

На правах рукописи

ЯМЩИКОВА ЮЛИЯ ФЕДОРОВНА

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза».

Научный руководитель

Портнова Светлана Валериевна,

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Официальные оппоненты:

Блохин Андрей Викторович,

доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Белорусского государственного университета;

Самаров Артемий Андреевич,

кандидат химических наук, доцент кафедры «Химической термодинамики и кинетики» Санкт-Петербургского государственного университета.

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород.

Защита состоится «03» марта 2026 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.377.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03; тел./факс (846) 3322122; e-mail: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 <https://d24237703.samgtu.ru/>

Автореферат разослан «___» ____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Ивлева Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Гидроксикарбоновые 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 гидроксикислот 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 критически оценивали 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.

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

Энталпии испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксикарбоновых 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. 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 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. Для представителей сложных эфиров гликоловой 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.

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 спек-

тральных 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 гидроксиарбоновых кислот, обусловленных меж- и внутримолекулярными водородными связями.

Объекты исследования: сложные эфиры гликоловой (алкилгликоляты), молочной (алкиллактаты), яблочной (диалкилмалаты), винной кислот (диалкилтартары) и спиртов нормального строения C₁–C₈.

Задачи работы:

- экспериментально определить равновесные давления насыщенных паров, энталпии испарения сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот при 298,2К;
- 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 степень 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 $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ в гомологических рядах сложных эфиров гидроксиарбоновых кислот. Линейный тренд изменения $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ 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 гидроксикарбоновых 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.

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 C₁–C₈;

- результаты экспериментального определения логарифмических индексов удерживания и величин термодинамических характеристик сорбции на неполярной фазе DB-1 для 22 эфиров гидроксикарбоновых кислот;

- экспериментальные данные по плотностям, кинематическим и динамическим вязкостям в температурном диапазоне 293,2-363,2 К для 12 сложных эфиров гликолевой, 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 гидроксикарбоновых кислот в жидкой фазе;
- модификация QSPR-метода прогнозирования энталпий испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксикарбоновых 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, плотно-

стей и кинематических вязкостей, обработка и интерпретация полученных результатов. Совместно с научным руководителем проводился анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводится общая характеристика работы, обосновывается её актуальность, определяются цель, задачи, излагаются научная новизна, защищаемые научные положения, теоретическая и практическая значимость.

В **первой главе** представлен литературный обзор, где рассмотрены все имеющиеся данные по равновесным давлениям паров, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, индексам удерживания на неполярных НЖФ, плотностям жидкостей и динамическим вязкостям сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Приведено обоснование выбора объектов исследования.

Во **второй главе** представлено описание синтеза сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, методология проведения экспериментов и расчетов термодинамических величин.

Эфиры гликоловой, D,L-молочной и D,L-яблочной кислот синтезировали по реакции этерификации и очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении (от 10 до 15 торр). Строение сложных эфиров было подтверждено методом масс-спектроскопии с использованием базы данных NIST. Чистоту образцов определяли методом ГЖХ. Основное содержание эфиров в образцах не ниже 99,7% масс.

Определение *времени удерживания* сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот проводили методом ГЖХ на программно-аппаратном комплексе «Хроматек – Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного капиллярной колонкой с привитой неполярной фазой DB-1 в изотермическом режиме в интервале температур 333,2–533,2 К. *Логарифмические индексы удерживания* рассчитывали по формуле Ковача:

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

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.

Экспериментальные величины индексов удерживания определяли из 3–5 измерений. С учетом доверительного интервала 0,95 погрешность составляла от 0,1 до 1,2 е.и.

На основе времен удерживания были рассчитаны **энталпии сорбции из фактора удерживания** (k) и **удельного удерживаемого объема** (V_g^T):

$$k = \frac{t_x - t_M}{t_M}, \quad (2)$$

где t_M – время удерживания несорбируемого компонента (метанола), t_x – время удерживания эфира (сорбата);

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

где V_g^T – удерживаемый объем вещества, см³/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 – комнатная температура, К; T_{col} – 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 , см³/мин; g – масса НЖФ в колонке, г.

Из зависимости натурального логарифма фактора удерживания (k) и удельного удерживаемого объема (V_g^T) от обратной температуры определяли изменение внутренней энергии сорбции:

$$\ln(k) \text{ или } \ln(V_g^T) = C - \frac{\Delta_{\text{сорб}}U^\circ}{R \cdot T \cdot 1000}. \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{сорб}}U^\circ$ – внутренняя энергия сорбции, кДж/моль; T – средняя температура хроматографического анализа, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Энталпию сорбции при средней температуре эксперимента определяли из величины внутренней энергии сорбции по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T_{\text{ср}}) = \Delta_{\text{сорб}}U^\circ - \frac{R \cdot T}{1000}. \quad (5)$$

На основании значений удельного удерживаемого объема были рассчитаны массовые предельные коэффициенты активности сорбата при бесконечном разбавлении:

$$\Omega_i^\infty = \frac{RT}{V_g^T \cdot M_i \cdot p_i^\circ}, \quad (6)$$

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

Из температурных зависимостей Ω_i^∞ определяли значения парциальной молярной избыточной энталпии смешения:

$$\ln \Omega_i^\infty = \frac{\overline{H_l^{E,\infty}}}{RT} - \frac{\overline{S_l^{E,\infty}}}{R}, \quad (7)$$

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

Значения избыточной энталпии смешения также были оценены с помощью выражения:

$$\Delta H^{E,\infty}(T) = \Delta_{\text{исп}}H^\circ(T) + \Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T), \quad (8)$$

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.

Равновесные давления паров сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот определяли методом переноса. Исследуемый образец наносили на стеклянную шарообразную насадку, которую помещали в терmostатированную U-образную трубку. Стеклянные шарики 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. Регистрацию температуры осуществляли электронным термометром ЛТ-300 (точность $\pm 0,05^\circ\text{C}$). Расход гелия измеряли с помощью пенного расходомера (с точностью до $\pm 0,008 \text{ дм}^3/\text{ч}, 0,5\text{-}1\%$) 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 $\pm 0,02\text{-}0,05 \text{ мг}, 1\text{-}2\%$). В качестве стандарта выступали алканы нормального строения. 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.

Давления паров исследуемых соединений вычисляли при каждом значении экспериментальной температуры по количеству испаренного и перенесенного газом-носителем в охлаждаемую ловушку вещества в условиях равновесия:

$$p_i = \frac{m_i \cdot R \cdot T}{M_i \cdot V_{He}}, \quad (9)$$

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 полученным значениям давлений паров сложных эфиров строили зависимость $\ln(p, \text{Па})$ от $1/(T, \text{К})$. Экспериментальные зависимости давлений насыщенного

пара от температуры аппроксимировали уравнением с учетом теплового изменения энталпии испарения:

$$R \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) = A + \frac{B}{T} + \Delta_{ж}^n C_p \cdot \ln \left(\frac{T}{T_{сред}} \right), \quad (10)$$

где A и B – коэффициенты, значение которых определяли из экспериментальных p - T данных, $\Delta_{ж}^n C_p$ – изменение теплоемкости при переходе жидкость-пар, которые ввиду отсутствия справочных значений были спрогнозированы QSPR-методом, основанным на индексах молекуллярной связности.

Разница между давлениями пара, вычисленными по уравнению (10) и экспериментальными величинами составляла не более 5%.

Энталпию испарения при средней температуре эксперимента и 298,2 К для исследуемых соединений рассчитывали следующим образом:

$$\Delta_{исп} H^\circ(T_{сред}) = \Delta_{ж}^n C_p \cdot T_{сред} - B, \quad (11)$$

$$\Delta_{исп} H^\circ(298,2) = \Delta_{ж}^n C_p \cdot 298,2 - B. \quad (12)$$

Погрешности полученных величин $\Delta_{исп} H^\circ(298,2)$ составили 1,0-1,9 кДж/моль (1,0-2,1%).

Энтропию испарения при средней температуре эксперимента и при 298,2 К определяли по уравнениям:

$$\Delta_{исп} S^\circ(T_{сред}) = \frac{\Delta_{исп} H^\circ(T_{сред})}{T_{сред}}, \quad (13)$$

$$\Delta_{исп} S^\circ(298,2) = \Delta_{исп} S^\circ(T_{сред}) - \Delta_{ж}^n C_p \cdot \ln \left(\frac{T_{сред}}{298,2} \right). \quad (14)$$

Плотность исследуемых соединений определяли по ГОСТ 18995.1-73 с помощью пикнометра типа ПЖ-2 на 10 мл. За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышало 0,0003 г/см³. Погрешность определения плотностей составляет ±1,1 кг/м³ для доверительного интервала 0,95.

Кинематическую вязкость определяли по ГОСТ 33-2016 с применением вискозиметра ВПЖ-2. Диаметры капилляров вискозиметров: для алкилгликолятов и алкиллактатов – 0,56 мм, а для диалкилмалатов – 0,76 мм. 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 мм²/с. Погрешность определения кинематической вязкости для сложных эфиров гликолевой и молочной кислот составляет ±0,01 мм²/с для доверительного интервала 0,95 и для сложных эфиров яблочной кислоты – ±0,03 мм²/с для доверительного интервала 0,95.

В третьей главе представлены экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов.

Индексы удерживания и энталпии сорбции

Значения индексов удерживания в исследованном диапазоне температур были аппроксимированы линейным уравнением:

$$I=a+b\cdot T(K) \quad (15)$$

Коэффициенты детерминированности R^2 для большинства соединений составляет более 0,9. По полученным уравнениям (15) можно оценить индексы удерживания и идентифицировать исследуемые соединения при других температурах, близких к использованному диапазону.

В исследованном интервале температур для всех сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот значение индекса удерживания линейно повышается с увеличением температуры. Следовательно, взаимодействие между молекулами эфиров в условиях анализа отсутствуют. Следует отметить, что для эфиров молочной и гликоловой кислот приращение индексов на 10 К 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 эфирная группа дает приращение порядка 1 е.и. на каждые 10 К.

Были проанализированы корреляции индексов удерживания от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте (nC) при температуре 393,2 К для эфиров монокарбоновых кислот и 503,2 К для эфиров дикарбоновых кислот. Графики корреляций линейны. Индексы метиловых эфиров незначительно выпадают из линейного тренда. Получены следующие уравнения ($nC \geq 2$):

для эфиров гликоловой кислоты $I_{393,2}=100,6\cdot nC+555,6 \quad R^2=0,999;$ (16)

для эфиров молочной кислоты $I_{393,2}=98,8\cdot nC+595,5 \quad R^2=0,999;$ (17)

для эфиров яблочной кислоты $I_{503,2}=95,0\cdot nC+860,7 \quad R^2=0,999;$ (18)

для эфиров винной кислоты $I_{503,2}=95,6\cdot nC+950,7 \quad R^2=0,999.$ (19)

Полученные уравнения 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.

Были рассчитаны величины $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ (кДж/моль) при 393,2 К для монокарбоновых кислот и 503,2 К для дикарбоновых кислот, полученные через фактор удерживания (k) и удельный удерживаемый объем (V_g^T). Значения, полученные различными методами расчета, согласуются в пределах погрешности. Погрешность определения $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ не превышает 1,4 кДж/моль.

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 1 и 2). Метиловые эфиры незначительно отклоняются от линейных корреляций.

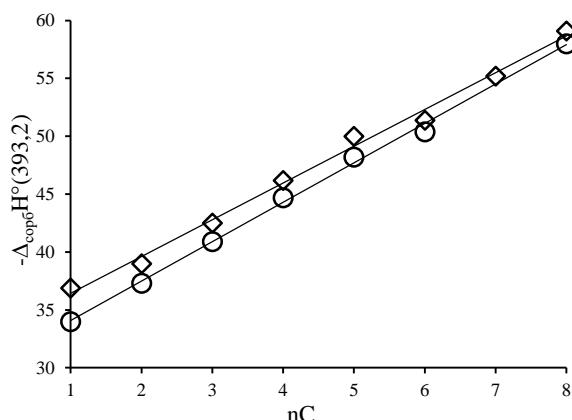


Рисунок 1. Изменение энталпий сорбции при увеличении числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров гликолевой (○) и молочной (◊) кислот при 393,2 К

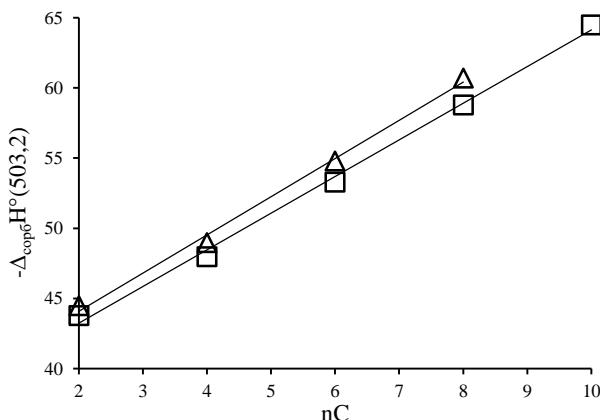


Рисунок 2. Изменение энталпий сорбции при увеличении числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров яблочной (□) и винной (Δ) кислот при 503,2 К

При $nC \geq 2$ вклад CH_2 -группы в значение энталпии сорбции при 393,2 К для сложных эфиров гликолевой и молочной кислот составляет 3,41 кДж/моль и 3,18 кДж/моль и при 503,2 К – 2,72 кДж/моль и 2,61 кДж/моль для диалкилмалатов и диалкилтартратов. Снижение вклада CH_2 -группы в энталпию сорбции по сравнению с *n*-алканами и *n*-кетонами (4,4–4,5 кДж/моль) для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе. Образование внутримолекулярной водородной связи доказано спектральными и расчетными методами для метилгликолята¹ и метиллактата². Наличие в газовой фазе внутримолекулярной водородной связи подтверждено для яблочной кислоты³ и двух внутримолекулярных водородных связей для винной кислоты⁴. Можно предположить, что в сложных эфирах яблочной и винной кислот сохраняется возможность образования внутримолекулярной водородной связи. 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 внутримолекулярные водородные связи в газовой фазе.

¹Jarmelo S; Maria T.M.R.; Luísa P. Leitão M.; Fausto R.//Phys. Chem. Chem. Phys.2000, V. 2, P. 1155-1163.

²Schrøder S.D.; Wallberg J.H., Kroll J.A.; Maroun Z.; Vaida V.; Kjaergaard H.G.// J. Phys. Chem. A 2015, V. 119, № 37, P. 9692–9702.

³Oliveira T.S.D.; Ghosh A.; Chaudhuri P.// J. Phys. Chem. A. 2023, V. 127, № 16, P. 3551–3559.

⁴Alonso E.R.; León I.; Kolesniková L.; Mata S.; Alonso J.L.// Angew. Chem., Int. Ed.2021, V. 60, № 32, P. 17410-17414.

Давления насыщенных паров

В таблице 1 приведены значения коэффициентов уравнения (10), а также значения энталпии испарения (298,2 К) и энтропии испарения (298,2 К) для сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот. Давления паров метиловых и этиловых эфиров гликолевой и яблочной кислот, измеренные методом переноса, удовлетворительно согласуются с результатами эбулиометрических исследований, приведенных в литературе.

Энталпия и энтропия испарения

Энталпий и энтропии испарения при 298,2 К, рассчитанные по полученным зависимостям давлений насыщенных паров от обратной температуры, представлены в таблице 1. Значение $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ метилгликолята, полученное из давлений насыщенного пара методом эбулиометрии в работе Стила и др., хорошо согласуется с новым экспериментальным результатом. Значения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ метилгликолята и этилгликолята, рассчитанные из р-Т данных справочников Штефенсона и Малановски, Сталла, ниже значений, определенных в данной работе. Значения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ для диметилмалата и диэтилмалата, рассчитанные из справочника Штефенсона и Малановски, согласуются в пределах погрешности с величинами, определенными в этой работе.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнения аппроксимации р-Т зависимостей и значения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ и $\Delta_{\text{исп}}S^\circ(298,2)$ для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

nC	Температурный интервал, К	A	B	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_p{}^{\text{оа}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}S^\circ(298,2)$, Дж/моль
Сложные эфиры гликолевой кислоты						
1	289,4-328,8	310,6	-78393,0	87,9	$52,2 \pm 1,2$	$136,9 \pm 1,5$
2	293,4-333,0	325,0	-83446,3	95,1	$55,1 \pm 1,0$	$143,8 \pm 2,3$
3	299,4-343,2	335,2	-88678,9	102,2	$58,2 \pm 1,0$	$136,9 \pm 1,5$
4	303,6-341,0	351,2	-95286,0	109,3	$62,7 \pm 1,4$	$143,8 \pm 2,3$
5	303,6-343,3	356,7	-99722,3	116,3	$65,0 \pm 1,1$	$142,8 \pm 1,7$
6	301,6-343,5	373,5	-107576,8	123,6	$70,7 \pm 1,3$	$153,3 \pm 1,9$
8	313,6-353,4	394,1	-118744,1	137,9	$77,6 \pm 2,1$	$162,7 \pm 3,4$
Сложные эфиры яблочной кислоты						
1	303,5-343,3	388,3	-114870,1	135,6	$74,4 \pm 1,3$	$156,5 \pm 1,5$
2	313,4-353,3	396,3	-118512,4	141,2	$76,4 \pm 1,1$	$159,6 \pm 1,1$
3	313,4-353,2	412,0	-126996,6	150,7	$82,1 \pm 1,5$	$165,8 \pm 2,3$
4	323,5-363,2	433,7	-137713,9	161,2	$89,7 \pm 1,9$	$176,9 \pm 2,8$
5	329,5-369,1	457,6	-149393,0	172,4	$98,0 \pm 1,0$	$187,6 \pm 1,3$

^a – значения спрогнозированные QSPR-методом, основанным на модифицированных индексах Рандича.

Оценка энталпийного и энтропийного вкладов в свободную энергию испарения выявила, что энталпийный вклад у сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот преобладает над энтропийным.

Корреляция энталпий испарения от логарифмических индексов удерживания в ряду гомологов является проверкой внутренней согласованности экспериментальных результатов. Значения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ метиловых эфиров выпадают из корреляции и не были включены в них. Полученные графики линейны, что свидетельствуют о согласованности экспериментальных данных и описываются следующими уравнениями ($nC \geq 2$):

для эфиров гликоловой кислоты

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 0,034 \cdot I_{393,2} + 29,3R^2 = 0,987; \quad (20)$$

для эфиров яблочной кислоты

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 0,038 \cdot I_{503,2} + 28,4R^2 = 0,993. \quad (21)$$

Корректность полученных значений энталпий испарения также была оценена сравнением величины избыточных энталпий смешения «сорбат-НЖФ» для сложных эфиров гликоловой кислоты, полученных из температурных зависимостей массовых предельных коэффициентов активности Ω_i^∞ эфира при бесконечном разбавлении в неподвижной жидкой фазе в условиях ГЖХ и по разнице значений энталпии испарения и сорбции при выбранной температуре хроматографического анализа (таблица 2). Для сложных эфиров яблочной кислоты сравнить значения избыточных энталпий смешения невозможно, ввиду различия температурного диапазона метода транспирации (303,5-369,1 К) и хроматографического метода (503,2-533,2 К). Пересчет энталпии испарения к средней температуре хроматографического эксперимента вносит значительную погрешность в значение $\Delta H^{E,\infty}$.

Таблица 2—Сравнение избыточных энталпий смешения для сложных эфиров гликоловой кислоты

nC	T, K	$-\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(378,2)$, кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(378,2)$, кДж/моль	$\bar{H}_l^{E,\infty}$, кДж/моль	$\Delta H^{E,\infty}(\Omega_i^\infty)$, кДж/моль
1	378,2	33,9±0,5	45,2±1,2	11,2	11,3
2	378,2	37,1±0,3	47,5±1,0	10,3	10,4
3	378,2	40,8±0,3	50,0±1,0	9,2	9,3
4	378,2	44,6±0,4	54,0±1,4	9,4	9,4
5	378,2	48,1±0,5	55,7±1,1	7,6	6,4

Видно, что избыточная энталпия смешения $\Delta H^{E,\infty}$, рассчитанная из значений энталпий испарения и сорбции, совпадает с аналогичной величиной, вычисленной из температурной зависимости массовых предельных коэффициентов активности.

Корреляция энталпий испарения и числа атомов углерода в ряду гомологов также является проверкой внутренней согласованности экспериментальных ре-

зультатов. Графики корреляций $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот представлены на рисунках 3 и 4.

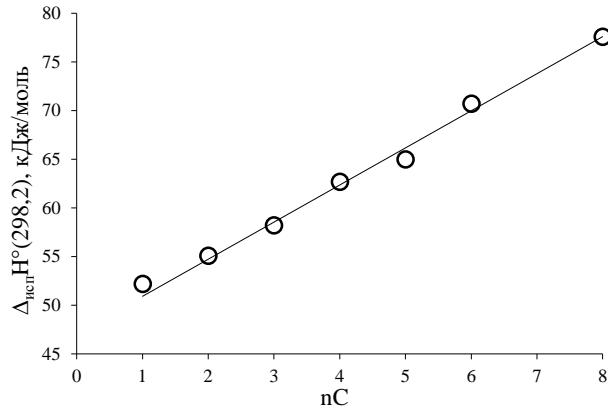


Рисунок 3. Изменение энталпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров гликолевой кислоты

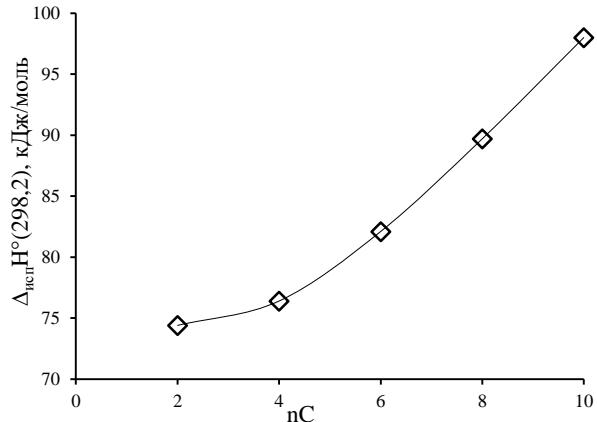


Рисунок 4. Изменение энталпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте для сложных эфиров яблочной кислоты

Значение энталпии испарения метилового эфира гликолевой кислоты отклоняется от линейного тренда. Корреляция $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ для сложных эфиров гликолевой кислоты от числа атомов С для $n \geq 2$ описывается следующим уравнением:

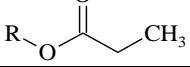
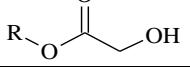
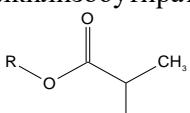
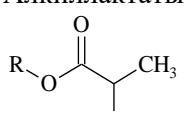
$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2) = 3,81n + 47,1, \quad R^2 = 0,993. \quad (22)$$

Энталпии испарения диметилового и диэтилового эфира яблочной кислоты значительно отклоняются от линейного тренда. Линейное изменение энталпий испарения выявлено для диалкилмалатов при $nC \geq 3$.

Энталпию испарения можно рассматривать как количество энергии, необходимое для разрыва всех межмолекулярных сил жидкой фазы и высвобождения одного невзаимодействующего моля молекул в газовую фазу. Для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот межмолекулярные водородные связи преобладают в жидком состоянии, а в газовой фазе преобладает конформер с внутримолекулярной водородной связью. При переходе из жидкой в газовую фазу молекулы претерпевают конформационные изменения, образуя внутримолекулярную водородную связь. Выше было показано, что внутримолекулярная водородная связь в газовой фазе образуется у всех представителей гомологических рядов алкилгликолятов и алкиллактатов. Следовательно, по известному значению энергии внутримолекулярной водородной связи ($E_{\text{в/м ВС}}$) между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы для метилгликолята (11 кДж/моль¹) и метиллактата (12,9 кДж/моль²) можно оценить энергию межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе ($E_{\text{м/м ВС}}$) (таблица 3):

$$E_{\text{м/м ВС}} = \Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)_{\text{гидроксиэфир}} - \Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)_{\text{эфир}} + E_{\text{в/м ВС}}. \quad (23)$$

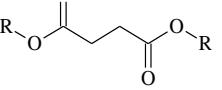
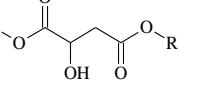
Таблица 3 - Расчет энергии межмолекулярной водородной связи в жидкости сложных эфиров гликолевой и молочной кислот

nC	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, кДж/моль		Δ , кДж/моль	$E_{\text{B/m BC}}$, кДж/моль	$E_{\text{M/m BC}}$, кДж/моль
	Алкилпропионаты 	Алкилгликоляты 			
1	$35,8 \pm 0,1$	$52,2 \pm 1,2$	19,9	11	27,4
2	$39,9 \pm 0,1$	$55,1 \pm 1,0$	19,7	11	26,2
3	$43,9 \pm 0,1$	$58,2 \pm 1,0$	19,1	11	25,3
4	$48,5 \pm 0,4$	$62,7 \pm 1,4$	19,1	11	25,2
5	$52,2 \pm 0,1$	$65,0 \pm 1,1$	16,4	11	23,8
6	$57,1 \pm 0,2$	$70,7 \pm 1,3$	18,8	11	24,6
8	$66,4 \pm 0,2$	$77,6 \pm 2,1$	16,9	11	22,2
-	Алкилизобутираты 	Алкиллактаты 	-	-	-
1	37,42	$51,5 \pm 1,0$	14,1	12,9	26,9
2	$41,0 \pm 0,1$	$54,0 \pm 0,8$	13,0	12,9	25,9
3	$46,7 \pm 0,1$	$56,1 \pm 0,6$	9,4	12,9	22,3

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/моль⁵). 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.

Энергия водородных связей у диалкилмалатов была оценена по разнице энталпий испарения при 298,2 К диалкилсукцинатов (литературные данные) и диалкилмалатов (таблица 4).

Таблица 4 - Разница в энталпиях испарения при 298,2 К диалкилсукцинатов и диалкилмалатов

nC	Диалкилсукцинаты 	Диалкилмалаты 	Δ , кДж/моль
1	$61,0 \pm 0,3$	$74,4 \pm 1,5$	13,4
2	$65,1 \pm 0,3$	$76,5 \pm 1,6$	11,3
3	$71,0 \pm 0,3$	$81,4 \pm 1,7$	10,4

⁵ Kulikov D.; Verevkin S.P.; Heintz A.// Fluid Phase Equilib. 2001, V. 192, P. 187–207.

4	$79,1 \pm 0,4$	$92,2 \pm 2,1$	13,1
5	$89,7 \pm 1,6$	$98,0 \pm 1,9$	8,3

За исключением выпадающего значения для дибутиловых эфиров 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.

Плотность жидкостей

Полученные экспериментальные результаты по определению плотности сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в температурном диапазоне от 298,2 до 353,2 К и атмосферном давлении согласуются в пределах погрешности с единичными справочными значениями и данными для метил-, этил- и бутиловых эфиров молочной кислоты.

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 4) у алкиллактатов и алкилгликолятов близка, то наблюдаемое различие является следствием менее плотной упаковки молекул в жидкости из-за наличия CH_3 -группы рядом со свободной OH-группой. Максимальное изменение значений плотности наблюдается для первых двух представителей сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот ($93,5$ и $76,6 \text{ кг}/\text{м}^3$). Далее разница плотности алкилгликолятов и алкиллактатов в среднем составляет $48,3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Был оценён вклад гидроксильной группы по разнице плотностей этиловых эфиров гидроксикарбоновых и литературных данных для этиловых эфиров карбоновых кислот. Наибольшее значение наблюдали для этилгликолята ($211,0$ - $216,5 \text{ кг}/\text{м}^3$), а для диэтилмалата – минимальные ($94,0 \text{ кг}/\text{м}^3$).

Приращение значения плотности на 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 CH_2 -фрагмент для исследованных соединений.

Кинематическая вязкость

Полученные кинематические вязкости жидких сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в диапазоне температур от 298,2 до 363,2 К и атмосферном давлении согласуются в пределах погрешности с единичными справочными значениями и данными для метил-, этил- и бутиловых эфиров молочной кислоты.

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

Динамическая вязкость

Для описания температурной зависимости динамической вязкости использовали уравнение Френкеля–Андраде. Полученные величины энергий активации вязкого течения жидкости E_a и параметр А для сложных эфиров гликоловой, молочной и яблочной кислот в температурном диапазоне 303,2–363,2 К представлены в таблице 5.

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.

Таблица 5 - Параметры уравнения Френкеля–Андраде и степеней ассоциаций молекул сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот

nC	$A^a, 10^{-4} \text{МПа}\cdot\text{с}$	$E_a^a, \text{кДж/моль}$	$M_{acc}^b, \text{г/моль}$	f_{acc}^c
Сложные эфиры гликоловой кислоты				
1	21,63	$17,97 \pm 0,43$	233,4	2,6
2	20,89	$18,02 \pm 0,58$	234,0	2,3
3	15,55	$19,05 \pm 0,46$	247,4	2,1
4	13,97	$19,75 \pm 0,51$	256,5	1,9
5	10,98	$20,77 \pm 0,51$	269,7	1,8
Сложные эфиры молочной кислоты				
1	22,09	$17,43 \pm 0,48$	226,4	2,2
2	21,38	$17,29 \pm 0,37$	224,5	1,9
3	18,31	$18,11 \pm 0,44$	235,2	1,8
4	17,39	$18,54 \pm 0,45$	240,8	1,6
5	14,01	$19,54 \pm 0,49$	253,8	1,6
Сложные эфиры яблочной кислоты				
1	0,681	$31,48 \pm 1,59$	408,8	2,5
2	4,593	$24,77 \pm 0,77$	321,7	1,7
3	4,202	$25,32 \pm 0,74$	328,8	1,5
4	5,453	$24,82 \pm 0,67$	322,3	1,3
5	4,164	$25,84 \pm 1,17$	335,6	1,2

^a $\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$, где R – 8,314 кДж/моль;

^b $M_{acc} = \frac{E_a}{0,077}$, где 0,077 – удельная энергия активации вязкого течения линейных углеводородов⁶, кДж/г;

^c $f_{acc} = \frac{M_{acc}}{M_r}$, где M_r – молекулярная масса исследуемого соединения, г/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 гидроксикарбоновых кислот и карбоновых кислот характеризует вклад ассоциации молекул в жидкой фазе за счет образования межмолекулярной водородной связи. На основе значений E_a была определена **средняя масса ассоциированных молекул (M_{acc}) и степень ассоциаций молекул (f_{acc})** (таблица 5) для сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

⁶Смородинов В.С. // Изв. Том. политехн. ун-та 1970, Т. 163, С. 145–153.

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.

Прогнозирование энтальпии испарения

Для анализа прогностических возможностей существующих *расчетных методов* оценки энтальпии испарения при 298,2 К были использованы экспериментальные величины $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, полученные в этой работе, и данные, рассчитанные аддитивными методами (Коэна, Дукроса, Домальски и Веревкина) и QSPR-методом. Различия между экспериментальными и расчетными значениями энтальпий испарения представлены в таблице 6 с использованием средней абсолютной ошибки в процентах (MAPE).

Спрогнозированные значения энтальпий испарения при 298,2 К значительно завышены, особенно заметен этот разрыв для первых представителей гомологического ряда C₁-C₃. Тенденция изменения разности между экспериментальными и спрогнозированными значениями при увеличении числа CH₂-групп в молекуле эфиров одинакова для всех методов (рисунок 5). Эти отклонения связаны с учетом только межмолекулярных взаимодействий, обусловленных высоким дипольным моментом эфиров, и не учётом влияния межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе.

Таблица 6 – Средняя абсолютная ошибка в процентах (MAPE, %)^a результатов прогнозирования энтальпий испарения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$

Метод	Алкил гликоляты	Алкил лактаты	Диалкил малаты
Коэн	10,6	17,9	14,6
Дукрос	17,0	19,7	20,7
Домальски	15,9	12,4	10,7
Веревкин	16,4	11,6	21,3
QSPR	13,0	18,2	19,4
QSPR модиф.	2,2	1,7	3,7

^aMAPE = $(100/N)(\sum |Y_c^{\text{exp}} - Y_c^{\text{calc}}| / Y_c^{\text{exp}})$, где N — количество точек экспериментальных данных, Y_c^{exp} и Y_c^{calc} — экспериментальные и расчетные значения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$.

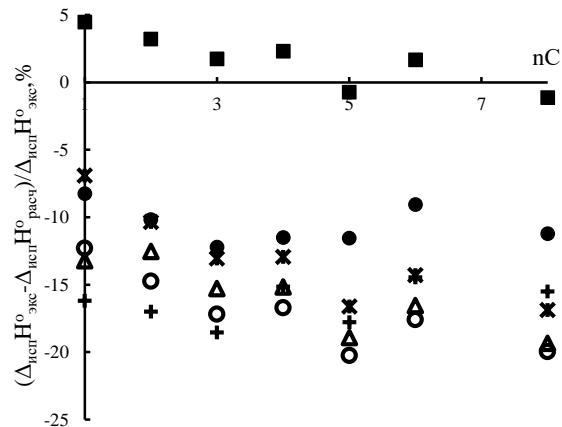
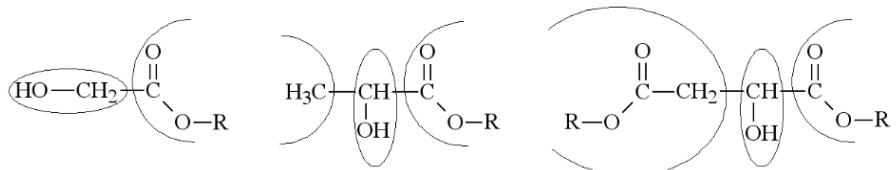


Рисунок 5. Относительное отклонение расчетных значений $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ от экспериментальных для эфиров гликолевой кислоты: ● — Коэн; ○ — Дукрос; Δ — Домальски; + — Веревкин; ж — QSPR-метод; ■ — модифицированный QSPR-метод.

Для повышения точности расчета было принято решение модифицировать QSPR-метод. Ранее было выявлено, что на значение энталпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот оказывает влияние энергия межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе и степень экранирования гидроксильной группы алкильными заместителями спиртовых фрагментов. Рассмотрим заместители, экранирующие гидроксильную группу в молекулах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.



Для учета вклада водородной связи и степени её экранирования при расчете энталпии испарения при 298,2К был предложен дополнительный параметр χ_b , рассчитываемый по следующему уравнению:

$$\chi_b = -(1,316 \cdot \ln(0^{-3} \chi_{alk1} \cdot 0^{-3} \chi_{alk2} \cdot m) - 0,220), \quad (24)$$

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

Параметр χ_b учитывали при определении суммарного индекса $^{3-0}\chi$. Энталпию испарения при 298,2 К рассчитывали по уравнению, применяемому в рассматриваемом QSPR-методе:

$$\Delta_{исп}H^\circ(298,2) = 1,6883 \cdot {}^{3-0}\chi + 2,0781 \quad (26)$$

Различия между экспериментальными и расчетными значениями представлены в таблице 6. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 C₁-C₈ определены логарифмические индексы удерживания и энталпии сорбции для исследуемых соединений. Показано, что на значение энталпии сорбции сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот оказывает влияние внутримолекулярная водородная связь, образующаяся в газовой фазе.

Линейное изменение $\Delta_{\text{спр}}H^\circ(T)$ 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 C₁–C₈ 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 C₁–C₅.

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 основных работ, опубликованных по теме диссертации

В изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science:

1. 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.
2. Portnova, S. V. Density and Viscosity of Glycolic, Lactic, and Malic Acid Esters / S. V. Portnova, N. S. Kuzmina, Yu. F. Yamshchikova, E. L. Krasnykh // J. Chem. Eng. Data. – 2022. – V. 67, № 9. – P. 2323–2332. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00267>

3. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01195>
4. 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. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020225>
- В тезисах докладов:*
5. Yamshchikova Yu.F., Portnova S.V., Krasnykh E.L. Prediction enthalpies of vaporization of esters of hydroxycarboxylic acids by QSPR method: abstr. // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024): book of abstracts (Ivanovo, 2024). – 2024. – P. 193.
6. Portnova S.V., Yamshchikova Yu.F., Krasnykh E.L., Kuzmina N.S. Influence of the structure of esters of natural hydroxycarboxylic acids on thermodynamic and thermophysical property: abstr. // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): book of abstracts (Kazan, 2022). – 2022. – P. 104.
7. Ямщикова Ю.Ф. Изучение физико-химических свойств сложных эфиров гликоловой кислоты – «зеленых» растворителей: тез. докл. // Материалы XXIV международной экологической студенческой конференции (Новосибирск, 2022 г.). – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2022. – С. 45.
8. Ямщикова Ю.Ф., Портнова С.В. Определение давления насыщенных паров и энталпий испарения сложных эфиров яблочной кислоты: тез. докл. // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): сб. материалов (Нижний Новгород, 2020 г.). – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. – С. 457.
9. Yamshchikova Yu.F., Portnova S.V., Krasnykh E.L. Vapor Pressure and Vaporization Enthalpies of Glycolic Acid Esters: abstr. // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019): book of abstracts (Saint Petersburg, 2019). – 2019. – P. 271.
10. Портнова С.В., Ямщикова Ю.Ф., Красных Е.Л. Взаимосвязь энталпий сорбции и испарения сложных эфиров некоторых природных гидроксикислот: тез. докл. // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. материалов (Тверь, 2018 г.). – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – С. 446–447.
11. Портнова С.В., Ямщикова Ю.Ф. Изучение давления паров и энталпии испарения сложных эфиров гликоловой кислоты: тез. докл. // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. материалов (Тверь, 2018 г.). – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – С. 196–199.
12. Ямщикова Ю.Ф., Портнова С.В. Определение давления насыщенного пара и энталпий испарения сложных эфиров молочной кислоты: тез. докл. // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): сб. материалов (Нижний Новгород, 2018 г.). – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 25.
13. Portnova S.V., Yamshchikova Yu.F., Pogotovko E.M., Krasnykh E.L. The retention indices and thermodynamic characterization of the sorption of lactic acid esters: abstr. // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): book of abstracts (Akademgorodok, Novosibirsk, 2017). – 2017. – P. 162.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета

24.2.377.03 при ФГБОУ ВО

«Самарский государственный технический университет»

(протокол № 14 от «23» декабря 2025 г.)

Заказ № Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244