Следовательно, вклад, который вносит в энталпию испарения меж- и внутримолекулярные водородные связи отличается от остальных членов гомологического ряда. Это является причиной выпадения значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  метиловых эфиров из линейной корреляции от числа углеродных атомов. Присутствие дополнительной метильной группы в молекуле метиллактатов приводит к небольшому повышению энергии внутримолекулярной водородной по сравнению с метилгликолятом. Также метильная группа в алкиллактатах оказывает влияние на вклад  $\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ .

### 3.8. Оценка энергии водородной связи из энталпии испарения алкилгликолятов и алкиллактатов

Вклад водородных связей в алкилгликолятах можно оценить с помощью экспериментальных энталпий испарения и концепции гомоморфных (похожих) соединений [120]. В структуре гомоморфного соединения OH-группа заменяется CH<sub>3</sub>-группой. Для алкилгликолятов гомоморфными аналогами являются алкилпропионаты. Энталпии испарения алкилпропионатов соединений были взяты из публикации [107]. Разница ( $\Delta$ ) между энталпиями испарения алкилгликолятов и алкилпропионатов является энергетической характеристикой водородных связей. Молекулы алкилгликолятов в жидкой фазе связаны более сильными межмолекулярными водородными связями. При испарении конформация молекул алкилгликолятов изменяется на форму с внутримолекулярной водородной связью. Таким образом, часть энергии испарения сохраняется в виде внутримолекулярной водородной связи в газообразной молекуле (уравнение 1.1) [30,31].

По известному значению внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы для метилгликолята (11 кДж/моль) [100] можно оценить энергию межмолекулярной связи для алкилгликолятов по следующему выражению:

$$E_{\text{в/м ВС}} = \Delta_{\text{исп}} H^\circ(298,2)_{\text{гидроксиэфир}} - \Delta_{\text{исп}} H^\circ(298,2)_{\text{эфир}} + E_{\text{в/м ВС}} \quad (3.17)$$

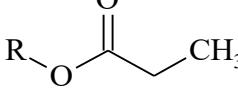
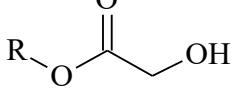
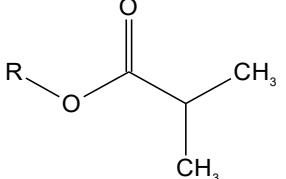
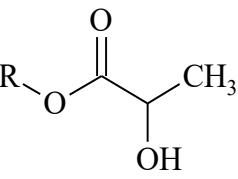
Аналогично можно оценить энергию межмолекулярной связи для алкиллактатов по значению внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы метиллактата (12,9 кДж/моль) [101] по уравнению 3.17.

Результаты расчета энергии межмолекулярной водородной связи для алкилгликолятов и алкиллактатов в жидкой фазе представлены в таблице 3.9.

С учетом погрешности экспериментального определения энталпии испарения и ошибки в расчете энергии внутримолекулярной водородной связи величина энергии межмолекулярной водородной связи алкилгликолятов и алкиллактатов близка к аналогичному значению для спиртов (21-25 кДж/моль [112]). При

увеличении длины алкильного заместителя наблюдается снижение энергии межмолекулярной водородной связи. Предположительно, это следствие экранирования гидроксильной группы алкильной цепью, что препятствует образованию межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе. В метиловом эфире гликолевой кислоты экранирование не происходит, что является причиной выпадения значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  из линейной корреляции от числа углеродных атомов.

Таблица 3.9 - Расчет энергии межмолекулярной водородной связи в жидкости для алкилгликолятов и алкиллактатов

nC	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ , кДж/моль		$\Delta$ , кДж/моль	$E_{\text{в/м ВС}}$ , кДж/моль [100]	$E_{\text{м/м ВС}}$ , кДж/моль
	Алкилпропионаты[107] 	Алкилгликоляты 			
1	35,8±0,1	52,2±1,2	19,9	11	27,4
2	39,9±0,1	55,1±1,0	19,7	11	26,2
3	43,9±0,1	58,2±1,0	19,1	11	25,3
4	48,5±0,4	62,7±1,4	19,1	11	25,2
5	52,2±0,1	65,0±1,1	16,4	11	23,8
6	57,1±0,2	70,7±1,3	18,8	11	24,6
8	66,4±0,2	77,6±2,1	16,9	11	22,2
	Алкилизобутираты 	Алкиллактаты 		$E_{\text{в/м ВС}}$ , кДж/моль [101]	
1	37,42[28]	51,5±1,0	14,1	12,9	26,9
2	41,0±0,1[4]	54,0±0,8	13,0	12,9	25,9
3	46,7±0,1[4]	56,1±0,6	9,4	12,9	22,3

### 3.9. Изменение энталпии испарения при 298,2 К в гомологическом ряду алкилмалатов и оценка водородной связи

Изменение энталпии испарения при 298,2 К от числа атомов углерода в линейных алифатических эфирах яблочной кислоты, изученных в данной работе, и в линейных алифатических эфирах янтарной кислоты, взятых из литературного источника [99], представлены на рисунке 3.13.

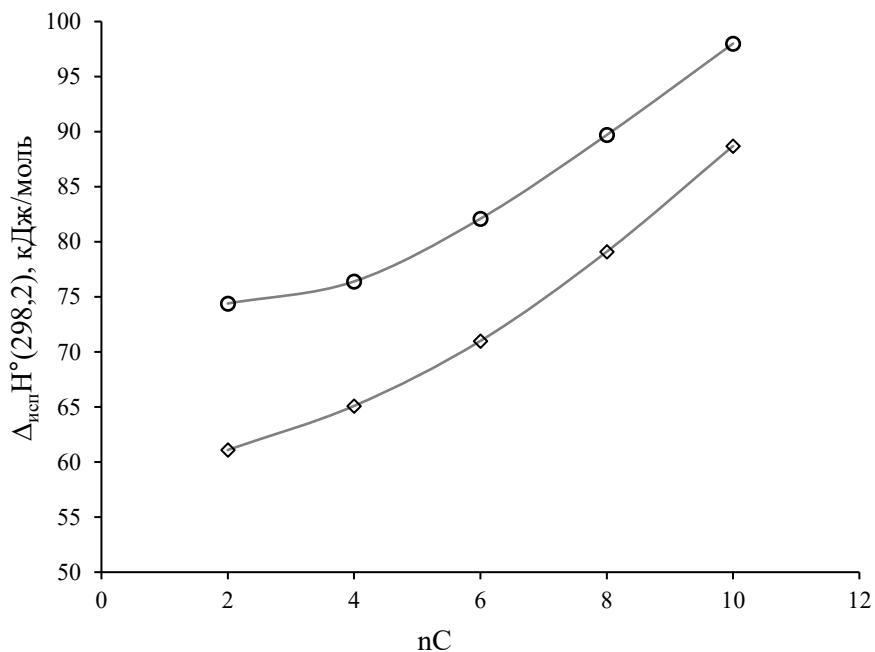


Рисунок 3.13 - Корреляция энталпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров яблочной (○) и янтарной (◊) [99] кислот.

Увеличение количества метиленовых групп в спиртовом фрагменте сложных эфиров приводит к нелинейному изменению энталпии испарения. Две зависимости гомологических рядов идут параллельно друг другу. Было оценено приращение на метиленовый фрагмент ( $\text{CH}_2$ ) значений  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  диалкилмалатов и диалкилсукцинатов (таблица 3.10).

Таблица 3.10 - Величины изменений энталпии испарения при 298,2 К от количества метиленовых групп спиртовой составляющей молекул диалкилмалатов и диалкилсукцинатов

$(n+1)-n$	$\Delta(\Delta_{\text{исп}}H^\circ)/\text{CH}_2$	
	малаты	сукцинаты
1	1,0	2,0
2	2,8	3,0
3	3,8	4,1
4	4,2	4,8
Средняя величина $\Delta(\Delta_{\text{исп}}H^\circ)/\text{CH}_2$	4,0	4,4

Для  $n \geq 3$  выявлено линейное изменение энталпий испарения в гомологических рядах диалкилсукцинатов и диалкилмалатов и оценено среднее значение вклада ( $\text{CH}_2$ ) в  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  4,4 кДж/моль и 4,0 кДж/моль, соответственно. Снижение вклада метиленового фрагмента в значение энталпии испарения при

298,2 К для диалкилмалатов обусловлено наличием гидроксильной группы и способностью к образованию водородных связей.

К сожалению, для диалкилмалатов не проводилось изучение спектроскопическими методами внутримолекулярной водородной связи. Однако наличие внутримолекулярной водородной связи подтверждено для яблочной кислоты. Так в статье [102] для определения конформеров оптимизировали геометрию яблочной кислоты с использованием двух вычислительных моделей. Была показана оптимизированная структура трех низкоэнергетических стабильных конформеров яблочной кислоты (рисунок 3.14.). Во всех конформерах имеется внутримолекулярная водородная связь  $O-H\cdots O$ , у конформера MA-C1 она наименьшая по длине (2,08 Å), что делает этот конформер наиболее стабильным. Конформер с самой низкой энергией (MA-C1) на 6,8 кДж/моль более стабилен, чем MA-C3. Различия в энергии между конформерами MA-C2 и MA-C3 составляют 3,1 кДж/моль.

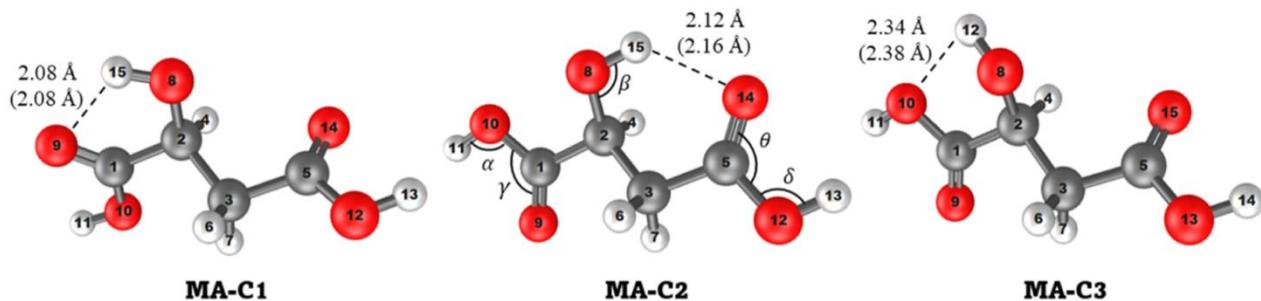


Рисунок 3.14. Наиболее стабильные конформационные состояния яблочной кислоты [102]

Можно предположить, что в сложных эфирах яблочной кислоты сохраняется возможность образования внутримолекулярной водородной связи. Это предположение подтверждается близкими значениями энергии водородной связи в гидроксикарбоновых кислотах и их эфирах. В работе [101] для гликолевой кислоты внутримолекулярные водородные связи были оценены теоретически с помощью методов, основанных на топологии электронной плотности, естественном анализе орбитальной связи и визуализации электростатической потенциальной энергии. Внутримолекулярная водородная связь между водородом

гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы для гликолевой кислоты составила 11 кДж/моль, что сопоставимо с такой же связью для метилгликолята (11 кДж/моль) [100]. В публикации [121] конформеры молочной кислоты определяли с применением инфракрасной спектроскопии Фурье-преобразования, компьютерно-моделированных колебательных спектров с ангармоническими коррекциями и молекулярного моделирования. Распределение конформеров напоминает распределение как и у метиллактата: три самых низких энергетических конформера,  $SsC$ ,  $GskC$  и  $G'sk'C$ , в молочной кислоте и метиллактате аналогичны [101].

Оценка энергии водородных связей у диалкилмалатов на основе принципа гомоморфных соединений невозможна, из-за отсутствия значений  $\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$  для сложных эфиров 2-метилянтарной кислоты. Наиболее близкими по структуре соединениями являются сложные эфиры янтарной кислоты [99], отличающиеся на OH-группу. Разница в энталпиях испарения при 298,2 К диалкилсукцинатов и диалкилмалатов приведена в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Разница в энталпиях испарения при 298,2 К диалкилсукцинатов и диалкилмалатов

nC	Диалкилсукцинаты [99] 	Диалкилмалаты 	$\Delta$ , кДж/моль
1	61,0±0,3	74,4±1,5	13,4
2	65,1±0,3	76,5±1,6	11,3
3	71,0±0,3	81,4±1,7	10,4
4	79,1±0,4	92,2±2,1	13,1
5	89,7±1,6	98,0±1,9	8,3

Энталпия испарения при 298,2 К диалкилмалатов выше аналогичной величины для диалкилсукцинатов на 8,3-13,4 кДж/моль. Полученная разница включает не только энергии меж- и внутримолекулярных водородных связей, но и вклад OH-группы в межмолекулярные взаимодействия, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса. За исключением выпадающего значения для дибутиловых эфи-

ров яблочной и янтарной кислот, видна тенденция снижения вклада энергии водородных связей в значение  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  при увеличении длины алкильного заместителя.

### 3.10. Энталпийный и энтропийный вклад в свободную энергию испарения

Оценка энталпийного и энтропийного вкладов в свободную энергию испарения выявила, что энталпийный вклад у сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот преобладает над энтропийным. Проанализировав значения энталпий и энтропий испарения при 298,2 К для сложных эфиров карбоновых (формиаты [107], ацетаты [104], пропионаты [107], лактаты [9]) и дикарбоновых кислот (сукцинаты [99]), представленных в литературе, выяснили, что доминирующее влияние энталпийного вклада в свободную энергию испарения в целом характерно для сложных эфиров. Соотношение между энталпийным ( $\Delta_{\text{исп}}H^\circ/RT$ ) и энтропийным ( $\Delta_{\text{исп}}S^\circ/R$ ) вкладами в свободную энергию испарения для сложных эфиров при температуре 298,2 К показано на рисунке 3.15.

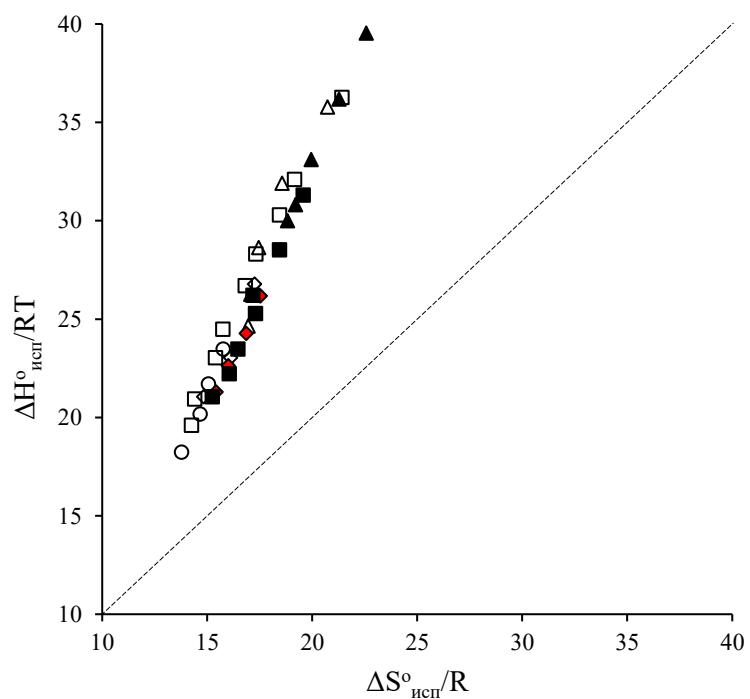


Рисунок 3.15 - Соотношение между энталпийным и энтропийным вкладами в свободную энергию испарения для гомологических рядов сложных эфиров при 298,2 К: для ■ – алкилгликолятов; ◆ – алкиллактатов[9]; ▲ – диалкилмалатов; ○ – алкилформиатов[107]; □ – алкилацетатов[104]; ◊ – алкилпропионатов[107]; Δ – диалкилсукцинатов[99].

**Изменение энтропии испарения при 298,2 К в гомологических рядах сложных эфиров карбоновых и гидроксикарбоновых кислот.** Расчет энтропии испарения при 298,2 К проводился по уравнениям 2.34 и 2.41. Для алкилформиатов [107], алкилацетатов [104], алкилпропионатов [107] энтропию испарения оценивали только для тех соединений, для которых доступны  $p$ - $T$  данные.

График изменения энтропии испарения при 298,2 К от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для алкилгликолятов, алкиллактатов, алкилформиатов, алкилацетатов, алкилпропионатов представлен на рисунке 3.16.

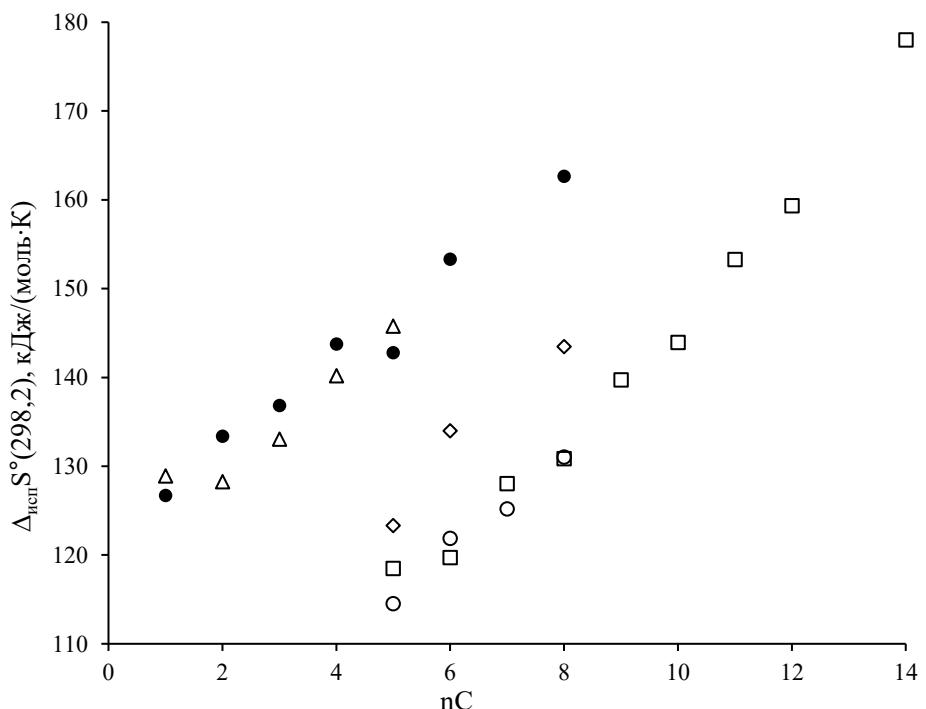


Рисунок 3.16 - График изменения энтропии испарения при 298,2 К от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) для ● – гликолевой кислоты; Δ – молочной кислоты [9]; ○ – алкилформиатов [107]; □ – алкилацетатов [104]; ◊ – алкилпропионатов [107].

Энтропия испарения при 298,2 К линейно коррелирует с числом атомов углерода в рассматриваемых гомологических рядах сложных эфиров, за исключением нескольких выпадающих значений. Наблюдается отклонение от линейной корреляции  $\Delta_{\text{исп}}S^\circ(298,2)$  для метиллактата.

График изменения энтропии испарения при 298,2 К от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для диалкилмалатов и диалкилсукцинатов (рисунок 3.17).

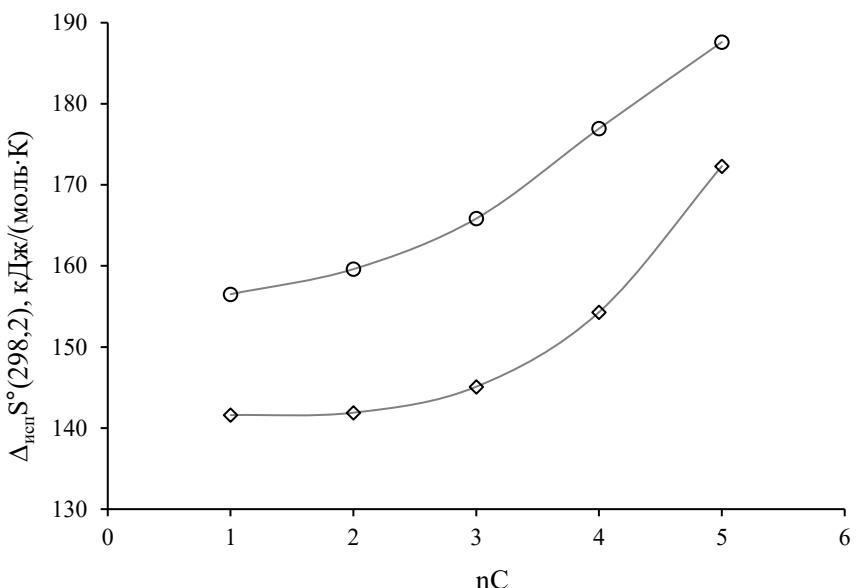


Рисунок 3.17 - График изменения энтропии испарения при 298,2 К от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров ○ – яблочной и ◊ – янтарной кислоты [99].

Как в случае с  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  увеличение количества метиленовых групп в спиртовом фрагменте сложных эфиров приводит к нелинейному изменению энтропии испарения при 298,2 К.

### 3.11. Плотность эфиров гидроксикислот

Экспериментальные результаты по определению плотности эфиров гидроксикарбоновых кислот в температурном диапазоне от 298,2 до 353,2 К и атмосферном давлении представлены в таблице 3.12. Погрешность определения давления составляет  $\pm 1,1$  кг/м<sup>3</sup> для доверительного интервала 0,95.

Таблица 3.12 - Экспериментальные значения плотностей ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) сложных эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот

nC \ T, K	298,2	303,2	313,2	323,2	333,2	343,2	353,2
Сложные эфиры гликолевой кислоты							
1	1180,3	1173,2	1164,3	1152,3	1142,4	1131,9	1116,3
2	1106,5	1097,6	1089,6	1081,6	1065,4	1052,6	1041,1
3	1050,7	1044,7	1036,1	1026,5	1016,5	1006,2	998,2
4	1027,7	1021,4	1012,6	1005,5	992,5	980,7	972,8
5	999,3	995,1	987,3	975,5	967,5	956,7	949,4

Продолжение таблицы 3.12

nC \ T, K	298,2	303,2	313,2	323,2	333,2	343,2	353,2
Сложные эфиры молочной кислоты							
3	1000,8	995,3	986,9	975,1	966,4	958,1	949,2
5	952,5	948,3	940,5	931,2	922,5	914,2	906,0
Сложные эфиры яблочной кислоты							
1	1239,1	1229,4	1219,0	1208,6	1199,0	1187,2	1178,2
2	1132,0	1122,1	1112,0	1101,9	1091,8	1081,5	1071,9
3	1075,0	1065,6	1056,2	1046,8	1037,0	1027,3	1018,3
4	1040,6	1032,0	1022,7	1014,3	1005,0	997,0	987,3
5	1015,8	1007,5	998,8	990,7	981,5	973,2	964,5

Сопоставление литературных данных представлены в таблице 3.13 в виде относительных отклонений (RD) литературных значений от наших данных плотности. Плотность при 293,2 К была рассчитана по нашим экспериментальным данным путем интерполяции.

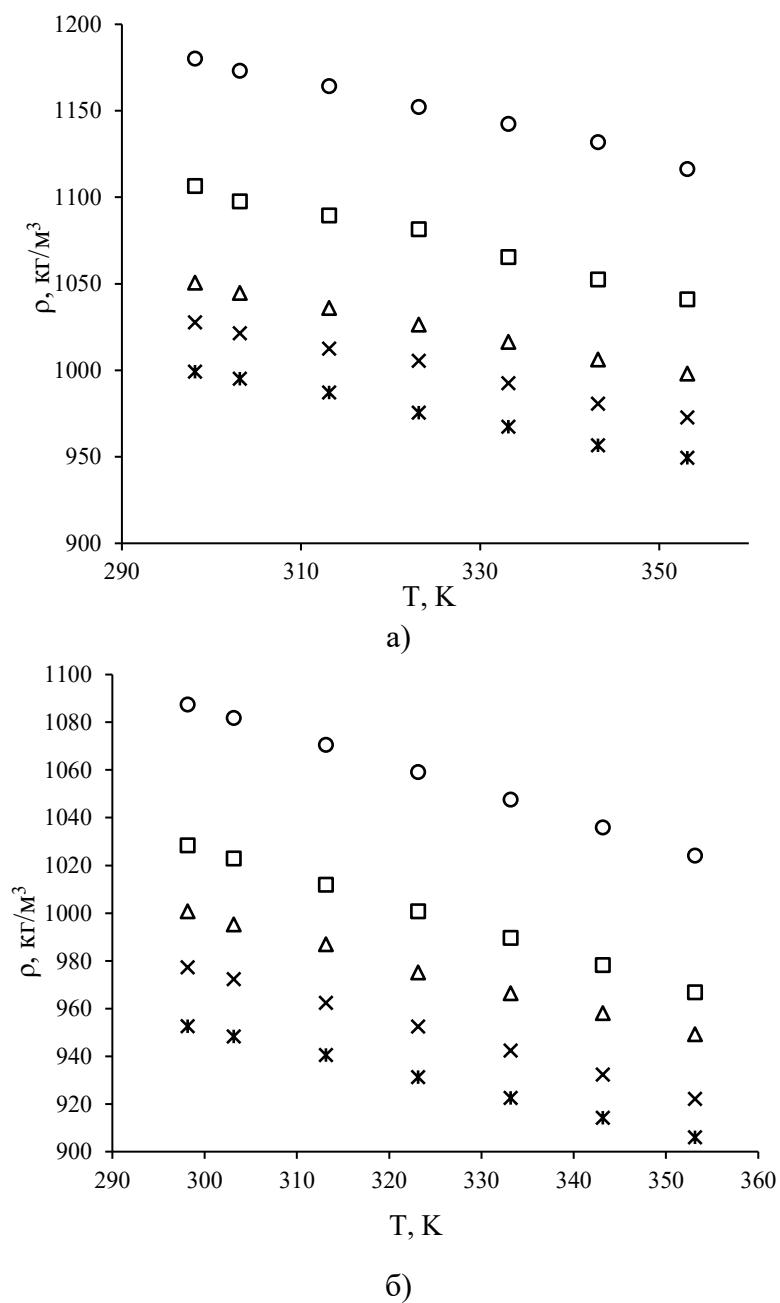
Таблица 3.13 - Относительные отклонения литературных значений от экспериментальных данных для алкилгликолятов и алкиллактатов.

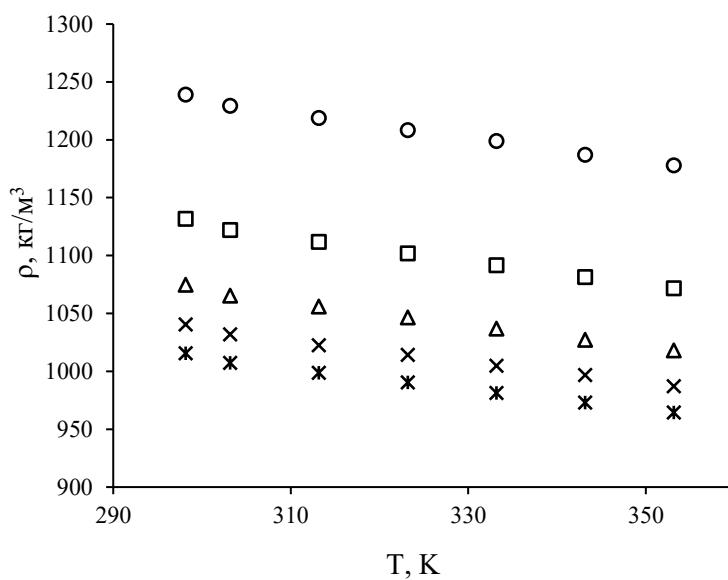
nC	T, K					
	293,2			313,2		
	$\rho_{\text{эксп}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{\text{лит}}$ , кг/м <sup>3</sup>	RD <sup>a</sup> , %	$\rho_{\text{эксп}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{\text{лит}}$ , кг/м <sup>3</sup>	RD <sup>a</sup> , %
Алкилгликоляты						
1	1187,0	1167,0 [6]	1,71	-	-	-
3	1055,5	1052,6 [53]	0,28	-	-	-
4	1033,5	1023,3 [53]	0,99	-	-	-
Алкиллактаты						
3	1002,4	1002,7 [53]	0,03	986,9	981,5	0,55
5	954,2	967,6 [41]	1,40	940,5	948,0	0,80

<sup>a</sup>RD (%) =  $100 \cdot \left| \frac{\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{лит}}}{\rho_{\text{эксп}}} \right|$ , где  $\rho_{\text{эксп}}$  и  $\rho_{\text{лит}}$  – плотность полученных экспериментальных и литературных значений соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Из таблицы 3.13 видно, что экспериментальные значения плотности в целом согласуются с литературными, относительное отклонение не превышает 1%. Однако, для нескольких точек относительное отклонение между экспериментальными и литературными данными по плотности более 1% для метилгликолята [6] и пентиллактата [41], что связано с чистотой исследуемых соединений в работах.

Плотности метил-, этил- и бутиллактатов были взяты из доступных литературных источников [10,49,50]. На основе этих значений были построены температурные зависимости плотностей для алкилгликолятов, алкиллактатов и диалкилмалатов (рисунок 3.18). Для сложных эфиров молочной кислоты тенденция изменения плотности от температуры для экспериментальных данных, полученных в этой работе аналогично литературным значениям. Это подтверждает корректность собранных экспериментальных данных.





в)

Рисунок 3.18 - Зависимость плотностей от температуры для эфиров гликолевой (а), молочной (б) и яблочной (в) кислот. Алкильный заместитель в сложном эфире:  $\circ$  – метил-;  $\square$  – этил-;  $\Delta$  – н-пропил-;  $\times$  – н-бутил-;  $\ast$  – н-пентил-.

В исследованном интервале температур плотность сложных эфиров гидроксикислот линейно снижается с увеличением температуры (рисунок 3.18). С увеличением температуры межмолекулярные взаимодействия ослабевают, что приводит к снижению плотности. Аналогичная тенденция наблюдается для сложных эфиров монокарбоновых (муравьиная [58], уксусная, пропионовая [60] и изобутановая [122]) и дикарбоновых кислот (янтарная [61]). Для сравнения были построены температурные зависимости плотности для этиловых эфиров разных кислот (рисунок 3.19).

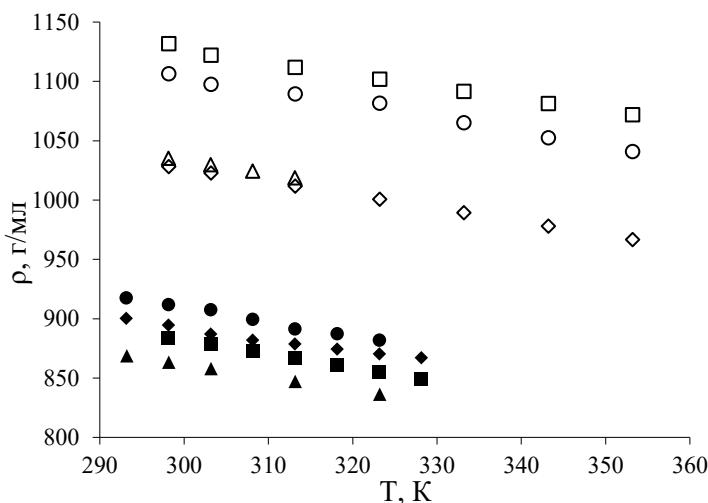
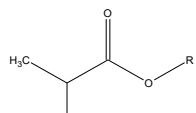
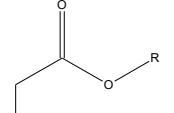
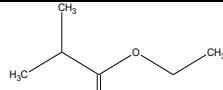
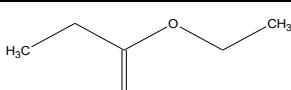
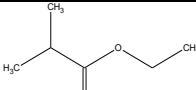
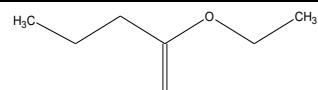


Рисунок 3.19 - Зависимости плотностей сложных эфиров от температуры для  $\circ$  – этилгликолята;  $\diamond$  – этиллактата [10];  $\square$  – диэтилмалата;  $\bullet$  – этилформиата [58];  $\blacklozenge$  – этилацетата [60];  $\blacksquare$  – этилпропионата [60];  $\blacktriangle$  – этилизобутират [122];  $\Delta$  – диэтилсукцинат [61].

Видно, что значения плотностей для этилформиата, этилацетата, этилпропионата и этилизобутирата значительно ниже, чем для эфиров гидроксикислот. Следовательно, плотность упаковки молекул в жидкости выше для соединений, содержащих гидроксильную группу из-за образующихся водородных связей. Плотности сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот уменьшаются в порядке: диалкилмалаты – алкилгликоляты – алкиллактаты. Поскольку ранее оценённая из значений энталпии испарения энергия межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе (таблица 3.9) у алкиллактатов и алкилгликолятов близка, то наблюдаемое различие является следствием менее плотной упаковки молекул в жидкости из-за наличия  $\text{CH}_3$ -группы рядом со свободной  $\text{OH}$ -группой. Было оценено влияние метильного фрагмента на значения плотностей сложных эфиров (таблица 3.14).

Таблица 3.14 - Влияние  $\text{CH}_3$ -группы на значения плотностей

Соединение		
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (в температурном диапазоне 298,2-353,2 К)		
Метиловые эфиры		93,5
Этиловые эфиры		76,6
н-Пропиловые эфиры		49,6
н-Бутиловые эфиры		50,4
н-Пентиловые эфиры		45,1
Соединение		
Этилизобутират[122]		Этилпропионат[60]
T, К		$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup>
298,2		20,8
303,2		20,4
313,2		19,5
323,2		18,5
Соединение		
Этилизобутират[122]		Этилбутират[60]
T, К		$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup>
298,2		11,0
303,2		12,0
313,2		17,0
323,2		22,0

Максимальное изменение значений плотности наблюдается для первых двух представителей сложных эфиров моногидроксикарбоновых кислот (93,5 и 76,6 кг/м<sup>3</sup>). Далее разница плотности алкилгликолятов и алкиллактатов в среднем составляет 48,3 кг/м<sup>3</sup>. Аналогичная тенденция наблюдается для эфиров алифатических кислот: в случае отличия на одну метильную группу  $\Delta\rho_{\text{сред}}$  для этилизобутират и этилпропионата составляет 19,8 кг/м<sup>3</sup>. Данная величина значительно ниже значений, полученных для сложных эфиров гидроксикислот. Разница плотностей сложного эфира разветвленной и линейной бутиловой кислоты с изменением температуры меняется (11,0-22,06 кг/м<sup>3</sup>).

Все графики на рисунке 3.19 расположены параллельно друг другу. Угол наклона корреляционных зависимостей плотности от обратной температуры (1000/T) для всех гомологических рядов эфиров близок в пределах погрешности за исключением этилацетата (таблица 3.15).

Таблица 3.15 - Коэффициенты зависимости значений плотности от обратной температуры для ряда соединений

Соединение	a	b	R <sup>2</sup>
Этилгликолят	122,51	696,8	0,984
Этиллактат	117,26	636,5	0,997
Диэтилмалат	111,14	757,6	0,997
Этилформиат	120,37	508,9	0,990
Этилацетат	91,20	588,0	0,989
Этилпропионат	114,78	499,8	0,999
Диэтилсукцинат	101,73	694,2	0,999

По гомоморфным (похожим) соединениям, отличающимся на одну функциональную группу, можно оценить влияние имеющихся гидроксильных групп на значения плотности (таблица 3.16). В структуре гомоморфного соединения OH-группа заменяется CH<sub>3</sub>-группой или водородом.

Соединения, которые различаются по структуре OH-группой и CH<sub>3</sub>-группой, у нас имеются данные по этиловым эфирам гликолевой и молочной кислот. Во всех остальных случаях сравнивали значения плотностей соединений, отличающихся на одну гидроксильную группу (таблица 3.16). Для этилгликолята

наблюдаются максимальные значения  $\Delta\rho_{\text{сред}}$  (211,0-216,5 кг/м<sup>3</sup>), а для диэтилмалата – минимальные (94,0 кг/м<sup>3</sup>). Данные значения демонстрируют влияние водородных связей, способствующих более плотной «упаковке» молекул в жидкости.

Таблица 3.16 - Влияние OH-группы на значения плотностей

Различие между OH-группой и CH <sub>3</sub> -группой		
Соединение	 Этилгликолят	 Этилпропионат
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (при 298,2-323,2 К)		216,5
Соединение	 Этиллактат	 Этилизобутират
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (при 298,2-323,2 К)		164,6
Различие между OH-группой и водородом		
Соединение	 Алкилгликоляты	 Алкилацетаты
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (в температурном диапазоне 298,2-323,2 К)		
Этиловые эфиры		211,0
Бутиловые эфиры		150,8
Соединение	 Этиллактат	 Этилпропионат
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (при 298,2-313,2 К)		144,8
Соединение	 Диэтилмалат	 Диэтилсукцинат
$\Delta\rho_{\text{сред}}$ , кг/м <sup>3</sup> (при 298,2-313,2 К)		94,0

Были построены зависимости плотностей при 298,2 К от длины алкильного заместителя в спиртовом фрагменте гомологических рядов сложных эфиров гидроксикислот и алифатических кислот (рисунок 3.20).

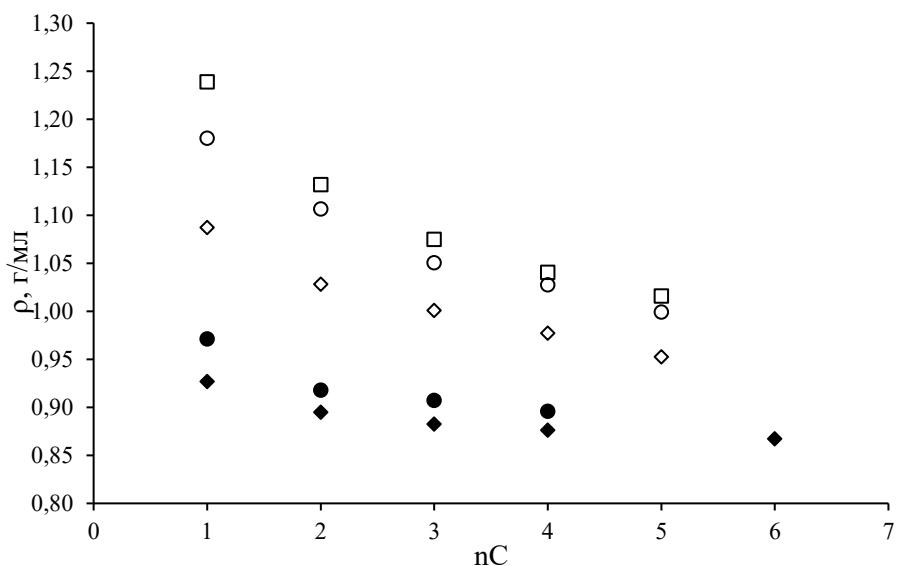


Рисунок 3.20 - Зависимости плотностей при 298,2 К гомологических рядов сложных эфиров и диолов от длины алкильного заместителя в спиртовом фрагменте ( $nC$ ) для  $\circ$  – алкилгликолятов;  $\diamond$  – алкиллактатов;  $\bullet$  – алкилформиатов (при 293,2 К);  $\blacklozenge$  – алкилацетаты;  $\square$  – диалкилмалаты.

Как видно, плотность эфиров гидроксикислот снижается с увеличением длины алкильной цепи. В таблице 3.17 представлены изменения плотностей в рассматриваемых гомологических рядах при температуре 298,2 К.

Таблица 3.17 - Приращение на метиленовый фрагмент ( $\text{CH}_2$ ) значений плотности

$(n+1)-n$	$\Delta\rho, \text{кг}/\text{м}^3$
Сложные эфиры гликолевой кислоты	
1	73,8
2	55,8
3	23,0
4	28,4
Сложные эфиры молочной кислоты	
1	59,1
2	27,5
3	23,6
4	24,7
Сложные эфиры яблочной кислоты	
1	107,1
2	57,0
3	34,4
4	24,8

Продолжение таблицы 3.17

(n+1)-n	$\Delta\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
Сложные эфиры муравьиной кислоты	
1	53,5
2	10,5
3	11,5
Сложные эфиры уксусной кислоты	
1	32,0
2	12,2
3	6,2
5	4,6

Приращение значения плотности на  $\text{CH}_2$ -фрагмент в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот выше, чем у сложных эфиров карбоновых кислот. Максимальное изменение плотности отмечено для метиловых и этиловых эфиров. При этом увеличение температуры в исследованном диапазоне не оказывает значительного влияния на приращение значения плотности на  $\text{CH}_2$ -фрагмент для исследованных соединений.

Для обработки температурных зависимостей плотностей алкиллактатов, алкилгликолятов и диалкилмалатов применяли уравнение вида [123]:

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-1} = A_0 + A_1 \cdot \frac{T}{T_0}, \quad (3.18)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho$  - эталонная плотность ( $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) и плотность исследуемого соединения при заданной температуре соответственно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $T_0$  и  $T$  – эталонная температура ( $273,2 \text{ К}$ ) и температура эксперимента соответственно,  $\text{К}$ ;  $A_0$  и  $A_1$  – коэффициенты, получаемые в ходе графической обработки.

Полученные коэффициенты  $A_0$  и  $A_1$  уравнения 3.18 представлены в таблице 3.18.

На основе полученных данных можно прогнозировать значения плотности сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной кислот с алкильным фрагментом  $n\text{C} \leq 5$  в температурном диапазоне  $298,2\text{--}353,2 \text{ К}$ .

В свете вышесказанного также представляет интерес оценка возможностей некоторых методов группового вклада для прогнозирования плотности, осо-

бенно для метиловых и этиловых эфиров. Плотность эфиров гидроксикислоты была рассчитана двумя методами группового вклада [82,83]. Средние абсолютные относительные отклонения ( $\delta$ ) между экспериментальными и расчетными значениями плотности представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.18 - Параметры корреляции  $A_0$  и  $A_1$  зависимостей плотности эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот от температуры

n	$A_0$	$A_1$	$\delta^a/\%$
Сложные эфиры гликоловой кислоты			
1	0,5923	0,2331	0,1
2	0,6005	0,2774	0,2
3	0,6794	0,2497	0,1
4	0,6732	0,2743	0,1
5	0,7078	0,2676	0,1
Сложные эфиры молочной кислоты			
3	0,7620	0,2195	0,4
5	0,8124	0,2195	0,3
Сложные эфиры яблочной кислоты			
1	0,5883	0,2019	0,1
2	0,6254	0,2382	0,1
3	0,6601	0,2493	0,1
4	0,7080	0,2352	0,1
5	0,7276	0,2388	0,1

$$^a\delta = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_1^n \left| \frac{x_{\text{эксп}} - x_{\text{расч}}}{x_{\text{эксп}}} \right|, \text{ где } n - \text{число экспериментальных точек.}$$

Таблица 3.19 - Среднее абсолютное относительное отклонение ( $\delta$ ) между экспериментальной и расчетной плотностью эфиров гидроксикислот при 298,2 К

nC	$\delta, \%$					
	алкилгликоляты		диалкилмалаты		алкиллактаты	
	Эльбрю и др.[82]	Ихмельс и др.[83]	Эльбрю и др.[82]	Ихмельс и др.[83]	Эльбрю и др.[82]	Ихмельс и др.[83]
1	2,4	5,0	1,2	1,4	3,6	1,2
2	0,2	2,3	2,6	4,4	1,3	0,5
3	0,4	1,9	1,2	2,5	0,4	1,5
4	1,3	0,4	0,9	2,0	0,5	1,7
5	0,5	0,8	0,6	1,5	1,0	1,9

Оба метода значительно занижают плотность метиловых и этиловых эфиров, но дают хороший результат для других соединений каждого гомологического ряда. Метод Эльбрю и др. [82] с хорошей точностью предсказывает плотность эфиров гидроксикислот.

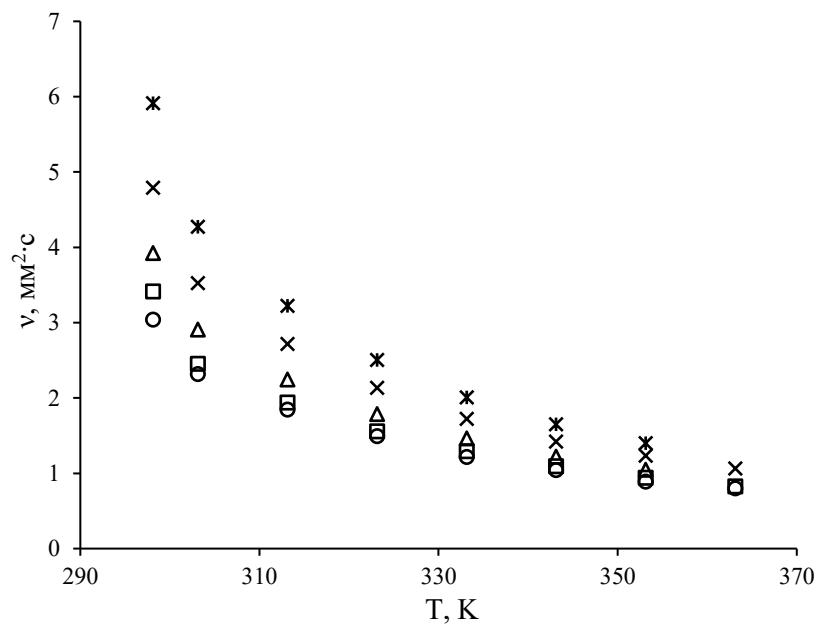
### 3.12. Кинематическая вязкость сложных эфиров гидроксикислот

Полученные значения по кинематической вязкости в диапазоне температур от 298,2 до 363,2 К и атмосферном давлении представлены в таблице 3.20. Вязкости метил-, этил- и бутиллактатов были взяты из работы Ломбы с соавторами [10]. Графики зависимости кинематической вязкости от температуры для всех представителей гомологических рядов представлены на рисунке 3.21. Для сложных эфиров молочной кислоты тенденция изменения кинематической вязкости от температуры для экспериментальных данных, полученных в этой работе аналогично литературным значениям. Это подтверждает корректность собранных экспериментальных данных.

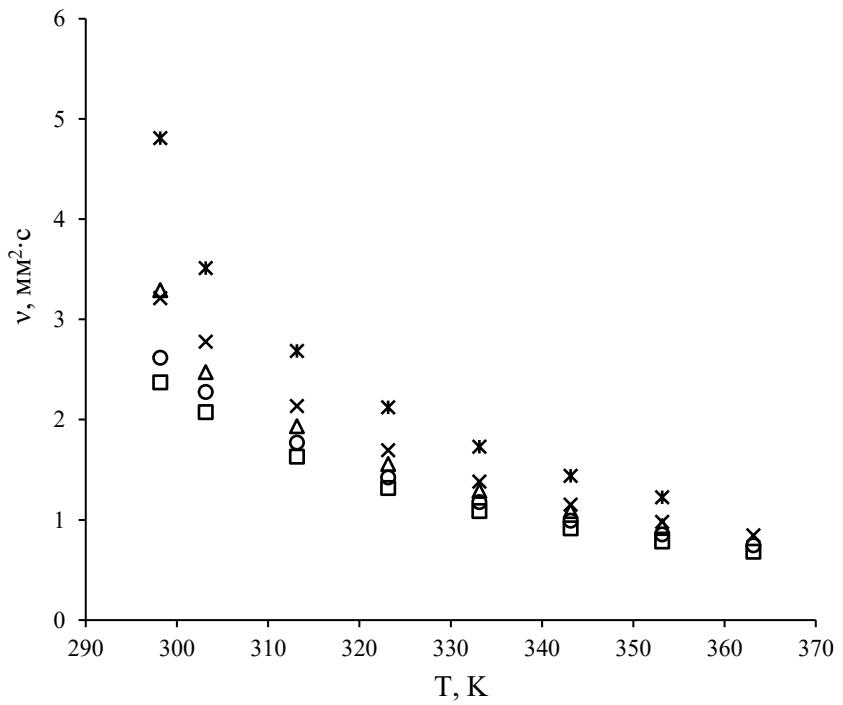
Таблица 3.20 - Экспериментальные значения кинематической вязкости ( $v$ ,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ) сложных эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот

$nC$	298,2	303,2	313,2	323,2	333,2	343,2	353,2	363,2
Сложные эфиры гликолевой кислоты								
1	3,042	2,318	1,850	1,496	1,218	1,043	0,891	0,803
2	3,418	2,456	1,940	1,559	1,297	1,096	0,943	0,827
3	3,926	2,911	2,248	1,787	1,465	1,222	1,047	-
4	4,792	3,526	2,720	2,136	1,726	1,423	1,238	1,067
5	5,915	4,274	3,225	2,506	2,011	1,653	1,401	-
Сложные эфиры молочной кислоты								
3	3,293	2,474	1,933	1,556	1,288	1,089	0,938	-
5	4,809	3,513	2,685	2,124	1,729	1,440	1,227	-
Сложные эфиры яблочной кислоты								
1	27,193	15,360	9,610	-	4,647	3,515	2,739	2,223
2	11,770	7,792	4,887	4,057	3,127	2,490	2,041	1,710
3	14,255	9,405	6,584	4,839	3,697	2,919	2,370	2,001
4	15,358	10,282	-	5,383	4,136	3,275	2,662	2,245
5	18,349	12,014	-	6,094	4,642	3,685	2,939	2,426

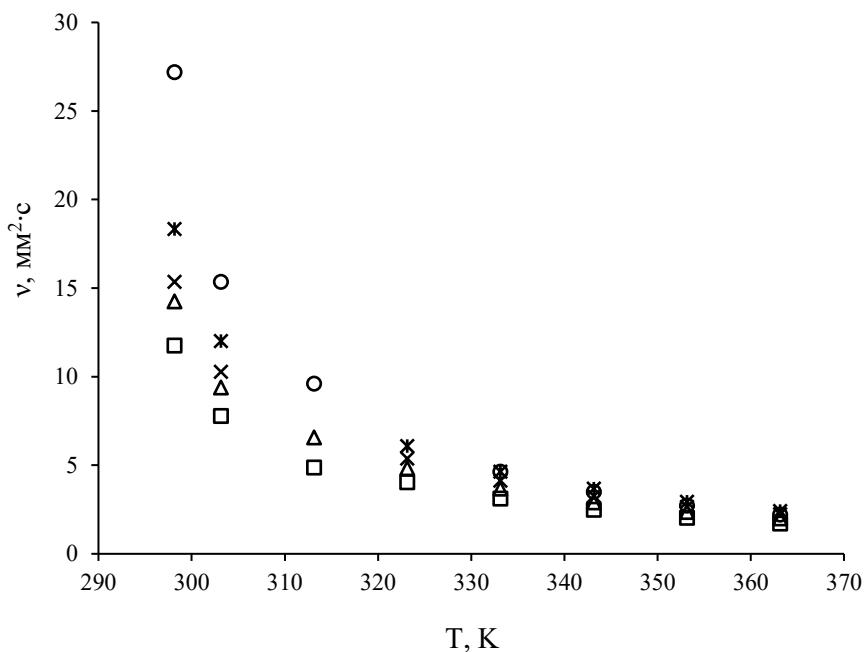
Кинематическая вязкость для всех сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот резко снижается с увеличением температуры и растет с увеличением длины алкильного заместителя. Исключение составляет диметилмалат, значения вязкости слишком сильно отклоняются от общей тенденции. Особенно сильно эффект проявляется при низких температурах в исследуемом диапазоне.



a)



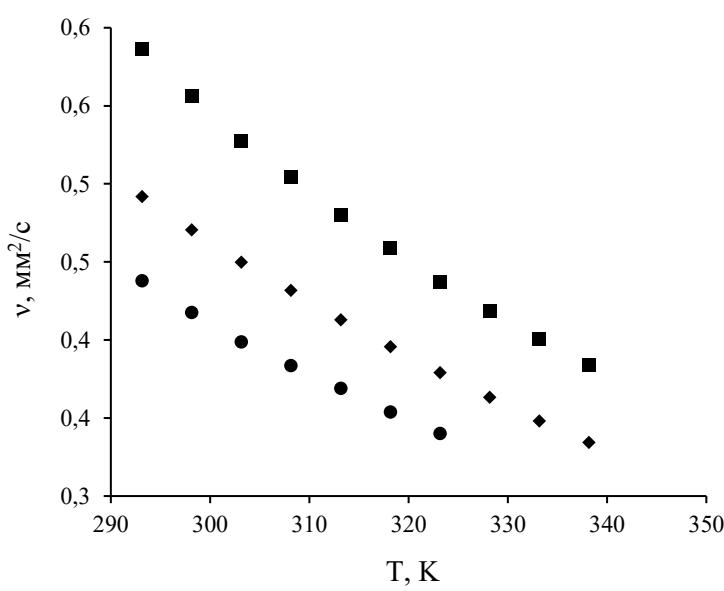
b)



в)

Рисунок 3.21 - Значения кинематической вязкости в зависимости от температуры для сложных эфиров гликолевой (а), молочной (б) и яблочной (в) кислот. Алкильный заместитель в сложном эфире:  $\circ$  – метил-;  $\square$  – этил-;  $\Delta$  - н-пропил-;  $\times$  – н-бутил-;  $\blacksquare$  – н-пентил-.

Было проведено сравнение значений кинематической вязкости исследованных сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот и сложных эфиров алифатических кислот и 1,2-этандиола (рисунок 3.22). В литературе доступны данные по температурным зависимостям вязкости для этиловых сложных эфиров [58,60,63].



а)

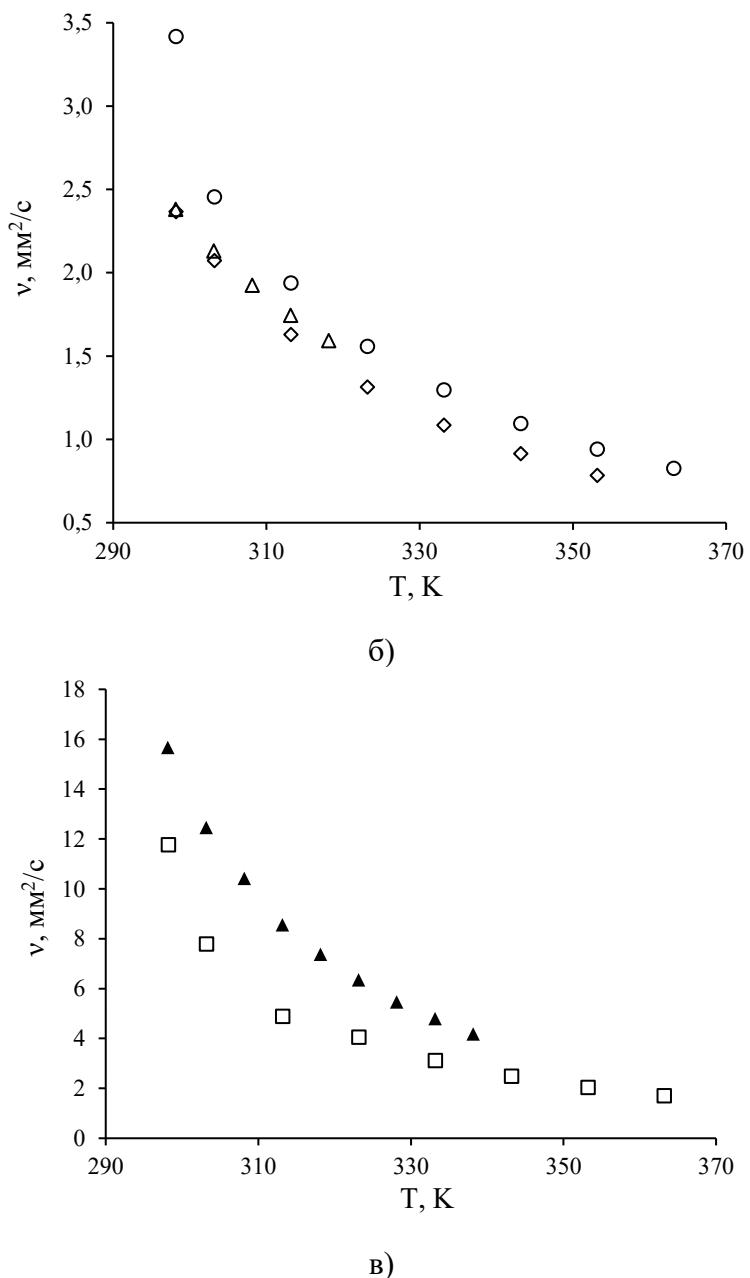


Рисунок 3.22 - Зависимости кинематической вязкости сложных эфиров и диолов от температуры для  $\circ$  – этилгликолята;  $\diamond$  – этиллактата;  $\square$  – диэтилмалата;  $\bullet$  – этилформиата [60];  $\blacklozenge$  – этилацетата [60];  $\blacksquare$  – этилпропионата [60];  $\Delta$  - диэтилсукцинатов[61];  $\blacktriangle$  – 1,2-этандиола [63].

Минимальными значениями кинематической вязкости характеризуются этиловые эфиры муравьиной, уксусной и пропионовой кислот ( $0,3$ - $0,7$   $\text{мм}^2/\text{с}$ ). Кинематическая вязкость этиллактата и этилгликолята составляет уже  $1$ - $3,5$   $\text{мм}^2/\text{с}$ , в этом же диапазоне находятся значения  $v$  для диэтилсукцинатов. У диэтилмалатов вязкость изменяется в широком диапазоне  $2$ - $12$   $\text{мм}^2/\text{с}$ . В таком же широком интервале значения вязкости от температуры изменяются у диолов. Малаты и диолы по течению жидкости ведут себя одинаково.

На течение полярных ассоциированных соединений оказывают влияние межмолекулярные взаимодействия, вызванные силами Ван-дер-Ваальса, и ассоциация молекул, приводящая к увеличению массы перемещающихся частиц [11]. Для оценки энергии вязкого течения и возможной ассоциации молекул в жидкости были рассмотрены температурные зависимости динамической вязкости сложных эфиров.

Экспериментальные данные по кинематической вязкости были обработаны согласно международному стандарту ASTM D341-20 [124]:

$$\lg(\lg(\nu + 0,7)) = A - B \cdot \lg T, \quad (3.19)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $T$  – температура эксперимента,  $\text{К}$ ;  $A$  и  $B$  – коэффициенты, получаемые в ходе графической обработки.

Полученные в ходе экспериментальной обработки коэффициенты  $A$  и  $B$  представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Коэффициенты  $A$  и  $B$  для сложных эфиров гидроксикислот, полученные по стандарту ASTM D341-20

nC	A	B
Сложные эфиры гликолевой кислоты		
1	13,199	5,448
2	13,698	5,639
3	13,010	5,345
4	12,570	5,147
5	12,175	4,970
Сложные эфиры молочной кислоты		
1	13,927	5,753
2	13,859	5,729
3	13,423	5,529
4	12,791	5,258
5	12,518	5,126
Сложные эфиры яблочной кислоты		
1	13,402	5,367
2	12,208	4,932
3	11,668	4,701
4	10,983	4,419
5	10,995	4,413

Были соотнесены значения коэффициентов А и В к числу атомов углерода в спиртовом фрагменте эфира (рисунок 3.23). Корреляции имеют линейный характер, за исключением метиловых эфиров, которые были исключены.

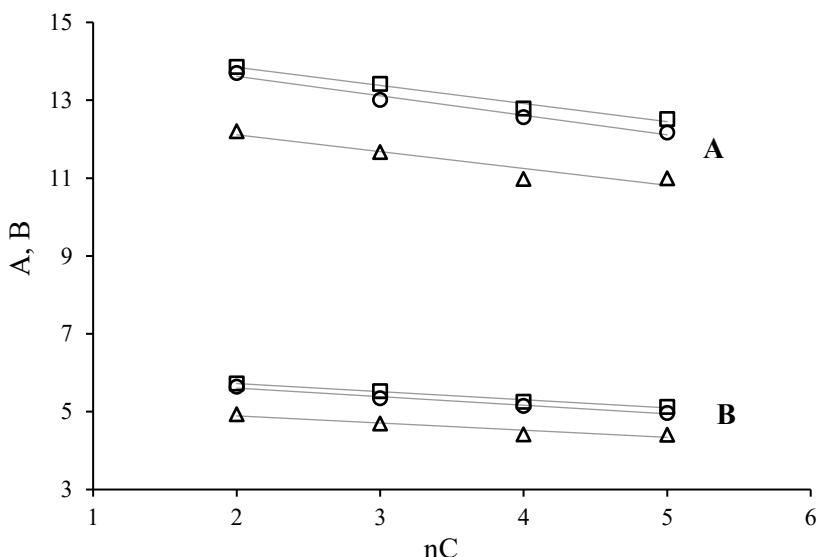


Рисунок 3.23 - Корреляция параметров А и В с числом атомов углерода в спиртовом фрагменте в эфире гидросикуслоты

На основе полученной корреляции можно спрогнозировать значения по кинематической вязкости для других представителей гомологического ряда эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот с числом атомов углерода более 5 в спиртовом фрагменте эфира. Коэффициенты для экстраполяции результатов по кинематической вязкости представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 - Коэффициенты для прогнозирования значений кинематической вязкости сложных эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот

Гомологический ряд	Коэффициент по стандарту ASTM	a	b	R
Алкилгликоляты	A	-1,960	5,448	0,982
	B	-4,467	27,065	0,985
Алкиллактаты	A	-2,105	31,181	0,980
	B	-4,734	29,114	0,985
Диалкилмалаты	A	-2,066	27,183	0,893
	B	-4,915	26,187	0,904

### 3.13. Динамическая вязкость и энергия активации вязкого течения гидроксикарбоновых кислот

На основании полученных данных с помощью уравнения 2.46 были рассчитаны значения по динамической вязкости. Полученные значения по динамической вязкости эфиров в температурном диапазоне от 303,2 до 353,2 К и атмосферном давлении представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 - Динамическая вязкость ( $\eta$ , мПа·с) сложных эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот

nC \ T, K	303,2	313,2	323,2	333,2	343,2	353,2
Сложные эфиры гликолевой кислоты						
1	2,720	2,154	1,724	1,392	1,181	0,994
2	2,696	2,114	1,686	1,381	1,154	0,982
3	3,042	2,329	1,834	1,489	1,229	1,045
4	3,601	2,754	2,148	1,713	1,395	1,205
5	4,253	3,185	2,445	1,945	1,581	1,330
Сложные эфиры молочной кислоты						
3	2,463	1,908	1,517	1,245	1,044	0,890
5	3,331	2,525	1,978	1,595	1,317	1,111
Сложные эфиры яблочной кислоты						
1	18,883	11,715	-	5,572	4,173	3,227
2	8,744	5,435	4,471	3,414	2,693	2,188
3	10,021	6,954	5,066	3,834	2,998	2,413
4	10,611	-	5,460	4,156	3,265	2,628
5	12,104	-	6,037	4,556	3,586	2,834

На основании температурных зависимостей динамической вязкости можно охарактеризовать поведение вещества в жидкой фазе. Для описания температурной зависимости динамической вязкости использовали уравнение Френкеля–Андраде, которое имеет вид [125]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.20)$$

где  $A$  и  $E_a$  – коэффициенты корреляционной обработки,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Параметр  $A$  сопоставим с коэффициентом уравнения Аррениуса, который учитывает число соударений молекул в жидкости, и поэтому обычно принимается постоянной величиной для небольших температурных интервалов [125].

Коэффициент  $E_a$  с физической точки зрения имеет смысл теплоты активации вязкого течения жидкости [11].

Полученные величины энергий активации вязкого течения жидкости и параметр А для сложных эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот в температурном диапазоне 303,2-363,2 К с относительными отклонениями представлены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 - Параметры корреляции уравнения Френкеля-Андраде для сложных эфиров гидроксикислот

nC	A, $10^{-4}$ мПа·с	$E_a$ , кДж/моль	$\delta^a$
Сложные эфиры гликоловой кислоты			
1	21,63	$17,97 \pm 0,43$	1,29
2	20,89	$18,02 \pm 0,58$	1,37
3	15,55	$19,05 \pm 0,46$	1,90
4	13,97	$19,75 \pm 0,51$	2,36
5	10,98	$20,77 \pm 0,51$	2,26
Сложные эфиры молочной кислоты			
1	22,09	$17,43 \pm 0,48$	1,97
2	21,38	$17,29 \pm 0,37$	1,50
3	18,31	$18,11 \pm 0,44$	1,89
4	17,39	$18,54 \pm 0,45$	1,86
5	14,01	$19,54 \pm 0,49$	2,04
Сложные эфиры яблочной кислоты			
1	0,681	$31,48 \pm 1,59$	5,17
2	4,593	$24,77 \pm 0,77$	3,60
3	4,202	$25,32 \pm 0,74$	2,97
4	5,453	$24,82 \pm 0,67$	2,67
5	4,164	$25,84 \pm 1,17$	3,35

$$^a\delta = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_1^n \left| \frac{x_{\text{эксп}} - x_{\text{расч}}}{x_{\text{эксп}}} \right|, \text{ где } n - \text{число экспериментальных точек.}$$

Ранее было показано, что кинематическая вязкость диметилмалата относительно своего гомологического ряда значительно больше, чем в рядах алкилгликолята и алкиллактата. Аналогичная тенденция наблюдается в изменении энергии активации вязкого течения. Значения  $E_a$  для алкилгликолятов и алкиллактатов немного возрастают с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи, но для диалкилмалатов она практически не меняется, за исключением диметилмалата.

Помимо эфиров гидроксикислот, были рассчитаны значения энергии активации вязкого течения для сложных эфиров алифатических кислот [60]. Энергия активации вязкого течения представляет собой величину энергетического барьера, которого молекулы должны преодолеть, чтобы переместиться относительно друг друга [11]. Сравнение значений  $E_a$  соединений, которые отличаются одной функциональной OH-группой, позволит оценить влияние гидроксильной группы на вязкость. В таблице 3.25 приведено сравнение значений  $E_a$  соединений, отличающихся на одну гидроксильную группу.

Таблица 3.25 - Сравнение энергий активации вязкого течения схожих соединений

Различие между OH-группой и водородом		
Соединение	 Этилгликолят	 Этилацетат
$\Delta E_a = 18,02 - 7,83 = 10,19 \text{ кДж/моль}$		
Соединение	 Бутилгликолят	 Бутилацетат
$\Delta E_a = 19,75 - 10,89 = 8,86 \text{ кДж/моль}$		
Соединение	 Этиллактат	 Этилпропионат
$\Delta E_a = 17,29 - 8,47 = 8,82 \text{ кДж/моль}$		
Соединение	 Диэтилмалат	 Диэтилсукцинат
$\Delta E_a = 24,77 - 16,68 = 8,09 \text{ кДж/моль}$		
Различие между OH-группой и CH <sub>3</sub> -группой		
Соединение	 Этилгликолят	 Этилпропионат
$\Delta E_a = 18,02 - 8,47 = 9,55 \text{ кДж/моль}$		

Совместный анализ полученных величин и литературных данных для сложных эфиров карбоновых кислот показал, что наличие OH-группы способствует росту энергии активации вязкого течения практически в два раза (от 8,1 до 10,2 кДж/моль). Полученная разница в энергии вязкого течения сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот и карбоновых кислот характеризует вклад ассоциации молекул в жидкой фазе за счет образования межмолекулярной водородной связи.

На основе значений энергий активации вязкого течения можно определить массу ассоциированных молекул в жидким состоянии и выйти на количество молекул, которые находятся в ассоцииированном состоянии. В процессе вязкого течения жидкости цепи молекул перемещаются как единое целое, поэтому можно выразить пропорциональную зависимость между  $E_a$  и молекулярным весом цепи молекул по уравнению [11]:

$$M_{acc} = \frac{E_a}{0,077}, \quad (3.21)$$

где  $M_{acc}$  – молекулярный вес цепи молекул, г/моль; 0,077 – удельная энергия активации вязкого течения линейных углеводородов, кДж/г.

Степень ассоциации молекул определяется по формуле [11]:

$$f_{acc} = \frac{M_{acc}}{M_r}, \quad (3.22)$$

где  $M_r$  – молекулярная масса исследуемого соединения, г/моль.

В таблице 3.26 представлен расчет значений степеней ассоциаций молекул для сложных эфиров уксусной, пропионовой и янтарной кислот, а также для сложных эфиров гидроксикислот.

Видно, что метиловые эфиры гликолевой, молочной и яблочной кислоты в жидкой фазе образуют ассоциаты, состоящие из двух или трех молекул. Образование ассоциатов обуславливает более высокие значения вязкости для диметилмалатов. С увеличением длины алкильного заместителя степень ассоциации снижается. Это подтверждает сделанное ранее предположение об экранировании алкильным заместителем гидроксильной группы, что препятствует образованию межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе.

Таблица 3.26 - Значения степеней ассоциаций молекул для ряда сложных эфиров.

nC	E <sub>a</sub> , кДж/моль	M <sub>r</sub> , г/моль	M <sub>acc</sub> , г/моль	f <sub>acc</sub>
Сложные эфиры уксусной кислоты				
2	7,83±0,06	88	101,7	1,2
4	10,89±0,06	116	141,5	1,2
6	11,05±0,02	144	143,5	1,0
Сложные эфиры пропионовой кислоты				
2	8,47±0,03	102	110,0	1,1
Сложные эфиры гликолевой кислоты				
1	17,97±0,43	90	233,4	2,6
2	18,02±0,58	104	234,0	2,3
3	19,05±0,46	118	247,4	2,1
4	19,75±0,51	132	256,5	1,9
5	20,77±0,51	146	269,7	1,8
Сложные эфиры молочной кислоты				
1	17,43±0,48	104	226,4	2,2
2	17,29±0,37	118	224,5	1,9
3	18,11±0,44	132	235,2	1,8
4	18,54±0,45	146	240,8	1,6
5	19,54±0,49	160	253,8	1,6
Сложные эфиры янтарной кислоты				
2	16,68±0,14	174	216,6	1,2
Сложные эфиры яблочной кислоты				
1	31,48±1,59	162	408,8	2,5
2	24,77±0,77	190	321,7	1,7
3	25,32±0,74	218	328,8	1,5
4	24,82±0,67	246	322,3	1,3
5	25,84±1,17	274	335,6	1,2

В работе [111] на основе экспериментальных результатов по диэлектрической релаксационной спектроскопии и расчетах, основанных на квантовой химии, для этиллактата в жидкости было определено формирование димеров, тримеров и тетрамеров за счет межмолекулярных водородных связей. Наиболее устойчивым оказался циклический димер с двумя взаимными водородными связями. Образование димера подтверждается расчетом степени ассоциации молекул этиллактата ( $f_{acc}=1,9$ ). Таким образом, на основе полученных значений  $f_{acc}$  возможно оценить влияние гидроксильной группы на межмолекулярные взаимодействия в жидкости сложных эфиров гидроксикислот и образование ассоциатов.

### 3.14. Модификация QSPR-метода прогнозирования энталпии испарения при 298,2 К

Энталпии испарения сложных эфиров гидроксикислот были рассчитаны с использованием методов групповой аддитивности и метода количественной зависимости "структура-свойство" (QSPR) [97]. Были выбраны аддитивные методы прогнозирования Коэна [64], Дукроса [65], Домальски [66] и Веревкина [67,126]. Эти методы основаны на структуре молекулы без использования дополнительных данных. В методах Коэна и Домальски энталпия испарения рассчитывалась как разница между энталпиями образования в газовой и жидкой фазах. В методах Коэна и Дукроса использовались допущение: группы  $C-(C)(H)_2(CO)$ ,  $C-(C)_2(H)(CO)$ , так как не было групп для  $C-(H)_2(CO)(O)$  и  $C-(C)(H)(CO)(O)$ . В методе Домальски использовалась группа  $C-(H)_2(CO)(C)$ . В методе Веревкина использовались группы  $C-(C)(H)_2(OH)$ ,  $C-(C)_2(H)(OH)$ .

Также энталпии испарения сложных эфиров гидроксикислот были рассчитаны с использованием методов групповой аддитивности и метода количественной зависимости "структура-свойство" (QSPR) [97]. Значения энталпий испарения для алкиллактатов были взяты из литературных источников и приведены к средним значениям. Различия между экспериментальными и расчетными значениями энталпии испарения описаны в таблице 3.27 с использованием средней абсолютной погрешности (MAPE). Определения этих величин даны в виде сносок к таблице. Эти различия также представлены на рисунке 3.25. Из рисунка 3.25 видно, что все методы прогнозирования дают значительно завышенные значения энталпий испарения.

Спрогнозированные значения энталпий испарения при 298,2 К значительно завышены, особенно заметен этот разрыв для первых представителей гомологического ряда  $C_1-C_3$ . Тенденция отклонений разности между экспериментальными и спрогнозированными значениями при увеличении числа групп  $CH_2$  в молекуле эфиров одинакова для всех методов. В методах Коэна [64], Дукроса [65], Домальски [66], Веревкина [67,126] и QSPR-методе [97] учитываются только межмолекулярные взаимодействия, обусловленные высоким дипольным

моментом эфиров. Но для значений  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  сложных эфиров гидроксикислот необходимо учитывать различие меж- и внутримолекулярных водородных связей в жидкой и газообразной фазе [92].

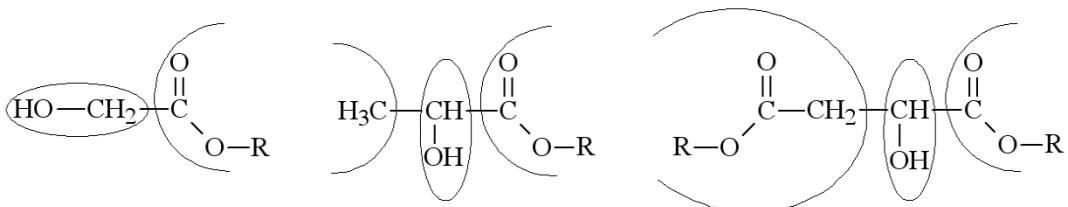
Таблица 3.27 - Значения энталпии испарения сложных эфиров гидроксикислот, рассчитанных с использованием методов групповой аддитивности и QSPR-метода

nC	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ эксп., кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ Коэн, кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ Дукрос, кДж/ моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ Домальски, кДж/ моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ Верев- кин, кДж/ моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ QSPR, кДж/ моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ QSPRмодиф., кДж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты							
1	52,2±1,2	56,5	58,6	59,1	60,7	55,8	49,9
2	55,1±1,0	60,7	63,2	62,0	64,5	60,8	53,3
3	58,2±1,0	65,3	68,2	67,1	69,0	65,8	57,2
4	62,7±1,4	69,9	73,2	72,2	72,2	70,8	61,2
5	65,0±1,1	72,5	78,2	77,3	76,6	75,8	65,5
6	70,7±1,3	77,1	83,1	82,4	80,9	80,8	69,5
8	77,6±2,1	86,3	93,1	92,6	89,6	90,7	78,5
MAPE/% <sup>a</sup>	<b>10,6</b>	<b>17,0</b>	<b>15,9</b>	<b>16,4</b>	<b>13,0</b>	<b>2,2</b>	
Сложные эфиры молочной кислоты							
1	50,2±0,4	62,0	61,8	65,4	56,3	58,9	50,2
2	52,8±0,4	66,2	64,7	57,7	61,6	63,8	53,8
3	56,1±0,5	70,8	69,7	62,8	66,2	68,9	57,7
4	60,2±0,5	75,4	74,7	67,9	70,7	73,8	61,8
5	64,9±0,7	78,0	79,7	73,0	75,0	78,8	66,1
6	69,7±1,2	82,6	84,6	78,1	79,4	83,8	70,2
8	78,6±1,6	91,8	94,6	88,3	88,1	93,8	79,2
10	89,0±2,2	101,0	104,6	98,5	96,8	103,7	88,4
12	98,7±3,0	110,2	114,5	108,7	105,6	113,7	97,7
14	111,3±3,8	119,4	124,5	118,9	114,3	123,6	107,1
16	118,9±3,8	128,6	134,4	129,1	123,0	133,6	116,5
MAPE/% <sup>a</sup>	<b>17,9</b>	<b>19,7</b>	<b>12,4</b>	<b>11,6</b>	<b>18,2</b>	<b>1,7</b>	
Сложные эфиры яблочной кислоты							
1	74,4±1,5	80,0	82,9	77,0	86,7	89,1	77,3
2	76,5±1,6	88,4	92,1	82,8	94,3	93,1	79,3
3	81,4±1,7	97,6	102,1	93,0	103,3	99,7	84,3
4	92,2±2,1	106,8	112,0	103,2	109,8	107	88,6
5	98,0±1,9	112,0	122,0	113,4	118,5	114,9	94,7
MAPE/% <sup>a</sup>	<b>14,6</b>	<b>20,7</b>	<b>10,7</b>	<b>21,3</b>	<b>19,4</b>	<b>3,7</b>	

<sup>a</sup>MAPE =  $(100/N)(\sum |Y_c^{\text{exp}} - Y_c^{\text{calc}}| / Y_c^{\text{exp}})$ , где N — количество точек экспериментальных данных,  $Y_c^{\text{exp}}$  и  $Y_c^{\text{calc}}$  экспериментальные и расчетные значения молярной энталпии испарения при 298,15 К.

Таким образом, для повышения точности прогнозирования значений  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  было принято решение модифицировать QSPR-метод. Рассмотрим

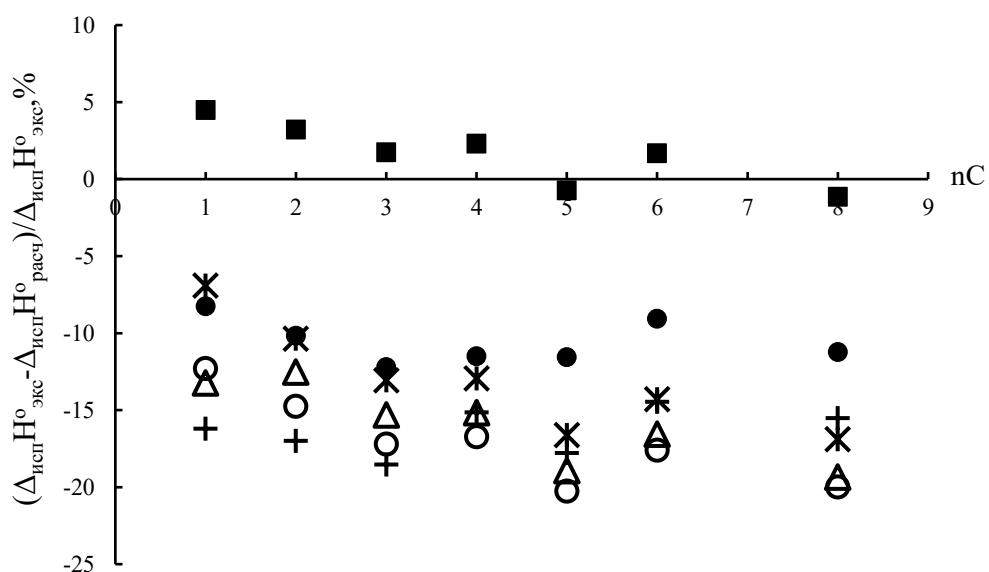
заместители, экранирующие гидроксильную группу в молекулах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. В эфирах гликолевой кислоты рядом с гидроксильной группой имеется только одна сложноэфирная группа  $-\text{COOR}$ . В сложных эфирах молочной кислоты имеются два заместителя рядом с  $\text{OH}$ -группой: сложноэфирная  $\text{COOR}$ -группа и метильная группа. В диалкилмалатах есть две группы  $-\text{COOR}$  и  $-\text{CH}_2\text{COOR}$  рядом с  $\text{OH}$ -группой [92].



Для учета вклада водородной связи в суммарный индекс для расчета энталпий испарения было предложено следующее уравнение:

$$\chi_b = -(1,316 \cdot \ln(0^{-3} \chi_{\text{alk1}} \cdot 0^{-3} \chi_{\text{alk2}} \cdot m) - 0,220), \quad (3.23)$$

где 1,316 и -0,220 коэффициенты, полученные обработкой разницы экспериментальных и расчетных значений энталпий испарения с использованием метода МНК;  $m$  – общее число атомов углерода в молекуле,  $0^{-3} \chi_{\text{alk1}}$  и  $0^{-3} \chi_{\text{alk2}}$  – молекулярный индекс экранирующей группы, определяемый исходя из числа углеродных атомов в группе и численно равный молекулярному индексу алкана, соответствующего заместителю [92].



a)

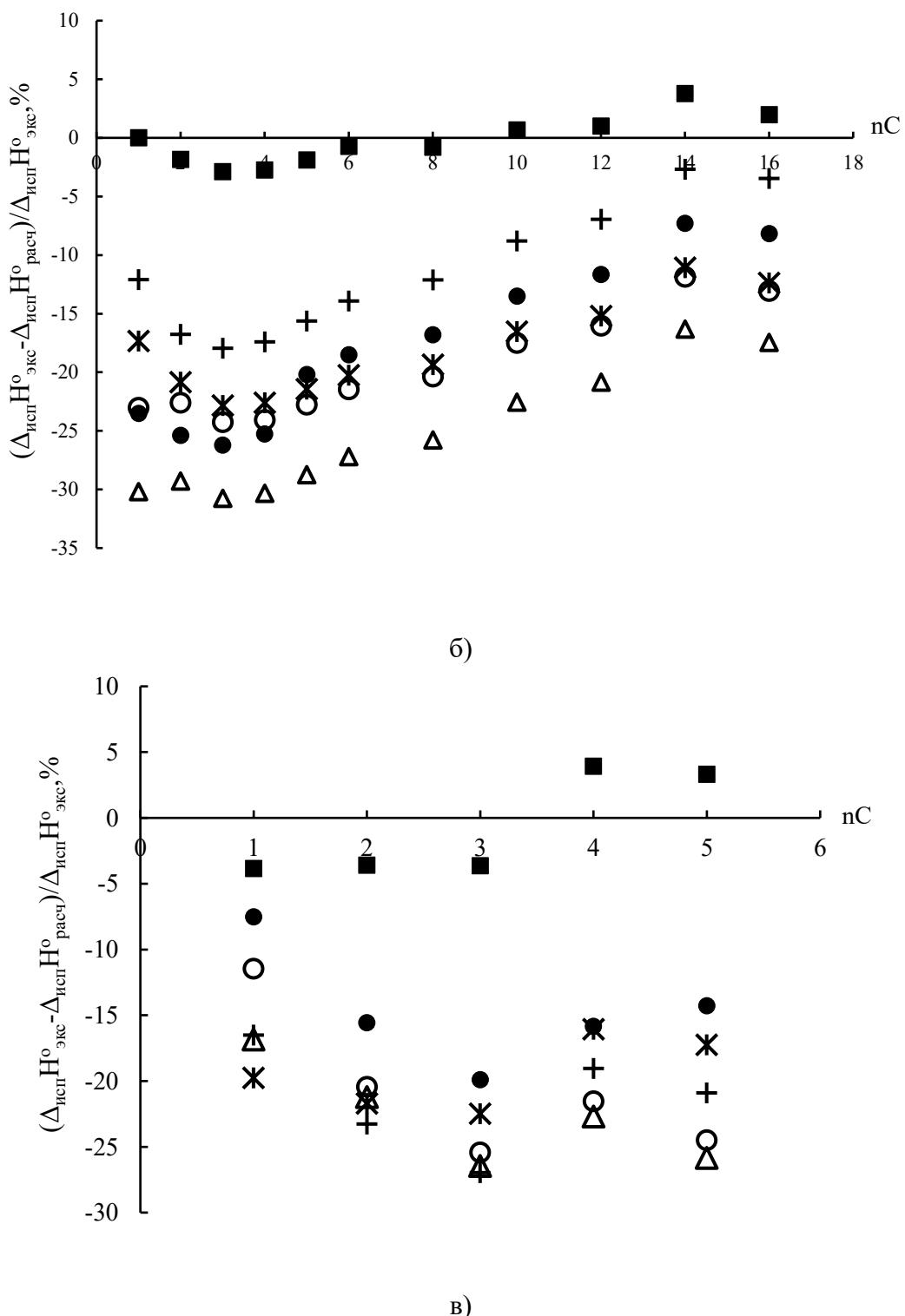


Рисунок 3.25 - Процентные отклонения экспериментальной энталпии испарения от значений, рассчитанных методами групповой аддитивности и QSPR-методом для а) – алкилгликолятов; б) – алкиллактатов; в) – диалкилмалатов. Источники: ● – Коэн [64]; ○ – Дукрос[65]; Δ - Домальски[66]; + - Веревкин [67,126]; ж – QSPR-метод[97]; ■ – модифицированный QSPR-метод.

Новые результаты расчета энталпий испарения при 298,2 К для алкилгликолятов, алкиллактатов и диалкилмалатов и различия между экспериментальными и расчетными значениями представлены в таблице 3.27 и на рисунке 3.25.

Как видно, относительные отклонения между экспериментальными и расчетными значениями по скорректированному методу не превысили 4,5%. Таким образом, модифицированный QSPR-метод может быть использован для прогнозирования значений  $\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$  сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

Помимо этого, были спрогнозированы значения энталпии испарения при 298,2 К сложных эфиров винной кислоты модифицированным QSPR-методом. Для диалкилтартратов экспериментальные данные ограничены и представлены лишь в одном литературном источнике в виде коэффициентов Антуана для рТ-зависимостей [4]. Значения  $\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$ , полученные на основе литературных данных, а также полученные прогнозированием QSPR-методом и модифицированным, представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 - Значения  $\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$  для диалкилтартратов

Соединение	$\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$ лит., кДж/моль	$\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$ QSPR, кДж/моль	$\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$ QSPRмо- диф., кДж/моль
Диметилтартарат	88,9±0,8	116,5	91,9
Диэтилтартрат	92,9±0,6	120,4	91,5
н-Дипропилтартрат	-	127,0	94,8
н-Дибутилтартрат	115,0±0,7	134,3	99,4

Как следует из приведённых в таблице значений энталпии испарения при 298,2 К, величины, полученные QSPR-методом значительно выше, чем представленные в литературе [4]. Применение модифицированного QSPR-метода позволило получить результаты, приближенные к экспериментальным. Но согласованность представленным единственным источником из литературы [4] ограничивает возможность объективной оценки достоверности результатов. Тем не менее, предлагаемый модифицированный QSPR-метод может служить альтернативой определения значений  $\Delta_{исп}H^\circ(298,2)$  гидроксикарбоновых кислот при отсутствии экспериментальных данных.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально методом ГЖХ в интервале температур 333,2-533,2 К на неполярной фазе DB-1 для 22 сложных эфиров гликоловой, молочной, яблочной, винной кислот и спиртов нормального строения  $C_1-C_8$  определены логарифмические индексы удерживания и энталпии сорбции для исследуемых соединений. Показано, что значение энталпии сорбции сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот оказывает влияние внутримолекулярная водородная связь, образующаяся в газовой фазе. Линейное изменение  $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$  от числа углеродных атомов в спиртовом фрагменте доказывает наличие внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе для всех представителей рассмотренных гомологических рядов.

2. Впервые экспериментально определены значения равновесных давлений насыщенного пара в температурном диапазоне 283,6-371,2 К методом переноса для 12 соединений – сложных эфиров гликоловой, яблочной кислот и спиртов  $C_1-C_8$  нормального строения. На основании полученных  $p-T$  данных рассчитаны значения энталпий и энтропий испарения при 298,2 К для исследуемых сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Для 8 соединений значения  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$  получены впервые.

3. На значение энталпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот оказывает влияние энергия межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе. При увеличении длины алкильной цепи возможно частичное или полное экранирование гидроксильной группы, что препятствует образованию межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе. Это подтверждается снижением энергии межмолекулярной водородной связи в гомологических рядах алкилгликолятов и -лактатов в жидкой фазе (27,4-22,2 кДж/моль) и суммарной энергии меж- и внутримолекулярных водородных связей для диалкилмалатов (13,4-8,3 кДж/моль).

4. Впервые определены значения плотности жидкостей, кинематической и динамической вязкостей в температурном диапазоне 293,2–363,2 К для 12 соединений – сложных эфиров гликоловой, молочной, яблочной кислот спиртов  $C_1$ – $C_5$ .

5. Для метиловых эфиров гидроксикарбоновых кислот степень ассоциации молекул в жидкости составляет  $f_{\text{acc}} \leq 2$ , что соответствует образованию ассоциатов в две или три молекулы. Образование ассоциатов обуславливает высокие значения вязкости для диметилмалатов. С увеличением длины алкильного заместителя степень ассоциации снижается, что подтверждает частичное или полное экранирование гидроксильной группы, препятствующее образованию межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе.

6. Предложена модификация QSPR-метода для прогнозирования значений энталпии испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, учитывающая вклад водородной связи и степени экранирования гидроксильной группы алкильными заместителями спиртовых фрагментов. Относительные отклонения между экспериментальными и расчетными значениями по модифицированному методу QSPR не превысили 4,5%.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koutek, B. Comparison of Methods Employing Gas Chromatography Retention Data to Determine Vapour Pressures at 298 K/ B. Koutek, J. Cvačka, L. Streinz, P. Vrkočová, J. Doubský, H. Šimonová, L. Feltl, V. Svoboda // J. Chromatogr. A – 2001. – V. 923, № 1–2. – P. 137–152.
2. Chickos, J. S. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from  $C_{31}$  to  $C_{38}$  at  $T = 298.15$  K by Correlation Gas Chromatography / J. S. Chickos, W. Hanshaw // J. Chem. Eng. Data – 2004. – V. 49, № 3. – P. 620–630.
3. Acree, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic Compounds. An Update of Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 2016 to 2021 / W. Acree, J. S. Chickos // J. Phys. Chem. Ref. Data – 2022. – V. 51, № 4. – P. 043101.
4. Stephenson, R. M. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds / R. M. Stephenson, S. Malanowski. – New York : Elsevier, 1987. – 234 p.
5. Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D. R. Stull // Ind. Eng. Chem. – 1947. – V. 39, № 4. – P. 517–550.
6. Steele, W. V. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Butyl Vinyl Ether, 1,2-Dimethoxyethane, Methyl Glycolate, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, *trans* -Azobenzene, Butyl Acrylate, Di- *tert* -butyl Ether, and Hexane-1,6-diol / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, N. K. Smith // J. Chem. Eng. Data – 1996. – V. 41, № 6. – P. 1285–1302.
7. Sun, L. Binary vapor–liquid equilibrium of methyl glycolate and ethylene glycol / L. Sun, J. Y. Fu // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – V. 250, № 1–2. – P. 33–36.
8. Verevkin, S. P. How Much Different Are Thermochemical Properties of Enantiomers and Their Racemates? Thermochemical properties of enantiopure and racemate of methyl- and butyl lactates / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin, A. V. Yermalayeu // J. Chem. Phys. – 2018. – V. 149, № 5. – P. 054506.
9. Emel'yanenko, V. N. Renewable platform chemicals: Evaluation of thermochemical data of alkyl lactates with complementary experimental and computational

methods / V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalayeu, S. V. Portnova, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 128. – P. 55–67.

10. Lomba, L. Thermophysical properties of lactates / L. Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascón, C. Lafuente // *Thermochim. Acta* – 2014. – V. 575. – P. 305–312.

11. Смородинов, В. С. Определение степени ассоциации молекул по температурной зависимости вязкости жидкостей / В. С. Смородинов // *Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института имени С. М. Кирова.* – 1970. – Т. 163. – С. 145–153.

12. Lachaux, C. A new synthetic pathway for the bioproduction of glycolic acid from lignocellulosic sugars aimed at maximal carbon conservation / C. Lachaux, C. J. R. Frazao, F. Kraußer, N. Morin, T. Walther, J. M. François // *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2019. – V. 7. – P. 359.

13. Han, T.-Y. Effect of acidity regulators on the shelf life, quality, and physico-chemical characteristics of fresh wet noodles / T.-Y. Han, Z. Yang, C. Yu, J.-J. Xing, X.-N. Guo, K.-X. Zhu // *J. Cereal Sci.* – 2022. – V. 103. – P. 103409.

14. Vinod Kumar, R. Malic and succinic acid: potential C4 platform chemicals for polymer and biodegradable plastic production / R. Vinod Kumar, K. Pakshirajan, G. Pugazhenthi // *Platform Chemical Biorefinery.* – Elsevier, 2016. – P. 159–179.

15. Reyes, L. Green is the new black – a review of technologies for carboxylic acid recovery from black liquor / L. Reyes, C. Nikitine, L. Vilcocq, P. Fongarland // *Green Chem.* – 2020. – V. 22, № 23. – P. 8097–8115.

16. Ljubimova, J. Y. Poly(malic acid) nanoconjugates containing various antibodies and oligonucleotides for multitargeting drug delivery / J. Y. Ljubimova, M. Fujita, A. V. Ljubimov, V. P. Torchilin, K. L. Black, E. Holler // *Nanomedicine* – 2008. – V. 3, № 2. – P. 247–265.

17. Loyer, P. Natural and synthetic poly(malic acid)-based derivates: a family of versatile biopolymers for the design of drug nanocarriers / P. Loyer, S. Cammas-Marijon // *Journal of Drug Targeting.* – 2014. – V. 22, № 7. – P. 556–575.

18. Velandia, J. J. Reactive and non-reactive residue curve maps analysis to produce butyl lactate by catalytic distillation / J. J. Velandia, C. A. García, M. A. Céspedes,

G. Rodríguez, I. D. Gil // Chemical Engineering and Processing –Process Intensification. – 2021. – V. 168. – P. 108558.

19. Cho, D. W. High-pressure phase behavior of propyl lactate and butyl lactate in supercritical carbon dioxide / D. W. Cho, J. Shin, M. S. Shin, W. Bae, H. Kim // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2012. – V. 47. – P. 177–182.
20. Thevar, K. J.-T. In vitro degradation of triple layered poly(lactic-co-glycolic acid) composite membrane composed of nanoapatite and lauric acid for guided bone regeneration applications / K. J.-T. Thevar, N. A. N. N. Malek, A. M. R. Kadir // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 221. – P. 501–514.
21. Xi, Y. Microbial L-malic acid production: history, current progress, and perspectives / Y. Xi, F. Fan, X. Zhang // Green Carbon. – 2023. – V. 1, № 2. – P. 118–132.
22. Aqar, D. Y. Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: operational challenges and strategy for enhanced performance / D. Y. Aqar, N. Rahamanian, I. M. Mujtaba // Separation and Purification Technology. – 2016. – V. 158. – P. 193–203.
23. Fan, W. Identification of aroma compounds in Chinese “Yanghe Daqu” liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography–olfactometry / W. Fan, M. C. Qian // Flavour Fragr. J. – 2006. – V. 21, № 2. – P. 333–342.
24. Fonseca, A. M. D. Constituents and antioxidant activity of two varieties of coconut water (*Cocos nucifera* L.) / A. M. D. Fonseca, A. M. C. Bizerra, J. S. N. Souza, F. J. Q. Monte, M. C. F. Oliveira, M. C. Mattos, G. A. Cordell, R. Braz-Filho, T. L. G. Lemos // Rev. Bras. Farmacogn. – 2009. – V. 19, № 1b. – P. 193–198.
25. Teai, T. Volatile compounds in fresh pulp of pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) from French Polynesia / T. Teai, A. Claude-Lafontaine, C. Schippa, F. Cozzolino // Journal of Essential Oil Research. – 2001. – V. 13, № 5. – P. 314–318.
26. Komesu, A. Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments / A. Komesu, P. F. M. Martinez, B. H. Lunelli, R. M. Filho, M. R.

W. Maciel // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2015. – V. 95. – P. 26–30.

27. Dai, Z. Current advance in biological production of malic acid using wild type and metabolic engineered strains / Z. Dai, H. Zhou, S. Zhang, H. Gu, Q. Yang, W. Zhang, W. Dong, J. Ma, Y. Fang, M. Jiang, F. Xin // Bioresource Technology. – 2018. – V. 258. – P. 345–353.

28. Majer, V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation / V. Majer, V. Svoboda. – Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1985. – 300 p.

29. Majer, V. Heats of vaporization of fluids / V. Majer, V. Svoboda, J. Pick. – Amsterdam : Elsevier, 1988. – 344 p.

30. Siewert, R. Non-covalent interactions in aminoalcohols: quantification of the intra-molecular hydrogen bond strength from the enthalpy of vaporization and quantum chemistry / R. Siewert, K. V. Zherikova, S. P. Verevkin // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 347. – P. 118322.

31. Verevkin, S. P. Is hydrogen bonding the reason for differences in vapour pressure and vaporisation energetics of optically active and racemic compounds? / S. P. Verevkin // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 362. – P. 119653.

32. Gorgenyi, M. Enthalpies of solution and excess enthalpies of oxo compounds by capillary gas chromatography / M. Gorgenyi, K. Heberger // Journal of Chromatographic Science. – 1999. – V. 37, № 1. – P. 11–16.

33. Fischer, R. C. Retention-index based vapor pressure estimation for polychlorobiphenyl (PCB) by gas chromatography / R. C. Fischer, R. Wittlinger, K. Ballschmiter // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – V. 342, № 4–5. – P. 421–425.

34. Spieksma, W. Determination of the liquid vapour pressure of low-volatility compounds from the Kováts retention index / W. Spieksma, R. Luijk, H. A. J. Govers // Journal of Chromatography A. – 1994. – V. 672, № 1–2. – P. 141–148.

35. Hamilton, D. J. Gas chromatographic measurement of volatility of herbicide esters / D. J. Hamilton // Journal of Chromatography A. – 1980. – V. 195, № 1. – P. 75–83.
36. Лебедев, Ю. А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара / Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1981. – 217 с.
37. Verevkin, S. P. Phase changes in pure component systems: liquids and gases / S. P. Verevkin // Experimental Thermodynamics. – 2005. – V. 7. – P. 5–30.
38. Verevkin, S. P. Transpiration method: vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – V. 266, № 1. – P. 64–75.
39. Peña-Tejedor, S. Vapor–liquid equilibria and excess volumes of the binary systems ethanol + ethyl lactate, isopropanol + isopropyl lactate and n-butanol + n-butyl lactate at 101.325 kPa / S. Peña-Tejedor, R. Murga, M. T. Sanz, S. Beltrán // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – V. 230, № 1–2. – P. 197–203.
40. Matsuda, H. Vapor–liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing ethyl lactate and effect of ethyl lactate as entrainer / H. Matsuda, K. Inaba, H. Sumida, K. Kurihara, K. Tochigi, K. Ochi // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – V. 420. – P. 50–57.
41. Rehberg, C. E. n-Alkyl lactates and their acetates / C. E. Rehberg, M. B. Dixon // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – V. 72, № 5. – P. 1918–1922.
42. Sanz, M. T. Vapor–liquid equilibria of the mixtures involved in the esterification of lactic acid with methanol / M. T. Sanz, S. Beltrán, B. Calvo, J. L. Cabezas, J. Coca // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – V. 48, № 6. – P. 1446–1452.
43. Temprado, M. The thermochemistry of 2,4-pentanedione revisited: observance of a nonzero enthalpy of mixing between tautomers and its effects on enthalpies of formation / M. Temprado, M. V. Roux, P. Umnahanant, H. Zhao, J. S. Chickos // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, № 25. – P. 12590–12595.

44. Cepeda, E. A. Isobaric vapor–liquid equilibrium of 3-methyl-1-butanol + ethyl lactate and 1-pentanol + ethyl lactate at 13.0 and 101.3 kPa / E. A. Cepeda, C. Urbano // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – V. 56, № 5. – P. 2602–2607.
45. Chen, J.-T. Densities and viscosities for binary mixtures of ethyl lactate with methacrylic acid, benzyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate at 298.15, 308.15, and 318.15 K / J.-T. Chen, H.-P. Chu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 2. – P. 650–654.
46. Resa, J. M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor–liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of ethyl acetate + ethyl lactate and methyl acetate + ethyl lactate / J. M. Resa, J. M. Goenaga, A. I. Sánchez-Ruiz, M. Iglesias // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 4. – P. 1294–1299.
47. Anila, P. Densities, speed of sound, and IR studies of ethyl lactate with 2-alkoxyethanols at different temperatures / P. Anila, K. R. Reddy, G. S. Rao, P. V. S. Sairam, D. Ramachandran, C. Rambabu // *Thermochimica Acta.* – 2015. – V. 620. – P. 1–9.
48. García, G. Insights into alkyl lactate + water mixed fluids / G. García, M. Atilhan, S. Aparicio // *Journal of Molecular Liquids.* – 2014. – V. 199. – P. 215–223.
49. Bajić, D. M. Experimental measurements and modelling of volumetric properties, refractive index and viscosity of binary systems of ethyl lactate with methyl ethyl ketone, toluene and N-methyl-2-pyrrolidone at 288.15–323.15 K and atmospheric pressure. New UNIFAC–VISCO and ASOG–VISCO interaction parameters / D. M. Bajić, E. M. Živković, J. Jovanović, S. P. Šerbanović, M. Lj. Kijevčanin // *Fluid Phase Equilibria.* – 2015. – V. 399. – P. 50–65.
50. Bajić, D. M. Experimental measurements and modelling of volumetric properties, refractive index and viscosity of selected binary systems with butyl lactate at 288.15–323.15 K and atmospheric pressure. New UNIFAC–VISCO interaction parameters / D. M. Bajić, E. M. Živković, J. Jovanović, S. P. Šerbanović, M. Lj. Kijevčanin // *Thermochimica Acta.* – 2013. – V. 562. – P. 42–55.

51. Riddick, J. A. *Organic solvents. Vol. II. Physical properties and methods of purification* / J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. – 4th ed. – New York : Wiley Interscience, 1986.
52. Pereira, C. S. M. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production processes – a review / C. S. M. Pereira, V. M. T. M. Silva, A. E. Rodrigues // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13, № 10. – P. 2658–2671.
53. Engelhard, H. The surface tension of aliphatic oxyesters / H. Engelhard, H. Schilfarth, H.-G. Kaul // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1949. – V. 563. – P. 239–244.
54. Yücel, H. G. Prediction of molecular weight and density of n-alkanes (C6–C44) / H. G. Yücel // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – V. 547, № 1. – P. 94–97.
55. Hevia, F. Density and speed of sound of iodobenzene + n-alkane liquid mixtures at T = 288.15–308.15 K. Application of the Prigogine–Flory–Patterson model / F. Hevia, D. Lozano-Martín, J. A. González, L. F. Sanz, I. G. de la Fuente, J. C. Cobos // *Fluid Phase Equilibria*. – 2024. – V. 578. – P. 114017.
56. Урядов, В. Г. Взаимосвязь динамической вязкости углеводородов с топологическим индексом Винера / В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 746–749.
57. Sanz, L. F. Viscosities of iodobenzene + n-alkane mixtures at 288.15–308.15 K: measurements and results from models / L. F. Sanz, J. A. González, F. Hevia, D. Lozano-Martín, I. G. de la Fuente, J. C. Cobos // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – V. 401. – P. 124628.
58. Emmerling, U. Densities and kinematic viscosities for the systems benzene + methyl formate, benzene + ethyl formate, benzene + propyl formate, and benzene + butyl formate / U. Emmerling, G. Figurski, P. Rasmussen // *J. Chem. Eng. Data*. – 1998. – V. 43, № 3. – P. 289–292.
59. Alvarez, V. H. Density, refraction index and vapor–liquid equilibria of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate + methyl acetate or ethyl acetate or propyl acetate at several temperatures / V. H. Alvarez, S. Mattedi, M. Aznar // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – V. 62. – P. 130–141.

60. Djojoputro, H. Density and viscosity correlation for several common fragrance and flavor esters / H. Djojoputro, S. Ismadji // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50, № 2. – P. 727–731.
61. Aminabhavi, T. M. Densities, refractive indices, speeds of sound, and shear viscosities of diethylene glycol dimethyl ether with ethyl acetate, methyl benzoate, ethyl benzoate, and diethyl succinate in the temperature range from 298.15 to 318.15 K / T. M. Aminabhavi, H. T. S. Phayde, R. S. Khinnavar, B. Gopalakrishna, K. C. Hansen // *J. Chem. Eng. Data.* – 1994. – V. 39, № 2. – P. 251–260.
62. Ge, M.-L. Densities and viscosities of propane-1,2,3-triol + ethane-1,2-diol at  $T = 298.15\text{--}338.15\text{ K}$  / M.-L. Ge, J.-L. Ma, B. Chu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, № 7. – P. 2649–2651.
63. George, J. Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water + alkanediols (propane-1,2- and -1,3-diol and butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-diol) at different temperatures / J. George, N. V. Sastry // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, № 6. – P. 1529–1539.
64. Cohen, N. Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon–hydrogen and carbon–hydrogen–oxygen compounds / N. Cohen // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1996. – V. 25, № 6. – P. 1411–1481.
65. Ducros, M. Estimation des enthalpies de vaporisation des composés organiques liquides. Partie 1. Applications aux alcanes, cyclo alcanes, alcènes, hydrocarbures benzéniques, alcools, alcanes thiols, chloro et bromo alcanes, nitriles, esters, acides et aldéhydes / M. Ducros, J. F. Gruson, H. Sannier // *Thermochimica Acta.* – 1980. – V. 36, № 1. – P. 39–65.
66. Domalski, E. S. Estimation of the thermodynamic properties of C–H–N–O–S–halogen compounds at 298.15 K / E. S. Domalski, E. D. Hearing // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1993. – V. 22, № 4. – P. 805–1159.
67. Verevkin, S. P. Thermochemical and ab initio studies of biodiesel fuel surrogates 1,2,3-propanetriol triacetate, 1,2-ethanediol diacetate, and 1,2-ethanediol mono-

acetate / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, A. S. Leolko, J. Duwensee, U. Kragl, S. M. Sarge // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48, № 15. – P. 7388–7399.

68. Dalmazzone, D. A second order group contribution method for prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds / D. Dalmazzone, A. Salmon, S. Guella // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – V. 242, № 1. – P. 29–42.

69. Basarova, P. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method / P. Basarova, V. Svoboda // Fluid Phase Equilibria. – 1995. – V. 105, № 1. – P. 27–47.

70. Сагдеев, Е. В. Зависимость энталпии парообразования органических соединений от температуры кипения / Е. В. Сагдеев, В. П. Барабанов // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2119.

71. Macleod, M. Estimation enthalpy of vaporization from vapor pressure using Trouton's rule / M. Macleod, M. Scheringer, K. Hungerbühler // Environ. Sci. Technol. – 2007. – V. 41. – P. 2827–2832.

72. Goss, K.-U. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds / K.-U. Goss, R. P. Schwarzenbach // Environ. Sci. Technol. – 1999. – V. 33. – P. 3390–3393.

73. Chickos, J. S. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse // Thermochimica Acta. – 1995. – V. 249. – P. 41–62.

74. Randić, M. Molecular descriptors calculation / M. Randić // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1995. – № 35. – P. 372–382.

75. Kier, L. B. Molecular connectivity in structure–activity analysis / L. B. Kier, L. H. Hall. – New York : Research Studies Press, 1986. – 262 p.

76. Kier, L. B. Molecular connectivity. I. Relationship to non-specific local anesthetic activity / L. B. Kier, L. H. Hall, W. J. Murray, M. Randić // J. Pharm. Sci. – 1975. – V. 64, № 12. – P. 1971–1974.

77. Красных, Е. Л. Прогнозирование энталпии испарения на основе модифицированных индексов Рандича. I. Алканы / Е. Л. Красных // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 1026–1032.
78. Красных, Е. Л. Прогнозирование энталпии испарения на основе модифицированных индексов Рандича. II. Многоатомные спирты / Е. Л. Красных // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 4. – С. 631–637.
79. Красных, Е. Л. Прогнозирование энталпии испарения на основе модифицированных индексов Рандича. Одноатомные спирты / Е. Л. Красных // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 557–561.
80. Красных, Е. Л. Прогнозирование энталпии испарения на основе модифицированных индексов Рандича. Карбоновые кислоты / Е. Л. Красных // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51, № 3. – С. 557–561.
81. McGowan, J. C. Estimates of the properties of liquids / J. C. McGowan // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1978. – V. 28, № 9. – P. 599–607.
82. Elbro, H. S. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers / H. S. Elbro, A. Fredenslund, P. Rasmussen // Ind. Eng. Chem. Res. – 1991. – V. 30, № 12. – P. 2576–2582.
83. Ihmels, E. C. Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities / E. C. Ihmels, J. Gmehling // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V. 42, № 2. – P. 408–412.
84. Портнова, С. В. Характеристики удерживания и энталпии сорбции сложных эфиров природных гидроксикарбоновых кислот на неподвижной фазе DB-1 / С. В. Портнова, Ю. Ф. Ямщикова, Е. Л. Красных // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 3. – С. 464–470.
85. Хайвер, К. Высокоэффективная газовая хроматография / К. Хайвер (ред.), Б. Ньютон, П. Сандра и др.; пер. с англ. М. А. Кожевник; под ред. В. Г. Бережина. – М. : Мир, 1993. – 288 с.

86. Крейчи, М. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии / М. Крейчи, Я. Паюrek, Р. Комерс. – М. : Мир, 1993. – 208 с.
87. Conder, J. R. Physicochemical measurement by gas chromatography / J. R. Conder, C. L. Young. – New York : Wiley, 1979. – 632 p.
88. Blokhina, S. V. Thermodynamics of solution in liquid crystalline poly(propyleneimine) dendrimers by inverse gas chromatography / S. V. Blokhina, N. V. Usol'tseva, M. V. Ol'khovich, A. V. Sharapova // J. Chromatogr. A. – 2008. – V. 1215, № 1–2. – P. 161–167.
89. Růžička, K. Simultaneous treatment of vapor pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for n-alkanes C5–C20 / K. Růžička, V. Majer // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1994. – V. 23, № 1. – P. 1–39.
90. Verevkin, S. P. Thermochemistry of halogen-substituted methylbenzenes / S. P. Verevkin, A. Yu. Sazonova, V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – V. 60, № 1. – P. 89–103.
91. Portnova, S. V. Vapor pressure, vaporization enthalpies, critical parameters, and heat capacities of alkyl glycolates / S. V. Portnova, Y. F. Yamshchikova, E. L. Krasnykh, E. D. Nikitin, A. P. Popov, M. Z. Faizullin // J. Chem. Eng. Data. – 2020. – V. 65, № 5. – P. 2566–2577.
92. Ямщикова, Ю. Ф. Давления насыщенных паров и энталпии испарения сложных эфиров яблочной кислоты / Ю. Ф. Ямщикова, С. В. Портнова, Е. Л. Красных // Журнал физической химии. – 2025. – Т. 99, № 1. – С. 23–31.
93. Яшин, Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я. И. Яшин. – М. : Химия, 1976. – 216 с.
94. ГОСТ 18995.1–73. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1998.
95. ГОСТ 33–2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2016.

96. Chickos, J. S. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 / J. S. Chickos, W. E. Acree // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2003. – V. 32, № 2. – P. 519–878.
97. Красных, Е. Л. Прогнозирование изменения теплоёмкости фазового перехода жидкость–пар на основе модифицированных индексов Рандича: алканы и кислородсодержащие соединения / Е. Л. Красных, С. В. Портнова // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, № 4. – С. 739–744.
98. Pavlovskii, A. A. Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on non-polar stationary phases / A. A. Pavlovskii, K. Héberger, I. G. Zenkevich // Journal of Chromatography A. – 2016. – V. 1445. – P. 126–134.
99. Портнова, С. В. Термодинамические характеристики равновесия жидкость–пар сложных эфиров дикарбоновых кислот : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Портнова Светлана Валериевна . – Самара : Самарский государственный технический университет, 2010. – 188 с.
100. Jarmelo, S. Structural and vibrational characterization of methyl glycolate in the low temperature crystalline and glassy states / S. Jarmelo, T. M. R. Maria, M. L. P. Leitão, R. Fausto // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V. 2, № 6. – P. 1155–1163.
101. Schröder, S. D. Intramolecular hydrogen bonding in methyl lactate / S. D. Schröder, J. H. Wallberg, J. A. Kroll, Z. Maroun, V. Vaida, H. G. Kjaergaard // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119, № 37. – P. 9692–9702.
102. Oliveira, T. S. D. Hydrogen-bonding interactions of malic acid with common atmospheric bases / T. S. D. Oliveira, A. Ghosh, P. Chaudhuri // J. Phys. Chem. A. – 2023. – V. 127, № 16. – P. 3551–3559.
103. Alonso, E. R. Unveiling five naked structures of tartaric acid / E. R. Alonso, I. León, L. Kolesniková, S. Mata, J. L. Alonso // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – V. 60. – P. 17410–17414.
104. Krasnykh, E. L. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates / E. L. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutecký, J. Doubek // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2006. – V. 38, № 6. – P. 717–723.

105. Verevkin, S. P. Paving the way to the sustainable hydrogen storage: thermochemistry of amino-alcohols as precursors for liquid organic hydrogen carriers / S. P. Verevkin, I. V. Andreeva, M. E. Konnova, S. V. Portnova, K. V. Zherikova, A. A. Pimerzin // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2021. – V. 163. – P. 106610.
106. Verevkin, S. P. Determination of vapor pressures and enthalpies of vaporization of 1,2-alkanediols / S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – V. 224. – P. 23–29.
107. Samarov, A. A. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of aliphatic esters / A. A. Samarov, A. G. Nazmutdinov, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibria*. – 2012. – V. 334. – P. 70–75.
108. Stenutz, E. NMR database [Электронный ресурс] / E. Stenutz. – URL: <https://www.stenutz.eu/> (дата обращения: 03.02.2025).
109. CRC handbook of chemistry and physics / W. M. Haynes, G. V. Civeille, B. T. Carr, D. R. Lide, T. J. Bruno, N. Nassif, D. Khuwayri Fayyad (eds.). – 95th ed. – Boca Raton : CRC Press, 2014. – 2704 p.
110. Aparicio, S. Computational study on the properties and structure of methyl lactate / S. Aparicio // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111, № 21. – P. 4671–4683.
111. Aparicio, S. The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization / S. Aparicio, R. Alcalde // *Green Chem.* – 2009. – V. 11, № 1. – P. 65–78.
112. Kulikov, D. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols: experimental results and values predicted by the ERAS-model / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – V. 192, № 1–2. – P. 187–207.
113. Krueger, P. J. Spectroscopic studies of alcohols. VI. Intramolecular hydrogen bonds in ethanolamine and its o- and n-methyl derivatives / P. J. Krueger, H. D. Mettee // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1965. – V. 43, № 11. – P. 2970–2977.
114. Thomsen, D. L. Intramolecular interactions in 2-aminoethanol and 3-aminoopropanol / D. L. Thomsen, J. L. Axson, S. D. Schröder, J. R. Lane, V. Vaida, H. G. Kjaergaard // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – V. 117, № 40. – P. 10260–10273.

115. Mulla, S. T. Intramolecular hydrogen bonding and intermolecular association of amino alcohols / S. T. Mulla, C. I. Jose // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1986. – V. 82, № 3. – P. 691–706.
116. Das, P. Conformational stability and intramolecular hydrogen bonding in 1,2-ethanediol and 1,4-butanediol / P. Das, P. K. Das, E. Arunan // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119, № 16. – P. 3710–3720.
117. Howard, D. L. Weak intramolecular interactions in ethylene glycol identified by vapor phase OH-stretching overtone spectroscopy / D. L. Howard, P. Jørgensen, H. G. Kjaergaard // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127, № 48. – P. 17096–17103.
118. Klein, R. A. Hydrogen bonding in diols and binary diol–water systems investigated using DFT methods. II. Calculated infrared OH-stretch frequencies, force constants, and NMR chemical shifts correlate with hydrogen bond geometry and electron density topology. A reevaluation of geometrical criteria for hydrogen bonding / R. A. Klein // J. Comput. Chem. – 2003. – V. 24, № 9. – P. 1120–1131.
119. Klein, R. A. Ab initio conformational studies on diols and binary diol–water systems using DFT methods: intramolecular hydrogen bonding and 1:1 complex formation with water / R. A. Klein // J. Comput. Chem. – 2002. – V. 23, № 6. – P. 585–599.
120. Verevkin, S. P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the 1,3-alkanediols / S. P. Verevkin // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – V. 52, № 1. – P. 301–308.
121. Frandsen, B. N. Lactic acid spectroscopy: intra- and intermolecular interactions / B. N. Frandsen, A. M. Deal, J. R. Lane, V. Vaida // J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 125, № 1. – P. 218–229.
122. Zhang, L. Density, speed of sound, and refractive index of binary mixture containing ethyl isobutyrate with cyclohexane at different temperatures combined with experiment and molecular simulation / L. Zhang, S. Tao, R. Yang, L. Li, X. Yin, T. Gong, Y. Wan // J. Chem. Eng. Data. – 2021. – V. 66, № 12. – P. 4534–4541.

123. Lin, L. Density and viscosity of a polyol ester lubricant: measurement and molecular dynamics simulation / L. Lin, M. A. Kedzierski // International Journal of Refrigeration. – 2020. – V. 118. – P. 188–201.
124. ASTM D341–20e1. Standard practice for viscosity–temperature equations and charts for liquid petroleum or hydrocarbon products. – ASTM International, 2020.
125. Малышев, В. П. Связь между кластерной теорией жидкостей и моделью вязкости Френкеля–Андраде / В. П. Малышев, А. М. Макашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69, № 7. – С. 1296–1305.
126. Verevkin, S. P. Improved Benson increments for the estimation of standard enthalpies of formation and enthalpies of vaporization of alkyl ethers, acetals, ketals, and ortho esters / S. P. Verevkin // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – V. 47, № 5. – P. 1071–1097.