

УДК 544.31:547.326

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ****Е.Л. Красных, С.В. Портнова***Самарский государственный технический университет, Россия*

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Статья поступила 13 апреля 2015 г.

В работе предложен метод прогнозирования на основе модифицированных индексов Рандича для оценки энтальпий испарения при стандартных условиях $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ для сложных эфиров различного строения и с различным числом эфирных групп. Показано, что предложенный метод позволяет прогнозировать энтальпии испарения эфиров с точностью, не уступающей экспериментальной.

DOI: 10.15372/JSC20160303

Ключевые слова: энтальпия испарения, топологический индекс, индекс связанности, сложные эфиры, прогнозирование.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры широко используются в современной химической промышленности. Это — растворители, пластификаторы, регуляторы вязкости для полимеров и т.д. Особый интерес представляют соединения, содержащие несколько сложноэфирных групп, например сложные эфиры дикарбоновых кислот или эфиры многоатомных спиртов. Для создания технологий получения и оценки их эксплуатационных свойств необходимы данные по энтальпиям испарения. Количество экспериментальных данных по энтальпиям испарения $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ сложных эфиров в литературе ограничено, особенно для эфиров дикарбоновых кислот или многоатомных спиртов. Таким образом, возникает необходимость в прогнозировании энтальпий испарения при стандартных условиях с привлечением методов, не требующих никаких исходных экспериментальных данных при расчете. Для расчета $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ сложных эфиров существуют аддитивные [1—5], аддитивно-корреляционные [6, 7] и QSPR [8] методы. Однако эти методы настроены в основном на сложные эфиры с одной эфирной группой, и как они поведут себя в случае наличия в исследуемом соединении двух и более сложноэфирных групп остается неясным, особенно с учетом того, что подобные соединения склонны к межмолекулярным взаимодействиям.

Цель работы — разработка топологического метода прогнозирования энтальпий испарения сложных эфиров с различным числом сложноэфирных групп совместно с анализом существующих методов прогнозирования.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Методика расчета энтальпии испарения топологическим методом, основанном на модифицированных индексах Рандича, подробно описана в ранее опубликованных работах [9—11].

За основу при расчетах энтальпий испарения сложных эфиров было принято уравнение, использованное в работе [9]:

$$\Delta H_{v, 298 \text{ K}} = 1,6883 \cdot {}^{0-3}\chi + 2,0781, \quad (1)$$

где ${}^{0-3}\chi$ — суммарный индекс ${}^{0-3}\chi = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4}$; ${}^0\chi = \sum_1^n 1/\text{Ln}(\delta_i)$ — индекс связанности нулевого порядка;

${}^1\chi = \sum_1^m 1/\text{Ln}(\delta_i\delta_j)$ — индекс связанности первого порядка;

${}^2\chi = \sum_1^p 1/\text{Ln}(\delta_i\delta_j\delta_k)$ — индекс связанности второго порядка; ${}^3\chi = \sum_1^r 1/\text{Ln}(\delta_i\delta_j\delta_k\delta_l)$ — индекс связанности третьего порядка; δ — кодовые числа (дескрипторы). Для углеродных атомов значения дескрипторов были взяты из работы [9] и составили: 1,4773 — для первичного, 1,6201 — для вторичного, 2,3685 — для третичного и 7,5949 — для четвертичного атомов углерода.

В качестве дескриптора эфирной составляющей была взята сложноэфирная группа (—COO—). Для расчета значения данного дескриптора был выбран тренировочный набор из 19 сложных эфиров различного строения, для которых имеются надежные данные по энтальпиям испарения [12—17]. Полученное значение дескриптора для сложноэфирной группы составило 1,1467, а результаты расчета представлены в табл. 1. В этой же таблице представлены и результаты расчета другими аддитивными, аддитивно-корреляционными и QSPR методами. В работе были рассмотрены расчетные методы следующих авторов: аддитивный метод Домальски [1], аддитивный метод Коэна [2], аддитивный метод Дукроса [3], аддитивный метод Веревкина [4], аддитивный метод Лебедева [5], аддитивно-корреляционный метод Долмацонне [6], аддитивно-корреляционный метод Марерро [7], QSPR метод Жоховой [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложные эфиры с одной эфирной группой. Тестирование предлагаемого метода и его сравнение с имеющимися расчетными методами [1—8] проведено с использованием литературных данных по энтальпиям испарения 30 сложных эфиров различного строения, содержащих одну сложноэфирную группу (табл. 2).

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

- QSPR метод Жоховой и аддитивный метод Коэна имеют значительные отклонения по результатам прогноза и не могут быть рекомендованы для прогнозирования $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ сложных эфиров;

- аддитивно-корреляционный метод Марерро и аддитивные методы Домальски и Веревкина имеют достаточно высокие значения дисперсий и также не рекомендуются для прогнозирования $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ сложных эфиров;

- предлагаемый QSPR метод, аддитивный метод Лебедева и аддитивно-корреляционный метод Долмацонне являются наиболее точными и могут быть рекомендованы для прогнозирования $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$ сложных эфиров.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот и этиленгликоля. Переход от соединений с одной эфирной группой к веществам с двумя или тремя эфирными группами резко снижает качество прогноза $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$. Представленные в табл. 3 и 4 результаты расчета рассматриваемыми методами показывают значительные отклонения от экспериментальных значений, которые достигают 20 кДж/моль и более, что неприемлемо. Такие значительные отклонения вряд ли вызваны экспериментальными ошибками, вероятнее всего, это связано с несовершенством методов прогнозирования, которые не учитывают наличие межмолекулярных взаимодействий. Попытки ввести поправки на наличие нескольких сложноэфирных групп, например в работе [5], не приводят к заметному улучшению, повышается точность расчетных значений только для тех индивидуальных соединений, по которым была выполнена настройка метода. Это говорит о том, что межмолекулярные взаимодействия в соединениях с несколькими сложноэфирными группами непостоянны и изменяются в зависимости от структуры молекулы.

Экспериментальные данные по энтальпиям испарения
и результаты расчета для тренировочного набора сложных эфиров

Соединение	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}} - \Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{расч}}$, кДж/моль								
			Предлагаемый метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR
			$^{0-3}\chi$		[1]	[2]	[3, 4]	[5]	[6]	[7]	
Изопропилацетат	37,2±0,2	[12]	19,7257	1,8	0,3	-1,7	-0,1	1,1	0,5	-0,4	-1,0
Метилизобуаноат	37,3±0,2	[12]	19,7757	1,8	-1,7	0,4	—	1,2	-0,5	0,0	-0,9
Бутилацетат	43,6±0,2	[12]	23,5861	1,7	0,5	-1,2	0,2	0,1	-0,3	-2,4	0,7
Этилбуаноат	42,0±0,1	[12]	23,6033	0,1	1,7	3,0	0,1	0,8	-1,0	-1,1	-0,9
Этилизобуаноат	39,8±0,1	[12]	22,5453	-0,3	-2,1	-1,3	-2,7	0,6	-1,4	-2,4	-3,1
<i>трет</i> -Бутилацетат	38,0±0,2	[12]	20,8650	0,7	-0,5	1,9	-0,1	-1,0	-0,7	-2,2	-4,9
Метил-2,2-диметилпропионат	39,0±0,5	[12]	20,9837	1,5	-1,7	2,9	—	0,6	0,1	3,1	-3,9
Метилгексаноат	48,4±0,2	[13]	26,5368	1,5	0,8	4,4	—	0,8	-0,5	0,8	0,7
Этил-2,2-диметилпропионат	41,4±0,2	[14]	23,8883	-1,0	-2,2	1,1	-5,3	-0,1	-1,0	0,6	-6,3
3-Метилбутилацетат	46,4±0,2	[15]	25,6672	1,0	-0,5	0,3	-0,6	0,1	-1,0	-2,5	-1,3
1,1-Диметилпропилацетат	42,8±0,3	[12]	23,8740	0,4	-0,8	-2,4	-0,1	-1,0	-0,8	1,6	-7,4
	40,3±0,2	[13]	23,8740	-2,1	1,7	0,1	2,4	1,5	1,7	4,1	-4,9
Гексилацетат	51,9±0,3	[16]	29,4875	0,0	-1,4	-2,1	-1,3	-1,2	-1,6	-3,5	-0,6
Этилгексаноат	50,6±0,4	[15]	29,5015	-1,3	0,1	2,4	-0,9	-0,1	-1,9	-2,3	-1,9
Гептилацетат	57,1±0,2	[16]	32,4382	0,3	-1,3	-1,5	-0,9	-0,7	-1,2	-3,2	-0,2
1,1-Диметилпропилбуаноат	50,3±0,2	[13]	29,5647	-1,7	4,4	6,3	4,8	4,1	3,0	1,4	-7,0
Бутил-2,2-диметилпропионат	50,4±0,2	[13]	29,8101	-2,0	-3,4	0,9	-5,4	-0,6	-2,1	-0,3	-7,8
Додецилацетат	79,6±0,3	[16]	47,1918	-2,2	-4,3	-2,0	-2,3	-2,1	-1,8	-5,9	-6,9
Тетрадецилацетат	89,9±0,2	[16]	53,0933	-1,8	0,9	3,7	-0,6	3,5	4,0	-5,2	-1,7
Метилоктадеконоат	100,6±2,5	[17]	61,9454	-0,6	-8,2	1,4	—	-4,3	-2,2	-6,3	-0,9
s^2				1,9	7,2	6,3	6,8	3,2	2,7	9,5	16,2
$ \Delta _{\text{max}}$				2,2	8,2	3,7	5,4	4,3	4,0	6,3	7,8

Примечание. s^2 — дисперсия; $|\Delta|_{\text{max}}$ — максимальное по модулю отклонение результатов расчета от экспериментальных данных, кДж/моль.

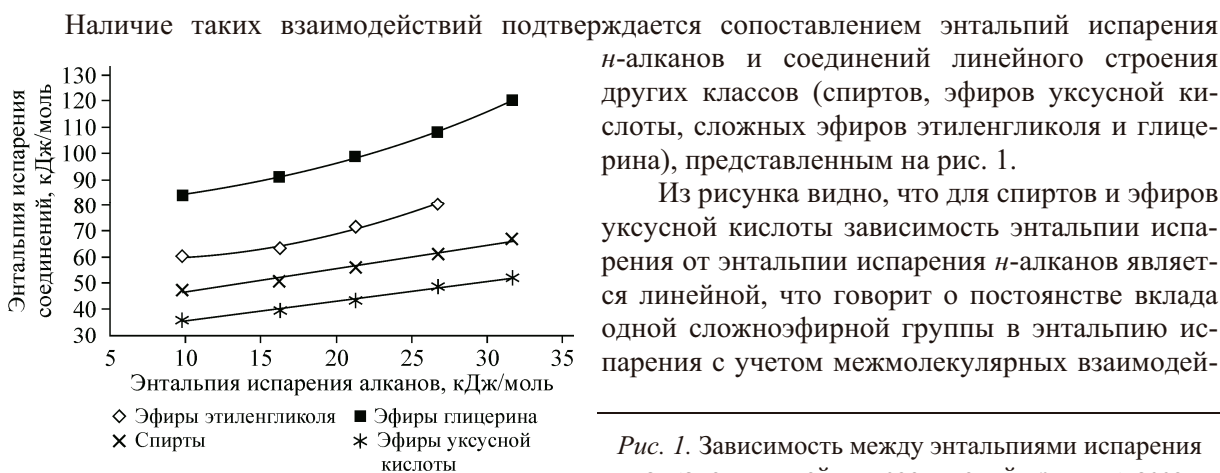


Рис. 1. Зависимость между энтальпиями испарения *n*-алканов и линейных соединений других классов

Т а б л и ц а 2

*Экспериментальные данные по энтальпиям испарения
и результаты расчета для тестового набора сложных эфиров*

Соединение	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}} - \Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{расч}}$, кДж/моль									
			Предлагаемый метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR	
			$^{0-3}\chi$		[1]	[2]	[3, 4]	[5]	[6]	[7]		[8]
Пропилацетат	39,8±0,1	[12]	14,6930	3,2	1,8	-0,4	0,7	1,1	0,7	-1,3	3,7	
Этилпропионат	39,3±0,1	[12]	17,6729	2,9	4,1	4,9	0,3	2,9	1,1	1,1	2,2	
Метилбутаноат	39,3±0,2	[12]	20,4711	2,4	1,9	4,5	—	1,2	-0,2	1,1	1,6	
	40,3±0,5	[13]	20,3338	3,4	2,9	5,5	—	2,2	0,8	2,1	1,1	
Метилацетат	32,3±0,1	[18]	20,6386	5,4	2,3	0,9	—	1,4	1,5	1,0	1,1	
Этилацетат	35,6±0,1	[18]	20,6386	3,7	2,7	0,0	-0,3	1,6	1,4	-0,8	2,1	
Метилпентаноат	43,7±0,1	[13]	23,5861	1,8	1,2	4,3	-	0,9	-0,5	0,6	0,8	
Пропилпропионат	43,1±0,1	[12]	23,6033	1,2	2,8	4,1	-0,4	1,9	0,1	0,0	0,2	
Этил-2-метилбутаноат	44,3±0,3	[19]	25,5748	-1,0	-2,7	-1,4	-1,4	0,3	-1,7	-2,8	-3,4	
Бутилпропионат	49,1	[12]	26,5508	2,2	3,7	5,5	1,1	3,2	1,3	1,1	1,4	
Метил-3,3-диметилбутаноат	44,4±0,2	[19]	23,7719	2,2	0,2	4,5	—	-1,0	-1,2	0,0	-3,3	
	43,9±0,2	[13]	23,6441	1,0	-0,3	4,0	0,4	-1,5	-1,7	-0,5	-4,9	
Пентилацетат	48,6±0,4	[20]	26,5368	1,7	0,4	-0,8	0,2	0,3	-0,1	-2,3	0,9	
2-Метилпропил-2-метилпропаноат	48,5±0,2	[13]	24,1855	-0,2	-2,2	1,5	-1,3	1,7	-0,9	-1,1	-3,8	
Метилгептаноат	53,2±0,2	[13]	27,5872	1,3	0,5	4,6	—	0,8	-0,4	0,3	-4,0	
	51,8±0,2	[17]	29,4875	-0,1	-0,9	3,2	—	-0,6	-1,8	-1,1	0,7	
1,1-Диметилпропилпропионат	45,3±0,1	[13]	29,4875	-1,8	-0,6	1,3	-2,0	-0,9	-2,0	-1,8	-0,7	
Метилоктаноат	56,9	[17]	26,6600	0,1	-0,9	3,7	—	-0,3	-1,4	-0,9	-7,2	
Бутил-2-метилбутаноат	54,4±0,3	[17]	32,4382	-0,8	-2,8	-0,5	-0,3	0,8	-1,0	2,3	-0,4	
Метилнаноат	61,6	[17]	31,4928	-0,2	-1,3	3,8	—	-0,3	-1,3	-1,1	-2,9	
2,2-Диметилпропил-2,2-диметилпропионат	48,9±0,5	[15]	35,3890	-4,4	-6,6	-1,1	-6,7	-4,6	-5,0	-5,7	-0,5	
Октилацетат	60,7±0,4	[16]	30,3424	-1,1	-2,8	-2,5	-2,1	-1,9	-2,3	-5,0	-13,2	
Метилдеcanoат	66,1	[17]	35,3890	-0,7	-1,9	3,7	—	-0,6	-1,3	-1,5	-1,4	
Нонилацетат	66,2±0,2	[16]	38,3397	-0,6	-2,4	-1,6	-1,3	-1,2	-1,4	-4,6	-0,8	
Децилацетат	70,2±0,3	[16]	38,3397	-1,6	-3,5	-2,2	-2,1	-1,9	-2,1	-5,5	-0,7	
Ундецилацетат	75,1±0,3	[16]	41,2904	-1,7	-3,7	-1,9	-2,0	-1,8	-1,8	-5,5	-0,9	
Метилундеcanoат	70,8	[17]	41,2904	-1,0	-	-1,5	-1,2	-2,3	-1,7	-1,5	-1,5	
Метилдодеcanoат	76,6	[17]	44,2411	-1,2	-1,6	5,0	—	0,4	0,1	-0,9	-0,9	
Метилтридеcanoат	80,9	[17]	44,2411	-1,7	-2,4	4,7	—	-0,1	-0,1	-1,5	-1,4	
Метилтетрадеcanoат	85,7	[17]	47,1918	-0,9	-2,7	4,9	—	-0,1	0,3	-1,6	-0,4	
Метилпентадеcanoат	90,7	[17]	50,1425	-1,0	-2,8	5,3	—	0,2	0,9	-1,5	-0,3	
Метилгексадеcanoат	95,6	[17]	53,0933	-1,0	-3,0	5,6	—	0,3	1,4	-1,5	-0,1	
Метилгептадеcanoат	100,8±1,0	[17]	56,0440	-1,1	-2,9	6,2	—	0,7	2,3	-1,2	0,0	
s^2				4,2	6,9	13,5	4,4	2,5	2,5	5,9	10,7	
$ \Delta _{\text{max}}$				4,4	6,6	6,2	6,7	4,6	5,0	5,7	13,2	

Примечание. См. примечание к табл. 1.

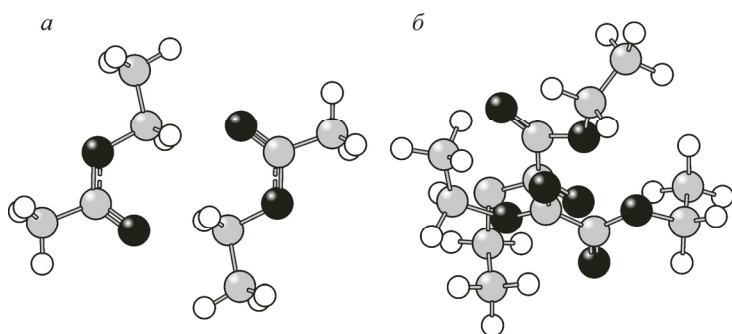


Рис. 2. Взаимное расположение молекул в димерах этилацетата (а) и диэтилоксалата (б)

ствий. Аналогичные зависимости для сложных эфиров этиленгликоля и глицерина носят нелинейный характер, что свидетельствует об изменении межмолекулярных взаимодействий и обуславливается наличием двух и трех сложноэфирных групп.

Для объяснения различия межмолекулярных взаимодействий в сложных эфирах с одной и несколькими эфирными группами были проведены квантово-химические расчеты [21] (DFT метод, базис B3LYP/6-311++G(d,p)) как одиночных молекул эфиров, так и их димеров. По результатам можно сделать следующие выводы (на примере димеров этилацетата и диэтилоксалата) (рис. 2):

- для соединений с одной эфирной группой при расчете энергии димера происходит перераспределение величин зарядов, и межмолекулярные взаимодействия осуществляются между кислородом кислотного остатка и водородом соединенного с α -углеродным атомом спиртового остатка (см. рис. 2, а), что обеспечивает практически неизменный вклад межмолекулярных взаимодействий в $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$;

- для соединений с двумя эфирными группами взаимодействие происходит между атомом водорода ω -углеродного атома спиртового остатка и кислородом кислотного остатка (см. рис. 2, б), вследствие чего при удлинении спиртовой цепи будет очевидно изменяться и энергия межмолекулярных взаимодействий и, соответственно, их вклад в $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$.

Известно, что межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия, которые существуют в молекулах рассматриваемых эфиров, зависят от расстояния между центрами зарядов молекул и от величины заряда [22]. Таким образом, в качестве подобия расстояния можем принять к использованию число атомов углерода в молекуле и суммарный индекс остатка в виде алкана в молекуле эфира ($^{0-3}\chi_{\text{alk}}$) (в случае эфиров многоатомных спиртов — это алкан, соответствующий кислоте, например для диацетата этиленгликоля это этан, для эфиров дикарбоновых кислот это алкан, соответствующий спирту). Зависимость от заряда можно принять постоянной, так как везде имеются только сложноэфирные группы. Тогда вклад межмолекулярных взаимодействий в суммарный индекс будет оцениваться уравнением:

$$\chi_{\text{MM}} = (\alpha \cdot \text{Ln}(m \cdot ^{0-3}\chi_{\text{alk}}) + \beta)(n - 1), \quad (2)$$

где n — число сложноэфирных групп в молекуле; m — число углеродных атомов в молекуле.

Итоговое уравнение для расчета суммарного индекса сложных эфиров будет выглядеть следующим образом

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

$^{0-3}\chi_f$ — вклад от структуры молекулы, определяемый по индексам связанности от нулевого до третьего порядка; χ_{MM} — вклад от межмолекулярных взаимодействий.

В качестве тренировочного ряда для определения коэффициентов α и β были взяты ряд эфиров дикарбоновых кислот, некоторые триэфиры глицерина и диэфиры этиленгликоля (см. табл. 3). Результирующее уравнение для определения вклада межмолекулярных взаимодействий в суммарный индекс стало выглядеть следующим образом:

$$\chi_{\text{MM}} = (-3,249 \cdot \text{Ln}(m \cdot ^{0-3}\chi_{\text{alk}}) + 14,806)(n - 1). \quad (4)$$

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные данные по энтальпиям испарения и результаты расчета для тренировочного набора сложных эфиров с несколькими сложноэфирными группами

Эфир	$\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Литература	$\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)_{\text{эксп}} - \Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)_{\text{расч}}$, кДж/моль								
			Предлагаемый метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR
			$^{0-3}\chi_f / (^{0-3}\chi_{\text{alk}})$		[1]	[2]	[3, 4]	[5]	[6]	[7]	[8]
Диметилвый эфир пентадиовой кислоты	65,7±0,4	[23]	32,6521 (2,5627)	-0,5	6,7	14,1	4,7		6,1	0,6	-2,1
Диметилвый эфир гександиовой кислоты	69±0,2	[23]	35,6029 (2,5627)	-1,4	4,9	12,8	3,3		5,0	-1,1	-3,6
Диэтиловый эфир пентадиовой кислоты	69,8±0,4	[24]	38,5815 (5,7660)	-0,6	5,0	7,4	2,6	0,3	5,8	12,4	-7,6
Диэтиловый эфир гександиовой кислоты	74,0±0,3	[24]	41,5323 (5,7660)	-0,8	4,1	7,0	2,0	-0,3	5,7	11,7	-8,2
Дипропиловый эфир пропандиовой кислоты	66,2±0,4	[24]	38,7117 (8,6079)	-2,3	8,6	2,5	-4,0	-3,3		8,8	-11,2
Дипропиловый эфир бутандиовой кислоты	71,0±0,3	[24]	41,5806 (8,6079)	-1,8	1,1	4,0	0,1	-3,3	2,7	8,7	-11,2
Дибутиловый эфир этандиовой кислоты	71,4±0,2	[24]	42,4679 (11,5700)	-1,3	21,1	1,0	-4,3	-2,9		1,6	-10,8
Диизопропиловый эфир бутандиовой кислоты	68,3±0,3	[25]	39,0337 (8,6079)	-0,2	0,8	7,1	0,5	-0,8	6,8	0,2	-13,9
Дитретбутиловый эфир бутандиовой кислоты	68,6±0,5	[25]	41,1449 (12,2834)	-0,5	-23,7	0,8	-0,9	-6,2	4,4	-7,3	-23,1
Дибутаноат этиленгликоля	71,7±0,6	[26]	41,5806 (11,5700)	0,9	1,8	7,1	4,8	2,1	0,2	-2,3	-10,5
Триэтаноат глицерина	83,9±0,8	[27]	42,3048 (5,7660)	4,1	2,7	-2,8		5,2	8,5	-1,8	-3,0
Три(2-метилпропаноат) глицерина	95,3±0,6	[27]	58,6517 (10,6768)	0,8	4,9	-16,7	10,3	0,8	2,4	-9,1	-20,4
s^2				2,6	98,1	68,1	19,0	10,5	27,9	50,4	157,0
$ \Delta _{\text{max}}$				2,3	23,7	16,7	10,3	6,2	8,5	12,4	23,1

Примечание. См. примечание к табл. 1.

Результаты расчета тренировочного расчета приведены в табл. 3 совместно с результатами, полученными другими расчетными методами. Из этих результатов видно, что предлагаемый метод дает наилучший результат.

Проверку факта, действительно ли предлагаемый метод является наилучшим для прогнозирования, выполняли на тестовом ряду, куда вошли эфиры дикарбоновых кислот различного строения, диэфиры этиленгликоля и триэфиры глицерина. Результаты приведены в табл. 4. Их анализ показывает, что ни один из рассматриваемых методов не может быть использован для корректного прогнозирования $\Delta_{\text{vap}}H^0(298,2)$, за исключением предлагаемого QSPR-метода.

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий испарения
для тестового ряда сложных эфиров с несколькими сложноэфирными группами

Эфир	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}}$ кДж/моль	Литература	$\Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{эксп}} - \Delta_{\text{вар}}H^0(298,2)_{\text{расч}}$, кДж/моль								
			Предлагаемый метод		Аддитивные				Аддитивно-корреляционные		QSPR
			$^{0-3}\chi$		[1]	[2]	[3, 4]	[5]	[6]	[7]	[8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Диметиловый эфир этандиовой кислоты	54,7±0,3	[23]	31,9446	-1,1	30,6	11,1	3,3	—	—	3,4	1,3
Диметиловый эфир пропандиовой кислоты	57,5±0,3	[23]	33,3766	-0,7	15,9	11,4	2,0	—	—	4,0	-0,7
Диметиловый эфир бутандионовой кислоты	61,0±0,3	[23]	35,6402	-1,0	7,1	14,0	4,6	—	5,8	0,8	-2,0
Диметиловый эфир гептандиовой кислоты	73,5±0,4	[23]	43,1592	-1,3	4,3	12,7	-6,1	—	5,1	-1,5	-3,9
Диметиловый эфир октандиовой кислоты	78,1±0,2	[23]	45,7676	-1,1	3,8	12,7	-6,2	—	5,3	-1,9	-4,1
Диметиловый эфир нонандиовой кислоты	82,3±0,4	[23]	48,4086	-1,3	2,9	12,3	-6,8	—	5,1	-2,6	-4,6
Диметиловый эфир декандиовой кислоты	86,4±0,5	[23]	51,0766	-1,8	1,9	11,8	-7,5	—	4,8	-3,4	-5,3
Диэтиловый эфир этандиовой кислоты	57,8±0,4	[24]	33,7381	-1,1	27,9	5,8	0,2	2,6	—	7,6	-5,2
Диэтиловый эфир пропандиовой кислоты	61,7±0,3	[24]	35,5651	-0,3	14,3	7,2	0,0	1,7	—	14,2	-6,1
Диэтиловый эфир бутандионовой кислоты	65,1±0,3	[24]	38,0002	-1,0	5,4	7,3	2,7	0,3	5,5	12,6	-7,5
Дипропиловый эфир этандиовой кислоты	61,4±0,5	[24]	37,6244	-4,1	21,3	0,2	-4,7	-3,4	—	1,4	-11,2
Дипропиловый эфир пентандионовой кислоты	75,5±0,3	[24]	44,5326	-1,7	0,5	3,9	-0,2	-3,6	2,9	8,3	-11,4
Дипропиловый эфир гександионовой кислоты	81,0±0,3	[24]	47,2006	-0,7	0,9	4,8	0,5	-2,8	4,2	8,9	-10,7
Дибутиловый эфир пропандионовой кислоты	75,3±0,4	[24]	43,6628	-0,5	7,5	2,4	-4,5	-3,8	—	8,1	-11,6
Дибутиловый эфир бутандионовой кислоты	79,1±0,3	[24]	46,2490	-1,0	-1,0	2,9	-1,4	-4,7	2,3	7,0	-12,6
Дибутиловый эфир пентандионовой кислоты	83,1±0,2	[24]	48,9239	-1,6	-2,1	2,3	-2,2	-5,5	2,1	6,1	-13,4
Дибутиловый эфир гександионовой кислоты	88,5±0,5	[24]	51,6338	-0,7	-1,8	3,1	-1,6	-4,9	3,3	6,6	-12,8
Диизопропиловый эфир этандионовой кислоты	60,2±0,4	[25]	34,8183	-0,6	22,5	4,8	-2,8	0,6	—	-1,5	-12,4
Диизопропиловый эфир пропандионовой кислоты	63,9±0,3	[25]	36,3594	0,5	8,7	6,0	-3,2	-0,4	—	0,0	-13,5
Диизопропиловый эфир пентандионовой кислоты	72,5±0,7	[25]	41,9858	-0,4	-0,1	6,7	-0,1	-1,4	6,9	-0,5	-14,4
Ди-трет-бутиловый эфир этандионовой кислоты	63,5±0,8	[25]	35,5193	2,3	0,9	1,5	-1,2	-1,8	—	3,8	-18,7

О к о н ч а н и е т а б л. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ди- <i>трет</i> -бутиловый эфир пропандиовой кислоты	65,8±0,3	[25]	37,6918	0,9	-14,3	1,3	-3,0	-4,2	—	-2,0	-21,1
Ди- <i>трет</i> -бутиловый эфир пентандиовой кислоты	71,7±0,5	[25]	42,8613	-2,0	-25,7	-0,7	-2,6	-7,9	3,5	-9,1	-24,8
Ди- <i>трет</i> -бутиловый эфир гександиовой кислоты	79,5±0,7	[25]	45,5712	1,3	-23,0	2,5	0,5	-4,8	7,3	-6,2	-21,8
Димеаноат этиленгликоля	50,3±1,5	[26]	28,6172	-0,3	-5,9	-5,9	—	7,8	-2,2	-2,1	-3,1
Диэтоаноат этиленгликоля	58,5±2,1	[26]	32,9236	0,8	3,4	0,7	-2,9	3,3	3,2	-1,7	-4,5
Дипроаноат этиленгликоля	63,1±1,0	[26]	36,5570	-0,6	3,4	7,7	-7,0	3,0	0,6	-1,1	-9,5
Дипентаноат этиленгликоля	80,1±1,0	[26]	45,3737	1,6	0,0	6,4	-5,9	1,0	-0,2	-3,6	-11,5
Ди(2-метилпроаноат) этиленгликоля	66,6±1,3	[26]	38,9702	-1,1	-6,4	-2,2	-10,5	0,8	-1,5	-4,9	-15,6
Ди(3-метилбутаноат) этиленгликоля	72,6±1,1	[26]	43,8048	-3,2	-5,0	5,4	-13,0	-2,5	-1,4	-7,1	-19,1
Ди(2,2-диметилпроаноат) этиленгликоля	70,6±0,6	[26]	40,6509	0,1	-1,4	3,4	-13,5	0,4	-2,6	1,1	-21,1
Тримеаноат глицерина	78,5±0,9	[27]	43,0015	3,7	-4,4	-5,8		18,9	4,0	2,7	5,93
Трипроаноат глицерина	90,7±0,4	[27]	51,6169	1,9	2,6	7,6	-4,3	4,8	5,4	-2,8	-10,61
Трибутаноат глицерина	98,5±0,8	[27]	56,2514	2,0	-4,9	0,0	-6,2	-1,7	22,2	-9,7	-17,18
Трипентаноат глицерина	107,9±0,6	[27]	62,4329	1,1	-10,8	-2,8	-11,1	-6,7	-1,4	-15,0	-22,15
Тригексаноат глицерина	113,9	[28]	69,0813	-4,0	-20,1	-10,6	-19,4	-15,0	-6,8	-23,8	-30,52
Три(2-метилбутаноат) глицерина	106±1,1	[27]	60,2882	2,8	12,6	0,4	1,4	-2,5	-0,2	-10,8	-24,05
Три(2,2-диметилпроаноат) глицерина	91,6±0,7	[27]	55,5701	-3,6	-28,4		-26,7	-9,5	-12,5	-9,8	-38,5
s^2				3,5	138,3	42,7	30,9	32,3	46,3	67,6	189,4
$ \Delta _{\max}$				5,4	30,6	14,0	26,7	18,9	22,2	23,8	38,5

Пр и м е ч а н и е. См. примечание к табл. 1.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-08-00383 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. – **22**, N 4. – P. 816.
2. Cohen N. // J. Chem. Ref. Data. – 1996. – **25**, N 6. – P. 1411.
3. Ducros M., Gruson J.F., Sannier H. // *Thermochimica Acta*. – 1980. – **36**. – P. 39.
4. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Toktonov A.V. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – **48**. – P. 7388.
5. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. – М: Наука, 1981.
6. Dalmazzone D., Salmon A., Guella S. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2006. – **242**. – P. 29.
7. Marrero J., Gani R. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – **183-184**. – P. 183.
8. Жохова Н.И., Палюлин В.А., Баскин Н.И. и др. // *Журн. физ. химии*. – 2007. – **81**, № 1. – С. 15.
9. Красных Е.Л. // *Журн. структур. химии*. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
10. Красных Е.Л., Портнова С.В. // *Журн. структур. химии*. – 2012. – **53**, № 2. – С. 399.
11. Красных Е.Л. // *Журн. структур. химии*. – 2013. – **54**, № 4. – С. 746.
12. Acree William Jr., Chickos James S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2010. – **39**, N 4. – P. 043101-1.

13. *Aucejo A., Loras S., Munoz R. et al.* // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – **43**. – P. 973.
14. *Steele W.V., Chirico R.D., Cowell A.B. et al.* // Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**. – P. 700.
15. *Verevkin S.P., Andreas Heintz.* // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – **44**. – P. 1240.
16. *Krasnykh E.L., Verevkin S.P., Koutek B. et al.* // J. Chem. Therm. – 2006. – **38**, N 6. – P. 717.
17. *James S. Chickos, Hui Zhao, Gary Nichols.* // Thermochemica Acta. – 2004. – **424**. – P. 111.
18. *Václav Svoboda, Věra Uchytlová, Vladimír Majer et al.* // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1980. – **45**, N 12. – P. 3233.
19. *Verevkin S.P., Beckhaus H.D., Belen'kaja R.S. et al.* // Thermochem. Acta. – 1996. – **279**. – P. 47.
20. *Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E. et al.* // Chem. Eng. Data. – 1996. – **41**. – P. 1255.
21. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
22. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
23. *Verevkin S.P., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N. et al.* // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – **51(5)**. – P. 1896.
24. *Lipp S.V., Krasnykh E.L., Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. – 2011. – **56**. – P. 800.
25. *Lipp S.V., Krasnykh E.L., Verevkin S.P.* // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – **309**. – P. 114.
26. *Маслакова А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 10. – С. 1822.
27. *Маслакова А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 2. – С. 214.
28. *Perry E.S., Weber W.H., Daubert B.F.* // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – **71**. – P. 3720.