

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Самарский государственный технический университет»

*На правах рукописи*

Жабина Александра Александровна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСИЯ  
ЖИДКОСТЬ-ПАР АЦЕТАЛЕЙ, МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И  
ИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Красных Евгений Леонидович  
доктор химических наук

Самара - 2016

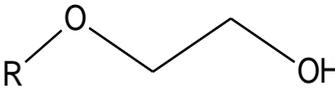
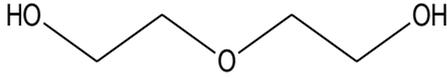
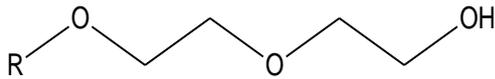
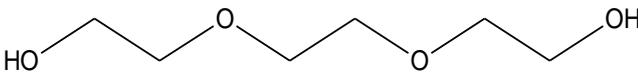
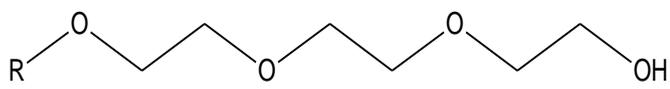
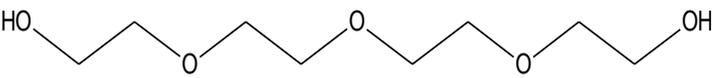
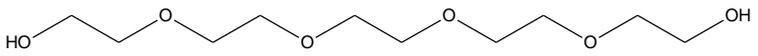
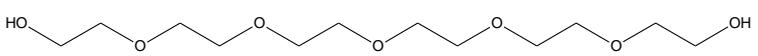
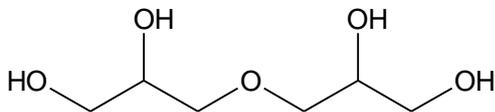
## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>12</b>
1.1. Анализ данных по давлениям насыщенных паров и энтальпиям испарения многоатомных спиртов и простых эфиров многоатомных спиртов.....	12
1.1.1. Равновесные давления насыщенных паров.....	12
1.1.2. Энтальпии испарения.....	24
1.2. Анализ данных по логарифмическим индексам удерживания многоатомных спиртов и их алкиловых эфиров на неполярных неподвижных жидких фазах (НЖФ).....	34
1.3. Обзор методов прогнозирования энтальпии испарения.....	36
1.4. Обоснование выбора объектов исследования.....	38
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>40</b>
2.1. Объекты исследования.....	40
2.2. Синтез и идентификация простых эфиров глицерина и одноатомных спиртов линейного и разветвленного строения C1-C5.	40
2.3. Определение термодинамических характеристик сорбции исследованных соединений.....	50
2.4. Экспериментальное определение давлений насыщенных паров и энтальпий испарения методом переноса (транспирации).....	53
2.5. Экспериментальное определение давлений насыщенных паров и энтальпий испарения статическим методом.....	57
2.6. Обработка экспериментальных данных.....	59
2.7. Расчет теплоемкости перехода жидкость-пар $\Delta_{ж}^n C_p^o$ .....	61
2.8. Расчет погрешностей экспериментальных данных.....	61
<b>3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>66</b>

<b>3.1.</b> Индексы удерживания и термодинамические характеристики сорбции сложных эфиров.....	<b>66</b>
<b>3.2.</b> Равновесные давления насыщенных паров.....	<b>74</b>
<b>3.3.</b> Энтальпии и энтропии испарения.....	<b>80</b>
<b>3.4.</b> Избыточная энтальпия смешения	<b>85</b>
<b>3.5.</b> Прогнозирование энтальпии испарения.....	<b>86</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>102</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>103</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>118</b>

# СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

## Названия соединений не по номенклатуре IUPAC:

Этиленгликоль	
Моноалкиловые эфиры этиленгликоля	
Диэтиленгликоль	
Моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля	
Триэтиленгликоль	
Моноалкиловые эфиры триэтиленгликоля	
Тетраэтиленгликоль	
Пентаэтиленгликоль	
Гексаэтиленгликоль	
$\alpha,\alpha$ -Диглицерин	

где R- алкильный заместитель с числом атомов углерода от 1 до 6

## Методы определения энтальпии испарения:

**К** – калориметрический

**Кн** – Кнудсена

**К/хр** – корреляционной хроматографии

**Нас.** – насыщения

**С** – статический

**Т** – переноса (транспирации)

**ТГА** – термогравиметрический

**Т** – тензометрический

**Э** – эбулиометрический

**н/д** – нет данных по методу

$T$  – температура (К)

$t$  – температура (°С)

$t_R$  – время удерживания исследуемого вещества в колонке хроматографа

$I$  – логарифмический индекс удерживания

$V_g^T$  – удельный удерживаемый объем

$k$  – коэффициент емкости

$p_i$  – давление насыщенного пара

$\gamma^\infty$  – предельный коэффициент активности сорбата

$\Delta_{ж}^n Cp^\circ$  - теплоемкость перехода жидкость-пар

$\Delta_{исп} H^\circ$  – стандартная энтальпия испарения

$\Delta_{исп} S$  – равновесная энтропия испарения

$\Delta_{сорб} H$  – энтальпия сорбции

$\Delta_{сорб} U$  – внутренняя энергия сорбции

$\Delta H^{E,\infty}(T)$  – избыточная энтальпия смешения

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Многоатомные спирты и их эфиры являются важными продуктами органического синтеза. Они применяются в различных областях химической, фармацевтической и парфюмерной промышленности в качестве растворителей, интермедиатов, пластификаторов, депрессорных и оксигенатных добавок к моторным топливам и т.д. Особый интерес представляют глицерин и его производные, так как в последние десятилетия вследствие развития производства биодизельного топлива значительно увеличились мировые объемы выработки этого продукта в качестве побочного (свыше 1,4 млн. т/год)[1], и ведутся активные поиски путей его эффективной переработки. Для разработки технологий производства подобных соединений необходимы надежные термодинамические данные, в том числе значения давлений насыщенных паров и энтальпий испарения. Получение таких данных осложнено трудностями синтеза и выделения веществ с заданной степенью чистоты, высокой стоимостью экспериментальных исследований. Заменой экспериментальным могут служить расчетные методы.

Существующие схемы расчета энтальпии испарения хорошо зарекомендовали себя для алканов, алкенов, спиртов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот и т.д. Однако, как показывает анализ имеющейся информации, наличие в структуре молекулы нескольких гидроксильных групп в сочетании с алкокси-группами значительно снижает точность прогноза, вероятнее всего, за счет появления не учитываемых в расчетных схемах взаимодействий.

Таким образом, получение надежных экспериментальных данных по давлениям насыщенных паров и энтальпиям испарения соединений, имеющих в своей структуре различное сочетание гидроксильных и алкоксильных групп, а также модификация существующих методов прогнозирования энтальпий испарения является задачей актуальной и практически значимой.

**Цель и задачи.** Исследование термодинамических характеристик сорбции и равновесия «жидкость-пар»; определение энтальпий испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{K})$  моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей, глицерина и его алкиловых эфиров, ацеталей; модификация на основе полученных экспериментальных данных методов прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{K})$  органических кислородсодержащих соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- выполнить анализ существующей информации по энтальпиям испарения и давлениям насыщенных паров кислородсодержащих соединений и методам их прогнозирования;
- синтезировать простые моно-, ди- и триэфиры глицерина и спиртов C1-C5 различного строения;
- экспериментально определить логарифмические индексы удерживания и термодинамические характеристики сорбции исследуемых соединений;
- экспериментально определить давления насыщенных паров и энтальпии испарения моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей, глицерина и его моно- и диалкиловых эфиров, ацеталей;
- провести анализ полученных экспериментальных результатов, оценить их согласованность между собой и с имеющимися литературными данными;
- модифицировать на основе полученных данных существующие прогностические схемы для расчета  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{K})$  соединений, содержащих различное сочетание гидроксильных и алкоксильных групп в своей структуре, и оценить их прогностические возможности.

**Научная новизна:**

- для 45 кислородсодержащих соединений экспериментально определены значения логарифмических индексов удерживания ( $I$ ) в интервале температур 343 - 453 К на неполярных неподвижных жидких фазах (НЖФ) OV-101 и ВР-1, для 40 из них данные получены впервые; установлены зависимости изменения значения

логарифмических индексов от температуры и числа углеродных атомов в алкильных заместителях ( $nC$ ) в молекулах исследуемых соединений, получены уравнения для прогнозирования  $I$  по  $nC$  для гомологических рядов алкиловых эфиров глицерина и моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля;

- впервые для 41 соединения на основе экспериментально полученных времен удерживания в диапазоне температур 343,2-453,2 К рассчитаны термодинамические характеристики сорбции на НЖФ OV-101 и VP-1 в условиях равновесной газо-жидкостной хроматографии, установлены зависимости изменения энтальпии сорбции от значения логарифмического индекса удерживания;

- для 16 соединений (моно-*трет*-бутилового эфира этиленгликоля, монобутилового эфира диэтиленгликоля, монометилового, моноэтилового, монобутилового эфиров триэтиленгликоля, 3-метоксипропандиола-1,2, 3-этоксипропандиола-1,2, 1,3-диэтоксипропанола-2, 3-*трет*-бутоксипропандиола-1,2, глицерина,  $\alpha,\alpha$ -диглицерина, 1,1-диэтокси-2-метоксиэтана, 1,1-диэтоксипропана, 1,1,3-триэтоксипропана, 1,1-диэтокси-2-метилпропана, 1,1-диэтоксипропана) в диапазоне температур 245,2-448,8 К экспериментально определены давления насыщенных паров методом переноса (транспирации) и статическим методом (для 13 из них данные получены впервые);

- для 14 исследованных соединений проанализирован характер взаимодействия сорбата и НЖФ;

- получены значения энтальпий  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2 K)$  и энтропий  $\Delta_{исп}S^{\circ}(298,2 K)$  испарения для 16 кислородсодержащих соединений (для 13 из них данные получены впервые) и установлены зависимости изменения  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298K)$  от значения индекса удерживания для моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей и диалкиловых эфиров глицерина;

- на основании полученных экспериментальных значений энтальпий сорбции и испарения для 14 кислородсодержащих соединений рассчитаны избыточные энтальпии смешения  $\Delta H^{E,\infty}(298,2 K)$ ;

- на основании выявленного влияния межмолекулярных взаимодействий на  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2 K)$  проведена корректировка существующих прогностических схем расчета данного параметра для соединений, содержащих в своей структуре вицинально расположенные алкоксильную и гидроксильную группы, а так же вицинально расположенные гидроксильные группы.

**Практическая значимость работы.** Модифицированные в ходе работы прогностические схемы могут быть применены для прогнозирования  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  моно-, полиэтиленгликолей, глицерина и их алкиловых эфиров и ацеталей. Полученные экспериментальные значения величин логарифмических индексов удерживания, термодинамических характеристик сорбции, давлений насыщенных паров, энтальпий и энтропий испарения могут быть использованы для пополнения баз термодинамических данных, для расчета реакционной и теплообменной аппаратуры, а также при разработке и создании новых высокотехнологичных производств подобных соединений.

**Личный вклад автора** состоит в активном участии в постановке цели и задач диссертационного исследования, проведении синтеза алкиловых эфиров глицерина, экспериментальном определении индексов удерживания, термодинамических характеристик сорбции, а также давлений насыщенных паров методом переноса, анализе и интерпретации полученных результатов, написании на их основе публикаций.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Теоретической основой данной работы является сбор и обработка представленной в литературе информации по термодинамическим характеристикам сорбции, давлениям насыщенных паров, энтальпиям испарения ацеталей, многоатомных спиртов и их простых эфиров, анализ методов прогнозирования энтальпии испарения данных классов соединений. В работе использовались общепринятые экспериментальные методы синтеза, аналитические и физико-химические методы: газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, метод транспирации и статический метод.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- экспериментальные данные по логарифмическим индексам удерживания и термодинамическим характеристикам сорбции исследованных соединений на НЖФ OV-101 и ВР-1;
- экспериментальные данные по давлениям насыщенных паров, энтальпиям и энтропиям испарения исследуемых соединений;
- закономерности изменения логарифмических индексов удерживания, термодинамических характеристик сорбции, энтальпий испарения и избыточных энтальпий смешения, обусловленных структурой исследуемых соединений;
- корреляционное уравнение для расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  по значениям индекса удерживания для соединений, содержащих в своей структуре одну гидроксигруппу вицинально расположенную по отношению к алкоксигруппе;
- корреляционные уравнения для расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  по значению энтальпии сорбции для соединений, содержащих в своей структуре различное количество гидроксильных групп;
- поправки в существующие прогностические схемы расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$ , обусловленные величинами энергий межмолекулярных взаимодействий в соединениях рассматриваемых классов.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов работы обусловлена их широкой апробацией и надежностью экспериментальных методов, использованных в ходе исследования, согласованностью полученных экспериментальных данных между собой, а также с литературными источниками.

Материалы диссертационной работы были представлены на XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2012» (Тула, 2012), VII Всероссийской конференции «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), XIX Международной конференции РССТ-2013 (Москва, 2013), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2014» (Звенигород, 2014), Всероссийской конференции

«Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015), XX Международной конференции RCCT-2015 (Нижний Новгород, 2015), Международной конференции по термофизическим и механическим свойствам новых материалов, 4-м Ростовском международном симпозиуме «Термофизические свойства для технической термодинамики» (Азербайджан, Баку, 2015).

**Публикации.** Результаты работы представлены в 3 статьях в реферируемых российских и зарубежных журналах, рекомендуемых ВАК, и в 8 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа представлена на 139 страницах, включает в себя введение, 3 главы, заключение, список литературы, приложения и содержит 26 таблиц, 50 рисунков и 6 приложений. Список литературы состоит из 150 наименований.

*Диссертационная работа выполнена в рамках тематического плана Самарского государственного технического университета (рег. № 01021258140), при стипендиальной поддержке «Германской службы академических обменов (DAAD)» (2013-2014 гг) и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00383 а.*

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Анализ данных по давлениям насыщенных паров и энтальпиям испарения многоатомных спиртов и простых эфиров многоатомных спиртов

### 1.1.1 Равновесные давления паров

В данном разделе были собраны представленные в литературе с 1886 г. до настоящего времени данные по давлениям насыщенных паров для (моно-гекса)-этиленгликолей, глицерина, их алкиловых эфиров и ацеталей.

#### *Этиленгликоль и полиэтиленгликоли*

Анализ имеющихся литературных данных по температурным зависимостям равновесных давлений насыщенных паров для этиленгликоля показал хорошую согласованность значений в широком интервале температур от 303 до 580 К (рис. 1.1).

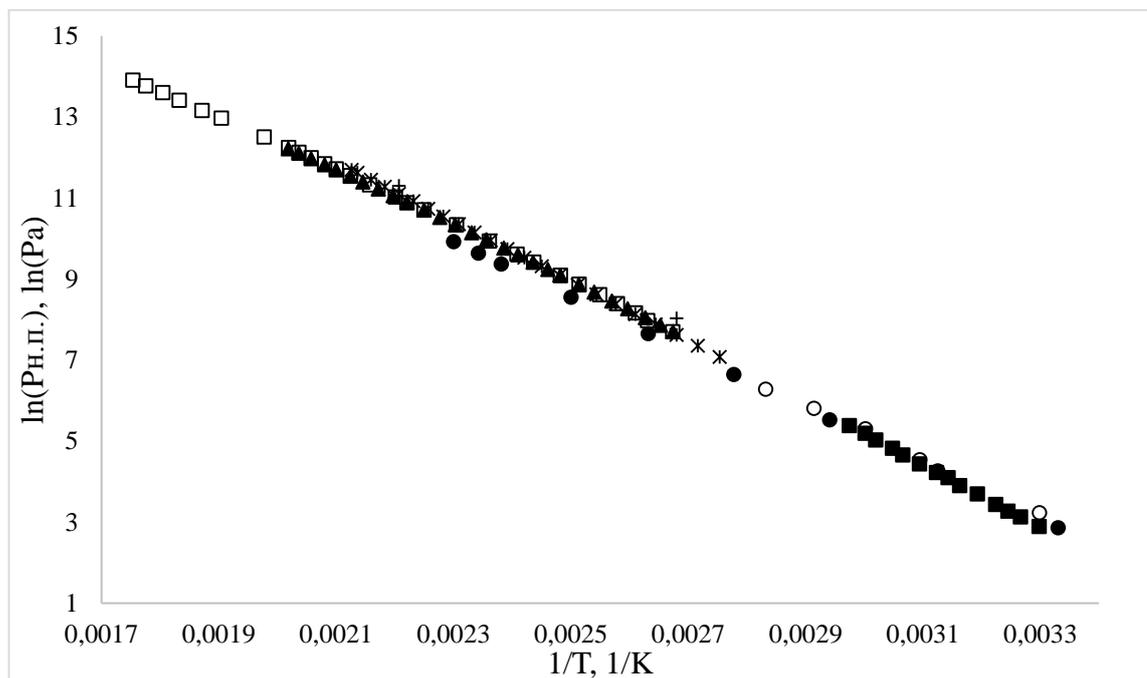


Рис. 1.1 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

- – Галлаугхер, Хибберт, 1937 г.[2]; ○ – Хикман, 1930 г.[3]; ▲ – Амброуз и Холл, 1981 г.[4]; ■ – Васильцова и др., 2005 г.[5]; □ – Салви и Ван Хук, 1990 г.[6]; + – Джилес и др., 1997 г.[7]; \* – Шиерхольц, 1935 г.[8]

Отклонение от общей линии тренда наблюдалось лишь для давлений, полученных в работе [2] статическим методом.

Литературные данные по давлениям насыщенных паров диэтиленгликоля представлены на рисунке 1.2.

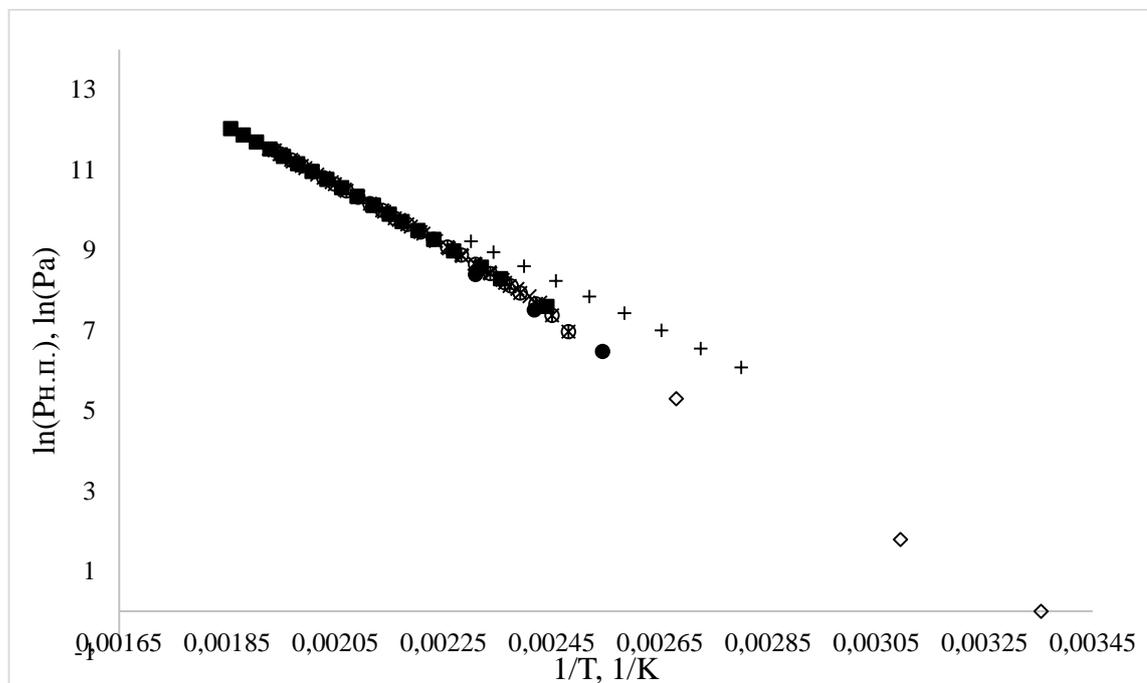


Рис. 1.2 - Зависимость логарифма давлений насыщенных паров диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

+ – Галлаугхер, Хибберт, 1937 г. [2]; × – Амброуз и Холл, 1981 г.[4]; ● – Гренье-Лустало и др. , 1981 г.[9]; ○ – Бублик, 1984 г.[10]; ■ – Стиле и др., 2002 г.[11]; ◇ – Брюнер, 1980 г.[12]; \* - Ринкенбах, 1927 г.[13]

Из графика видно, что давления насыщенных паров диэтиленгликоля из работы [2] также не согласуются с общей совокупностью данных из других источников [4, 9-13]. Это, вероятно, вызвано погрешностью обратного пересчета значений давлений насыщенных паров из температурных зависимостей, которые были предложены в работе на основе экспериментальных данных.

Для триэтиленгликоля в литературе представлены р-Т данные в широком температурном интервале. Из рис. 1.3 видно, что значения давлений насыщенных паров хорошо согласуются между собой на участке графика, который соответствует высоким температурам. Однако, при переходе к более низким температурам сходимость данных снижается.



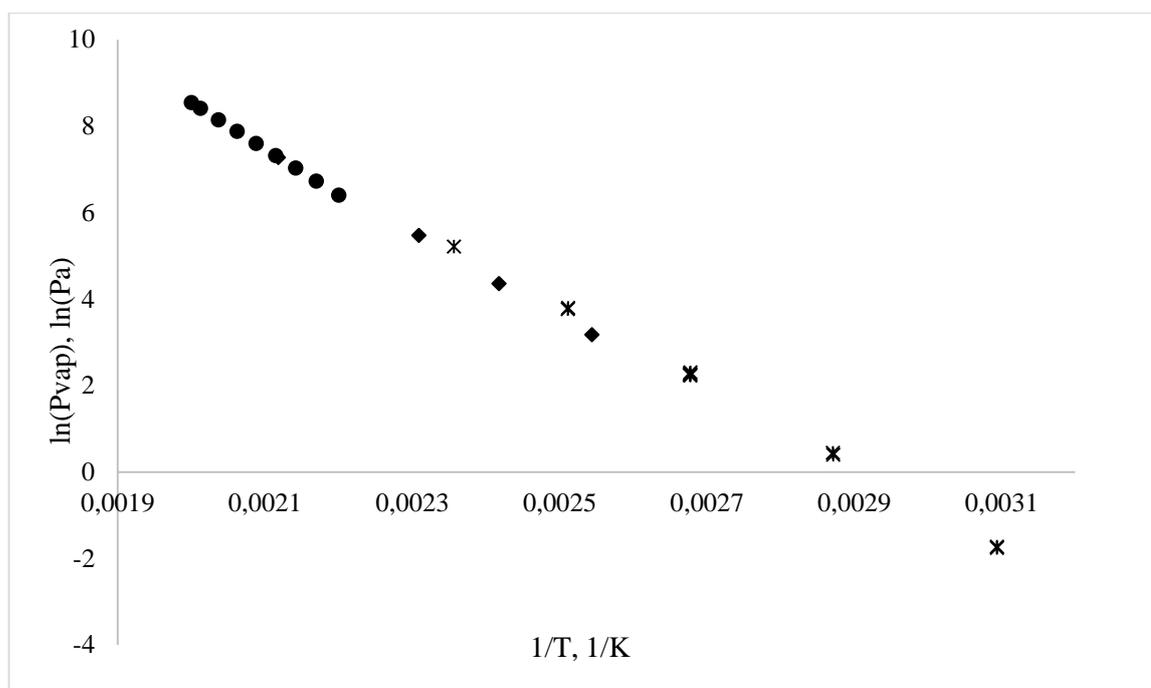


Рис. 1.4 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров тетраэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

- – Галлаугхер и Хибберт, 1937 г.[2]; ◆ – Гренье-Лустало и др., 1981 г. [9]; \* – Халес и др., 1981 г[15].

Также в литературе представлены р-Т зависимости для пента- и гексаэтиленгликоля, отраженные в одном источнике [9] в интервале температур 393,2 - 472,2К. Исходя из сравнительного анализа литературных данных для рассмотренных выше этиленгликолей, можно утверждать, что величины, полученные в работе [9] методом насыщения, являются достаточно надежными.

#### *Моноалкиловые эфиры этиленгликолей*

Для монометилового эфира этиленгликоля имеется значительное количество экспериментальных данных по давлениям насыщенных паров, полученных различными методами. Рис. 1.5 показывает хорошую сходимость имеющихся значений в широком интервале температур от 305К до 415К. Небольшое отклонение от общей линии тренда, как и для предыдущих соединений, наблюдается при низких температурах для значений, представленных в работе [2], а также при более высоких температурах для величин, приведенных в работе [16], полученных эбулиометрическим методом.

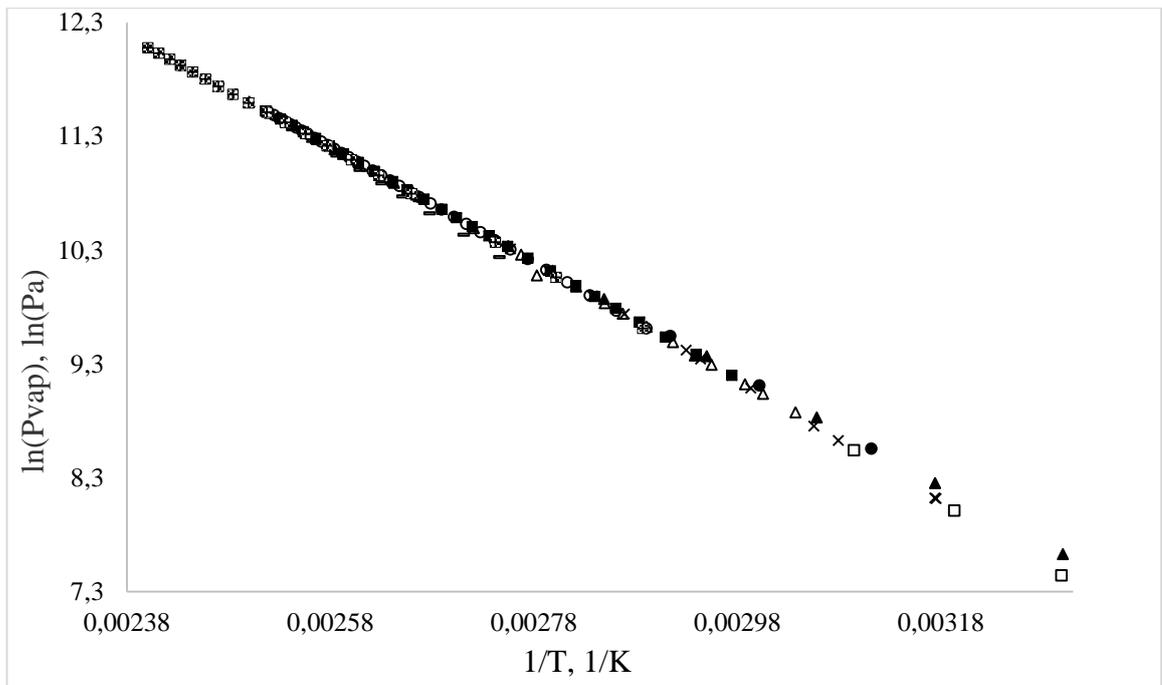


Рис. 1.5 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монометилового эфира этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

▲ - Галлаугхер, Хибберт, 1937 г.[2]; — - Редди и др., 2012 г.[16]; Δ - Пик и др, 1955 г.[17]; ■ – Лладоса и др., 2007 г.[18]; ○ – Марруфо и др., 2010 г.[19]; □ – Кармона и др., 2001 г.[20]; ● - Беждарано и др., 2012 г.[21]; ● – Чандак и др., 1979 г.[22]; × - Хаузхил и Кнапп, 1994 г.[23].

При анализе р-Т данных для моноэтилового эфира этиленгликоля величины из источника [25] не были включены в общую обработку, т.к. в работе приведены коэффициенты уравнения Антуана, но при этом не указан температурный интервал, к которому применимы данные значения. Оставшиеся литературные данные хорошо согласуются между собой (рис. 1.6).

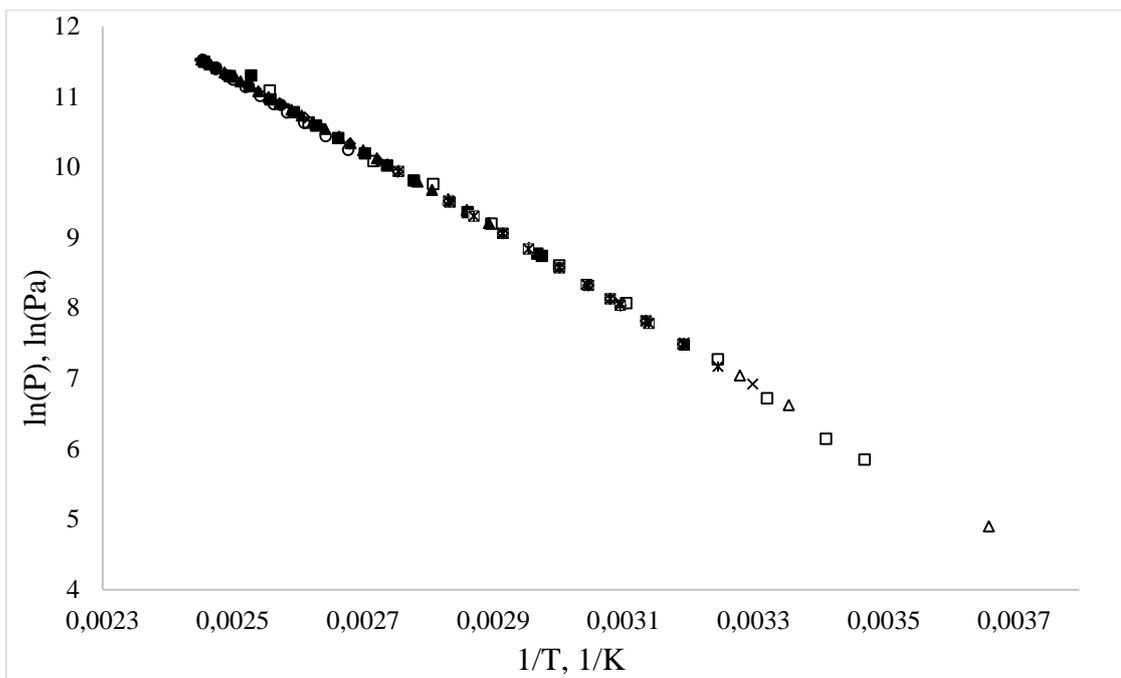


Рис. 1.6 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров моноэтилового эфира этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

○ – Редди и др., 2012 г.[16]; ▲ - Лладоса и др., 2007 г.[18]; ■ – Пик и др, 1955 г.[24]; Δ - Келломеки, 1985 г.[26]; — - Матсуда и др., 2011 г.[27]; □ – Гарднер, 1940 г.[28]; ◆ - Дэвис, 1941 г.[29]; ◼ - Антосик и др., 1999г.[30]; ● – Рана и др., 2012 г.[31]; × - Кармона и др., 2000 г.[32]; ◇ - Чилински и др., 2001 г.[33]; \* - Альдерсон и др., 2003 г.[34]

При переходе к более длинным алкильным заместителям экспериментальных значений  $p$ - $T$  для моноалкиловых эфиров этиленгликоля становится меньше, но при этом они хорошо согласованны. Так, на рис. 1.7 и 1.8 мы видим хорошую сходимость данных из различных литературных источников для монопропилового и монобутилового эфиров этиленгликоля.

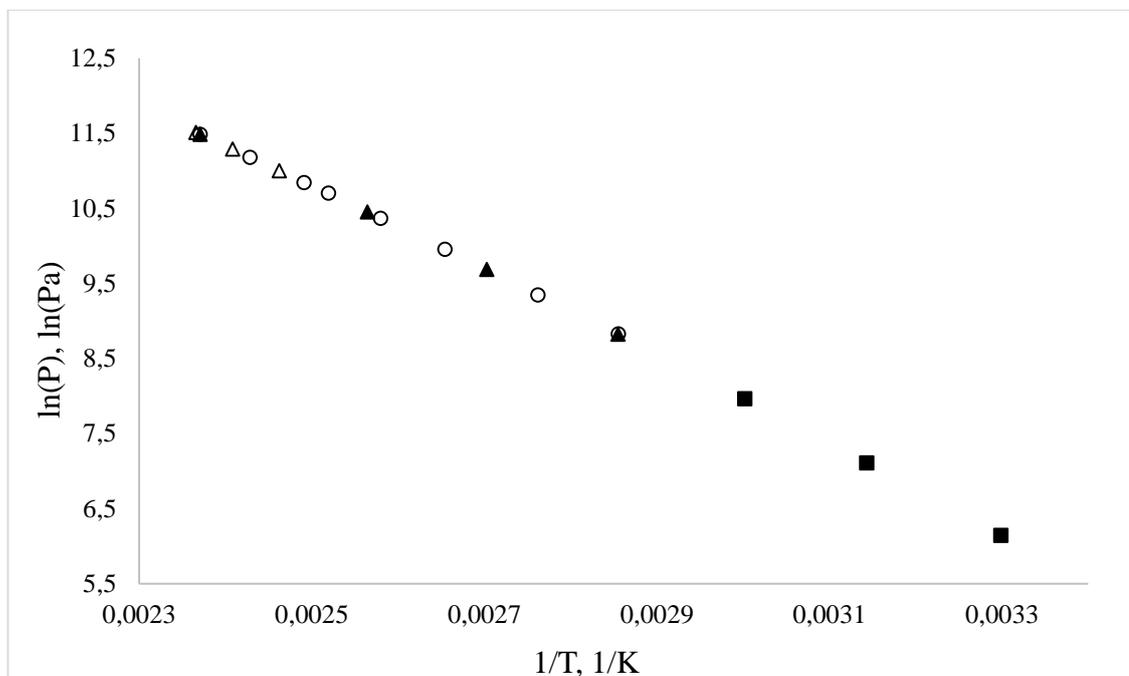


Рис. 1.7 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монопропилового эфира этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

▲ - Джанг и др., 2012 г.[35]; Δ - Джанг и др., 2010 г.[36]; ■ – Джанг и др., 2013 г.[37]; ○ – Дикий и др., 1957 г.[38]

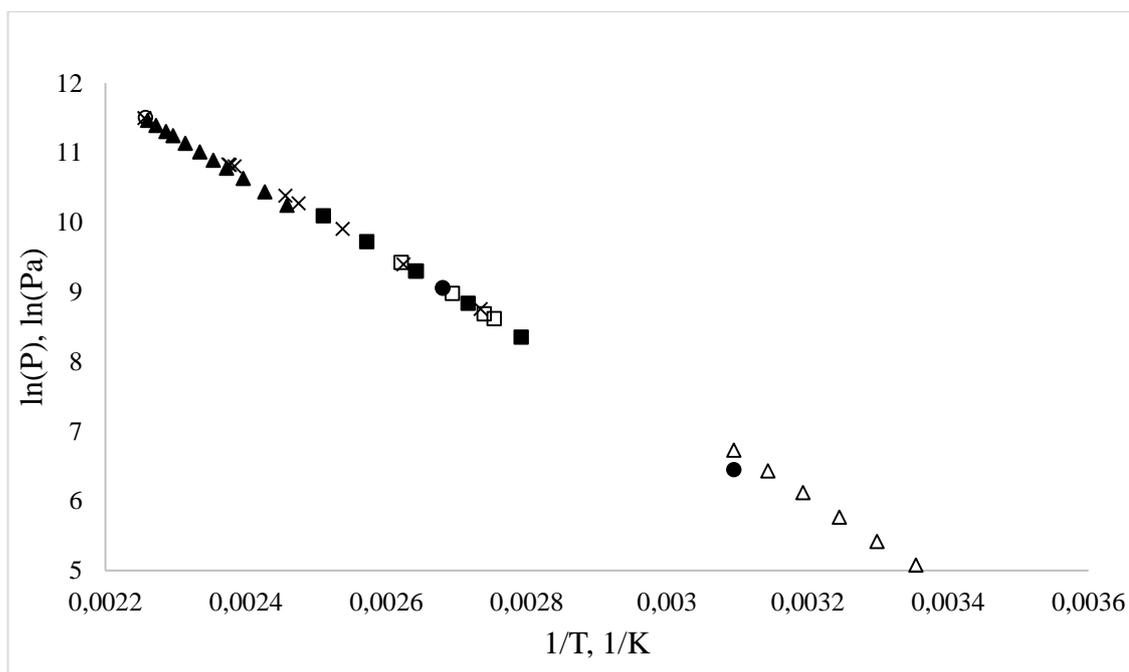


Рис. 1.8 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монобутилового эфира этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

▲ - Редди и др., 2012 г. [16]; × - Дикий и др., 1957 г.[38]; Δ - Куесте и др., 2007 г.[39]; ■ – Чиавоне-Филхо и др., 1993 г.[40]; ○ – Стиле и др., 1996 г.[41]; ● – Вилдинг и др., 1996 г.[42]; □ – Эскобедо-Альварado и Сендлер, 1999 г[43].

Для моноалкиловых эфиров этиленгликоля, имеющих алкильный заместитель от C5 и более, р-Т данные в литературных источниках представлены слабо. Так, к примеру, для моногексилового эфира этиленгликоля нами был обнаружен лишь один источник [42].

Аналогичная ситуация и в случае с моноалкиловыми эфирами диэтиленгликоля. Для большинства эфиров число литературных источников, содержащих р-Т данные, не превышает трех. При этом, имеющиеся экспериментальные данные, полученные в работах различных авторов, хорошо согласуются между собой практически для всех веществ (рис. 1.9-1.13). Исключение составили моноэтиловый и монобутиловый эфиры диэтиленгликоля.

На рис. 1.9 представлены зависимости логарифма давлений насыщенных паров монометилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

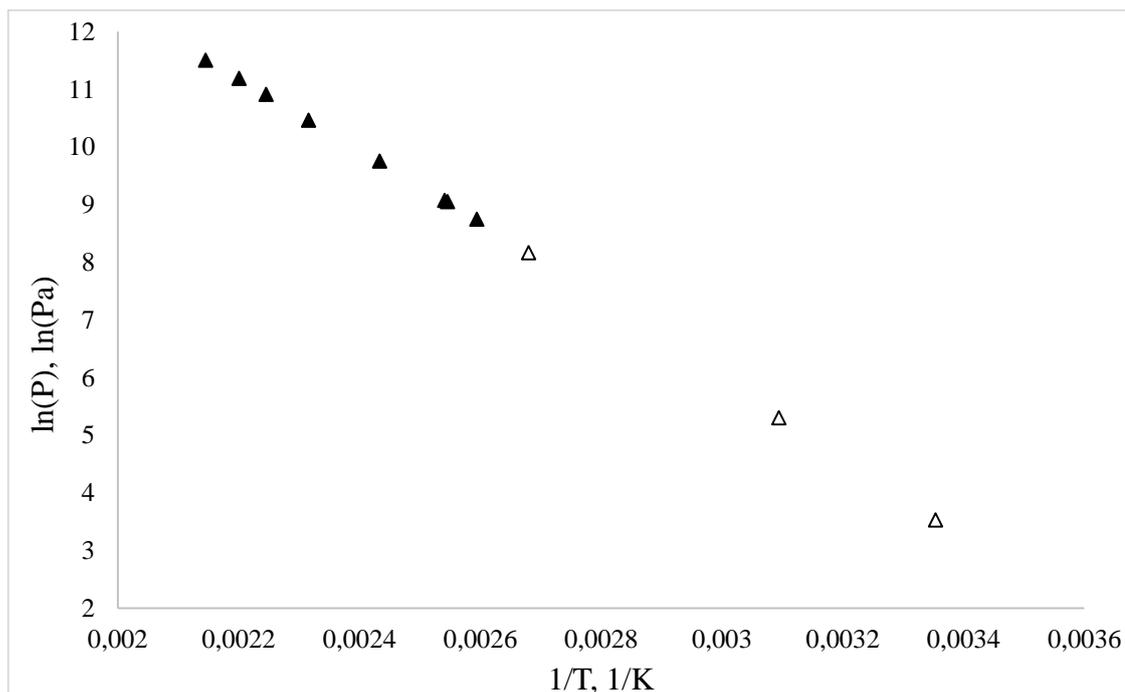


Рис. 1.9 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монометилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

▲ - Дикий и др., 1957 г.[38]; Δ - Брюннер, 1980 г.[12]

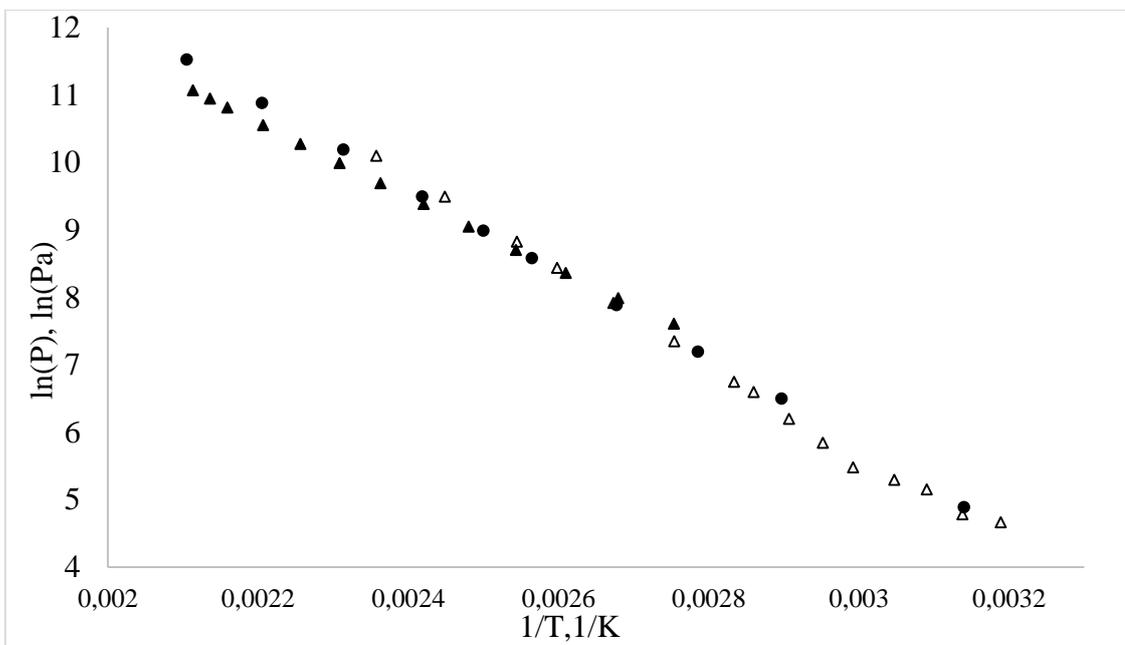


Рис. 1.10 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров моноэтилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

▲- Ли и др., 2005 г.[44]; Δ - Гарднер и Брюер, 1937 г.[45]; ● – Штуль, 1947 г[46].

Из графиков (рис. 1.10) видно расхождение р-Т данных, полученных в работах [44] и [45] статическим методом и эбулиометрией соответственно. В статье [45] авторами не приводится степень чистоты исследуемых веществ, что может говорить о наличии примесей, повлиявших на результат измерений.

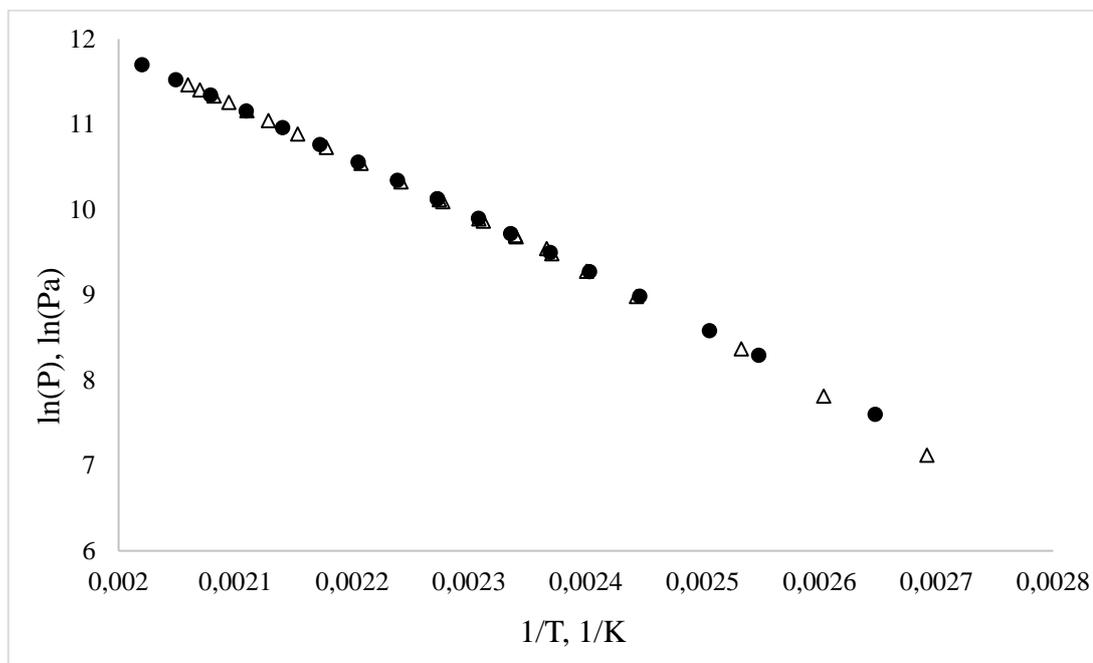


Рис. 1.11 Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монопропилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

● – Стиле и др., 1996 г.[41]; Δ - Дюбертт, 1990 г.[47]

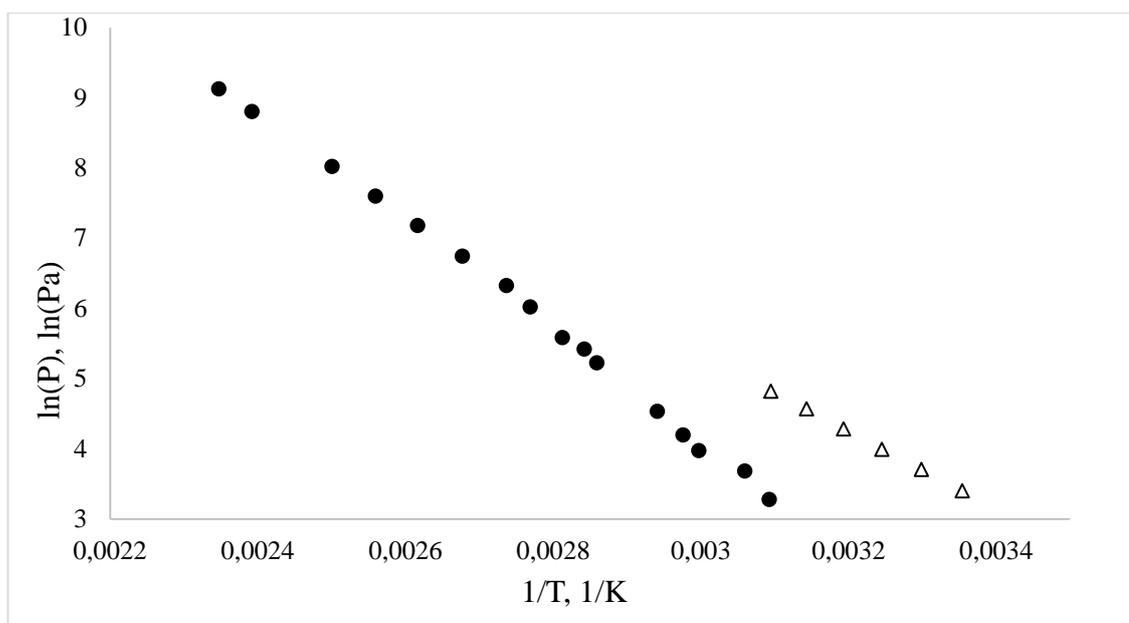


Рис. 1.12 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров монобутилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

Δ - Куесте и др., 2007 г.[39]; ● – Гарднер и Брюер, 1937 г.[45].

На рис. 1.12 наблюдается сильное расхождение имеющихся экспериментальных р-Т данных для монобутилового эфира диэтиленгликоля. Ввиду отсутствия других литературных величин было принято решение получить экспериментальные значения давлений насыщенных паров для этого соединения в ходе настоящей работы.

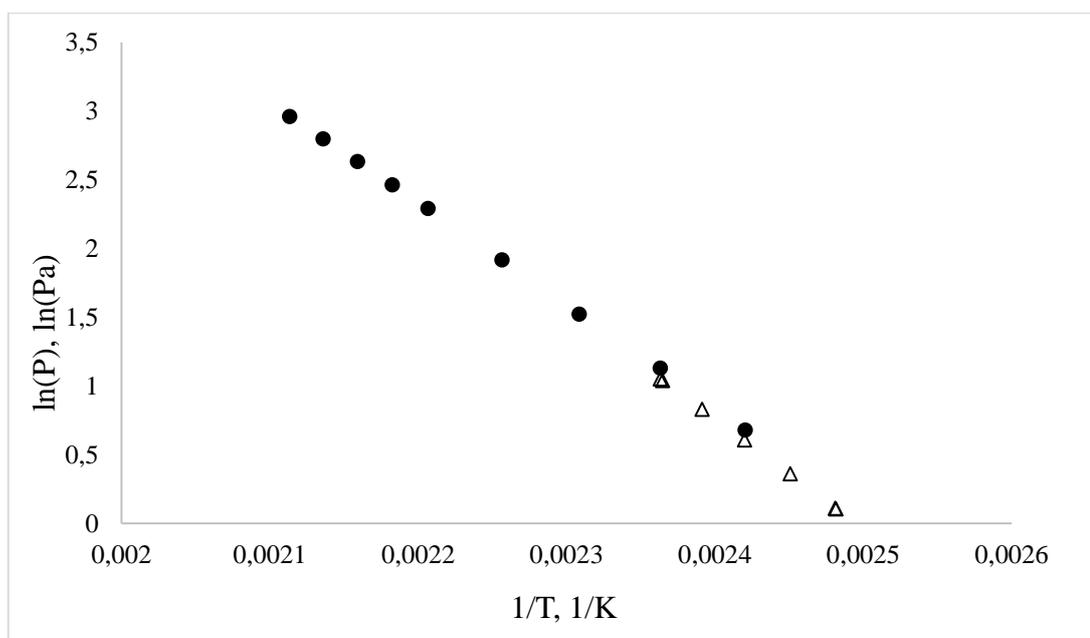


Рис. 1.13 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров моногексилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

● – Ли и др., 2005 г. [44]; Δ - Чилински и др., 2004 г[48].

В работе [12] приведены данные для монометилового эфира триэтиленгликоля. Однако, они представлены всего тремя точками, что не позволяет использовать их для расчета энтальпии испарения. Для других монозамещенных простых алкиловых эфиров триэтиленгликолей значения давлений насыщенных паров в литературных источниках практически отсутствуют.

В настоящей работе был также проведен литературный анализ существующих экспериментальных данных для разветвленных алкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей. Экспериментальные значения были найдены лишь для моно-*изо*-пропилового эфира этиленгликоля (рис. 1.14) [38, 40 и 49]. Для других разветвленных моноалкиловых эфиров полиэтиленгликолей подобная информация не обнаружена.

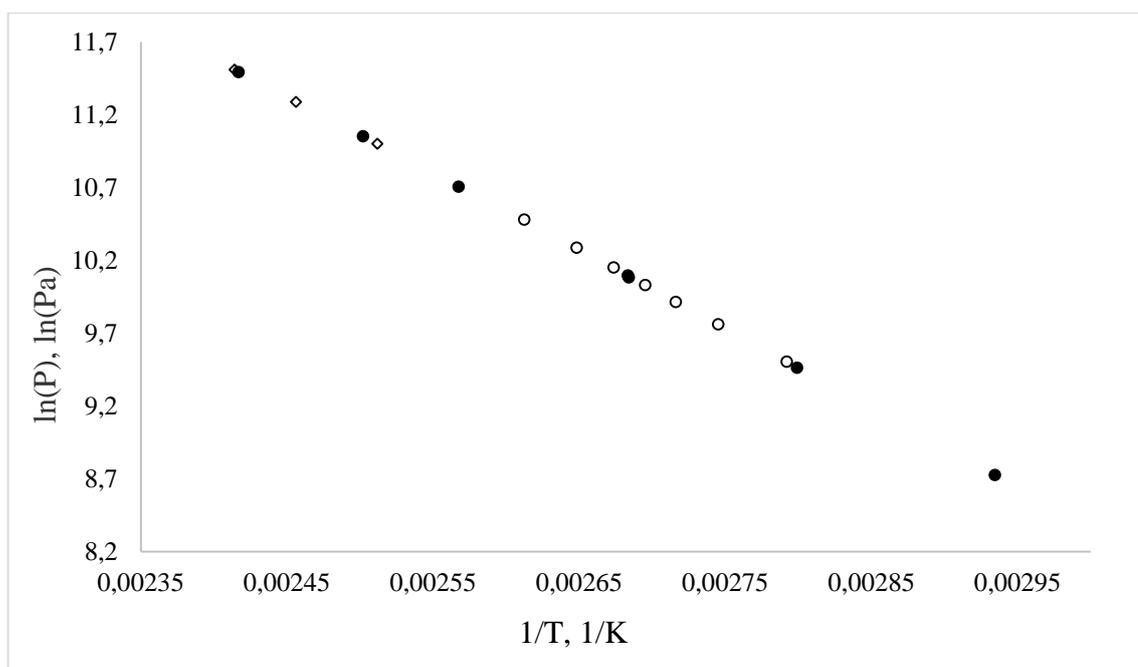


Рис. 1.14 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров моно-*изо*-пропилового эфира этиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры.

● - Дикий и др., 1957 г.[38]; ○ - Чиавоне-Филхо и др., 1993 г.[40]; ◇ - Ли и др., 2009 г.[49].

Как видно из графиков на рис. 1.14, имеющиеся литературные значения для моно-*изо*-пропилового эфира этиленгликоля хорошо согласованы между собой и не требуют дополнительного экспериментального подтверждения.

## Глицерин и его алкиловые эфиры

Большое количество экспериментальных значений давлений насыщенных паров получено для глицерина, начиная с 1986 г. (рис. 1.15) [50].

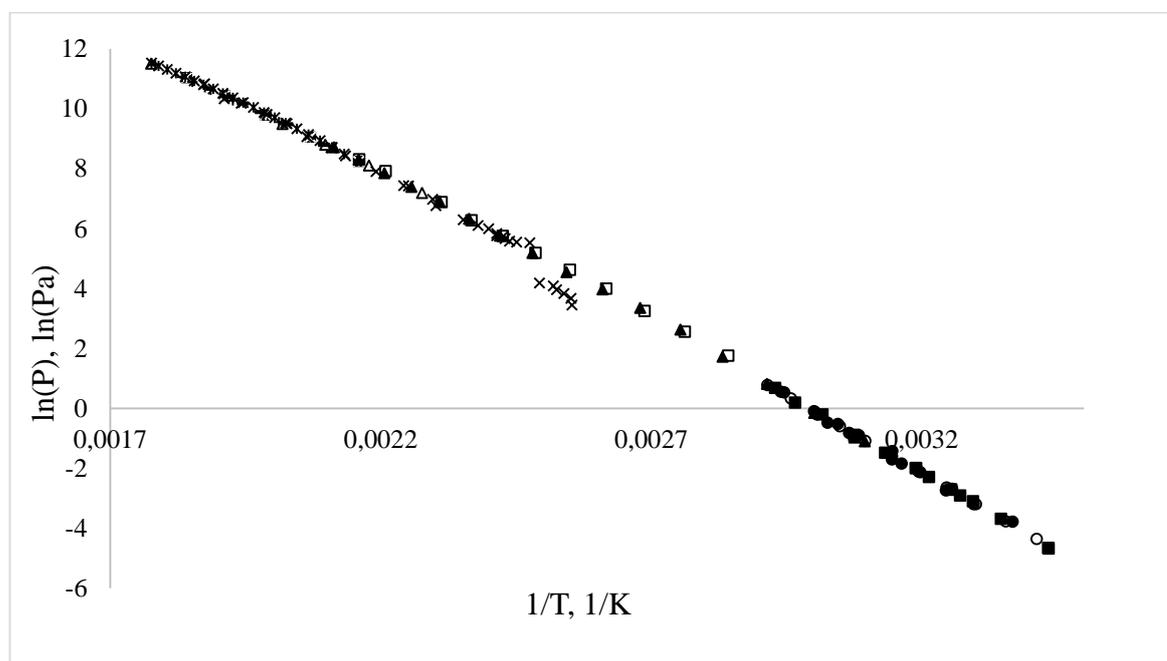


Рис. 1.15 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров глицерина, измеренных различными методами, от обратной температуры.

× – Ричардсон, 1886 г.[50]; ● – Росс и Хайдегер, 1962 г.[51]; ○ – МакФили и Сомоджей, 1972 г.[52]; ■ – Камменга и др., 1977 г.[53]; □ – Мокбель и др., 2012 г.[54]; ◼ – Ян и Саппес, 2008 г.[55]; ▲ – Соколов и др., 1972г.[56]; Δ – Штедман, 1928 г.[57]; \* – Штеферсон и Малановски, 1987 г.[58]; + – Суяния и др., 2010 г.[59]; — – Венераль, 2013 г.[60].

Из графиков на рис. 15 видно, что все имеющиеся литературные данные, за исключением источника [50], хорошо согласуются между собой. В работе [50] измерения выполнены в широком температурном интервале, однако, лишь в диапазоне 456,4 – 530,5К они совпадают с остальными источниками.

Информация по давлениям насыщенных паров алкиловых эфиров глицерина в литературе практически отсутствует. В работе [39] представлены значения давлений насыщенных паров для 1-монобутилового и 1-моно-*изо*-пропилового эфиров глицерина в интервале температур 298,15 – 323,15К.

## Ацетали

При анализе литературных данных была найдена информация лишь по одному из рассматриваемых ацеталей. Температурная зависимость давлений насыщенных

паров для 1,1-диэтоксипропана представлена в работе [61] в интервале температур от 306 до 427 К (рис. 1.16).

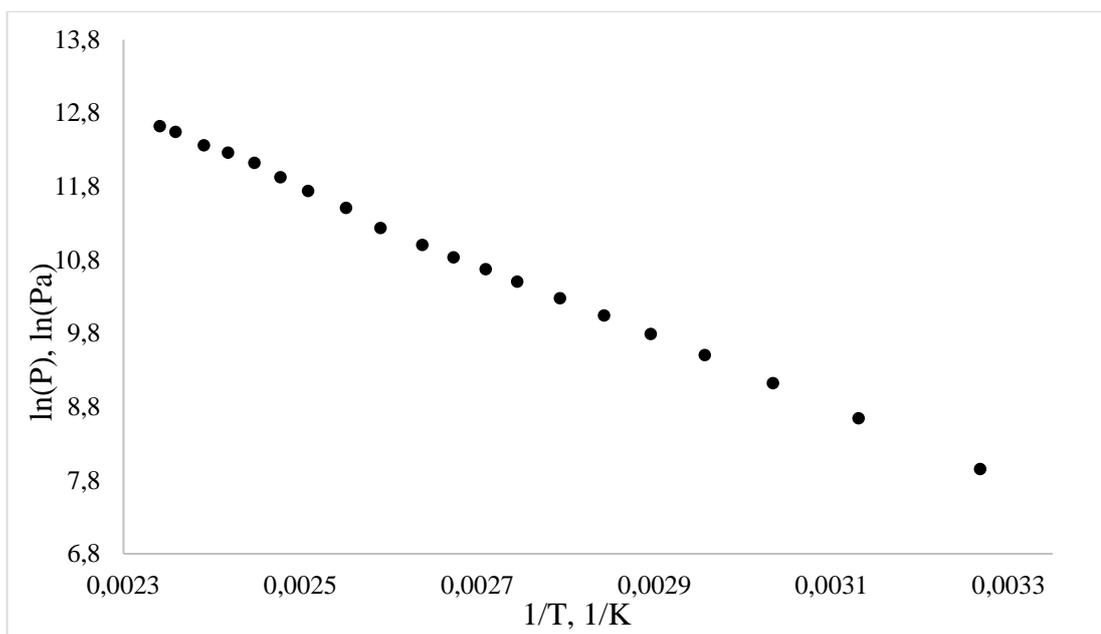


Рис. 1.16 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров 1,1-диэтоксипропана представлена в работе от обратной температуры

● – Асконас и Дауберт, 1988 г[61]

### 1.1.2 Энтальпии испарения

Ввиду того, что данные по энтальпиям испарения, представленные в литературных источниках зачастую получены при различных температурах, для корректного сравнения экспериментальных значений величин энтальпии испарения  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  были приведены к температуре 298,2 К по уравнению Кирхгофа[62]:

$$\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{K}) = \Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(T) + \int_{298,2}^T (Cp_{\text{ж}}^{\circ} - Cp_{\text{п}}^{\circ})dT, \quad (1.1)$$

Поскольку экспериментальные значения теплоемкости перехода жидкость-пар для исследуемых соединений в литературе отсутствуют, использовали расчётную теплоемкость перехода жидкость-пар. Вычисление  $\Delta_{\text{жс}}^n Cp^{\circ}$  производили по корреляции, приведенной в работе [62] авторами Джеймсом Чикосом и Уильемом Акри:

$$\Delta_{\text{жс}}^n Cp^{\circ} = (Cp_n^{\circ} - Cp_{\text{жс}}^{\circ}) = -(10,56 + 0,26 \cdot Cp_{\text{жс}}^{\circ}), \quad (1.2)$$

где  $Cp_{ж}^o$  и  $Cp_n^o$  – теплоемкости жидкости и пара при 298,2 К.

В таблице 1.1. приведены значения аддитивных групповых вкладов, использованных при расчете  $Cp_{ж}^o$ .

Таблица 1.1. Величины парциальных групповых вкладов в  $Cp_{ж}^o$  (298,2К)

Группы атомов	Вклад, Дж/моль·К
CH <sub>3</sub> [C]	34,9
CH <sub>2</sub> [C]	31,9
CH[C]	22,4
C[C]	14
CH <sub>2</sub> [O]ROH, простые эфиры	0
CH[O] спирты	0
C[O]C простые эфиры, ацетали	29,8

### Этиленгликоль и полиэтиленгликоли

Анализ литературных данных по энтальпиям испарения для этиленгликоля и некоторых полиэтиленгликолей показал, что только в работе [63] представлено значение  $\Delta_{исп}H^o(298,2К)$ , измеренное с помощью прямого калориметрического метода. В остальных случаях  $\Delta_{исп}H^o(298,2К)$  была получена обработкой р-Т данных. Литературные значения энтальпий испарения, величины, полученные на основе обработки литературных р-Т данных, а также расчетные значения теплоемкостей перехода жидкость-пар, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Литературные данные по энтальпиям  $\Delta_{исп}H^o$  (кДж/моль) и энтропиям  $\Delta_{исп}S^o$  (Дж/моль·К) испарения моно- и полиэтиленгликолей

№	Соединения	$\Delta_{ж}^n Cp^o$ Дж/ (моль·К)	T, К	$\Delta_{исп}H^o$ (298,2)	$\Delta_{исп}S^o$ (298,2)	Метод	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Этиленгликоль	-54,8	298,15	65,6		К.	[63]
			298,15	63,9	-	К/хр	[64]
			303,15-353,15	56,6	169,6	Тенз.	[3]

1	2	3	4	5	6	7	8
1	Этиленгликоль	-54,8	374,01-495,44	64,4	153,3	Э.	[4]
			303,15-336,16	65,5	204,9	Т.	[5]
			374,04-570,30	64,7	144,0	С.	[6]
			363,15-470,35	67,5	164,3	Э.	[8]
			298,15	64,8	-	н/д	[65]
			н/д	67,8	-	Э.	[66]
			Принято (ср.зн.)	65,4	-	-	-
2	Диэтилен-гликоль	-79,1	393,15-433,15	77,0	189,9	Т.	[9]
			403,15-516,15	78,7	178,0	н/д	[10]
			409,74-538,91	76,5	167,4	Э.	[11]
			357,15-434,78	59,8	153,7	С.	[2]
			298,15-373,15	68,7	214,4	С.	[12]
			411,88-519,03	76,5	172,2	Э.	[4]
			403,15-516,15	78,8	178,1	Э.	[13]
Принято	76,5	-	-	-			
3	Триэтилен-гликоль	-103,5	393,15-433,15	75,9	188,5	Т.	[9]
			416,67-476,19	86,5	202,1	С.	[2]
			442,03-561,66	88,3	185,7	Э.	[11]
			298,15-373,15	82,7	259,5	С.	[12]
			Принято	82,7	-	-	-
4	Тетраэтилен-гликоль	-127,8	393,15-472,15	97,5	232,9	Т.	[9]
			454,55-500,00	111,9	246,0	С.	[2]
			323,23-424,40	87,1	235,9	Нас.	[15]
			Принято (ср. зн.)	97,0	-	-	-
5	Пентаэтилен-гликоль	-152,1	393,15-472,15	109,7	262,1	Нас.	[9]
6	Гексаэтилен-гликоль	-176,5	393,15-472,15	125,5	299,9	Нас.	[9]

Методы: К- калориметрический, Кн – Кнудсена, К/хр. – корреляционной хроматографии, Нас. – насыщения, С – статический, Т – переноса (транспирации), ТГА – термогравиметрический, Тенз. – тензометрический, Э – эбулиометрический; н/д – нет данных по методу.

Для более детальной проверки согласованности имеющихся величин  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ} (298,2\text{K})$  был построен график зависимости значений энтальпии испарения от числа сегментов  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  в молекуле гликолей (рис. 1.17).

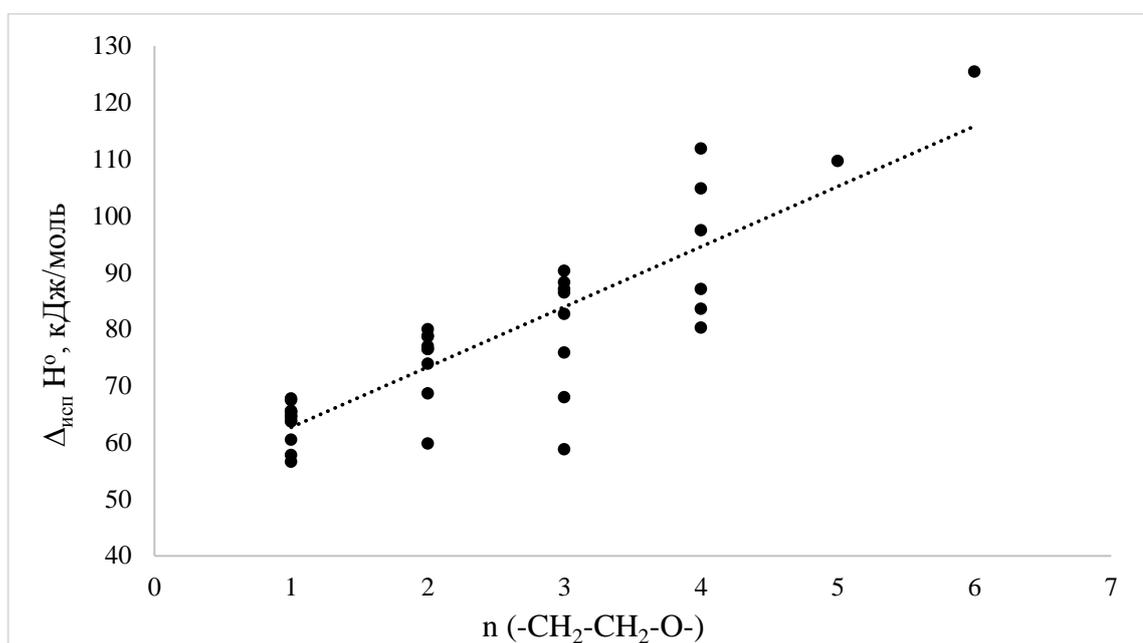


Рис. 1.17 - График зависимости  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ} (298,2\text{K})$  моно- и полиэтиленгликолей от числа сегментов  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  в молекуле

Из графика на рис. 1.17 видно, что среди литературных значений  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ} (298,2\text{K})$  имеются данные, сильно отклоняющиеся от общей линии тренда. Таким образом, для дальнейшего рассмотрения были выбраны данные максимально близкие к линии тренда и укладывающиеся в линейную зависимость (табл. 1.2 и рис 1.18). Ввиду того, что для ди-, три- и тетраэтиленгликолей несколько значений  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ} (298,2\text{K})$  близки друг к другу, для этих соединений были приняты средние  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ} (298,2\text{K})$ .

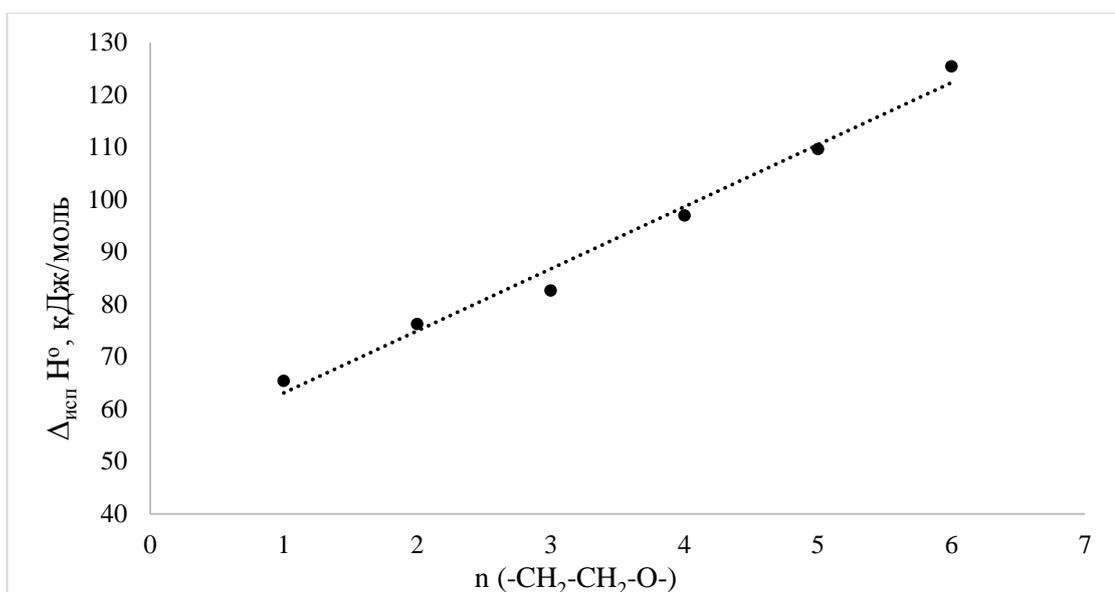


Рис. 1.18 - График зависимости  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298,2 К) моно- и полиэтиленгликолей от числа сегментов (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) в молекуле

### *Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей*

Из всего множества проанализированной литературы величины энтальпий испарения моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей, измеренные прямым калориметрическим методом, представлены только в работе [67]. Остальные значения энтальпий испарения при температуре 298,2 К получали путем обработки р-Т зависимостей. При этом не производилась обработка данных из работ [20,22,26,29,32,34,36,37], т.к. они представлены небольшим количеством точек. Исключением является работа [42], ввиду того, что это единственный источник для моногексилового эфира этиленгликоля. Значения энтальпий испарения и величины, рассчитанные на основе литературных р-Т данных, представлены в таблицах 1.3-1.6.

Таблица 1.3. Литературные данные по энтальпиям  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (кДж/моль) энтропиям  $\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$  (Дж/моль·К) испарения моноалкиловых эфиров этиленгликоля линейного строения

№	Соединения	$\Delta_{\text{жс}}^n Cp^{\circ}$ , Дж/ моль·К	Т, К	$\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$ (298,2)	$\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$ (298,2)	Ме- тод*	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Монометилловый эфир этиленгликоля	-57,8	298,15	45,17±0,04	-	К.	[67]
			303,0-400,0	44,12	126,7	С	[2]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8
1	Монометиловый эфир этиленгликоля	-57,8	298,15	45,2	-	н/д	[68]
			329,25-396,75	46,1	130,0	н/д	[17]
			336,18-397,44	46,1	125,3	Э.	[18]
			364,15-395,78	51,0	134,7	Э.	[16]
			345,94-396,96	46,7	125,2	Э.	[19]
			346,4-416,6	46,8	121,5	Э.	[21]
			314,93-361,71	45,9	135,7	Э.	[23]
			Принято	45,2	-	-	-
2	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	-66,1	298,15	48,21±0,05	-	К.	[67]
			298,15	48,23	-	н/д	[68]
			298,15	49,2	-	С.	[69]
			336,15-407,15	49,5	133,7	н/д	[24]
			373,48-406,33	53,0	137,0	Э.	[16]
			313,15-365,04	49,2	148,1	Э.	[30]
			345,63-407,95	48,8	130,7	Э.	[18]
			273,15-338,46	46,9	154,0	Т.	[26]
			379,75-407,98	48,7	125,8	н/д	[27]
			288,15-408,15	49,5	143,9	Нас.	[28]
			388,6-407,5	51,0	129,9	Э.	[31]
			313,35-383,15	49,1	143,7	Э.	[33]
Принято	48,7	-	-	-			
3	Монопропиловый эфир этиленгликоля	-74,4	298,15	52,12±0,10	-	К.	[67]
			350,3-421,9	52,1	136,0	Э	[35]
			350,3-421,9	52,0	131,5	Э.	[38]
			Принято	52,1	-	-	-
4	Монобутиловый эфир этиленгликоля	-82,7	298,15	56,59±0,02	-	К.	[67]
			406,8-442,49	61,7	148,8	Э.	[16]
			298,15-323,15	54,4	176,5	С.	[39]
			358,17-398,38	57,9	155,2	Э.	[40]
			373,15-443,15	56,9	134,2	Э.	[42]
			363,18-381,53	57,3	156,3	Э.	[43]
			365,75-443,35	56,3	142,0	Э.	[38]

1	2	3	4	5	6	7	8
4			Принято (ср.зн.)	56,8	-	-	-
5	Моногексиловый эфир этиленгликоля	-99,3	373,15-453,15	65,95	153,1	Э.	[42]

\*Методы: К- калориметрический, Кн. – Кнудсена, Нас. – насыщения, С – статический, Т – переноса (транспирации), Э – эбулиометрический; н/д – нет данных по методу.

Анализируя значения из таблицы 1.3, можно сделать вывод, что данные по энтальпиям испарения для моноалкиловых эфиров этиленгликоля, отраженные в большинстве работ, согласованы между собой. Лишь в некоторых случаях (данные работ [2 и 16]) полученные энтальпии испарения сильно отклоняются от других представленных значений.

Для более детальной проверки согласованности имеющихся величин был построен график зависимости значений энтальпии испарения от числа атомов углерода в молекуле эфиров (рис. 1.19). При обработке не учитывали сильно отклоняющееся значение энтальпии испарения из работы [16].

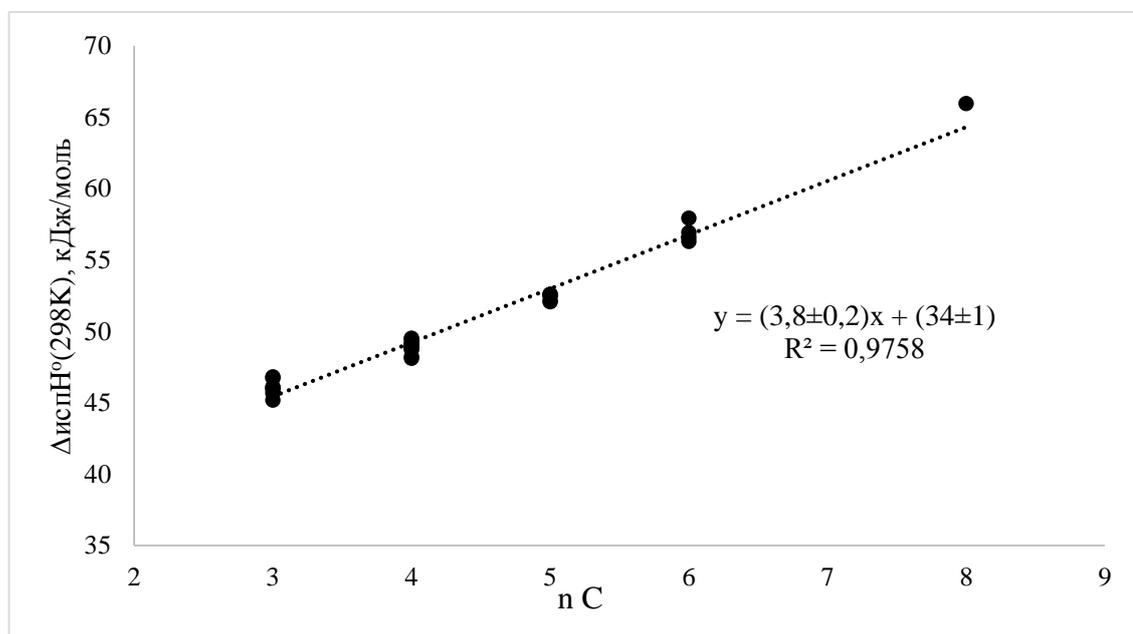


Рис. 1.19 - График зависимости  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298 К) моноалкиловых эфиров этиленгликоля линейного строения от числа атомов С в молекуле ( $nC$ )

Из графика на рис. 1.19 видно, что зависимость изменения энтальпии испарения для рассмотренных моноалкиловых эфиров этиленгликоля имеет линейный характер. При этом, из уравнения линии тренда следует, что прирост

значения  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{К})$  с увеличением длины алкильного фрагмента на одну –  $\text{CH}_2$ – группу составляет в среднем 3,8 кДж/моль.

Таблица 1.4. Литературные данные по энтальпиям  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (кДж/моль) энтропиям  $\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$  (Дж/моль·К) испарения монозамещенных эфиров диэтиленгликоля с алкильными заместителями линейного строения

№	Соединения	$\Delta_{\text{ж}}^n Cp^{\circ}$ , Дж/ моль·К	T, К	$\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$ (298,2)	$\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$ (298,2)	Метод*	Лит.
1	Монометиловый эфир диэтиленгликоля	-82,1	298,15-373,15	60,1	186,7	С.	[12]
			385,45-466,15	61,5	147,7	Э.	[38]
			Принято	60,1	-	-	-
2	Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	-90,4	363,15-473,15	55,7	137,0	С.	[44]
			313,55-424,15	62,4	178,9	Э.	[45]
			318,45-417,05	61,1	156,9	н/д	[46]
			Принято	62,4	-	-	-
3	Монопропиловый эфир диэтиленгликоля	-98,7	371,45-485,55	68,81	163,1	н/д	[47]
			377,66-495,01	67,46	160,0	Э.	[41]
			Принято (ср. зн)	68,1	-	-	-
4	Монобутиловый эфир диэтиленгликоля	-107,0	298,15-323,15	47,04	152,8	С.	[39]
			323,35-426,05	73,13	201,3	Э.	[45]
5	Моногексиловый эфир диэтиленгликоля	-123,6	413,15-473,15	79,45	187,9	С.	[44]
			402,96-423,15	80,39	200,4	Э.	[48]
			Принято (ср. зн)	79,9	-	-	-

\*Методы: С – статический, Э – эбулиометрический; н/д – нет данных по методу.

При сравнении величин из табл. 1.4 мы видим, что они так же достаточно хорошо согласованы между собой. Исключение составляют значения энтальпий испарения монобутилового эфира диэтиленгликоля. Значение, полученное на основе р-Т данных из работы [39], сильно отклоняется от общей линии тренда, поэтому оно не было учтено при обработке.

Зависимость значения  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298\text{К})$  от числа атомов в алкильном заместителе для моноалкиловых эфиров диэтиленгликоля, как и для моноалкиловых эфиров этиленгликоля, имеет линейный вид (рис. 1.20).

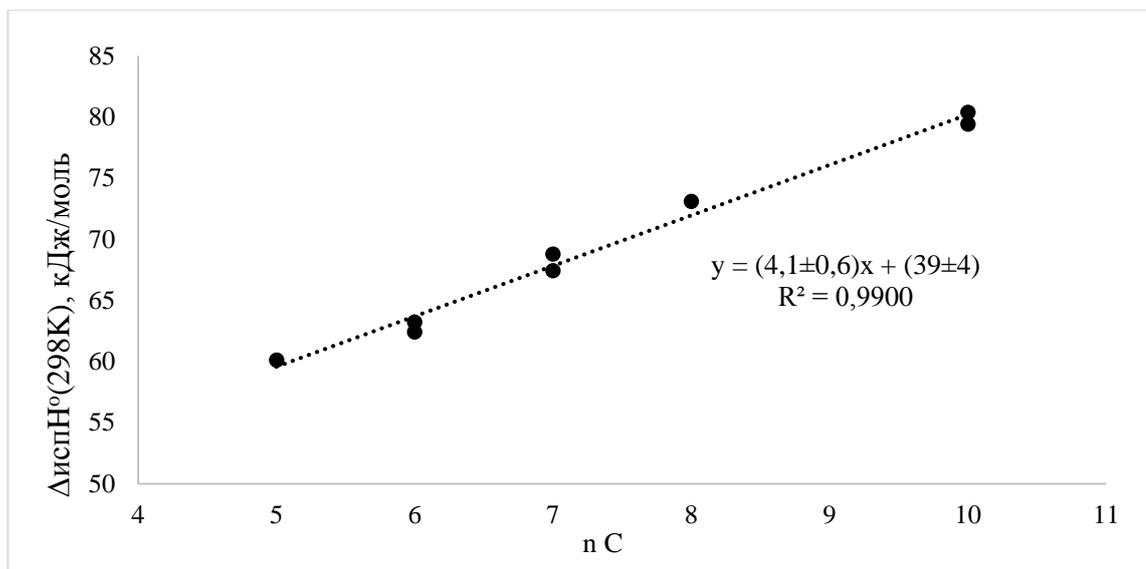


Рис. 1.20 - График зависимости  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298 К) моноалкиловых эфиров этиленгликоля от числа атомов С в молекуле ( $nC$ )

Ввиду того, что р-Т данные для моноалкиловых эфиров триэтиленгликолей в литературе представлены слабо, оценить надежность полученных на их основе значений энтальпий испарения весьма затруднительно.

Для разветвленных моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей, как и в случае с экспериментальными данными по р-Т зависимостям, информация по  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298К) представлена лишь для моно-изо-пропилового эфира этиленгликоля. В табл. 1.5 приведены данные, полученные в ходе calorиметрических измерений [67, 70], и значения, рассчитанные на основе р-Т зависимостей [38, 40 и 49]. Как мы видим,  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298К), полученные прямыми и косвенными методами хорошо согласуются между собой.

Таблица 1.5. Литературные данные по энтальпиям  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (кДж/моль) и энтропиям  $\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$  (Дж/моль·К) испарения эфиров с алкильными заместителями разветвленного строения

№	Соединения	$\Delta_{\text{ж}}^n Cp^{\circ}$ , Дж/ моль·К	T, К	$\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$ (298,2)	$\Delta_{\text{исп}}S^{\circ}$ (298,2)	Метод*	Лит.
1	Моно-изо-пропиловый эфир этиленгликоля	-72,7	298,15	$50,1 \pm 0,1$	-	К.	[70]
			298,15	$50,12 \pm 0,09$	-	К.	[67]
			358,15-382,78	50,5	137,6	Э.	[40]
			398,12-414,21	51,3	129,3	Э.	[49]
			340,75-413,75	50,0	136,0	Э.	[38]

\*Методы: К- calorиметрический, Э – эбулиометрический.

## Глицерин и его алкиловые эфиры

Из всего множества литературных данных по энтальпиям испарения глицерина только в работе [71] представлены значения, полученные прямым калориметрическим методом. Остальные величины из таблицы 1.6 были также рассчитаны на основе р-Т зависимостей.

Таблица 1.6. Литературные данные по энтальпиям  $\Delta_{исп}H^{\circ}$  (кДж/моль) и энтропиям  $\Delta_{исп}S^{\circ}$  (Дж/моль·К) испарения глицерина

№	Соединения	$\Delta_{ж}^n Cp^{\circ}$ , Дж/ моль·К	Т, К	$\Delta_{исп}H^{\circ}$ (298,2)	$\Delta_{исп}S^{\circ}$ (298,2)	Метод*	Лит.
1	Глицерин (Пропантриол-1,2,3)	-74,4	298,15	91,7±0,9	-	К.	[71]
			298,8-340,1	87,15	274,4	Кн.	[51]
			293,0-343,0	87,17	274,4	ТГА	[52]
			291,1-341,4	87,98	280,3	ТГА	[53]
			351,8-462,9	87,68	221,4	С.	[54]
			463,2-543,2	88,00	183,5	ТГА	[55]
			439,3-563,2	86,25	182,2	Э.	[56]
			323,2-473,2	89,56	230,8	Э.	[57]
			391,6-530,5	96,23	224,1	Э.	[50]
			469-563	86,32	177,0	н/д	[58]
			497,1-560,8	86,37	173,1	Э.	[59]
	477,3-520,7	90,66	184,5	Э.	[60]		
2	3-Бутоксипропандиол- 1,2	-102,3	298,15-323,15	45,46	148,1	С.	[39]
3	3-Пентоксипропандиол- 1,2	-108,9	298,15-323,15	65,69	212,6	С.	[39]
4	3-Изо- пентоксипропандиол- 1,2	-110,6	298,15-323,15	56,78	184,2	С.	[39]

\* Методы: К- калориметрический, Кн – Кнудсена, С – статический, Т – переноса (транспирации), ТГА – термогравиметрический, Э – эбулиометрический; н/д – нет данных по методу.

Как видно из табл. 1.6, существует небольшой разброс по значениям энтальпий испарения глицерина, полученных различными методами, поэтому необходимы дополнительные экспериментальные значения для уточнения

имеющихся величин. Значения энтальпий испарения моноалкиловых эфиров глицерина также нуждаются в подтверждении, т.к. представлены лишь одним источником [39] в небольшом диапазоне температур. Кроме того, необходимо отметить, что они явно занижены. Это хорошо заметно, если провести сравнение с моноалкиловыми эфирами этиленгликоля (табл. 1.2). Мы видим, что даже для монобутилового эфира этиленгликоля, содержащего в своей структуре одну гидроксигруппу,  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  находится в диапазоне 56-58 кДж/моль. Соответственно, для 1-монобутоксипропандиола-1,2, имеющего такой же алкильный заместитель, но при этом 2 гидроксильные группы, величина  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  не может быть равной 45,5 кДж/моль.

## 1.2 Анализ данных по логарифмическим индексам удерживания многоатомных спиртов и их алкиловых эфиров на неполярных неподвижных жидких фазах (НЖФ)

В ходе работы был проведен анализ литературных данных по индексам удерживания Ковача для некоторых моно-, полиэтиленгликолей, глицерина, их алкиловых эфиров и ацеталей на НЖФ, результаты которого представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Литературные данные по индексам удерживания Ковача для многоатомных спиртов и простых эфиров многоатомных спиртов на неполярных неподвижных жидких фазах

№	Соединение	<i>I, e.u.</i>	<i>T, K</i>	НЖФ	Тип колонки	Лит.
1	2	3	4	5	6	7
1	Этиленгликоль	705	423,15	SE-30	Насадочная	[72]
		659	433,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
2	Диэтиленгликоль	927	433,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
		925	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
3	Триэтиленгликоль	1143	413,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
		1177	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
4	Монометилловый эфир этиленгликоля	630	423,15	SE-30	Насадочная	[72]
		588	473,15	Porapak Q	Насадочная	[75]

1	2	3	4	5	6	7
		591	393,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
		595	463,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
		618	333,15	DB-1	Капиллярная	[76]
		646	423,15	DC-400	Насадочная	[77]
5	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	687	333,15	SPB-1	Капиллярная	[78]
		671	473,15	Porapak Q	Насадочная	[75]
		694	423,15	SE-30	Насадочная	[79]
		666	393,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
		670	433,15	Apiezon L	Насадочная	[73]
		718	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
		695	333,15	DB-1	Капиллярная	[80]
702	423,15	DC-400	Насадочная	[77]		
6	Монопропиловый эфир этиленгликоля	819	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
7	Монобутиловый эфир этиленгликоля	888	333,15	SPB-1	Капиллярная	[78]
		887	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
		885	333,15	DB-1	Капиллярная	[81]
		908	423,15	DC-400	Насадочная	[77]
8	Моногексиловый эфир этиленгликоля	1090	443,15	SE-30	Насадочная	[82]
		1106	423,15	DC-400	Насадочная	[77]
9	Монометиловый эфир диэтиленгликоля	907	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
		908	423,15	DC-400	Насадочная	[77]
10	Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	982,9	373,15	SE-30	Капиллярная	[83]
		951	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
11	Монопропиловый эфир диэтиленгликоля	1046	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
12	Монобутиловый эфир диэтиленгликоля	1090	443,15	SE-30	Насадочная	[82]
		1174	423,15	DC-400	Насадочная	[77]
13	Моногексиловый эфир диэтиленгликоля	1363	443,15	SE-30	Насадочная	[82]

1	2	3	4	5	6	7
14	Монометилловый эфир триэтиленгликоля	1150	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
15	Моноэтиловый эфир триэтиленгликоля	1198	443,15	Apiezon L	Насадочная	[74]
16	Монобутиловый эфир триэтиленгликоля	1479	443,15	SE-30	Насадочная	[82]

Как видно из таблицы 1.7, несмотря на то, что индексы представлены для различных фаз и температур, их значения лежат в близких диапазонах, поэтому мы можем использовать представленные литературные данные для дальнейших совместных обработок.

### 1.3. Обзор методов прогнозирования энтальпии испарения

Все множество предлагаемых методов прогнозирования энтальпий испарения условно можно разделить на четыре группы.

1. Аддитивные методы. В основе аддитивных методов прогнозирования лежит принцип расчета необходимой величины как суммы вкладов индивидуальных структурных элементов (атомов или групп атомов, входящих в молекулу) [84]. Широкое распространение получил метод Бенсона [85], который лег в основу работ Дукроса и др. [85], Лебедева и Мирошниченко [87], Домальски и Хэринга [88], Коэна [89], Веревкина [84,90].

Причиной востребованности аддитивных схем послужила их относительная простота расчета. Небольшим недостатком, однако, является необходимость ввода дополнительных поправок при усложнении структуры вещества, что уменьшает удобство метода.

2. Корреляционные методы. Данный подход базируется на корреляции энтальпии испарения с другими физическими свойствами, такими как нормальная температура кипения, критические свойства, ацентрический фактор, давления насыщенных паров [91]. К примеру, в работах [92-94] авторами Фиштине, Вадзо, Жао и др. предложены корреляции на основе правила Трутона [91]. В схемах, предложенных Ветере [95], Лиу [96] и Чена [97] энтальпия испарения связана с

давлением насыщенных паров и нормальной температурой кипения. Недостатком подобных моделей является ограниченность базы данных по физическим свойствам соединений.

3. Аддитивно-корреляционные схемы предлагают учитывать для прогноза энтальпии испарения как структуру веществ, так и изменение их физических свойств в гомологических рядах. К этой группе относится метод Далмацоне [98], в котором приводится корреляционная зависимость для расчета энтальпии испарения через приведенную температуру с учетом второго окружения атомов. В работе [99] авторами Скреттас и Миша-Скреттас для прогнозирования энтальпии испарения используются нормальные температуры кипения и число углеродных атомов в молекуле. Метод Марреро и Гани [100] состоит из трех уровней детализации. Базовый уровень включает большой набор простых групп, что позволяет описывать широкий спектр органических соединений, но не дает возможности дифференцировать изомеры. Для этих целей служит второй уровень, позволяющий учитывать эффекты взаимного расположения атомов. С помощью второго уровня можно рассчитывать свойства полифункциональных, полярных и неполярных соединений среднего размера с числом атомов углерода от 3 до 6, а также ароматических и циклоалифатических веществ с одним кольцом. Третий уровень предназначен для более сложных соединений. В него включены группы, предоставляющие информацию о структуре молекулы. С помощью третьего уровня метод позволяет производить расчет энтальпии испарения гетероциклических и длинных ( $C=7-60$ ) полифункциональных ациклических веществ. Авторами Гриншилдсом и Россини [101] предложена корреляционная схема, включающая нормальную температуру кипения вещества и параметры, описывающие разветвленность молекулы. Таким образом, большинство аддитивно-корреляционных схем, как и в случае с корреляционными схемами, опираются на какие-либо физические свойства химического соединения, что делает невозможным прогноз энтальпии испарения для веществ, данные для которых по требуемому для расчета физическому свойству отсутствуют.

4. Активно развивающимся направлением для прогнозирования различных физико-химических величин, в том числе и энтальпии испарения, являются QSPR-методы, которые используют мультивариативные схемы для моделирования необходимого свойства как функции структуры молекулы (дескриптора) [102]. Наиболее часто встречающейся расчетной схемой данного типа является методика, основанная на индексах молекулярной связности (ИМС). ИМС различного порядка определяются через кодовые числа атомов, которые при этом являются постоянными и учитывают вклад атомов в прогнозируемую величину [103].

Существующие прогностические схемы хорошо зарекомендовали себя при расчете  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298\text{K})$  для различных классов органических соединений, таких как алканы, алкены, спирты, простые и сложные эфиры, карбоновые кислоты и т.д. Однако, возможность применения рассмотренных схем для соединений, имеющих в своей структуре несколько гидроксильных групп в сочетании с алкокси-группами, требует проверки. Для рассмотрения выбраны схемы: аддитивно-корреляционные – Марреро и Гани, Далмаццоне, аддитивные – Веревкина, Лебедева, Домальски и Хирина; QSPR – Красных, как наиболее подходящие для расчета  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298\text{K})$  кислородосодержащих соединений.

#### **1.4. Обоснование выбора объектов исследования**

На основе проведенного литературного обзора по логарифмическим индексам удерживания, давлениям насыщенных паров, энтальпиям испарения, способам прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298\text{K})$  можно сделать следующие выводы:

1. Для моно- и полиэтиленгликолей, а также большинства линейных моноалкиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля набор экспериментальных р-Т данных обширен, и имеющиеся литературные значения достаточно хорошо согласованы между собой, поэтому проведение дополнительных экспериментальных исследований не требуется.

2. Для монобутилового эфира диэтиленгликоля наблюдается сильное расхождение литературных данных, поэтому необходим дополнительный эксперимент по определению давлений насыщенных паров данного соединения.

3. Линейные моноалкиловые эфиры глицерина и триэтиленгликолей, а также ацетали слабо освещены в литературе, поэтому требуется серия экспериментов по определению значений давлений насыщенных паров данных соединений.

4. В случае с разветвленными эфирами экспериментальные данные представлены только для моно-*изо*-пропилового эфира этиленгликоля, поэтому для моно-*трет*-бутилового эфира этиленгликоля требуются экспериментальные значения.

5. Существующие экспериментальные данные для глицерина представлены в широком интервале температур, однако, ввиду разброса значений энтальпий испарения, необходимо проведение дополнительного эксперимента.

6. Для таких соединений, как моно- и полиэтиленгликоли, а также их алкиловые эфиры, в литературе имеется значительное количество данных по логарифмическим индексам удерживания на неполярных НЖФ. Для алкиловых эфиров глицерина подобные данные отсутствуют.

7. Точность расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  при применении прогностических схем для кислородсодержащих соединений, имеющих в своей структуре несколько гидроксильных групп в сочетании с алкокси-группами, требует проверки.

Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны ацетали, моноалкиловые эфиры моно-, ди- и триэтиленгликолей, а также алкиловые эфиры глицерина.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В ходе работы исследовано 45 веществ, в том числе для 16 экспериментально определены равновесные давления насыщенных паров и энтальпии испарения. Моноалкиловые эфиры моно-, ди- и триэтиленгликоля, 3-метоксипропандиол-1,2, 3-этоксипропандиол-1,2, 3-*трет*-бутоксипропандиол-1,2, 1,3-диэтоксипропанол-2, а также ацетали были поставлены компаниями: Sigma Aldrich, Alfa Aesar, TCI, со степенью чистоты не менее 98% масс.  $\alpha,\alpha$ -Диглицерин был синтезирован и очищен до степени чистоты 95% Институтом катализа им. Лейбница, Росток, Германия (LIKAT Rostock). 33 моно-, ди- и тризамещенных алкиловых эфира глицерина синтезированы в ходе настоящей работы.

### 2.2 Синтез и идентификация простых эфиров глицерина и одноатомных спиртов линейного и разветвленного строения C1-C5

Простые эфиры глицерина синтезировали путем межмолекулярной дегидратации молекулы глицерина (ч.д.а., «Вектон») и низших спиртов: метилового, этилового, *н*-, *изо*-пропилового, *н*-, *изо*-, *трет*-бутилового и *н*-пентилового (ч.д.а., «НеваРеактив»).

Катализаторы: фосфорная кислота, серная кислота,  $\beta$ -цеолит, сульфокатиониты (КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ).

В герметично закрывающийся реактор загружали катализатор (10% масс.), глицерин и исходный спирт в пятикратном мольном избытке спирта по отношению к глицерину. Затем реактор помещали в автоклав, работающий в изотермическом режиме. Время проведения реакции и температура варьировались в зависимости от строения используемого спирта (Приложение 1).

После проведения синтеза реакционную массу охлаждали до 20-25°C, отделяли от катализатора декантацией и направляли на разделение, которое осуществлялось в два этапа. Первый этап - атмосферная перегонка. При этом от смеси отгонялся диэфир исходного спирта и сам спирт. Второй этап - вакуумная

перегонка при остаточном давлении 20-25 мм рт. ст. На данном этапе происходило разделение алкиловых эфиров глицерина на фракции моно-, ди- и триэфиров.

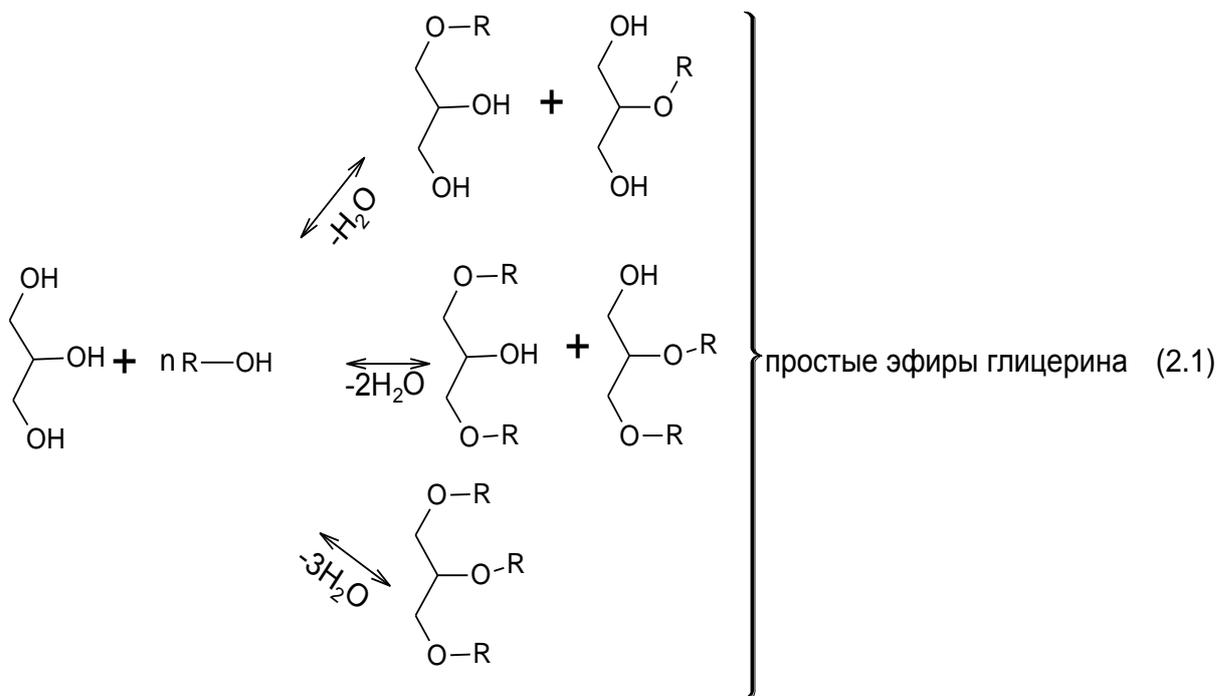
В таблице 2.1 приведены результаты синтеза этиловых эфиров глицерина на катализаторе КУ 2-8 (таблицы результатов с использованием других спиртов приведены в приложении 1.)

Таблица 2.1. - Материальный баланс синтеза этиловых эфиров глицерина  
(время реакции 150 ч, t 120°C)

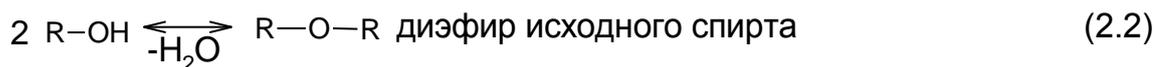
Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
Глицерин	92	0,392	36,1	24	Глицерин	92	0,142	13,1	9
Этанол	46	2,096	96,4	66	Этанол	46	1,490	68,5	46
КУ 2-8	-	-	14,0	10	КУ 2-8	-	-	14,0	10
<b>Итого</b>	-	-	146,5	100	МЭЭГ-1	120	0,151	18,2	12
					МЭЭГ-2	120	0,025	3,0	2
					ДЭЭГ-1,3	148	0,032	4,7	3
					ДЭЭГ-1,2	148	0,018	2,7	2
					ТЭЭГ	176	0,024	4,2	3
					ДЭЭ	74	0,129	9,5	7
					H <sub>2</sub> O	18	0,477	8,6	6
					<b>Итого</b>	-	-	146,5	100

(ДЭЭ – диэтиловый эфир; МЭЭГ-1 – 3-этоксипропандиол-1,2; МЭЭГ-2 – 2-этоксипропандиол-1,3; ДЭЭГ-1,3 – 1,3- диэтоксипропанол-2; ДЭЭГ-1,2 – 2,3-диэтоксипропанол-1; ТЭЭГ – триэтоксипропан)

В процессе синтеза можно выделить два основных направления. Первое – образование простых эфиров глицерина и исходного спирта (схема 2.1).



Второе - образование диэфира исходного спирта (уравнение 2.2).



В ходе работы в качестве катализаторов были опробованы протонные кислоты (фосфорная кислота, серная кислота),  $\beta$ -цеолит, сульфокатиониты (КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Максимальных выходов удалось достичь при использовании катализаторов на основе ионообменных смол таких, как КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry в количестве 10% масс. [104,105]. Данные катализаторы были в дальнейшем использованы в синтезах.

Максимальная температура синтеза определялась верхней границей работы катализатора и давлением насыщенных паров спирта внутри реактора. При использовании метилового спирта температура составила  $90^\circ\text{C}$ , для остальных спиртов – от  $120^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ .

Реакционная смесь, полученная в результате этерификации, состояла из моно, ди- и тризамещенных простых эфоров глицерина, диэфира исходного спирта, глицерина и спирта, не вступивших в реакцию, а также катализатора. Следует отметить, что с увеличением числа углеродных атомов в исходном спирте в ряду спиртов нормального строения выход алкиловых эфиров уменьшался, ввиду снижения реакционной способности спирта (Приложение 1). В результате этого,

дипентиловые эфиры глицерина, а также трибутиловые и трипентиловые эфиры глицерина получены не были.

### Хроматографический анализ

Идентификацию полученных соединений и количественный анализ реакционной смеси, а также продуктов разделения проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе Хроматек – Аналитик на базе газового хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярными колонками 50 м x 0,2 мм и 50 м x 0,25 мм с привитыми неподвижными фазами OV – 101 и SE – 30 соответственно. Анализ проводили в изотермическом режиме со следующими параметрами: температура испарителя - 250°C; температура детектора - 200°C; газ-носитель – гелий; объем пробы 0,2 мкл; температура термостата – 70-150°C (в зависимости от анализируемых соединений). Идентификация 3-метоксипропандиола-1,2, 3-этоксипропандиола-1,2, 3-трет-бутоксипропаниола-1,2 и 1,3-диэтоксипропанола-2 осуществлялась путем сравнения времени элюирования соединений реакционной смеси, с временем элюирования веществ, поставленных компаниями: Sigma Aldrich, Alfa Aesar. Пример хроматограмм представлен на рис. 2.1.

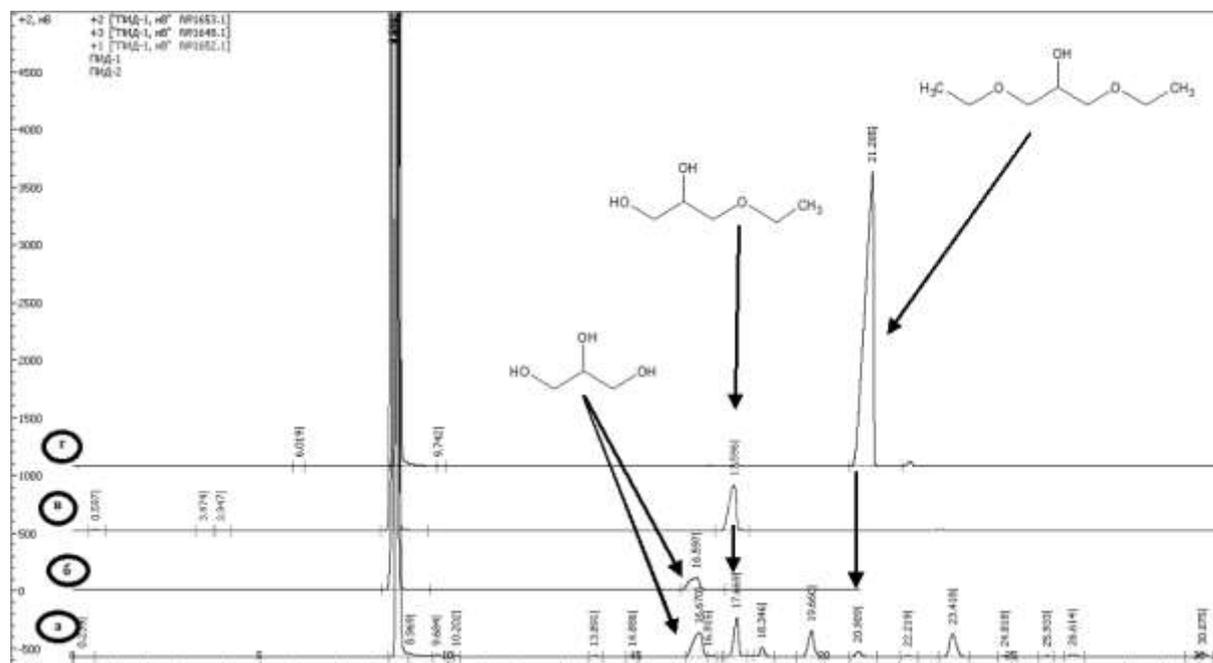


Рис. 2.1 – Идентификация *n*-этиловых эфиров глицерина из реакционной смеси (фаза SE 30, температура колонки 110°C)

а – хроматограмма смеси *n*-этиловых эфиров после отгона от реакционной смеси фракции диэтилового эфира; б – хроматограмма глицерина (ч.д.а., «Вектон»); в – хроматограмма 3-этоксипропандиола-1,2 (Sigma Aldrich), г – хроматограмма 1,3-диэтоксипропанола-1 (Alfa Aesar)

Идентификацию остальных алкиловых эфиров глицерина осуществляли на основании предположения, что эфирам с большим числом заместителей соответствует хроматографический пик с большим временем элюирования (рис. 2.2).

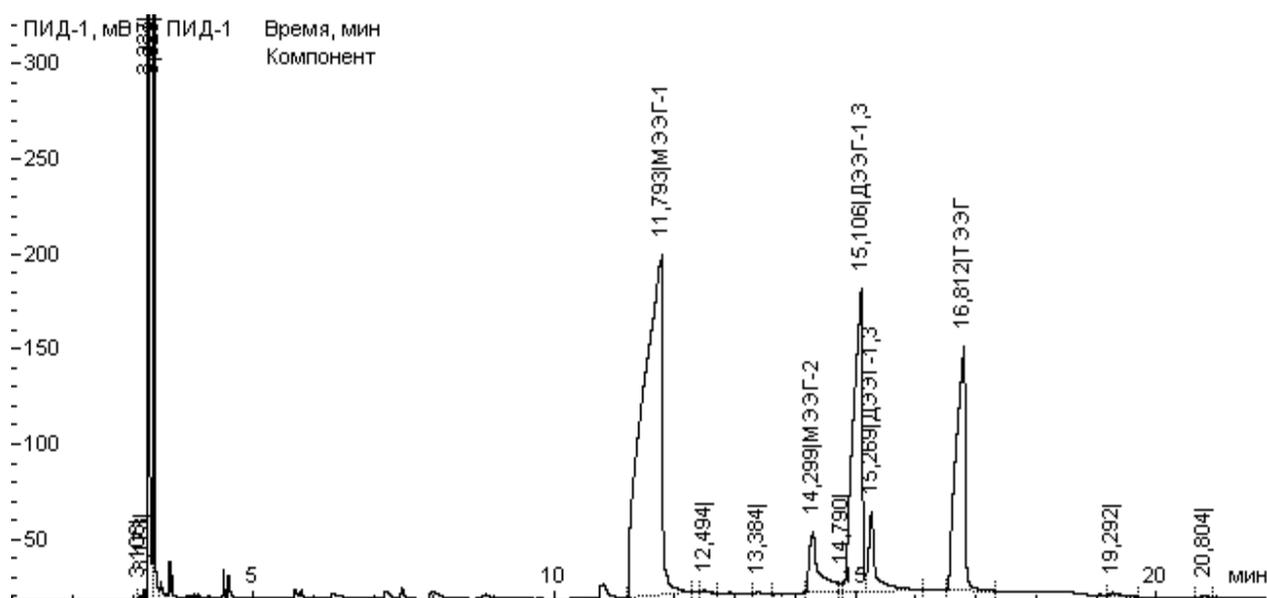


Рис. 2.2 - Хроматограмма фракции смеси простых *n*-этиловых эфиров глицерина (фаза OV 101, температура колонки 70°C)

(МЭЭГ-1 – 3-этоксипропандиол-1,2; МЭЭГ-2 – 2-этоксипропандиол-1,3; ДЭЭГ-1,3 – 1,3-диэтоксипропанол-2; ДЭЭГ-1,2 – 2,3-диэтоксипропанол-1; ТЭЭГ – 1,2,3-триэтоксипропан)

Кроме того, при идентификации изомеров оценивалась вероятность образования данного соединения. Так, статистическая вероятность образования 3-алкоксипропандиола-1,2 выше, чем вероятность образования 2-алкоксипропандиола-1,3, ввиду наличия у глицерина двух ОН-групп в крайнем положении (рис. 2.3). Наше предположение подтверждается хроматограммой смеси бутиловых эфиров глицерина, представленной в работе [106], в которой синтез моно- и дибутиловых эфиров глицерина производился путем восстановительного алкилирования глицерина одноосновной карбоновой кислотой.

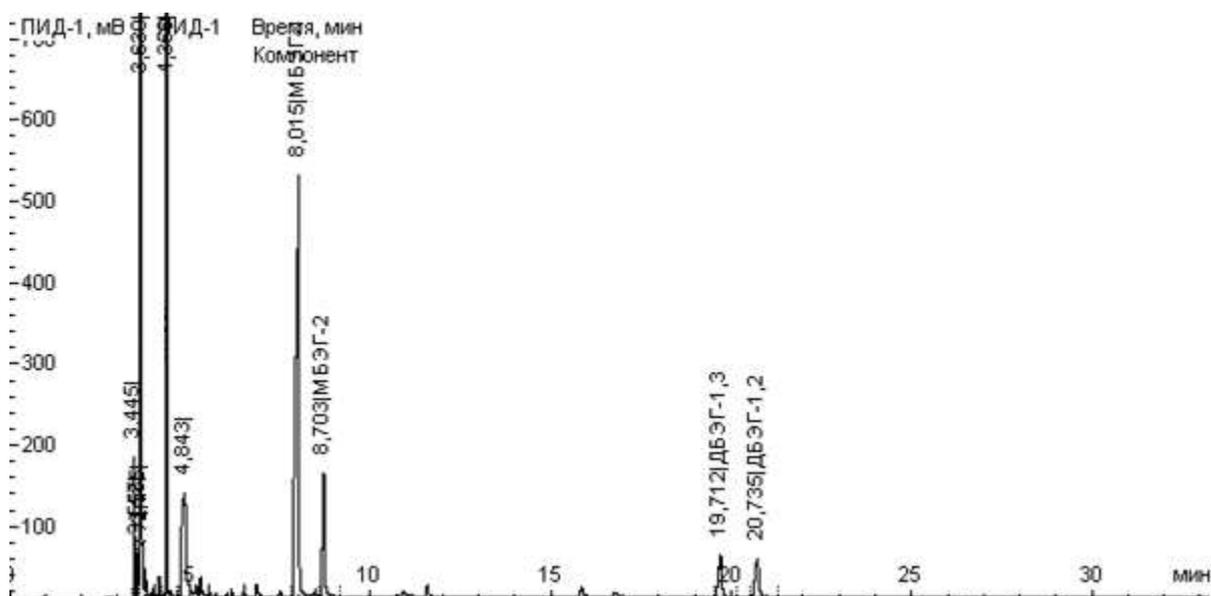


Рис. 2.3 - Хроматограмма фракции смеси простых *n*-бутиловых эфиров глицерина (температура колонки 120°C)

(МБЭГ-1 – 3-бутоксипропандиол-1,2; МБЭГ-2 – 2-бутоксипропандиол-1,3; ДБЭГ-1,3 – 1,3-дибутоксипропанол-2; ДБЭГ-1,2 – 2,3-дибутоксипропанол-1)

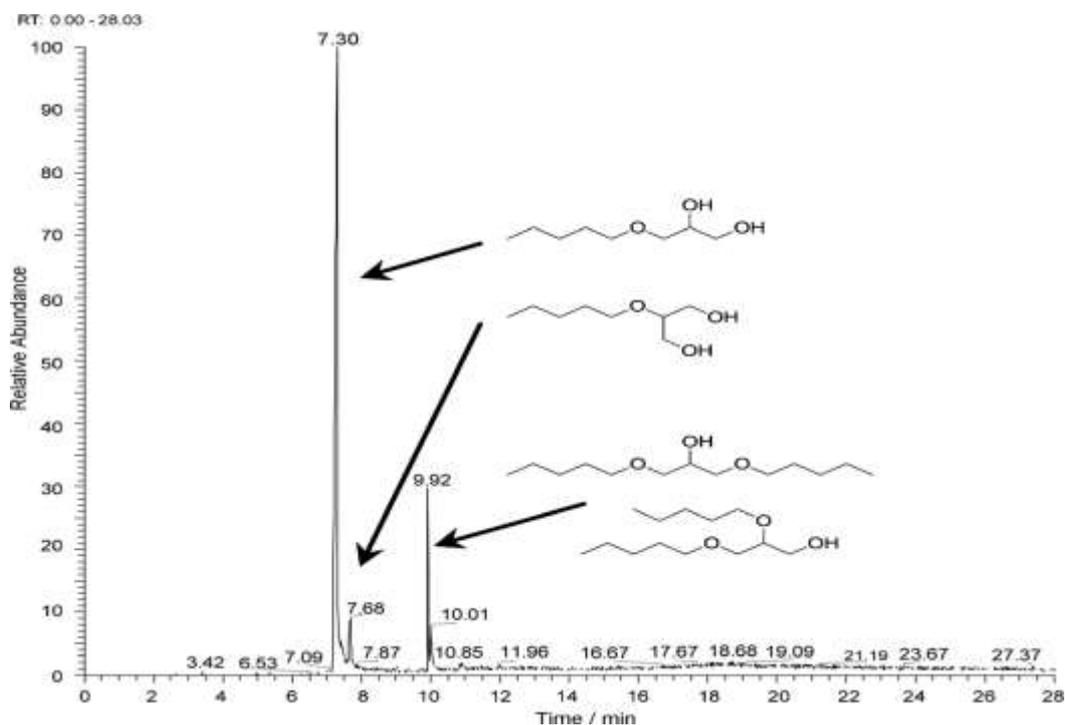


Рис. 2.4 – Хроматограмма смеси *n*-бутиловых эфиров глицерина [106]

### Хромато-масс-спектрометрический анализ

Для подтверждения структуры полученных простых эфиров глицерина проведен хромато-масс-спектрометрический анализ, выполненный на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный капиллярной колонкой Agilent 19091S-

433E (30м x 0,25мм x 0,25мкм) с неподвижной жидкой фазой HP-5MS и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV.Q.

Масс-спектр 3-этоксипропандиола-1,2 совпал с имеющимися литературными данными по этому соединению (рис. 2.5 и 2.6)

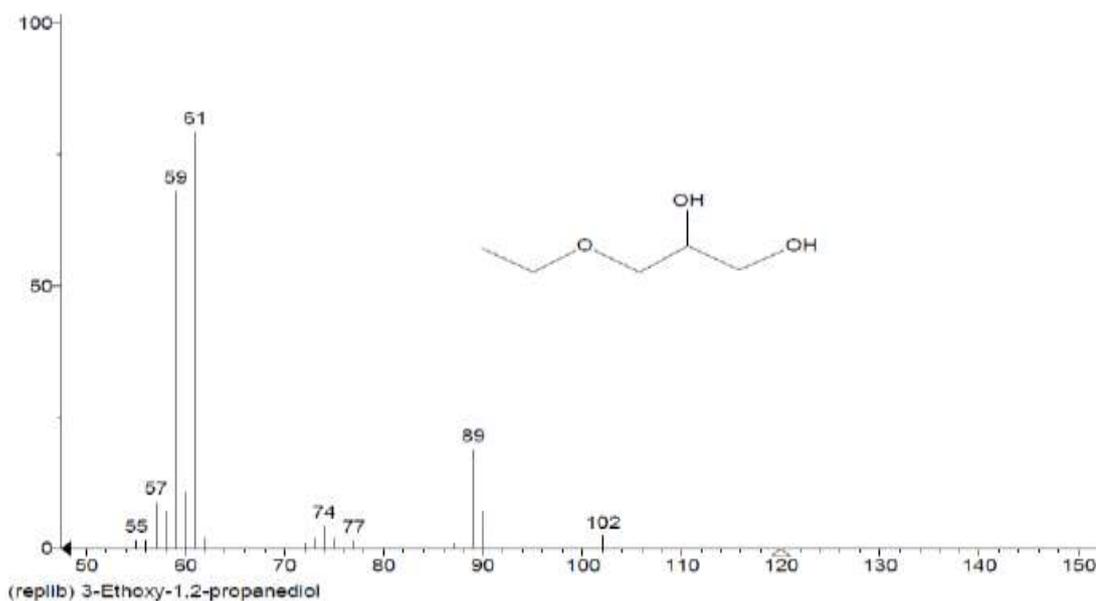


Рис. 2.5 – Масс-спектр 3-этоксипропандиола-1,2 [107]

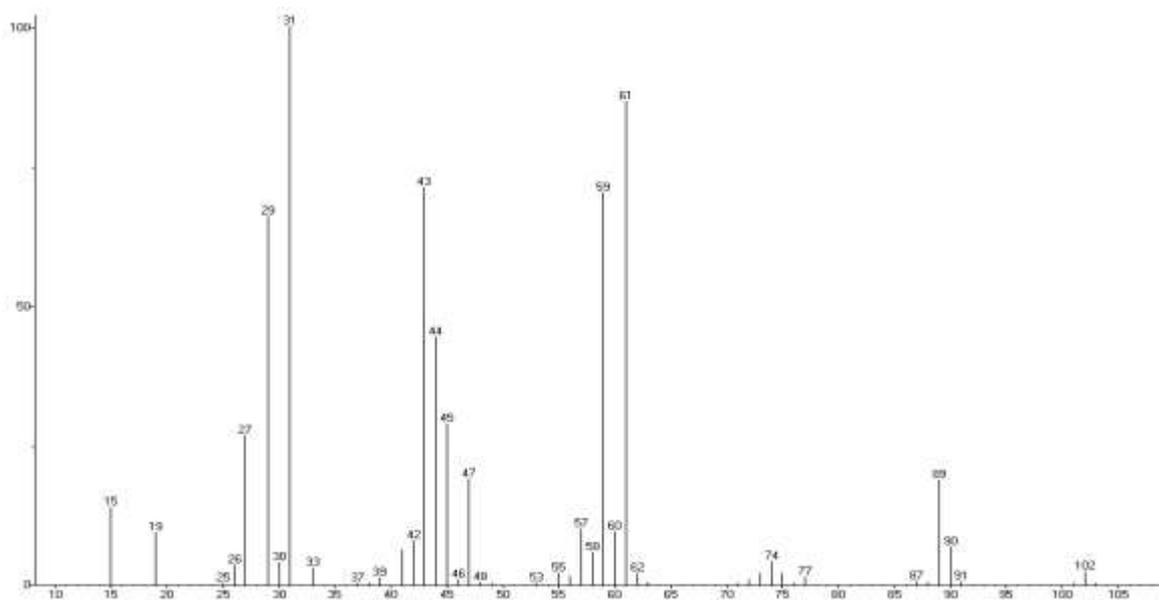


Рис. 2.6 - Масс-спектр 3-этоксипропандиола-1,2, полученный в ходе настоящей работы

Информации по масс-спектру 2-этоксипропандиола-1,3 не оказалось в базе данных, поэтому анализ его структуры был проведен на основании полученных при его фрагментации ионов и сравнения их с ионами 3-этоксипропандиола-1,2.

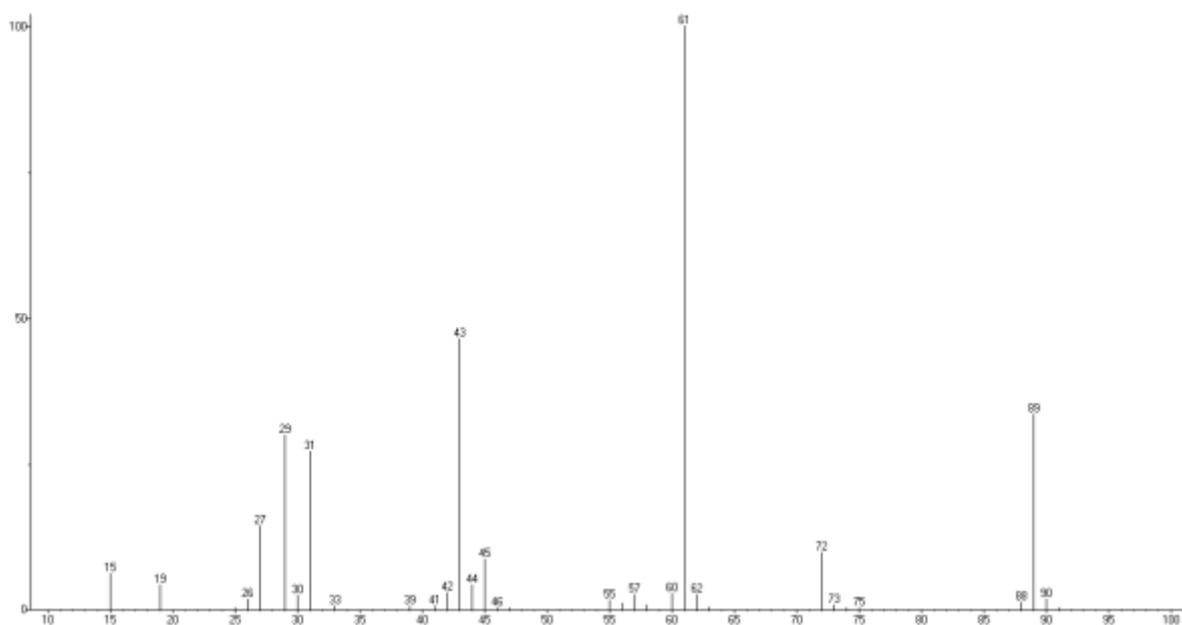


Рис. 2.7- Масс-спектр 2-этоксипропандиола-1,3, полученный в ходе настоящей работы  
 Масс-спектр 1,2,3-триэтоксипропана, полученный в ходе настоящей работы (рис. 2.8.), совпал с имеющимся в базе данных масс-спектром для этого соединения (рис. 2.9).

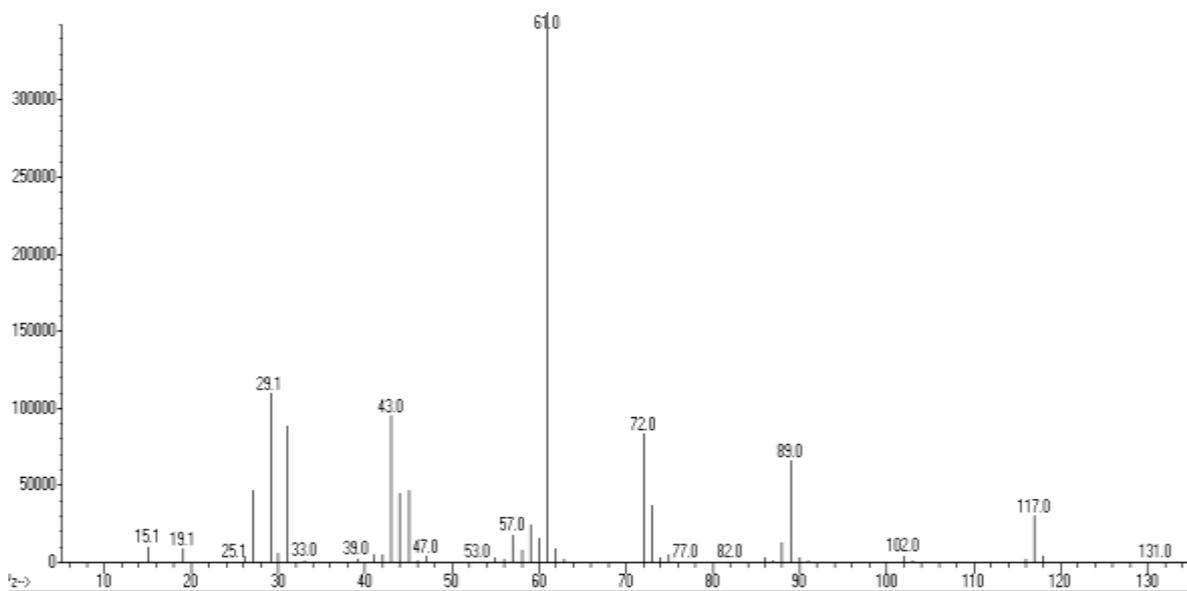


Рис. 2.8- Масс-спектр 1,2,3-триэтоксипропана, полученный в ходе настоящей работы

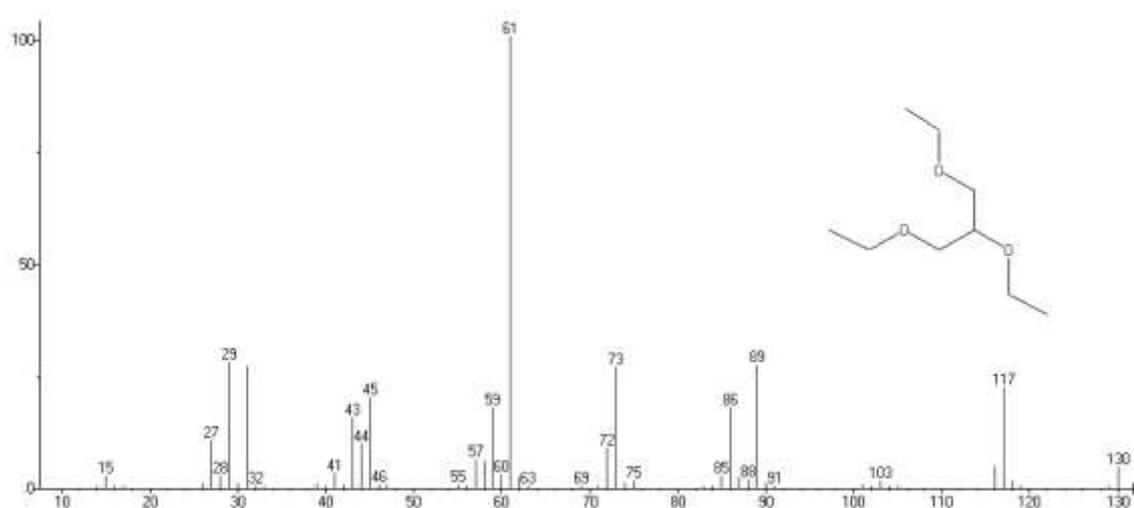
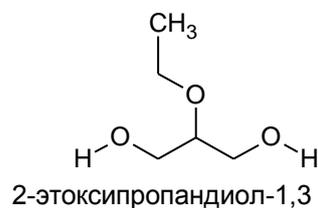
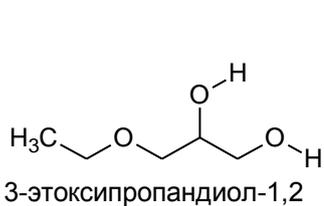


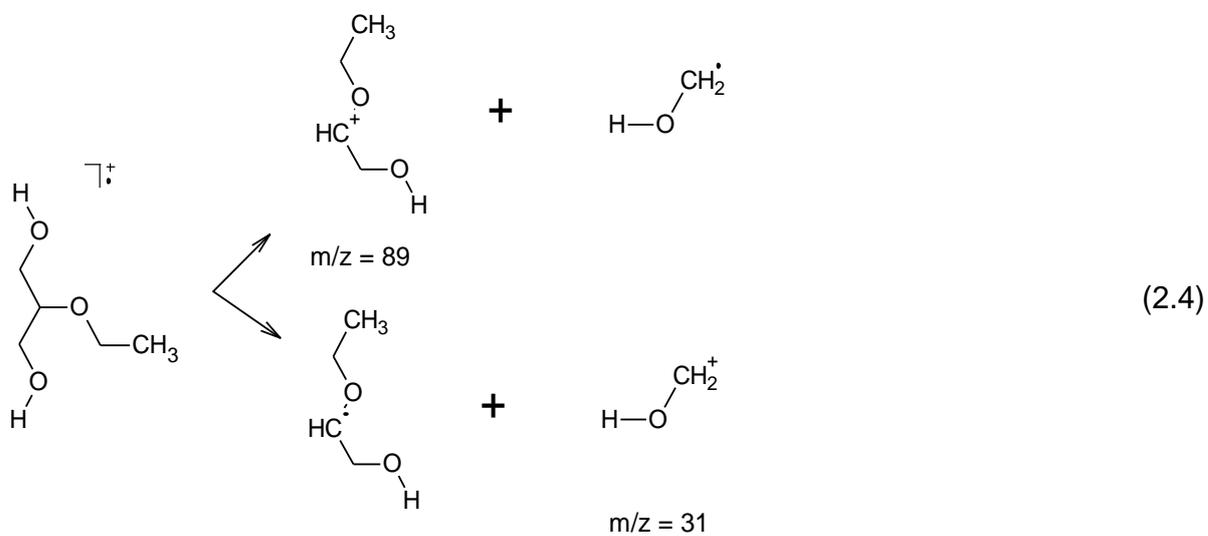
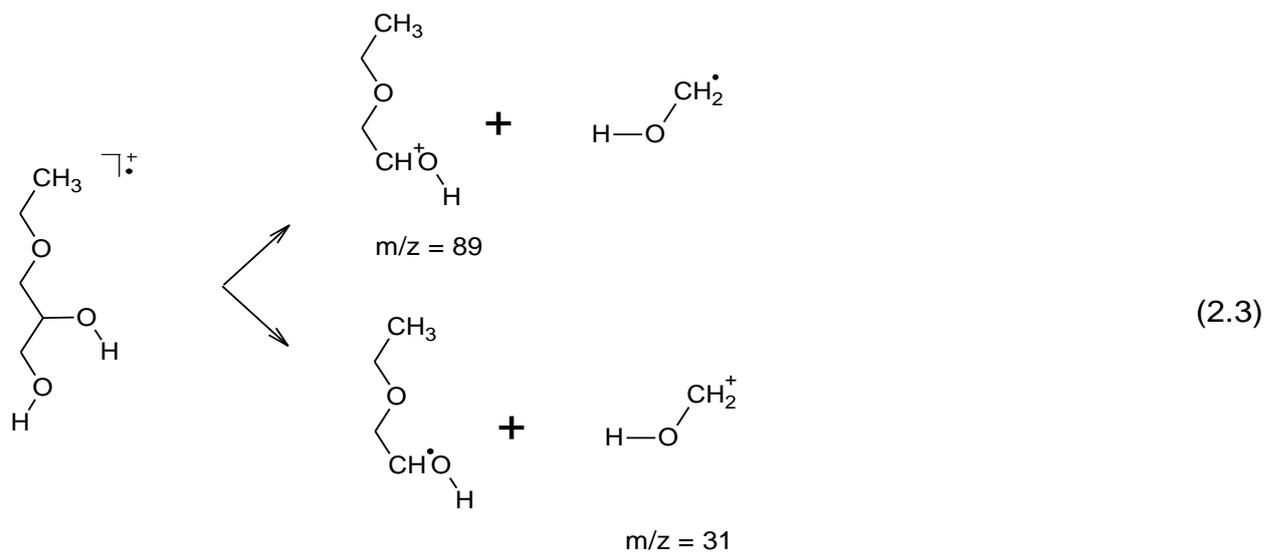
Рис. 2.9- Масс-спектр 1,2,3-триэтоксипропана из базы данных Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5333

### Идентификация 1- и 2-моноэтиловых эфиров глицерина

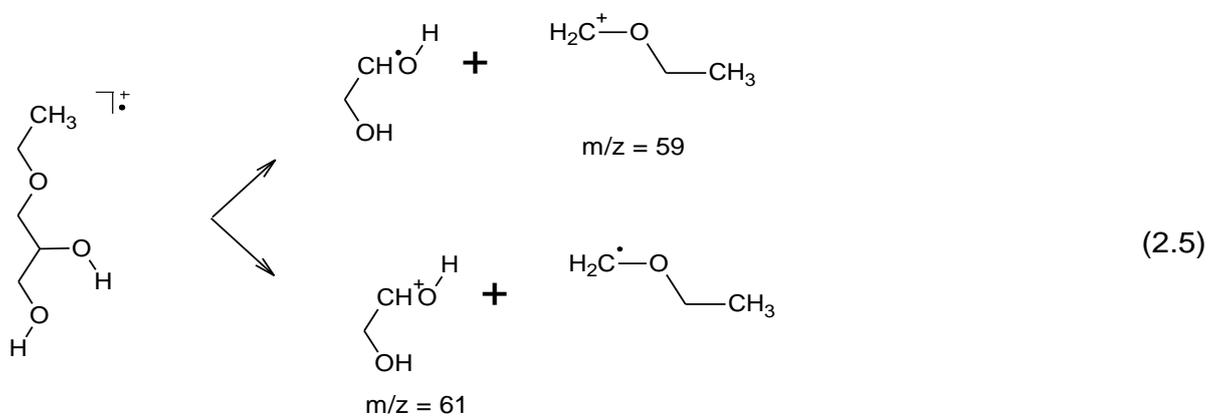


При фрагментации молекул 3-этоксипропандиола-1,2 и 2-этоксипропандиола-1,3 молекулярных ионов не наблюдается из-за их нестабильности [108].

При сравнении масс-спектров на рис.2.5 и 2.7. видно, что большинство ионов, образующихся при фрагментации 3-этоксипропандиола-1,2 и 3-этоксипропандиола-1,2 совпадают. Например, как для 3-этоксипропандиола-1,2, так и для 2-этоксипропандиола-1,3 возможно образование ионов с  $m/z$  89 и  $m/z$  31 (схемы 2.3 и 2.4):



Однако, при фрагментации молекулы 3-этоксипропандиола-1,2 характерно наличие иона с  $m/z$  59 (схема 2.5), образование которого невозможно для молекулы 2-этоксипропандиола-1,3:



Аналогично были идентифицированы 1,3-диэтоксипропанол-2 и 2,3-

диэтоксипропанол-1, а также 3-бутоксипропандиол-1,2 и 2-бутоксипропандиол-1,3 (спектры приведены в Приложении 2).

### 2.3 Определение термодинамических характеристик сорбции исследованных соединений

Характеристики удерживания исследуемых соединений определяли по методике, представленной в работах [109-111] в изотермических режимах с использованием программно-аппаратного комплекса Хроматек – Аналитик на базе газового хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярными колонками 50м x 0,2мм x 0,52 мкм и 30м x 0,32мм x 0,5 мкм с привитыми неподвижными фазами OV – 101 и ВР-1 соответственно [111,112]. Совместное использование данных полученных на этих колонках возможно, поскольку константы Мак-Рейнольдса и Роршнайдера для них одинаковы [113]. Температура испарителя - 250°C; температура детектора - 200°C; газ-носитель – гелий; объем пробы 0,2 мкл; температура термостата – 70-180°C.

Расчет логарифмических индексов удерживания проводили по формуле Ковача [114]:

$$I_x = \frac{\lg(t'_R) - \lg(t'_z)}{\lg(t'_{z+1}) - \lg(t'_z)} 100 + 100z, \quad (2.1)$$

где  $t'_R, t'_z, t'_{z+1}$  - исправленное время удерживания исследуемого соединения и  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $z$  и  $z + 1$  соответственно, мин.

Исправленное время удерживания исследуемого соединения и  $n$ -алканов находили по формуле [115]:

$$t'_R = t_R - t_M, \quad (2.2)$$

где  $t_R$  - время удерживания исследуемого соединения, мин;  $t_M$  – мертвое время колонки, мин, рассчитанное на основе времен удерживания трех алканов [115]:

$$t_M = \frac{t_z \cdot t_{z+2} - (t_{z+1})^2}{t_z + t_{z+2} - 2 \cdot t_{z+1}}, \quad (2.3)$$

где  $t_z, t_{z+1}, t_{z+2}$  - время удерживания  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $z, z+1$  и  $z+2$  соответственно, мин.

Экспериментальные величины индексов удерживания определяли из 5-7 измерений, доверительный интервал величин индексов не превышал  $\pm 1,0$  единицы индекса (е.и.).

Сорбционное равновесие в системе «газовая фаза-неподвижная жидкая фаза» характеризовали величиной  $V_g^T$  (см<sup>3</sup>/г), рассчитанной по формуле [116]:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_c}{g} \cdot \frac{3\left(\frac{p_i}{p_a}\right)^2 - 1}{2\left(\frac{p_i}{p_a}\right)^3 - 1}, \quad (2.4)$$

где  $t_R$  – время удерживания исследуемого вещества в колонке хроматографа, мин;  $t_M$  – время пребывания несорбируемого вещества в колонке хроматографа (мертвое время), мин;  $F_c$  – объемная скорость газа-носителя при давлении на выходе из колонки и температуре колонки, см<sup>3</sup>/мин;  $g$  – масса НЖФ в колонке, г;  $T$  – температура колонки, К;  $p_i$  – давление газа-носителя на входе в колонку, атм;  $p_a$  – атмосферное давление, атм. (характеристики удерживания исследованных соединений приведены в Приложении 3).

Массу НЖФ находили по формулам (2.5-2.7):

$$g = \rho \cdot V_{\text{НЖФ}} \cdot 1000 \quad (2.5)$$

$$V_{\text{НЖФ}} = \frac{\pi}{4} \cdot (D^2 - d^2) \quad (2.6)$$

$$d = D - 2 \cdot c \cdot t. \quad (2.7)$$

где  $D$  – внутренний диаметр колонки, м;  $c \cdot t$  – толщина НЖФ, м;  $\rho$  – плотность НЖФ, кг/м<sup>3</sup>[117].

Величину энтальпии сорбции  $\Delta_{\text{сорб}} \bar{H}_i$  (кДж/моль), близкую к стандартной, определяли из зависимости [118, 119]:

$$\ln V_g^T = B - \frac{\Delta_{\text{сорб}} \bar{U}}{RT}, \quad (2.8)$$

$$\Delta_{\text{сорб}} \bar{H}_{p,T} = \Delta_{\text{сорб}} \bar{U} - RT, \quad (2.9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

Однако, нахождение  $V_g^T$  для капиллярных колонок сопряжено с рядом трудностей, в том числе связанных с точным определением массы НЖФ. Используя уравнение, предложенное авторами работы [120] и учитывая, что

величина, рассчитываемая из зависимости  $\ln(V_g^T)$  от обратной температуры, равна внутренней энергии сорбции [121], получаем уравнение:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = C - \frac{\Delta_{\text{сорб}}\bar{U}}{RT}, \quad (2.10)$$

где  $k$  – коэффициент емкости, рассчитываемый по формуле:

$$k = \frac{t_R}{t_M} - 1, \quad (2.11)$$

Таким образом, мы получили уравнение для расчета энтальпии сорбции, не использующее удельный удерживаемый объем, для подтверждения полученных значений  $\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}_{p,T}$  через  $V_g^T$ .

Ввиду того, что значение  $\Delta_{\text{сорб}}H(T)$  складывается из значений энтальпии испарения ( $-\Delta_{\text{исп}}H(T)$ ) и избыточной энтальпии смешения ( $\Delta H^{E,\infty}(T)$ ) [120], а  $\Delta_{\text{исп}}H(T) \gg \Delta H^{E,\infty}(T)$ , то принимаем, что в изменение энтальпии сорбции с температурой наибольший вклад оказывает изменение теплоемкости исследуемого соединения. Данный факт подтверждают результаты расчетов теплоемкости сорбции на неполярных колонках для нормальных алканов и альдегидов [122,123], которые близки по абсолютным значениям к теплоемкостям перехода «жидкость-пар» ( $\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o$ ) индивидуальных веществ. Например, для н-пентана  $\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o(298,2 \text{ K})$ , как разность между  $\Delta_{\text{п}} Cp^o(298,2 \text{ K})=120,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  [124] и  $\Delta_{\text{ж}} Cp^o(298,2 \text{ K})=168,6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  [125], составляет  $-48,6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ , а теплоемкость сорбции этого соединения для фазы НР-1 равна  $49 \pm 2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  [122]. Таким образом, энтальпии сорбции исследуемых соединений, полученные при средней температуре эксперимента, приводили к температуре  $298,5 \text{ K}$  с помощью следующей формулы:

$$\Delta_{\text{сорб}}H(T) = \Delta_{\text{сорб}}H(T_{\text{cp}}) + \int_{T_{\text{cp}}}^T (-\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o) dT = \Delta_{\text{исп}}H(T_{\text{cp}}) + (-\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o) \cdot (T - T_{\text{cp}}), \quad (2.12)$$

где  $\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o$  – теплоемкость перехода «жидкость-пар» сорбата.

На основании значений  $V_g^T$  и давлений насыщенных паров сорбата, полученных в ходе настоящей работы, были рассчитаны предельные коэффициенты активности сорбата ( $\gamma^\infty$ ) [126]:

$$\ln(\gamma^\infty) = \frac{R \cdot T}{M_L \cdot V_g^T \cdot p_i^o} \quad (2.13)$$

где  $M_L$  – молекулярная масса НЖФ, 30000 г/моль[126];  $T$  – температура колонки, К;  $p_i^o$  – давление насыщенного пара сорбата при  $T$ , Па.

## 2.4 Экспериментальное определение давлений насыщенных паров и энтальпий испарения методом переноса (транспирации)

Для определения давлений насыщенных паров и энтальпии испарения исследуемых соединений использовали метод транспирации, подробно описанный в работах [127, 128].

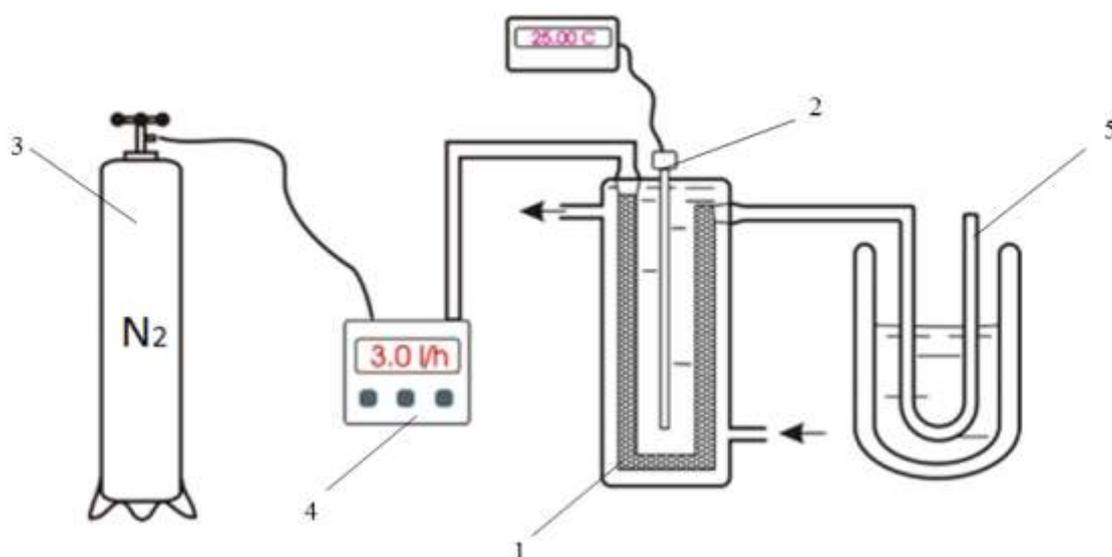


Рис. 2.10 – Установка для измерения давления насыщенных паров методом транспирации. 1 – термостатированная U-образная трубка, 2 – термометр, 3 – газ-носитель, 4 – расходомер, 5 – охлажденная ловушка.

В каждом эксперименте в термостатированную U-образную трубку (1) (рис. 2.10) загружали 0,5 г анализируемого соединения, нанесенного на стеклянные шарики диаметром 1 мм. Размер шариков обеспечивал поверхность, достаточную для насыщения исследуемым веществом потока инертного газа (азот, гелий), проходящего через термостатированную U-образную трубку. Термостатирование осуществлялось циркуляцией в установке водно-гликолевой смеси. Скорость потока газа варьировали в пределах от 1 до 5 л/мин, т.к. именно в этом диапазоне скоростей устанавливается равновесие между паровой и жидкой фазой исследуемого соединения. Расход газа измеряли с помощью электронного

расходомера (4) и контролировали пенным расходомером. Вещество, перенесенное инертным газом, конденсировалось в ловушке (5), охлажденной до  $-30^{\circ}\text{C}$ . Охлаждение осуществлялось с помощью криостата, заполненного гликолево-спиртовой смесью. Перед началом измерений вещество кондиционировали при определенной температуре в течении 0,5-12 часов с целью удаления следов воды и легких примесей из анализируемого образца. После этого производили измерение.

Для определения давлений насыщенных паров  $\alpha,\alpha$ -диглицерина конструкция установки была модифицирована. С целью повышения рабочих температур эксперимента водно-гликолевый термостат был заменен на воздушный. Для равномерного нагрева всей U-образной трубки она была помещена в металлический блок. Измерение температуры проводилось непосредственно внутри блока с помощью термопары.

Определение давлений насыщенных паров осуществляли в интервале температур не менее  $30^{\circ}\text{C}$  с шагом в  $2-5^{\circ}\text{C}$  и количеством экспериментальных точек не менее 15.

Количество перенесенного вещества определяли путем газо-жидкостной хроматографии на приборе Hewlett-Packard 5890 (колонка DB-1701) с использованием внутреннего стандарта (углеводорода  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ )[129]:

$$m_i = \left(b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a\right) \cdot m_{st}, \quad (2.14)$$

где  $m_i$  – масса сконденсированного компонента, мг;  $a$ ,  $b$  – калибровочные коэффициенты (Приложение 2);  $S_i$  – площадь пика исследуемого вещества;  $S_{st}$  – площадь пика добавленного стандарта;  $m_{st}$  – навеска стандарта, взвешенного на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г.

Расчет значений парциального давления паров исследуемых соединений производили по методике, описанной в работах [103,129], исходя из закона Дальтона для идеального газа:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot N_i, \quad (2.15)$$

где  $p_i$  – парциальное давление исследуемого вещества, Па;  $p_{общ}$  – общее давление системы (в данном случае – атмосферное), Па;  $N_i$  – мольная доля исследуемого вещества в паровой фазе.

Принимая во внимание, что паровая смесь состоит из исследуемого вещества и азота, мольную долю исследуемого вещества рассчитывали по уравнению:

$$N_i = \frac{n_i}{n_{N_2} + n_i}, \quad (2.16)$$

где  $n_i$  – количество перенесенного исследуемого вещества, сконденсированного в охлаждаемой ловушке, моль;  $n_{N_2}$  – количество азота, затраченное на перенос  $n_i$  количества исследуемого вещества, моль.

Вследствие того, что в паровой фазе количество азота значительно превышает содержание исследуемого вещества  $n_{N_2} \gg n_i$ , мольную долю  $N_i$  можно выразить следующим образом:

$$N_i = \frac{n_i}{n_{N_2}}, \quad (2.17)$$

Количество азота вычисляли исходя из уравнения состояния идеального газа, а количество исследуемого вещества рассчитывали с помощью найденной массы и молекулярной массы соединения.

$$n_{N_2} = \frac{V(N_2) \cdot p_{общ}}{R \cdot T \cdot 1000}, \quad (2.18)$$

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

где  $n_i$  – количество перенесенного исследуемого вещества, сконденсированного в охлаждаемой ловушке, моль;  $n_{N_2}$  – количество азота, затраченное на перенос  $n_i$  исследуемого вещества, моль;  $V(N_2)$  – объем азота, затраченного на перенос пара исследуемого вещества в охлажденную ловушку, л;  $p_{общ}$  – общее давление системы (в данном случае – атмосферное), Па;  $T$  – температура, при которой измерялся расход азота (в данном случае – окружающего воздуха), К;  $m_i$  – масса перенесенного компонента, мг;  $M_i$  – молекулярная масса сконденсированного компонента, г/моль.

Подставив формулы 2.17-2.19 в 2.16 получили следующее выражение для определения парциального давления насыщенного пара исследуемого соединения:

$$p_i = P_{общ} \cdot \frac{m_i \cdot R \cdot T \cdot 1000}{1000 \cdot M_i \cdot V(N_2) \cdot P_{общ}} = \frac{m_i \cdot R \cdot T}{M_i \cdot V(N_2)}, \quad (2.20)$$

где  $p_i$  - давление насыщенного пара исследуемого соединения, Па;  $m_i$  – масса перенесенного компонента, мг;  $M_i$  – молекулярная масса сконденсированного компонента, г/моль;  $T$  – температура, при которой измерялся расход азота, К;  $V(N_2)$  – объем азота, затраченного на перенос пара исследуемого вещества в охлажденную ловушку, л.

Объем азота  $V(N_2)$ , затраченного на перенос исследуемого вещества, вычисляли по формуле:

$$V(N_2) = \tau \cdot W_{N_2}, \quad (2.21)$$

где  $\tau$  – время эксперимента, ч;  $W_{N_2}$  – расход азота, измеряемый пенным расходомером, см<sup>3</sup>/ч.

Величину поправки, корректирующей значения давлений пара путем учета потерь за время нахождения исследуемого вещества в охлаждаемой ловушке, находили с помощью коэффициентов полученной зависимости:

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

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

Потери величины давления за время нахождения исследуемого вещества в ловушке не превышали  $1 \cdot 10^{-3}\%$  от значений равновесных давлений пара исследуемых соединений.

Итоговые значения давлений насыщенного пара исследуемых соединений находили из суммы экспериментальной величины и поправки.

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

На основе полных давлений насыщенного пара строилась зависимость  $\ln(p, \text{Па})$  от  $1/T$  ( $1/\text{K}$ ) (рис. 2.11). Для всех соединений данная зависимость имела линейный характер.

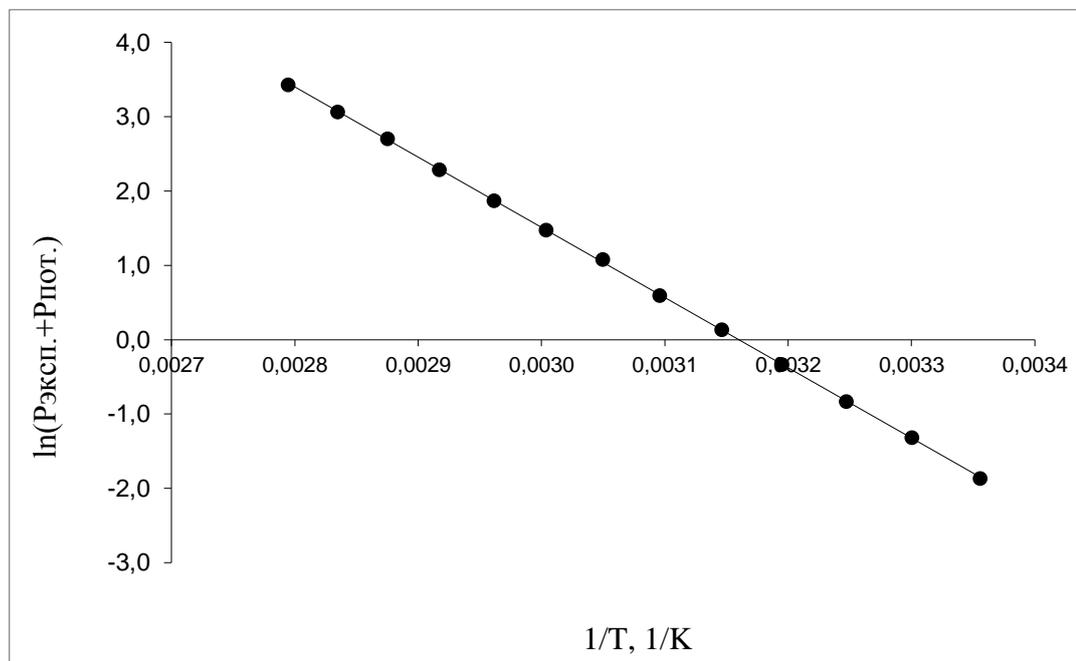


Рис. 2.11 – Зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара монобутилового эфира триэтиленгликоля от обратной температуры

## 2.5 Экспериментальное определение давлений насыщенных паров и энтальпий испарения статическим методом

С целью подтверждения данных, полученных методом транспирации, для ряда веществ провели определения давлений насыщенных паров статическим методом [130]. Установка для измерений полностью спроектирована и изготовлена на базе лаборатории университета г. Росток, Германия к.х.н. Д. Е. Зайцевым (рис. 2.12).

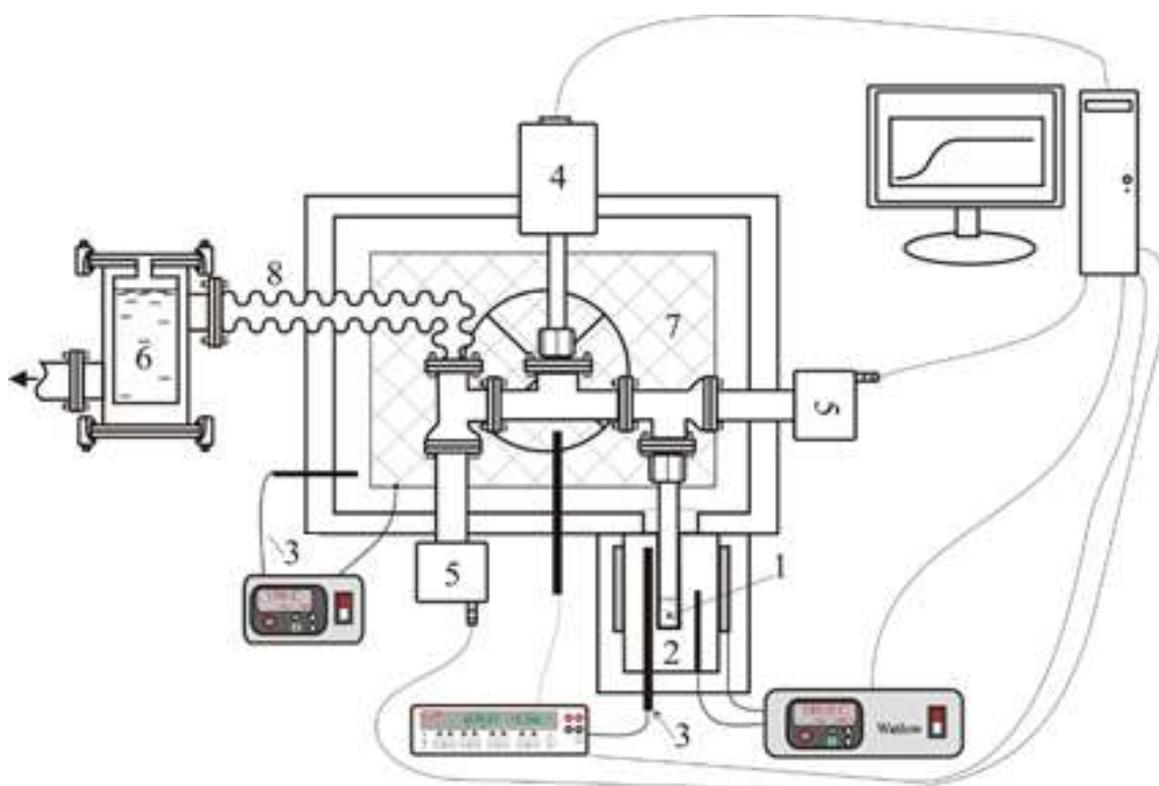


Рис. 2.12 – Установка для измерения давления насыщенных паров статическим методом. 1 – измерительная ячейка, 2,7 – термостат, 3 – термометры, 4 – манометр, 5 – цельнометаллические клапаны, 6 – вакуумный насос.

В ходе измерительного цикла образец исследуемого соединения помещали в термостатированную измерительную ячейку (1) и производили вакуумирование системы до давления  $10^{-5}$  Па. Во время вакуумирования при заданной температуре ячейка с образцом была закрыта цельнометаллическим клапаном (5). После этого установку отсоединяли от вакуумного насоса. Если в этот момент регистрировалось какое-либо увеличение давления, связанное с остаточной десорбцией из соединительных трубок, нагревание и вакуумирование соединительных трубок продолжали при более высоких температурах. Нагрев осуществляли до тех пор, пока увеличение давления не прекращалось. Таким образом, проводили подготовительные работы перед непосредственным измерением.

Первую серию измерительного цикла начинали с отключения системы от вакуума и открытия клапана (5) между ячейкой с образцом (1) и манометром (4). Абсолютное давление насыщенных паров над образцом измерялось до тех пор,

пока не детектировались стабильные значения, которые регистрировались с помощью специального программного обеспечения. После завершения первой серии измерений ячейку с образцом отключали от манометра путем закрытия клапана (5). Затем измерительная система опять подвергалась вакуумированию, после чего она была готова к следующей серии измерений. Если в результате 2-4 серий измерений при заданной температуре значения абсолютного давления оставались постоянными, образец считался полностью дегазированным, а измеренные значения принимали равными равновесному давлению при температуре образца. После чего можно было начинать следующий измерительный цикл при другой температуре. Как правило, при каждой температуре проводили не менее 4 последовательных измерений давления.

## 2.6 Обработка экспериментальных данных

Данные по давлениям насыщенных паров, полученные в ходе эксперимента, обрабатывали с помощью четырехпараметрического уравнения [103]:

$$\ln(p) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T, \quad (2.24)$$

где  $p$  – давление насыщенного пара (Па);  $T$  – температура (К); коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  для всех соединений, исследованных в работе, приведены в таблице 3.4. Экспериментальные данные по давлениям насыщенных паров для исследованных соединений приведены в Приложениях 4 и 5.

Расчет энтальпии и энтропии испарения при 298,2 К проводили с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T \cdot \Delta V}, \quad (2.25)$$

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

Ввиду того, что объемом конденсированной фазы можно пренебречь, уравнение Клаузиуса-Клапейрона (2.25) принимает следующий вид:

$$V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}} \Rightarrow \Delta V = V_{\text{п}}, \quad (2.26)$$

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

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

Уравнение 2.25 интегрировали в интервале температур от  $p_{cp}$  до  $p$ , где  $p_{cp}$  – давление паров при средней температуре  $T_{cp}$ .

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

Принимая во внимание, что

$$\Delta_{исп} H(T) = \Delta_{исп} H(T_{cp}) + \int_{T_{cp}}^T \Delta_{ж}^n C p^o \cdot dT = \Delta_{исп} H(T_{cp}) + \Delta_{ж}^n C p^o \cdot (T - T_{cp}), \quad (2.30)$$

получили

$$\int_{p_{cp}}^p d \ln(p) = \int_{T_{cp}}^T \frac{\Delta_{исп} H(T_{cp}) + \Delta_{ж}^n C p^o \cdot (T - T_{cp})}{R \cdot T^2}, \quad (2.31)$$

После интегрирования уравнение (2.31) выглядит следующим образом:

$$\ln\left(\frac{p}{p_{cp}}\right) = -\frac{\Delta_{исп} H(T_{cp})}{R \cdot T} + \frac{\Delta_{исп} H(T_{cp})}{R \cdot T_{cp}} + \frac{\Delta_{ж}^n C p^o}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{cp}}\right) + \frac{\Delta_{ж}^n C p^o \cdot T_{cp}}{R \cdot T} - \frac{\Delta_{ж}^n C p^o}{R}, \quad (2.32)$$

которое после преобразования имеет вид:

$$R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{cp}}\right) = -\frac{\Delta_{исп} H(T_{cp}) - \Delta_{ж}^n C p^o \cdot T_{cp}}{T} + \frac{\Delta_{исп} H(T_{cp})}{T_{cp}} + \Delta_{ж}^n C p^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{cp}}\right) - \Delta_{ж}^n C p^o, \quad (2.33)$$

Принимая, что

$$\Delta_{исп} H(T_{cp}) - \Delta_{ж}^n C p^o \cdot T_{cp} = B_f \quad (2.34)$$

и

$$\frac{\Delta_{исп} H(T_{cp})}{T_{cp}} - \Delta_{ж}^n C p^o = \Delta_{исп} S - \Delta_{ж}^n C p^o = A_f, \quad (2.35)$$

получили уравнение вида

$$R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{cp}}\right) = A_f - \frac{B_f}{T} + \Delta_{ж}^n C p^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{cp}}\right) \quad (2.36)$$

где  $A_f$  и  $B_f$  – параметры, значение которых определяли из экспериментальных р-Т данных (Приложение 6).

Принимая, что в условиях невысоких температур и давлений:

$$\Delta_{исп} H^o \cong \Delta_{исп} H, \quad (2.37)$$

вычисление энтальпий испарения проводили по уравнению:

$$\Delta_{исп} H^o(T_{cp}) = B_f + \Delta_{ж}^n C p^o \cdot T_{cp} \quad (2.38)$$

Энтропию испарения рассчитывали по формулам:

$$\Delta_{\text{исп}}S(298,2K) = \Delta_{\text{исп}}S(T_{\text{ср}}) + \Delta_{\text{ж}}^n Cp^o \cdot \ln\left(\frac{298,2}{T_{\text{ср}}}\right) \quad (2.39)$$

$$\Delta_{\text{исп}}S(T_{\text{ср}}) = A_f + \Delta_{\text{ж}}^n Cp^o \quad (2.40)$$

## 2.7 Расчет теплоемкости перехода жидкость-пар $\Delta_{\text{ж}}^n Cp^o$

Ввиду отсутствия для большинства исследуемых соединений экспериментальных значений теплоемкости перехода из жидкого состояния в газообразное было принято решение воспользоваться уравнением, предложенным Чикосом и Акри [62], для расчета теплоемкости перехода жидкость-пар, который был описан в литературном обзоре.

## 2.8 Расчет погрешностей экспериментальных данных

### *Погрешность определения логарифмических индексов удерживания*

Погрешность измерений индексов удерживания определяли по методике, описанной в работе [131], следующим образом:

1. Производили вычисление среднего арифметического значения индекса Ковача по формуле (2.41)

$$\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i, \quad (2.41)$$

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

2. Находили выборочную дисперсию случайной величины индекса Ковача при  $n$  измеренных значениях:

$$S^2(I) = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{(n-1)}, \quad (2.42)$$

3. Вычисляли среднеквадратичное отклонение средней арифметической величины индекса Ковача:

$$S(\bar{I}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.43)$$

где  $S(\bar{I})$  – среднеквадратичное отклонение средней арифметической величины индекса Ковача,  $n$  – число измерений.

4. Находили случайную погрешность

$$\Delta_{сл} = S(\bar{I}) \cdot f, \quad (2.44)$$

где  $f$  – критерий Стьюдента (2,776 для доверительной вероятности  $P=0,95$  и числа степеней свободы равному 4) [131].

Результат расчета оценки воспроизводимости определения величин индексов удерживания на примере 3-этоксипропандиола-1,2 представлен в таблице 2.2 .

Таблица 2.2 . Оценка воспроизводимости индексов удерживания  $I$  3-этоксипропандиола-1,2 при 100°C

№	$I$ , е.и.	$\bar{I}$ , е.и.	$(I_i - \bar{I})^2$	$S^2(I)$	$S(\bar{I})$ , е.и.	$\Delta_{сл}$ , е.и.
1	948,3	948,3	0,0033	0,0056	0,03	0,1
2	948,3		0,0019			
3	948,4		0,0123			
4	948,3		0,0029			
5	948,4		0,0019			

Экспериментальная величина индекса удерживания 3-этоксипропандиола-1,2 при 100°C, полученного в ходе 5 измерений, составляет  $I = 948,3 \pm 0,1$  е.и. Оценка погрешности экспериментальных значений логарифмических индексов удерживания для всех соединений проводилась по представленному алгоритму.

#### *Погрешность определения давлений насыщенного пара*

Расчет погрешностей измерения давлений насыщенного пара проводился по методу, представленному в работе [132], для косвенных измерений на основании непосредственно измеряемых параметров (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Параметры непосредственно измеряемые в ходе эксперимента.

Измеряемые параметры	Средства измерения	Погрешность измерения
Масса перенесенного компонента ( $m$ ), г	Хроматограф «Кристалл 2000М». Метод внутреннего стандарта.	$\pm 0,1-0,5\%$
Температура окружающей среды ( $T_a$ ), К	Электронный термометр ЛТ-300	$\pm 0,1$ К
Объем азота, затраченный на перенос $m$ исследуемого вещества ( $\overline{V_{N_2}}$ ), м <sup>3</sup>	Пенный расходомер	$\pm 0,5-1\%$

При этом использовали следующий алгоритм:

1. Среднее значение косвенно определяемой величины – давления насыщенного пара – получали подстановкой в уравнение (2.45) средних арифметических значений переменных  $\overline{m_i}$ ,  $\overline{T}$ ,  $\overline{\tau}$ ,  $\overline{V_{N_2}}$ .

$$\overline{p_i} = \frac{R}{M_i} \cdot \frac{\overline{m_i} * \overline{T}}{\overline{V_{N_2}}}, \quad (2.45)$$

где  $\overline{p_i}$  - среднее арифметическое значение давления пара, Па;  $M_i$  – молекулярная масса сконденсированного компонента, г/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль\*К);  $\overline{m_i}$  - среднее арифметическое значение массы исследуемого вещества, мг;  $\overline{T}$  - среднее арифметическое значение температуры окружающей среды, К;  $\overline{V_{N_2}}$  - расход гелия, м<sup>3</sup>.

2. Определяли относительную погрешность косвенных измерений согласно закону накопления ошибок:

$$\delta = \frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\left(m \frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(n \frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(p \frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \dots}, \quad (2.46)$$

где  $Y$  – определяемая физическая величина;  $\Delta Y$  – абсолютная погрешность косвенного измерения величины  $Y$ ;  $a, b, c$  – значения прямых измерений величин, входящих в формулу для расчета  $Y$ ;  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  – абсолютные погрешности прямых измерений;  $m, n, p$  – коэффициенты уравнения при переменных  $a, b, c$ .

1. Определяли относительную погрешность давления пара:

$$\delta = \frac{\Delta P}{P} = \sqrt{\left(1 \frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(1 \frac{\Delta T_a}{T_a}\right)^2 + \left((-1) \frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \quad (2.47)$$

Рассмотрим расчет погрешности давления насыщенного пара на примере 3-этоксипропандиола-1,2. Подставим в уравнение (2.47) значения прямых измерений массы, температуры и объема и их абсолютные погрешности:

$$\delta = \frac{\Delta P}{P} = \sqrt{\left(1 \frac{0,000008}{0,001682}\right)^2 + \left(1 \frac{0,5}{295,2}\right)^2 + \left((-1) \frac{0,00000594}{0,000594}\right)^2} = 0,011 \text{ или } 1,1 \text{ \%}.$$

Отсюда абсолютная погрешность:

$$\Delta P = \delta \cdot P = \frac{0,00168 \cdot 8,314 \cdot 295,2}{0,000594 \cdot 120,15} \cdot 0,011 = 0,65 \text{ Па}.$$

Получаем искомую величину  $P = 57,86 \pm 0,65 \text{ Па}$ .

*Погрешность определения энтальпий и энтропий испарения*

Оценка погрешности величин энтальпии и энтропии испарения при средней температуре эксперимента  $\Delta_{исп} H^o(T_{cp})$  и  $\Delta_{исп} S^o(T_{cp})$  производилась с использованием следующих формул:

$$\pm \Delta \Delta_{исп} H^o(T_{cp}) = \frac{\pm \Delta a \cdot R}{1000}, \quad (2.48)$$

$$\pm \Delta \Delta_{исп} S^o(T_{cp}) = \pm \Delta b \cdot R - R \cdot \ln\left(\frac{\pm p(T_{cp})}{p^o}\right), \quad (2.49)$$

где  $\pm \Delta \Delta_{исп} H^o(T_{cp})$  - погрешность экспериментального значения энтальпии испарения при  $T_{cp}$ , кДж/моль;  $\pm \Delta \Delta_{исп} S^o(T_{cp})$  - погрешность экспериментального значения энтропии испарения при  $T_{cp}$ , кДж/моль;  $\pm \Delta a$ ,  $\pm \Delta b$  - доверительные интервалы для коэффициентов А, В;  $\pm p(T_{cp})$  – погрешность определения давления при  $T_{cp}$ .

Доверительные интервалы коэффициентов экспериментальной зависимости  $F = A + \frac{B}{T}$  определяли линейным методом наименьших квадратов. Доверительные интервалы коэффициентов А и В рассчитывали по следующим формулам [129]:

$$\pm \Delta a = t_s \sqrt{\frac{n \sum (y - \hat{y})^2}{(n-2) \cdot z}} \quad (2.50)$$

$$\pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2 \sum x^2}{(n-2) \cdot z}} \quad (2.51)$$

$$\hat{a} = \frac{(n \sum xy - \sum x \sum y)}{z} \quad (2.52)$$

$$\hat{b} = \frac{(\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy)}{z} \quad (2.53)$$

$$z = n \sum x^2 - (\sum x)^2 \quad (2.54)$$

где  $x$  – экспериментальные значения  $1/(T, K)$ ;  $y$  – экспериментальные значения  $F$ ;  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  – расчетные коэффициенты линейной зависимости  $\ln(\frac{P_i}{P^o})$  от  $1/T$ ;  $\hat{y}$  – значения  $\ln(\frac{P_i}{P^o})$ , определенные по рассчитанным коэффициентам  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$ ;  $t_s$  – критерий

Стьюдента.

Аналогичным способом производилась оценка погрешности величин внутренней энергии и энтальпии сорбции.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1 Индексы удерживания и термодинамические характеристики сорбции сложных эфиров

Полученные в ходе данной работы экспериментальные значения индексов удерживания и коэффициенты их температурных зависимостей приведены в табл. 3.1. [111].

3.1. [111]. Доверительный интервал индексов Ковача не превышает 1 е.и.

Таблица 3.1. Значения индексов удерживания ( $I$ ) при различных температурах ( $t$ ) и коэффициенты их температурных зависимостей

Вещества	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$I_{130}^*$	$I=a \cdot t+b$		
	$I$ е.и.	$I$ е.и.	$I$ е.и.	$I$ е.и.		$a$	$b$	$R^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
3-Метоксипропандиол-1,2	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	854	0,061	846	0,9999
	852	852	853	854				
3-Этоксипропандиол-1,2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	950	0,050	943	0,9921
	949	949	950	950				
3-Пропоксипропандиол-1,2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1045	0,079	1035	0,9978
	1044	1044	1045	1046				
3-Бутоксипропандиол-1,2	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1142	0,130	1125	0,9953
	1141	1143	1144	1145				
3-Пентоксипропандиол-1,2	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1244	0,151	1224	0,9953
	1241	1242	1243	1245				
2-Этоксипропандиол-1,3	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	979	0,068	970	0,9453
	978	979	979	980				
2-Пропоксипропандиол-1,3	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1072	0,062	1064	0,8728
	1071	1072	1072	1072				
2-Бутоксипропандиол-1,3	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1168	0,103	1155	0,9773
	1167	1168	1169	1170				
2-Пентоксипропандиол-1,3	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1266	0,095	1254	0,9865
	1265	1266	1267	1268				
1,3-Диметоксипропанол-2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	879	0,048	873	0,8662
	879	879	879	880				
1,3-Диэтоксипропанол-2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	993	-0,030	996	0,9999
	993	993	993	-				

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,3-Дипропоксипропанол-2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1175	0,041	1169	0,9922
	1174	1174	1175	1175				
1,3-Дибутоксипропанол-2	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1367	0,077	1357	0,9999
	1366	1367	1368	1369				
1,3-Дипентоксипропанол-2	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>170</b>	<b>180</b>	1560	0,111	1545	0,9996
	1562	1563	1564	1565				
2,3-Диметоксипропанол-1	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	885	0,069	876	0,8832
	884	884	886	-				
2,3-Диэтоксипропанол-1	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1010	-0,040	1015	0,9870
	1011	1010	1010	1010				
2,3-Дипропоксипропанол-1	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1189	0,026	1185	0,9730
	1188	1188	1189	1189				
2,3-Дибутоксипропанол-1	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1378	0,049	1372	0,9905
	1377	1378	1378	1379				
2,3-Дипентоксипропанол-1	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>170</b>	<b>180</b>	1568	0,082	1557	0,9989
	1570	1570	1571	1572				
1,2,3 – Триметоксипропан	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	917	-0,022	920	0,8557
	917	917	917	-				
1,2,3 – Триэтоксипропан	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1047	-0,185	1071	0,9999
	1049	1047	1045	1043				
1,2,3 – Трипропоксипропан	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1303	-0,156	1324	0,9966
	1307	1305	1303	1302				
1,2,3 – Трибутоксипропан	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>170</b>	1573	-0,146	1592	0,9999
	1572	1571	1569	1568				
3-Изо-пропоксипропандиол-1,2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1004	0,031	1000	0,9468
	1003	1003	1004	1004				
3-Изо-бутоксипропандиол-1,2	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	1098	0,110	1084	0,9934
	1095	1096	1097	1098				
2-Изо-пропоксипропандиол-1,3	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1024	-0,053	1031	0,9442
	1025	1025	1024	1024				
1,3-Ди-изо-пропоксипропанол-2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1085	-0,040	1090	0,9999
	1086	1086	1085	1085				
2,3-Ди-изо-пропоксипропанол-1	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1096	-0,041	1101	0,9917
	1097	1096	1096	1096				

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,2,3-Три-изо-пропоксипропан,	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1154	-0,243	1185	0,9992
	1159	1156	1154	1151				
3-Трет-бутоксипропандиол-1,2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1058	0,155	1038	0,9988
	1055	1057	1058	1060				
2-Трет-бутоксипропандиол-1,3	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1095	0,105	1081	0,9932
	1093	1093	1095	-				
1,3-Ди-трет-бутоксипропанол-2	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1194	0,063	1186	0,9985
	1193	1193	1194	1194				
3,2-Ди-трет-бутоксипропанол-1	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1213	0,073	1203	0,9914
	1211	1212	1213	1213				
1,2,3 – Три-трет-бутоксипропан	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1304	-0,144	1322	0,9988
	1306	1305	1303	1302				
$\alpha,\alpha$ -Диглицерин	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>170</b>	<b>180</b>	1439	0,255	1406	0,9954
	1447	1449	1452	1455				
Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	817	0,099	804	0,9969
	814	815	816	817				
Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1164	0,103	1151	0,9985
	1163	1164	1165	1166				
Триэтиленгликоль монометиловый эфир	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	1182	0,103	1169	0,9983
	1181	1182	1183	1184				
Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	1248	0,091	1236	0,9999
	1248	1249	1250	1251				
Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	<b>130</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	1432	0,151	1413	0,9996
	1432	1434	1435	1437				
1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	899	-0,182	923	0,9998
	910	908	906	905				
1,1-Диэтоксипропан	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	799	-0,080	809	0,9991
	801	800	800	799				
1,1,3-Триэтоксипропан	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	1054	-0,142	1073	0,9981
	1057	1056	1054	1053				
1,1-Диэтокси-2-метилпропан	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>	848	-0,053	855	0,9961
	850	849	849	848				
1,1-Диэтоксипропан	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	886	-0,108	900	0,9999
	890	888	887	886				

$R^2$  – коэффициент корреляции;\* - рассчитано по коэффициентам а и б для температуры 130°C.

Для всех моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей, а также моно- и большинства диалкиловых эфиров глицерина изменение величины индекса удерживания с возрастанием температуры положительно и составляет около 1 е.и. на каждые 10°C. При наличии более двух гидроксильных групп в молекуле значение температурного инкремента [129, 133] увеличивается, что мы можем наблюдать на примере  $\alpha,\alpha$ -диглицерина, для которого эта величина уже составляет более 2 е.и. Для соединений с полностью замещенными ОН-группами, таких как триалкиловые эфиры глицерина и ацетали, наблюдается отрицательная температурная зависимость величины индекса удерживания, снижение значения достигает 2 е.и. на каждые 10°C. Все температурные зависимости индексов удерживания имеют линейный характер. Представленные значения коэффициентов могут быть использованы при хроматографическом анализе для прогнозирования индексов удерживания и идентификации данных веществ при необходимой температуре.

На основе значений индексов удерживания, приведенных к температуре 130°C, проведен анализ зависимостей величин индексов удерживания от длины алкильного заместителя для моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля и алкиловых эфиров глицерина (рис. 3.1).

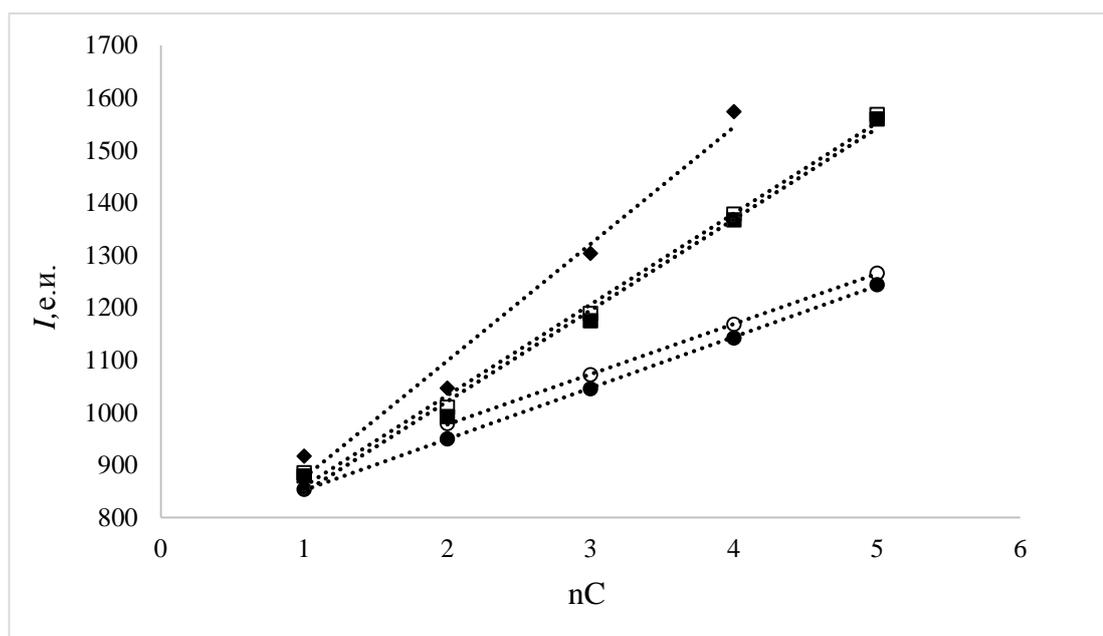


Рис. 3.1 – Зависимости индексов удерживания алкиловых эфиров глицерина ( $I$ , е.и.) от числа атомов алкильном заместителе ( $nC$ )

- – 3-алкоксипропандиолы-1,2; ○ – 2-алкоксипропандиолы-1,3; ■ – 1,3-диалкоксипропанола-2;
- – 2,3-диалкоксипропанола-1; ♦ – триалкоксипропаны.

Полученные зависимости имеют линейный характер и позволяют прогнозировать значение индексов удерживания алкиловых эфиров глицерина и моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля при различной длине алкильного заместителя. Коэффициенты полученных уравнений приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Коэффициенты зависимостей индексов удерживания от числа атомов в алкильном заместителе ( $nC$ ) для гомологических рядов алкиловых эфиров глицерина и моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля

Вещества	$I_{130}=k \cdot nC+l$		
	$k$	$l$	$R^2$
3-алкоксипропандиолы-1,2	97,31	755,0	0,9998
2-алкоксипропандиолы-1,3	95,72	786,1	0,9999
1,3-диалкоксипропанола-2	173,5	674,2	0,9916
2,3-диалкоксипропанола-1	173,31	686,1	0,9943
триалкоксипропаны	222,65	653,4	0,9781
моноалкиловые эфиры триэтиленгликоля	84,55	1090,2	0,9942

Для исследованных соединений проведен расчет внутренней энергии сорбции ( $\Delta_{\text{сорб.}} \bar{U}_i$ ) и энтальпии сорбции ( $-\Delta_{\text{сорб.}} \bar{H}_i$ ) при средней температуре эксперимента ( $T_{\text{сред.}}$ ). Также для корректного сравнения значений энтальпии сорбции в гомологических рядах данный параметр был приведен к температуре 298К. Результаты расчета представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Значения  $-\Delta_{\text{сорб.}} \bar{H}_i$  (кДж/моль) исследованных кислородсодержащих соединений

№	Вещество	$-\Delta_{\text{ж}}^{\circ} C_p^{\circ}$ Дж/ (моль·К)	$T_{\text{ср.}}$ , К	$-\Delta_{\text{сорб.}} \bar{H}_i$ (по $V_g^T$ )	$-\Delta_{\text{сорб.}} \bar{H}_i$ (по $k$ )	$-\Delta_{\text{сорб.}} H_i$ (298К) (по $V_g^T$ )	$-\Delta_{\text{сорб.}} H_i$ (298К) (по $k$ )	$\Delta \Delta^*$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>3-Алкоксипропандиолы-1,2</b>								
1	3-Метоксипропандиол-1,2	77,4	388,1	39,8±2,8	39,7±4,0	46,7	46,7	1,1
2	3-Этоксипропандиол-1,2	85,7	398,1	44,6±0,9	45,3±1,1	53,8	53,2	-0,7
3	3-Пропоксипропандиол-1,2	94,0	398,2	48,2±0,9	48,8±1,1	58,2	57,6	-0,5
4	3-Бутоксипропандиол-1,2	102,3	408,1	50,3±2,0	50,3±2,8	61,6	61,6	0,3
5	3-Пентоксипропандиол-1,2	110,6	408,1	54,3±1,6	54,4±2,5	66,6	66,5	0,3
6	3-Изо- пропоксипропандиол-1,2	92,3	398,2	46,5±0,7	47,2±0,9	53,7	53,6	-0,7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	3-Изо-бутоксипропандиол-1,2	100,6	388,2	49,4±0,6	49,6±1,4	58,6	58,5	1,1
8	3-Трет-бутоксипропандиол-1,2	99,2	398,2	48,1±0,8	48,8±1,0	58,7	58,1	-0,3
<b>2-Алкоксипропандиолы-1,3</b>								
9	2-Этоксипропандиол-1,3	85,7	408,1	43,5±3,4	43,5±4,3	53,0	52,9	1,0
10	2-Пропоксипропандиол-1,3	94,0	398,1	49,4±0,9	50,1±1,2	59,5	58,8	-0,4
11	2-Бутоксипропандиол-1,3	102,3	408,1	51,6±2,0	51,6±2,8	62,9	62,9	0,2
12	2-Пентоксипропандиол-1,3	110,6	408,1	55,7±1,6	55,8±2,5	67,9	67,9	0,0
13	2-Изо-пропоксипропандиол-1,3	92,3	398,2	48,3±1,1	48,9±1,3	58,1	57,5	-1,4
14	2-Трет-бутоксипропандиол-1,3	99,2	393,2	50,5±0,5	51,1±0,5	60,5	60,0	-0,5
<b>1,3-Диалкоксипропанола-2</b>								
15	1,3-Диметоксипропанол-2	80,4	398,1	42,3±1,1	42,8±1,4	50,8	50,4	-0,2
16	1,3-Диэтоксипропанол-2	97,0	398,1	46,9±0,8	47,5±1,0	57,2	56,6	0,0
17	1,3-Дипропоксипропанол-2	113,6	398,1	53,6±0,8	54,2±1,0	65,6	65,0	-0,3
18	1,3-Дибутроксипропанол-2	130,2	408,1	59,9±1,3	59,9±2,1	74,2	74,2	0,0
19	1,3-Ди-изо-пропоксипропанол-2	110,2	398,2	50,7±0,7	51,4±0,9	61,8	62,4	-1,5
20	1,3-Ди-трет-бутоксипропанол-1	124,0	398,2	54,1±0,8	54,8±1,0	66,6	67,2	-0,9
<b>2,3-Диалкоксипропанола-1</b>								
21	2,3-Диметоксипропанол-1	80,4	388,1	41,2±2,2	41,2±3,4	48,5	48,5	2,0
22	2,3-Диэтоксипропанол-1	97,0	398,1	47,6±0,8	48,2±1,0	57,3	57,9	-1,6
23	2,3-Дипропоксипропанол-1	113,6	398,1	54,3±0,8	54,9±1,0	66,3	65,6	-0,2
24	2,3-Дибутроксипропанол-1	130,2	408,1	60,5±1,3	60,5±2,1	74,8	74,8	-0,1
25	2,3-Ди-изо-пропоксипропанол-1	110,2	398,2	51,2±0,7	51,8±0,9	62,8	62,2	-1,4
26	2,3-Ди-трет-бутоксипропанол-1	124,0	398,2	54,8±0,8	55,4±1,0	67,8	67,2	-0,6
<b>Триалкоксипропаны</b>								
27	1,2,3 – Триметоксипропан	83,5	383,1	42,6±2,9	42,1±4,8	49,2	49,7	3,1
28	1,2,3 – Триэтоксипропан	108,3	408,1	48,4±2,5	48,4±3,3	60,3	60,3	-0,2
29	1,2,3 - Трипропоксипропан	133,2	398,1	60,1±0,8	60,7±1,0	74,0	73,4	1,0
30	1,2,3 – Три-изо-пропоксипропан	128,2	398,2	55,0±0,9	55,6±1,1	68,4	67,8	-1,7
31	1,2,3 – Три-трет-бутоксипропан	148,8	398,2	60,0±1,0	60,6±1,1	75,5	74,9	-0,5
<b>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</b>								
32	Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир	79,6	388,1	39,1±2,1	39,3±2,8	46,3	46,4	0,7
33	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	107	408,1	51,1±1,4	50,2±2,3	62,8	62,0	1,3
34	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	106,5	408,1	51,9±1,1	51,0±2,1	63,6	62,7	1,5
35	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	114,8	418,1	53,7±1,0	52,6±1,6	67,5	66,4	0,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	131,4	418,1	60,7±0,7	59,6±1,2	76,5	75,4	0,9
<b>Ацетали</b>								
37	1,1-Диэтокси-2- метоксиэтан	91,8	358,1	45,9±0,8	45,3±0,8	51,4	50,8	0,5
38	1,1-Диэтоксипропан	84	388,1	40,0±1,7	40,1±2,5	47,6	47,7	-1,4
39	1,1,3-Триэтоксипропан	108,3	398,1	49,6±0,6	49,3±0,6	60,5	60,2	0,0
40	1,1-Диэтокси-2- метилпропан	90,6	398,1	40,3±0,7	39,9±0,7	49,4	49,0	-0,3
41	1,1-Диэтоксипропан	92,3	388,1	43,6±1,5	43,7±2,2	51,9	52,0	-0,8

\*- разница между экспериментальными (по  $V_g^T$ ) и расчетными значениями  $-\Delta_{\text{сорб.}}H_i$  (298К), полученными с помощью корреляционных уравнений (рис. 3.2).

По данным таблицы видно, что значения  $\Delta_{\text{сорб.}}\bar{H}_i$  (по  $V_g^T$ ) и  $\Delta_{\text{сорб.}}\bar{H}_i$  (по  $k$ ) хорошо согласуются между собой. При увеличении длины цепи линейного алкильного заместителя на одну  $\text{CH}_2$  - группу изменение величины энтальпии сорбции у моноалкиловых эфиров глицерина составляет 4,8-5 кДж/моль, у диалкиловых эфиров глицерина и моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля – 4,0-4,4 кДж/моль, у триалкиловых эфиров глицерина – 3,9 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что, несмотря на неполярность колонки, слабое взаимодействие между НЖФ и полярными молекулами присутствует и проявляется с различной интенсивностью в зависимости от числа гидроксильных групп в молекулах[111].

Данные в таблицах 3.1. и 3.3. позволили проанализировать зависимость величины энтальпии сорбции ( $\Delta_{\text{сорб.}}H_i$ , 298К) от величины логарифмических индексов удерживания ( $I_{\text{изо}}^*$ )[112]. В результате этого, исследованные соединения были разделены на три группы: 1 – моноалкиловые эфиры глицерина (структуры с двумя гидроксильными группами в молекуле); 2 – моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей и диалкиловые эфиры глицерина (структуры с одной ОН-группой в молекуле); 3 - соединения с полностью замещенными ОН-группами (ацетали и триалкиловые эфиры глицерина). Графическое изображение данных зависимостей представлено на рисунке 3.2.

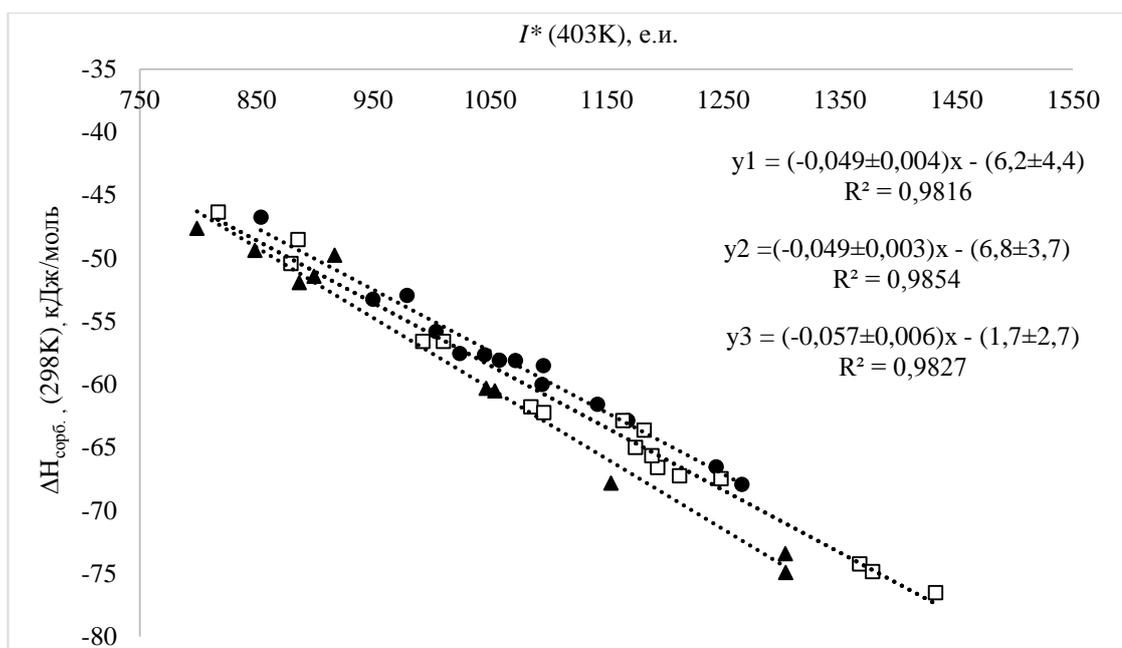


Рис. 3.2 – Зависимости энтальпии сорбции от индексов удерживания

● – моноалкиловые эфиры глицерина ( $y_1$ ), □ – моноалкиловые эфиры моно-, ди- и триэтиленгликоля и диалкиловые эфиры глицерина ( $y_2$ ), ▲ – триалкиловые эфиры глицерина и ацетали ( $y_3$ )

Как видно из графиков, зависимости значений энтальпий сорбции от индексов удерживания имеют линейный характер. Уравнения (рис. 3.2) могут быть использованы в прогнозировании величин энтальпий сорбции для других соединений данных классов. По полученным уравнениям рассчитаны значения энтальпии сорбции. Максимальное отклонение расчетной величины от экспериментальной для большинства соединений не превышало 1,8 кДж/моль, за исключением 1,2,3 – триметоксипропана, для которого оно составило – 3,1 кДж/моль (табл. 3.3).

В ходе настоящей работы был проанализирован характер взаимодействия исследованных соединений с «НЖФ». В таблице 3.4 приведены значения предельных мольных коэффициентов активностей сорбата ( $\gamma^\infty$ ).

Таблица 3.4 - Значения ( $\gamma^\infty$ ) исследованных кислородосодержащих соединений

№	Соединение	T, К	$\gamma^\infty$	№	Соединение	T, К	$\gamma^\infty$
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</i>				<i>Алкиловые эфиры глицерина</i>			
<b>1</b>	Этиленгликоль моно-трет-	373,15	0,062	<b>8</b>	1,3-Диэтокси- пропанол-2	383,15	0,272
		383,15	0,060			393,15	0,261

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8
1	бутиловый эфир	393,15	0,056	8		403,15	0,253
		403,15	0,054			413,15	0,245
2	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	393,15	0,127	9	3-Трет-бутокси-пропандиол-1,2	383,15	1,193
		403,15	0,119			393,15	1,048
		413,15	0,113			403,15	0,938
		423,15	0,106			413,15	0,848
3	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	393,15	0,255	<i>Ацетали</i>			
		403,15	0,232	10	1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	343,15	0,036
		413,15	0,212			353,15	0,036
		423,15	0,194			363,15	0,036
		373,15	0,037				
4	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	403,15	0,203	11	1,1,3-Триэтокси-пропан	383,15	0,040
		413,15	0,188			393,15	0,040
		423,15	0,174			403,15	0,041
		433,15	0,162			413,15	0,041
5	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	403,15	0,197	12	1,1-Диэтоксипропан	373,15	0,021
		413,15	0,184			383,15	0,022
		423,15	0,173			393,15	0,024
		433,15	0,162			403,15	0,027
<i>Алкиловые эфиры глицерина</i>							
6	3-Метоксипропандиол-1,2	373,15	3,714	13	1,1-Диэтокси-2-метилпропан	383,15	0,024
		383,15	2,929			393,15	0,025
		393,15	2,470			403,15	0,026
		403,15	2,109			413,15	0,027
7	3-Этоксипропандиол-1,2	383,15	1,874	14	1,1-Диэтоксипропан	373,15	0,028
		393,15	1,631			383,15	0,029
		403,15	1,446			393,15	0,028
		413,15	1,286			403,15	0,029

Из результатов расчета  $\gamma^\infty$  видно, что для соединений, содержащих в своей структуре две гидроксильные группы  $\gamma^\infty > 1$ , это свидетельствует о наличии положительных отклонений от закона Рауля и означает, что сила взаимодействий между чистыми веществами сильнее, чем между веществами и «НЖФ», что также характерно для спиртов [134]. Для соединений с одной ОН-группой и с полностью замещенными гидроксильными группами наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля ( $\gamma^\infty < 1$ ).

### 3.2. Равновесные давления насыщенных паров

В таблице 3.5. приведены температурные интервалы экспериментальных определений давлений насыщенных паров, а также коэффициенты уравнения

(2.24), рассчитанные при обработке данных. Первичные экспериментальные значения давлений насыщенных паров приведены в Приложениях 2 и 3.

Таблица 3.5. – Коэффициенты для расчета давлений насыщенных паров исследованных соединений

№	Соединения	T, К	A	B	C	D
<i>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</i>						
<b>1</b>	<b>Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир</b>	<b>284,0-327,7</b>	<b>139,59</b>	<b>-10412</b>	<b>-18,150</b>	<b>0,0150</b>
2	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	285,0-379,7	-83,75	-6357	21,254	-0,0492
<b>3</b>	<b>Триэтиленгликоль монометиловый эфир</b>	<b>283,9-396,8</b>	<b>189,20</b>	<b>-15149</b>	<b>-25,197</b>	<b>0,0173</b>
<b>4</b>	<b>Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир</b>	<b>283,3-398,7</b>	<b>53,98</b>	<b>-10416</b>	<b>-2,955</b>	<b>-0,0080</b>
<b>5</b>	<b>Триэтиленгликоль монобутиловый эфир</b>	<b>284,2-421,2</b>	<b>8,62</b>	<b>-10417</b>	<b>5,634</b>	<b>-0,0256</b>
<i>Глицерин и алкиловые эфиры глицерина</i>						
6	Глицерин	303,6-436,1	103,48	-14124	-10,445	-0,0014
<b>7</b>	<b>3-Метоксипропандиол-1,2</b>	<b>298,1-357,7</b>	<b>-307,19</b>	<b>-109</b>	<b>59,821</b>	<b>-0,1072</b>
<b>68</b>	<b>3-Этоксипропандиол-1,2</b>	<b>298,1-352,8</b>	<b>-326,63</b>	<b>-142</b>	<b>63,752</b>	<b>-0,1175</b>
<b>9</b>	<b>1,3-Диэтоксипропанол-2</b>	<b>278,4-344,8</b>	<b>-284,54</b>	<b>-181</b>	<b>56,351</b>	<b>-0,1080</b>
<b>10</b>	<b>3-Трет-бутоксипропандиол-1,2</b>	<b>298,0-357,8</b>	<b>-309,97</b>	<b>-178</b>	<b>60,083</b>	<b>-0,1042</b>
<b>11</b>	<b><i>α,α</i>-Диглицерин</b>	<b>399,0-448,8</b>	<b>-366,60</b>	<b>-179</b>	<b>66,965</b>	<b>-0,0869</b>
<i>Ацетали</i>						
<b>12</b>	<b>1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан</b>	<b>278,5-318,7</b>	<b>-220,07</b>	<b>-378</b>	<b>44,311</b>	<b>-0,0847</b>
<b>13</b>	<b>1,1,3-Триэтоксипропан</b>	<b>283,3-327,9</b>	<b>-253,78</b>	<b>-388</b>	<b>50,734</b>	<b>-0,0993</b>
14	1,1-Диэтоксипропан	278,5-318,6	-88,30	-344	17,153	-0,0026
<b>15</b>	<b>1,1-Диэтокси-2-метилпропан</b>	<b>275,2-312,9</b>	<b>-135,77</b>	<b>-349</b>	<b>27,050</b>	<b>-0,0343</b>
<b>16</b>	<b>1,1-Диэтоксипропан</b>	<b>278,6-322,8</b>	<b>-209,37</b>	<b>-378</b>	<b>42,450</b>	<b>-0,0831</b>

\*\*-полужирным шрифтом выделены соединения, для которых энтальпии и энтропии испарения получены впервые.

Максимальное относительное отклонение величин давлений насыщенных паров, рассчитанных по коэффициентам из таблицы 3.5, от экспериментальных значений не превышало 2 % (пример на рис. 3.3).

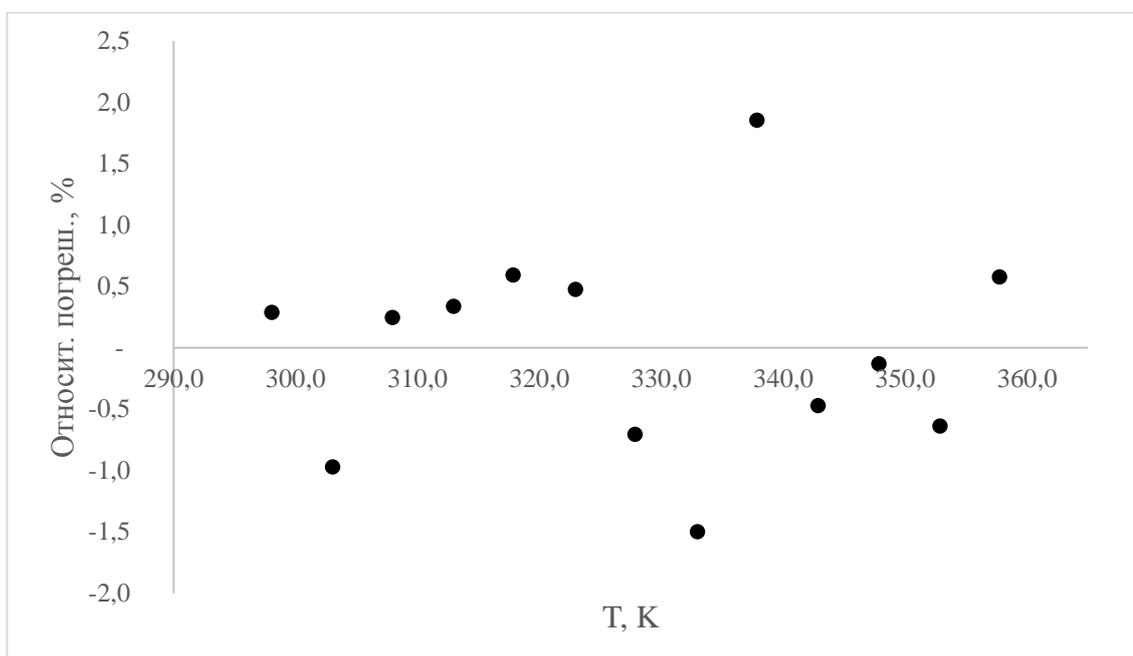


Рис. 3.3. - Относительное отклонение экспериментальных значений от рассчитанных по уравнению (2.24) величин давлений пара 3-монометоксипропандиола-1,2

Для подтверждения экспериментальных данных, полученных методом переноса, для некоторых соединений был также использован статический метод. Во всех экспериментах наблюдалась хорошая сходимость результатов. На рисунке 3.4 представлен график согласованности значений давлений насыщенных паров, полученных двумя различными методами на примере монобутилового эфира диэтиленгликоля.

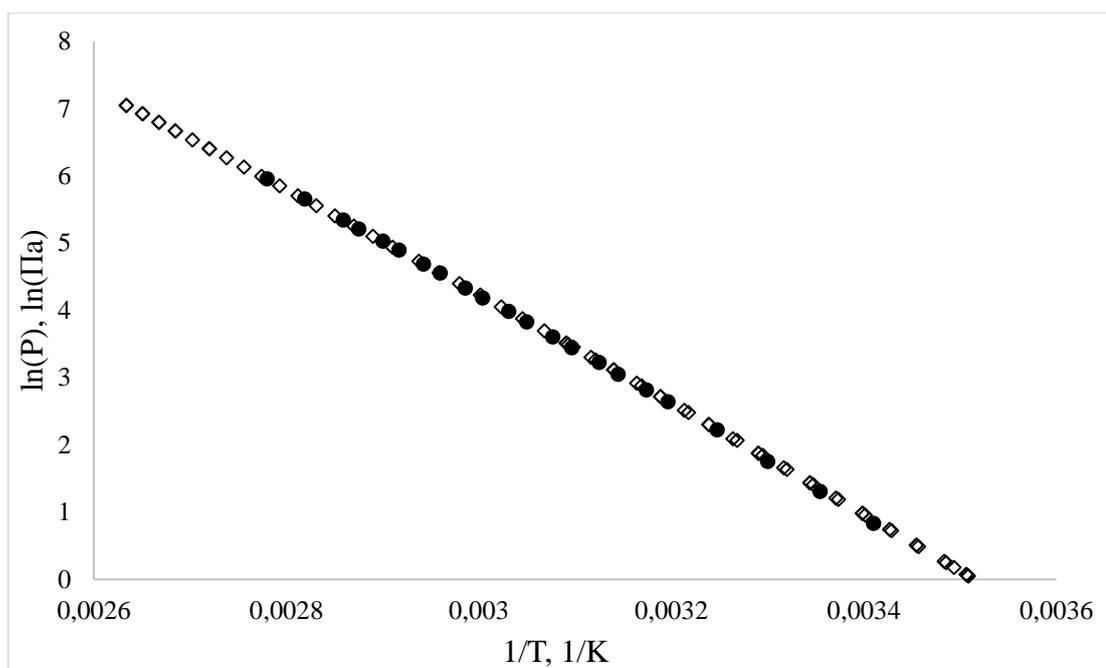


Рис. 3.4 – Согласованность экспериментальных значений давлений насыщенных паров монобутилового эфира диэтиленгликоля  
● – метод переноса, ◇ - статический метод.

*Сопоставление экспериментальных давлений насыщенных паров исследованных соединений с литературными данными*

*Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей*

Как было отмечено в литературном обзоре, имеющиеся значения давлений насыщенных паров, представленные в работах [45, 39], значительно расходятся между собой. На рисунке 3.5 видно, что экспериментальные значения давлений насыщенных паров, полученные в ходе настоящего исследования при высоких температурах статическим методом, хорошо согласуются с данными из работы [45], измеренными эбулиометрическим методом. Однако на участке с невысокими температурами наблюдается отклонение литературных данных, как от экспериментальных значений, так и от линейности, что, вероятнее всего, свидетельствует о погрешности эбулиометрического эксперимента. Ввиду того, что данные из работы [39] не согласуются с остальными значениями, их не учитывали при дальнейших обработках.

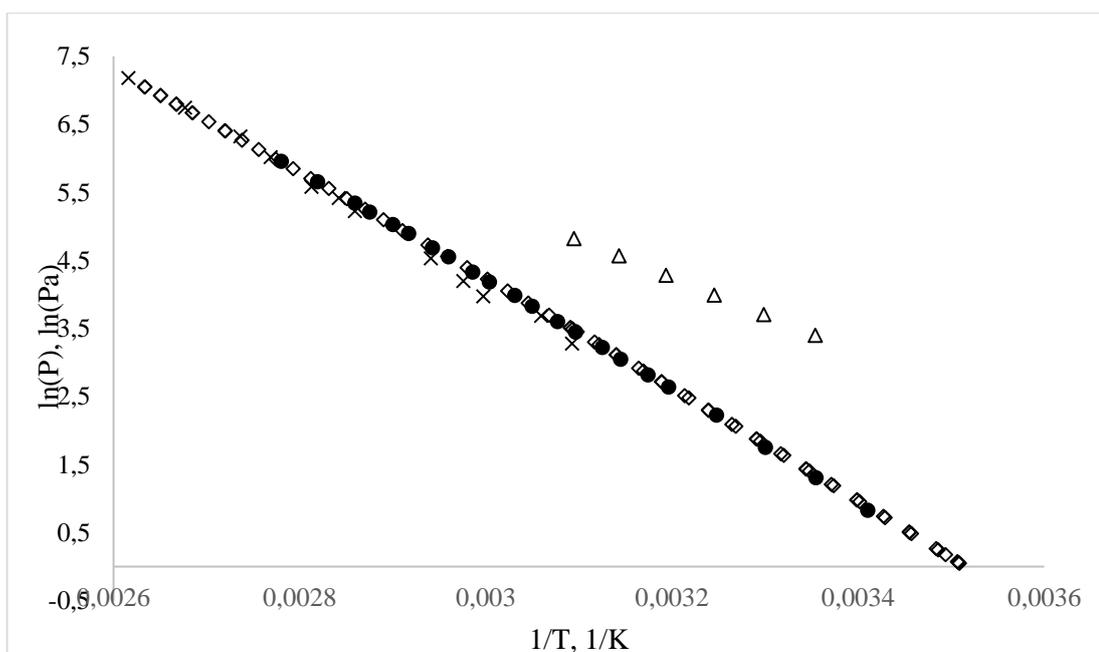


Рис. 3.5. – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров моноэтилового эфира диэтиленгликоля, измеренных различными методами, от обратной температуры  
 ● – метод переноса (данная работа); ◇ – статический метод (данная работа), × – Гарднер и Брюер, 1937 г. [45]; △ – Куесте и др., 2007 г. [39]

### *Глицерин и алкиловые эфиры глицерина*

Полученные в ходе эксперимента данные по давлениям насыщенных паров хорошо согласуются с существующими литературными значениями во всем температурном интервале эксперимента (рис. 3.6.).

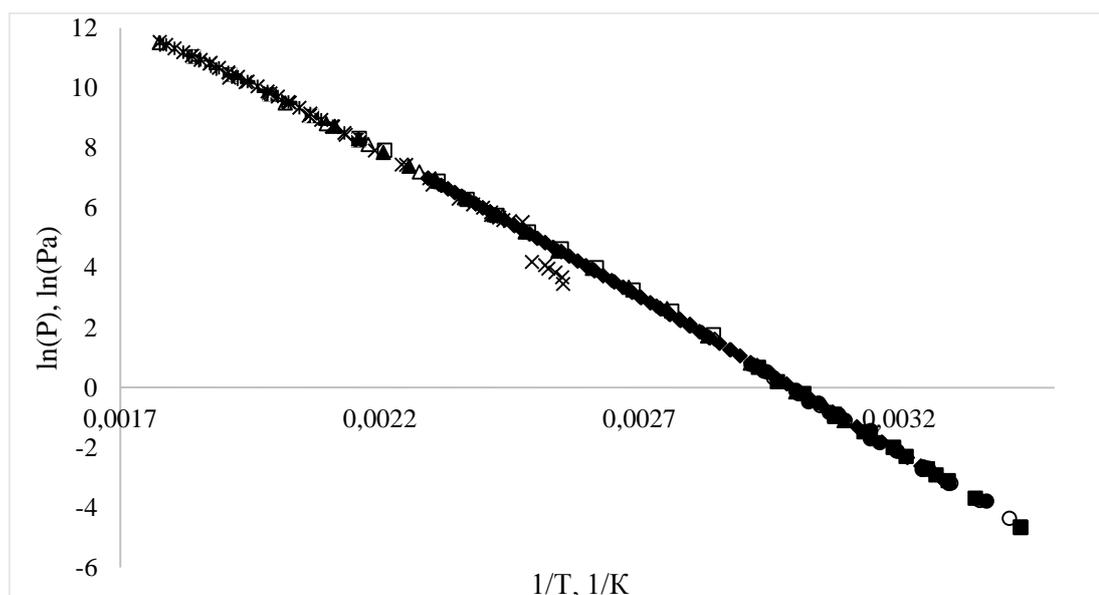


Рис. 3.6 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров глицерина, измеренных различными методами, от обратной температуры

× – Ричардсон, 1886 г.[50]; ● – Росс и Хайдегер[51], 1962 г.; ○ – МакФили и Сомоджей, 1972 г.[52]; ■ – Камменга и др., 1977 г.[53]; □ – Мокбель и др., 2012 г.[54]; ● – Ян и Саппес, 2008 г.[55]; ▲ – Соколов и др., 1972г.[56]; Δ – Штедман, 1928 г.[57]; \* – Штеферсон и Малановски, 1987 г.[58]; + – Суяния и др., 2010 г.[59]; — – Венераль, 2013 г.[60], ◆ - статический метод (данная работа)

### Ацетали

Температурный интервал эксперимента по определению давлений насыщенных паров 1,1-диэтоксипропана лежит практически полностью ниже температурного интервала р-Т данных, полученных в работе [61] эбулиометрическим и статическим методами. Тем не менее, на небольшом участке, где происходит перекрывание температурных интервалов, данные согласованы (рис. 3.6). При этом, в работе [61] значения давлений насыщенных паров в верхней части температурного интервала получены статическим методом, а в нижнем – эбулиометрическим. На рисунке 3.7 видна несогласованность данных между собой. Авторами также было отмечено сомнение в надежности высокотемпературных данных, ввиду возможного разложения соединения. В результате этого, в обработку были взяты только значения в температурном интервале 306 – 374 К, полученные эбулиометрическим методом.

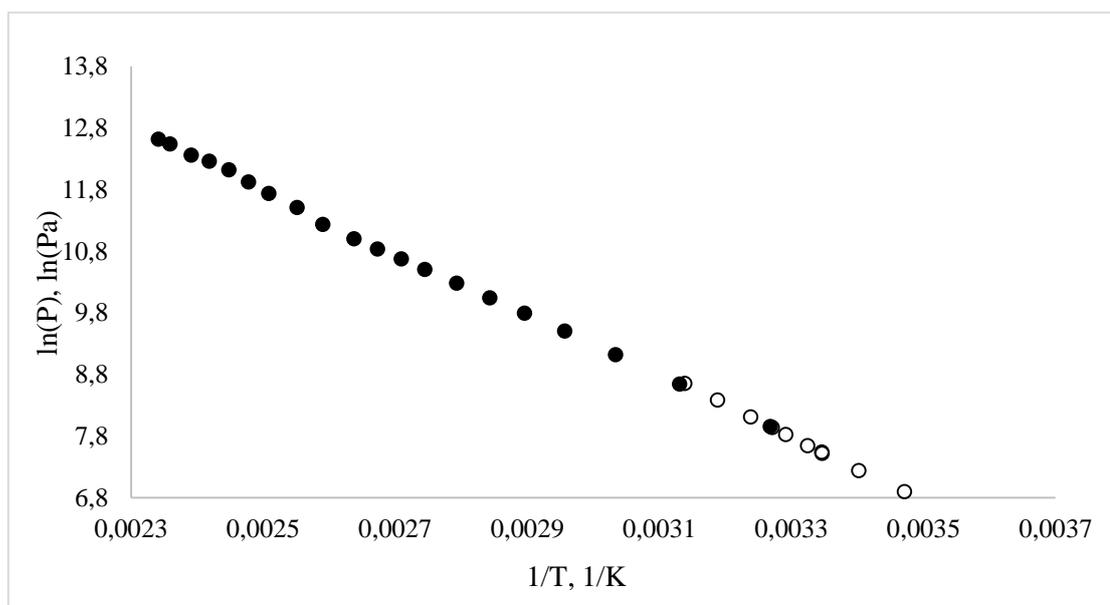


Рис. 3.7 – Зависимость логарифма давлений насыщенных паров 1,1-диэтоксипропана представлена в работе от обратной температуры

● – Асконас и др, 1988 г.[61]; ○ – метод переноса (данная работа).

Для остальных соединений, рассмотренных в настоящей работе, литературные данные по экспериментальным значениям давлений насыщенных паров отсутствуют.

### 3.3. Энтальпии и энтропии испарения

В таблице 3.6 представлены экспериментальные значения энтальпий и энтропий испарения исследованных соединений [135,136], а также имеющиеся по ним литературные данные.

Таблица 3.6. – Значения энтальпий  $\Delta_{исп.} H^{\circ}$ , (298К) (кДж/моль) и энтропий  $\Delta_{исп.} S^{\circ}$  (298К) (Дж/моль·К) испарения исследованных соединений

№	Соединения	$\Delta_{ж}^n Cp^{\circ}$ Дж/ (моль·К)	T, К	$\Delta_{исп.} H^{\circ}$ , (298К)	$\Delta_{исп.} S^{\circ}$ (298К)	$\Delta_{исп.} H^{\circ}$ /Т	Мет од*	Лит**
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</i>								
1	Этиленгликоль моно- трет-бутиловый эфир	-79,6	288,3-327,7	53,0±0,6	173,4±1,9	177,8	Т	д/р
			284,0-317,5	53,2±0,1	176,8±0,5	178,3	С	д/р
2	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	-107	293,2-359,7	70,5±0,5	215,5±1,6	236,4	Т	д/р
			285,0-379,7	69,7±0,3	210,1±1	233,8	С	д/р
			351,8-426,0	71,6	190,4	240,3	Э	[45]
3	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	-106,5	298,1-352,7	73,8±0,7	225,6±2,3	247,5	Т	д/р
			283,9-396,8	76,0±0,3	217,4±1	254,9	С	д/р
4	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	-114,8	298,1-352,7	74,7±0,5	232,1±1,5	250,7	Т	д/р
			283,3-398,7	75,0±0,2	223,5±0,8	251,5	С	д/р
5	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	-131,4	298,0-357,8	82,2±0,5	251,2±1,4	275,7	Т	д/р
			284,2-421,2	83,3±0,4	227,8±1,1	279,3	С	д/р
<i>Глицерин и алкиловые эфиры глицерина</i>								
6	Глицерин	-74,4	303,6-436,1	89,1±0,4	239,7±1	299,0	С	д/р
			298,15	91,7±0,9	-	-	К	[71]
			298,8-340,1	87,15	274,4	292,3	Кн	[51]
			293,0-343,0	87,17	274,4	292,4	ТГА	[52]
			291,1-341,4	87,98	280,3	295,1	Кн	[53]
			351,8-462,9	87,68	221,4	294,1	С	[54]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			463,2-543,2	88	183,5	295,1	ТГА	[55]
			439,3-563,2	86,25	182,2	289,3	Э	[56]
			323,2-473,2	89,56	230,8	300,4	Э	[57]
			391,6-530,5	96,23	224,1	322,8	Э	[50]
			469-563	86,32	177	289,5	н/д	[58]
			497,1-560,8	86,37	173,1	289,7	Э	[59]
			477,3-520,7	90,66	184,5	304,1	Э	[60]
7	3-Метоксипропандиол-1,2	-77,4	298,1-357,7	70,3±0,5	214,9±1,8	235,9	Т	д/р
8	3-Этоксипропандиол-1,2	-85,7	298,1-352,8	72,4±0,7	221,0±2,3	242,8	Т	д/р
9	1,3-Диэтоксипропанол-2	-97,0	291,3-332,9	61,5±0,4	199,7±1,22	206,2	Т	д/р
			278,4-344,8	59,9±0,3	189,9±0,1	200,9	С	д/р
10	3-Трет- бутоксипропандиол-1,2	-99,2	298,0-357,8	74,9±0,5	228,9±1,5	251,1	Т	д/р
11	α,α-Диглицерин	-118,4	399,0-448,8	122,3±1, 4	295,0±3,3	410,3	Т	д/р
<i>Ацетали</i>								
12	1,1-Диэтокси-2- метоксиэтан	-91,8	278,5-318,7	50,3±0,4	168,6±1,4	168,7	Т	д/р
13	1,1,3-Триэтоксипропан	-108,3	283,3-327,9	55,7±0,4	183,9±1,4	186,8	Т	д/р
14	1,1-Диэтоксипропан	-84	278,5-318,6	43,1±0,6	144,5±2,1	144,5	Т	д/р
			306,0-374,1	43,6	127,3	146,3	Э	[61]
15	1,1-Диэтокси-2- метилпропан	-90,6	275,2-312,9	43,8±0,4	149,6±1,5	147,0	Т	д/р
16	1,1-Диэтоксипропан	-92,3	278,6-322,8	46,9±0,3	155,9±1,3	157,4	Т	д/р

\*Методы: К- калориметрический, Кн – Кнудсена, С – статический, Т – переноса (транспирации), ТГА – термогравиметрический, Э – эбулиометрический; н/д – нет данных по методу. \*\*д/р – значения, экспериментально полученные в ходе настоящей работы; полужирным шрифтом выделены соединения, для которых энтальпии и энтропии испарения определены впервые.

Следует отметить, что энтропии, вычисленные на основе обработки данных, полученных различными методами в ходе настоящей работы, слегка расходятся между собой (таб. 3.6), но отклонения в большинстве случаев не превышает 10%. Это связано с тем, что величины, представленные в таблице, являются

равновесными, а не стандартными энтропиями, а измерения в двух методах проводились в различном интервале давлений.

Из данных таблицы 3.6. видно, что для большинства соединений, энтальпии испарения которых получены различными методами, имеющиеся величины согласованы между собой. В литературных источниках присутствует значительное количество экспериментальных величин энтальпии испарения глицерина. Большинство из них лежит в диапазоне 87-91 кДж/моль, что можно считать достаточно согласованными результатами. Из общей картины выпадают значения из работ [56], [58], [59], [50]. Следует отметить, что во всех перечисленных работах температурный интервал эксперимента далек от 298 К, что могло повлиять на точность значения, полученного при экстраполяции данных до необходимой температуры.

Экспериментальные значения  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298 К) монобутилового эфира укладываются в линейную зависимость с имеющимися данными по  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298 К) в гомологическом ряду моноалкиловых эфиров диэтиленгликоля (рис. 3.8).

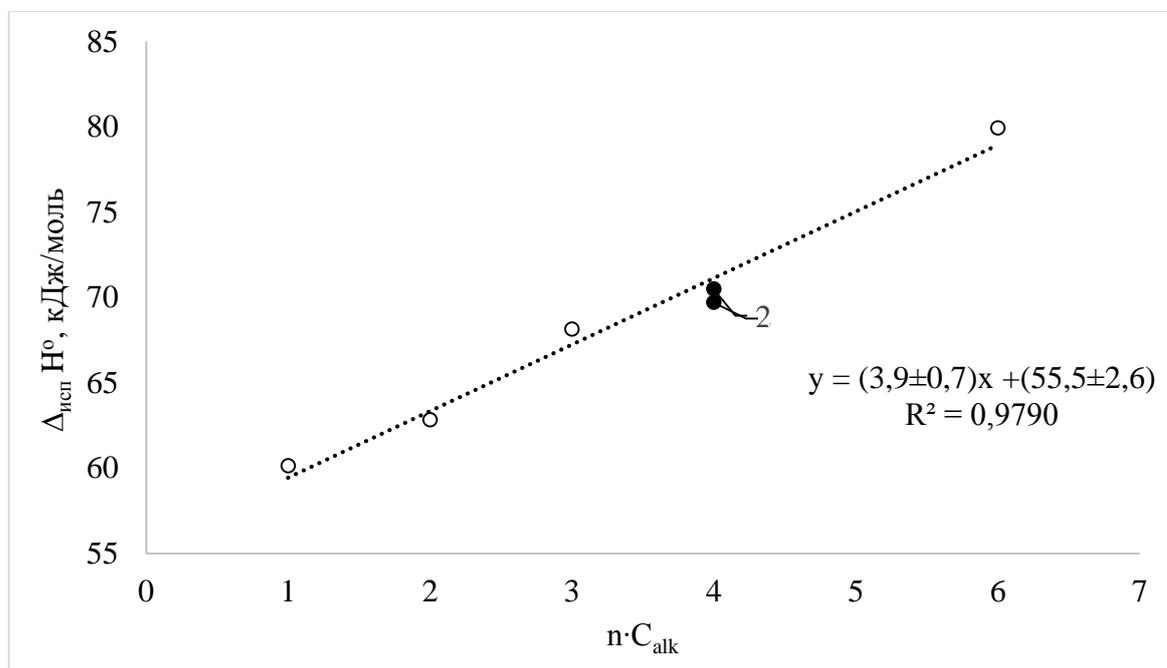


Рис. 3.8 – График зависимости  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}$  (298 К) моноалкиловых эфиров диэтиленгликоля от числа углеродных атомов в алкильном заместителе  $C_{\text{alk}}$

○ – литературные данные, ● - экспериментальные данные настоящей работы  
(нумерация точек соответствует порядковому номеру в таблице 3.6.)

Для более детальной проверки согласованности полученных в работе экспериментальных значений  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  моноалкиловых эфиров этиленгликолей с литературными были проанализированы зависимости этих величин в следующих рядах, представленных на рисунке 3.9.

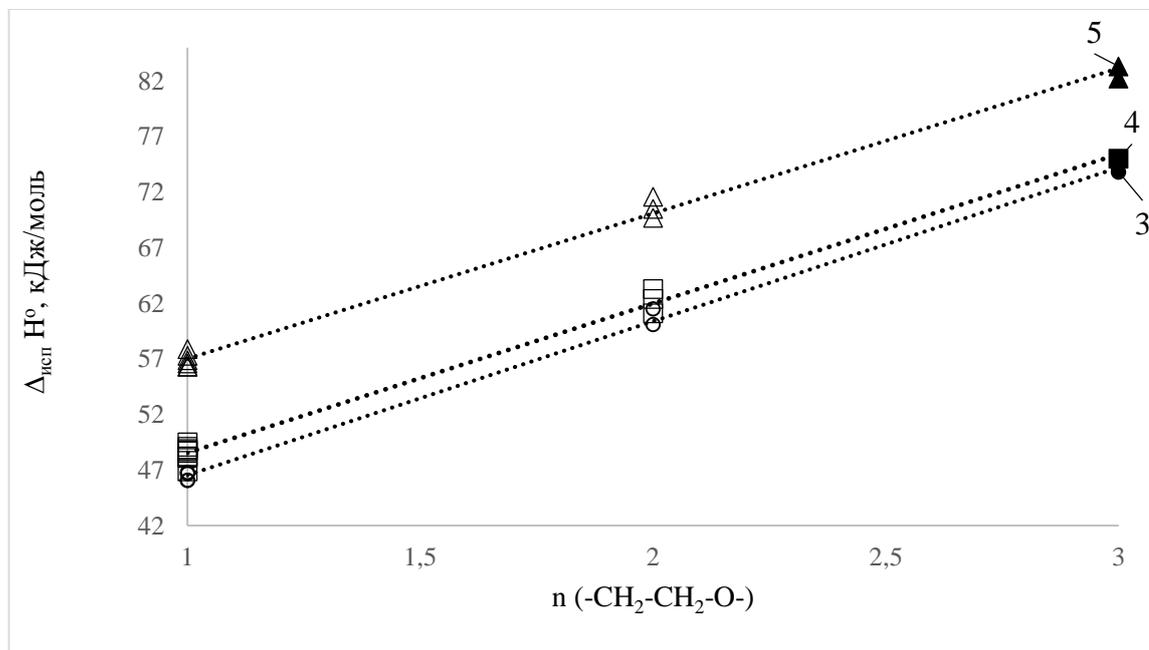


Рис. 3.9 - Графики зависимости  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298\text{ K})$  моноалкиловых эфиров моно-, ди- и триэтиленгликоля от числа сегментов  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  в молекуле  
 Монометилвые эфиры  $\circ$  – литературные данные,  $\bullet$  - экспериментальные данные;  
 Моноэтиловые эфиры  $\square$  – литературные данные,  $\blacksquare$  – экспериментальные данные;  
 Монобутиловые эфиры  $\Delta$  – литературные данные,  $\blacktriangle$  – экспериментальные данные  
 (нумерация точек соответствует порядковому номеру в таблице 3.6.)

Как видно из графиков на рис. 3.9, полученные в ходе работы экспериментальные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе.

По результату анализа зависимости  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  от логарифмических индексов удерживания рассматриваемые соединения, как и в случае с  $\Delta_{\text{сорб.}} H_i(298,2\text{K})$ , были разделены на три группы: 1 – моноалкиловые эфиры глицерина (структуры с двумя гидроксильными группами в молекуле); 2 – моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей и диалкиловые эфиры глицерина (структуры с одной OH-группой в молекуле); 3 - соединения с полностью замещенными OH-группами (ацетали и триалкиловые эфиры глицерина) (рис. 3.10 - 3.12, нумерация точек соответствует порядковому номеру в таблице 3.6.). При этом использовались

как собственные данные, так и литературные значения. Уравнение для моноалкиловых эфиров моно-, ди- и триэтиленгликолей и 1,2-диэтоксипропанола-2 (рис. 3.12) может быть использовано для прогнозирования величины  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2 K)$  веществ со сходным строением при известном значении индекса удерживания  $I^*(403K)$ , так как оно получено при обработке значительного объема данных.

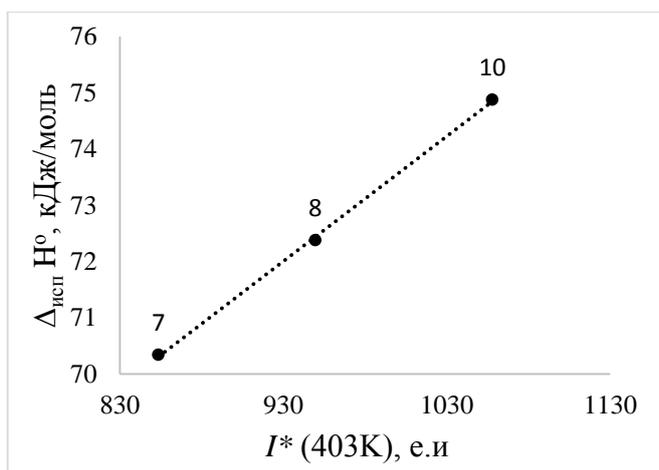


Рис. 3.10 - График зависимости  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298 K)$  моноалкиловых эфиров глицерина от значения  $I^* (403K)$ , е.и (1 группа)

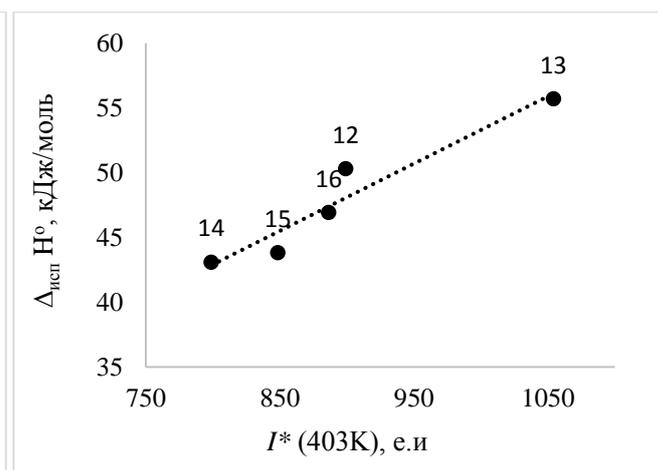


Рис. 3.11 - График зависимости  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298 K)$  ацеталей от значения  $I^* (403K)$ , е. и. (3 группа)

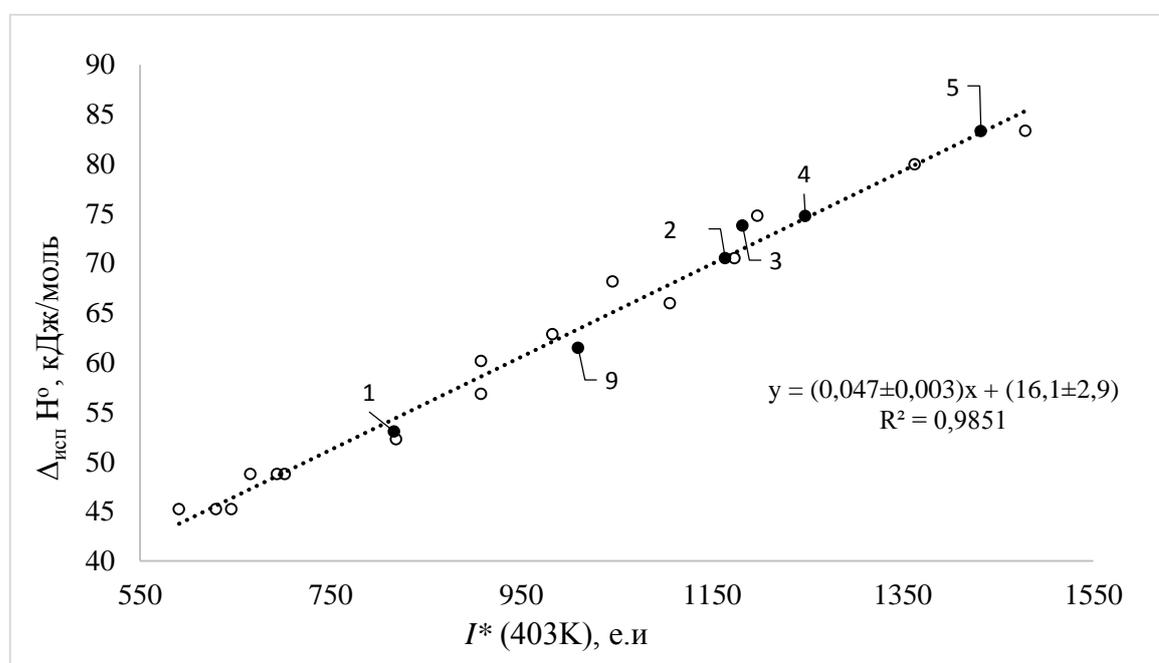


Рис. 3.12 - График зависимости  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298 K)$  моноалкиловых эфиров моно-, ди- и триэтиленгликоля и 1,3-диэтоксипропанола-2 от значения  $I^* (403K)$ , е.и (2 группа)

○ – литературные данные, ● - экспериментальные данные

### 3.4. Избыточная энтальпия смешения

Избыточная энтальпия смешения может быть получена из уравнения [120]:

$$\Delta H^{E,\infty}(T) = \Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(T) + \Delta_{\text{сорб.}} H^{\circ}(T) \quad (3.1)$$

Кроме того,  $\Delta H^{E,\infty}(T)$  можно рассчитать исходя из температурной зависимости  $\gamma^{\infty}$  [126]:

$$\ln(\gamma^{\infty}) = \frac{\overline{\Delta H^{E,\infty}}(T)}{RT} - \frac{\overline{\Delta S^{E,\infty}}(T)}{R} \quad (3.2)$$

В таблице 3.7. представлены значения  $\Delta H^{E,\infty}(T)$ , полученные по уравнению (3.1.) и  $\overline{\Delta H^{E,\infty}}(T)$ , рассчитанные из зависимости (3.2).

Таблица 3.7. – Значения избыточной энтальпии смешения (кДж/моль)

№	Соединения	T <sub>ср</sub> , К	$\Delta H^{E,\infty}$ (T <sub>ср</sub> )	$\overline{\Delta H^{E,\infty}}$ (T <sub>ср</sub> )	$\Delta H^{E,\infty}$ (298К)
<b>Соединения с одно гидроксильной группой в молекуле</b>					
1	Этиленгликоль моно- <i>трет</i> -бутиловый эфир	388,15	6,7	6,0±1,5	6,7
2	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	408,15	7,7	8,2±0,5	7,6
3	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	408,15	10,2	12,7±0,3	10,2
4	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	418,15	7,3	11,0±0,4	7,3
5	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	418,15	6,8	9,4±0,1	6,8
6	1,3-Диэтоксипропанол-2	398,15	4,9	4,6±0,4	4,9
<b><math>\Delta H^{E,\infty}</math> (298К) сред.</b>					<b>7,3</b>
<b>Соединения с двумя гидроксильными группами</b>					
7	3-Метоксипропандиол-1,2	388,15	23,6	23,4±3,6	23,6
8	3-Этоксипропандиол-1,2	398,15	19,2	16,4±0,7	19,2
9	3- <i>Трет</i> -бутоксипропандиол-1,2	398,15	16,8	14,9±1,1	16,8
<b><math>\Delta H^{E,\infty}</math> (298К) сред.</b>					<b>19,9</b>
<b>Соединения с полностью замещенными гидроксигруппами</b>					
10	1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	358,15	-1,1	-1,1±0,5	-1,1
11	1,1- Диэтоксипропан	388,15	-4,5	-10,8±2,5	-4,5
12	1,1,3 – Триэтоксипропан	398,15	-4,8	-1,0±0,2	-4,8
13	1,1-Диэтокси-2-метилпропан	398,15	-5,5	-5,7±2,1	-5,5
14	1,1-Диэтоксипропан	388,15	-5,0	-1,3±1,2	-5,0
<b><math>\Delta H^{E,\infty}</math> (298К) сред.</b>					<b>-4,2</b>

Как видно из таблицы 3.7., величины  $\Delta H^{E,\infty}(T_{\text{ср}})$  и  $\overline{\Delta H^{E,\infty}}(T_{\text{ср}})$  близки по значениям. Кроме того, заметны схожие тенденции изменения  $H^{E,\infty}(T_{\text{ср}})$  и  $\overline{\Delta H^{E,\infty}}(T_{\text{ср}})$  в группах, на которые разделены соединения. Это говорит об

изменении энергии межмолекулярных взаимодействий при переходе «жидкость-пар», величина которых зависит от структуры молекулы. Энергия данных взаимодействий возрастает с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле. При этом для соединений, в структуре которых отсутствуют ОН-группы, наблюдается отрицательные значения  $\Delta H^{E,\infty}$ , что говорит о более выгодном взаимодействии данных соединений с силонольными группами «НЖФ», чем друг с другом.

Следует отметить, что для ацеталей присутствует существенное расхождение  $\Delta H^{E,\infty}(T_{\text{ср}})$  и  $\overline{\Delta H^{E,\infty}}(T_{\text{ср}})$  между собой. Данный факт, вероятно, вызван применением в формуле для расчета  $\gamma^\infty$  прогностических значений давлений насыщенных паров, которые получены на основе совместной обработки экспериментальных р-Т данных и литературных значений температур кипения [45,137-145] (Приложения 2 и 3), т.к. экспериментальные значения давлений насыщенных паров при требуемых температурах отсутствуют. Однако, температурный интервал эксперимента по определению давлений насыщенных паров рассматриваемых соединений лежит намного ниже температурного интервала эксперимента по нахождению  $\gamma^\infty$ , что могло сказаться на точности прогноза получаемых значений  $p_i^o$ .

На основе данных таблицы 3.7. произведен расчет средних значений  $\Delta H^{E,\infty}(298\text{K})_{\text{сред}}$  для каждой группы веществ. Полученные величины могут быть применены для прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}}H^o(298,2\text{ K})$  веществ со сходным строением при известном значении  $\Delta_{\text{сорб.}}H(298,2\text{ K})$  с использованием следующего уравнения:

$$\Delta_{\text{исп}}H^o(298,2\text{ K}) = -\Delta_{\text{сорб.}}H(298,2\text{ K}) + \Delta H^{E,\infty}(298\text{K})_{\text{сред.}} \quad (3.3)$$

### 3.4. Прогнозирование энтальпии испарения

В настоящей работе для прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}}H^o(298\text{K})$  исследуемых соединений были выбраны и модифицированы следующие схемы: аддитивная – основанная на методологии Бенсона и дополненная в работах Веревкина С.П.[84]

и QSPR-метод – базирующийся на методологии Рандича [146-148] и расширенный работами Красных Е.Л. [103]. Выбор обусловлен подробным рассмотрением в них таких классов кислородсодержащих соединений, как спирты и простые эфиры. Кроме того, для сравнительного анализа работоспособности различных методов были также применены схемы следующих авторов: аддитивно-корреляционные – Марреро и Гани [100], Далмацоне [98], аддитивные – Лебедева [87], Домальски и Хирина [88].

*Прогностическая схема С.П. Веревкина [84]*

Схема Веревкина основывается на широко известном методе Бенсона, используемом для прогнозирования энтальпий образования. В рассматриваемой схеме значение  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(298,2\text{K})$  рассчитывается как сумма вкладов групп атомов, входящих в молекулу.

$$\Delta_{\text{исп}}H_{298}^{\circ} = \sum \Delta_{\text{исп}}H_{298}^{\circ}(i), \quad (3.4)$$

где  $\Delta_{\text{исп}}H_{298}^{\circ}(i)$  – величина вклада группы атомов.

В настоящей работе для расчета энтальпий испарения использовались вклады, отраженные в таблице 3.8 .

Таблица 3.8. – Групповые вклады для расчета энтальпии испарения по методу Веревкина

Группы атомов	$\Delta_{\text{исп}}H_{298}^{\circ}(i)$	Группы атомов	$\Delta_{\text{исп}}H_{298}^{\circ}(i)$
C-(C)(H) <sub>3</sub>	5,65	C-(C) <sub>3</sub> (O)	-0,3
C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	4,98	C-(C)(O) <sub>2</sub> (H)	-0,84
C-(C) <sub>3</sub> (H)	3,01	C-(O) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-1,19
C-(O)(H) <sub>3</sub>	5,65	HO-	32,18
O-(C) <sub>2</sub>	7,89	CH <sub>2</sub> -OH	4,7
C-(C)(O)(H) <sub>2</sub>	3,21	CH-OH	2,0
C-(C) <sub>2</sub> (O)(H)	0,62		

Рассмотрим принцип работы данной схемы на примере 1,1-диэтокси-2-метоксиэтана. Вещество можно разбить на следующие группы (рис. 3.13).

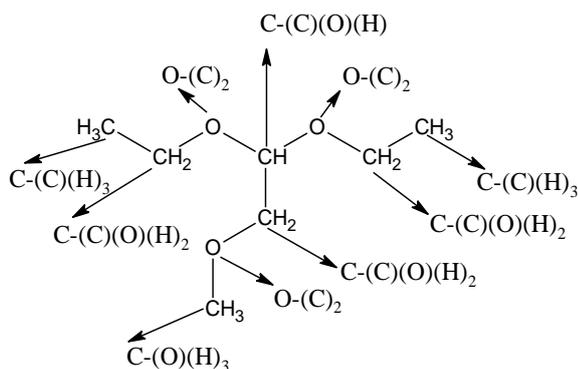


Рис. 3.13 - Группы атомов, входящие в молекулу 1,1-диэтокси-2-метоксиэтана

Суммируя значения каждого вклада  $\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ}(i)$ , получаем прогностическую величину энтальпии испарения  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$ :

$$\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ} = \sum \Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ}(i) = 2 \cdot \text{C}-(\text{C})(\text{H})_3 + 3 \cdot \text{C}-(\text{C})(\text{O})(\text{H})_2 + \text{C}-(\text{C})(\text{O})_2(\text{H}) + \text{C}-(\text{O})(\text{H})_3 + 3 \cdot \text{O}-(\text{C})_2 = 2 \cdot 5,65 + 3 \cdot 3,21 + -0,84 + 5,65 + 3 \cdot 7,89 = 49,41 \text{ кДж/моль}$$

*Прогностическая схема Е.Л. Красных (QSPR-метод) [103]*

Данная схема основана на прогнозировании  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  модифицированным методом Рандича. В рассматриваемом методе расчет  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  производился по уравнению:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K}) = 1,6882 \cdot 10^{-3} \chi + 2,08 + n \cdot \Delta H^{\text{HB}}, \quad (3.5)$$

$$10^{-3} \chi = 10^{-3} \chi_f + \chi_{\text{MM}}, \quad (3.6)$$

где  $10^{-3} \chi$  – суммарный молекулярный индекс связности;  $10^{-3} \chi_f$  – молекулярный индекс связности, зависящий от структуры молекулы;  $\chi_{\text{MM}}$  – молекулярный индекс связности, зависящий от межмолекулярных взаимодействий,  $\Delta H^{\text{HB}}$  – энергия водородной связи, равная  $18,7 \pm 1,1$  кДж/моль,  $n$  – число гидроксильных групп в молекуле. В предыдущих работах [103, 149] приведены уравнения расчета  $\chi_{\text{MM}}$  для сложных эфиров карбоновых кислот. Для соединений рассматриваемых классов уравнение нахождения  $\chi_{\text{MM}}$  не представлено, поэтому при расчете данный параметр принимался равным нулю, как в случае алканов, одноатомных спиртов и простых эфиров.

Определение молекулярного индекса связности производили по уравнению:

$$10^{-3} \chi_f = 10^0 \chi + \frac{1\chi}{2} + \frac{2\chi}{3} + \frac{3\chi}{4}, \quad (3.7)$$

где  ${}^0\chi$ ,  ${}^1\chi$ ,  ${}^2\chi$ ,  ${}^3\chi$  – индексы связности соответствующего порядка. Индекс связности нулевого порядка определяет вклад атомов в энтальпию испарения. Его расчет осуществляли по уравнению:

$${}^0\chi = \sum_1^n 1/\ln(\delta_i), \quad (3.8)$$

где  $\delta_i$  – дескриптор соответствующего атома или группы атомов. Индекс связности первого порядка определяет вклад двух валентносвязанных атомов:

$${}^1\chi = \sum_1^m 1/\ln(\delta_i\delta_j), \quad (3.9)$$

Индекс связности второго порядка характеризует вклад трех последовательно расположенных атомов:

$${}^2\chi = \sum_1^p 1/\ln(\delta_i\delta_j\delta_k), \quad (3.10)$$

Индекс связности третьего порядка отражает вклад четырех последовательно расположенных атомов:

$${}^3\chi = \sum_1^r 1/\ln(\delta_i\delta_j\delta_k\delta_l), \quad (3.11)$$

В таблице 3.9 представлены дескрипторы, с помощью которых производилось прогнозирование энтальпии испарения в настоящей работе.

Таблица 3.9 – Значения дескрипторов для расчета энтальпии испарения по методу Красных[150]

Дескриптор	Значение	Дескриптор	Значение
–CH <sub>3</sub>	1,4773	–O–	1,6062
–CH <sub>2</sub> –	1,6201	–ОН	1,2115
$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \end{array}$	2,3685	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	7,5949

Рассмотрим принцип работы данной схемы на примере монометилового эфира этиленгликоля. Вещество последовательно разбивается сначала на группы атомов первого, затем второго, третьего и четвертого окружения (Рис. 3.14):

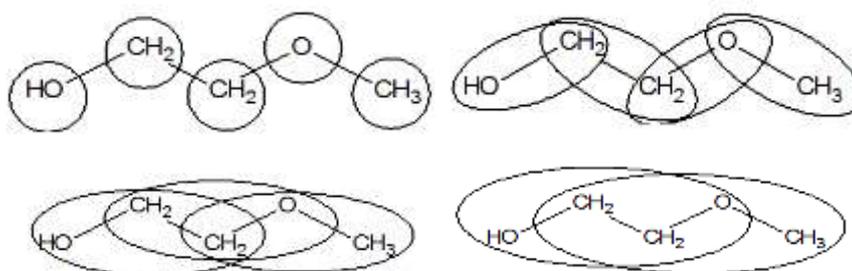


Рисунок 3.14 - Атомы с ближайшим окружением 0, 1, 2 и 3 порядков

Затем производится расчет индексов связности каждого порядка:

$${}^0\chi = 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_1)} + 2 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_3)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_4)}$$

$\delta_1$  – дескриптор, соответствующий группе атомов  $-\text{CH}_3$ ,  $\delta_2$  – дескриптор, соответствующий группе атомов  $-\text{CH}_2-$ ,  $\delta_3$  – дескриптор, соответствующий группе атомов  $-\text{OH}$ ,  $\delta_4$  – дескриптор, соответствующий атому  $-\text{O}-$ .

$${}^1\chi = 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_1 \cdot \delta_4)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_4 \cdot \delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_2 \cdot \delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_2 \cdot \delta_3)}$$

$${}^2\chi = 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_1 \cdot \delta_4 \cdot \delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_4 \cdot \delta_2 \cdot \delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_2 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3)}$$

$${}^3\chi = 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_1 \cdot \delta_4 \cdot \delta_2 \cdot \delta_2)} + 1 \cdot \frac{1}{\ln(\delta_4 \cdot \delta_2 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3)}$$

$${}^{0-3}\chi_f = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4} = 17,2446$$

${}^{0-3}\chi = {}^{0-3}\chi_f = 17,2446$ ,  $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(298,2\text{K}) = 1,6883 \cdot 17,2446 + 2,08 + 18,7 = 49,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  – прогностическое значение энтальпии испарения монометилового эфира этиленгликоля.

### Соединения с одной гидроксильной группой

В таблице 3.10 для моноалкиловых эфиров этиленгликоля представлены отклонения расчетных величин энтальпии испарения, полученных с помощью различных методов прогнозирования, от экспериментальных значений.

Таблица 3.10 – Сравнение методов прогнозирования энтальпии испарения моноалкиловых эфиров этиленгликоля

№	Вещество	$\Delta_{\text{исп}} H^\circ$ (298K), кДж/моль	Аддитивно-корреляционные		Аддитивные			QSPR
			$\Delta^a$	$\Delta^b$	$\Delta^c$	$\Delta^d$	$\Delta^e$	$\Delta^f$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Монометилвый эфир этиленгликоля	45,2 [67]	1,8	-7,9	-9,2	-7,5	-8,4	-4,7
2	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	48,7 [27]	0,4	-8,3	-9,0	-6,9	-8,1	-6,5
3	Монопропиловый эфир этиленгликоля	52,1 [67]	-1,2	-9,8	-10,5	-8,6	-9,7	-8,1
4	Монобутиловый эфир этиленгликоля	56,8 (ср.зн)	-1,4	-10,0	-10,6	-9,0	-10,0	-8,4

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	Моногексильный эфир этиленгликоля	66,0 [42]	-2,0	-10,4	-11,1	-10,1	-10,8	-9,2
6	Моно-изо-пропиловый эфир этиленгликоля	50,1 [70]	1,5	-9,0	-10,3	-9,4	-9,8	-8,6
7	Моно-трет-бутиловый эфир этиленгликоля	53,0 (д/р)	-1,2	-7,2	-10,7	-18,9	-11,6	-8,3
	<b>Дисперсия</b>		<b>2,1</b>	<b>81,2</b>	<b>104,5</b>	<b>115,3</b>	<b>96,8</b>	<b>61,3</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, кДж/моль, а – Марреро, b – Далмацоне, с – Лебедев, d – Домальски и Хиринг, e – Веревкин, f – Красных, (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы, (ср.зн.) – среднее значение, полученное из совокупности литературных данных.

Из таблицы 3.10 видно, что для большинства методов, кроме прогностической схемы Марреро и Гани, наблюдается достаточно большое абсолютное отклонение расчетной величины от экспериментальной, которое лежит в диапазоне от 4,7 до 18,9 кДж/моль. Расчет методом Марреро и Гани дает хорошую согласованность прогностической величины  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  с экспериментальной (дисперсия отклонений расчетных значений от экспериментальных равна 2,1). Данный результат, вероятно, объясняется наличием в схеме вклада (НО-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-О-), который отвечает за фрагмент молекулы этиленгликоля, что позволяет учесть возможные специфические взаимодействия. При прогнозировании величины  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  методами других авторов учет данных взаимодействий не ведется, в результате чего и наблюдается значительное отклонение прогностической величины от экспериментальных данных (табл. 3.10). Причиной такого расхождения может быть влияние структуры молекулы на энергию межмолекулярных взаимодействий, что подтверждается полученными в ходе настоящей работы значениями  $\Delta H^{E,\infty}(298K)$  (табл. 3.7).

Во всех прогностических методах при расчете  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  спиртов на ОН-группу приходится фиксированное значение вклада, то есть принимается, что значение энергии водородной связи не изменяется в зависимости от структуры молекулы. Соответственно, на величину энергии межмолекулярных

взаимодействий оказывают дополнительное влияние вицинально расположенные эфирная и гидроксильная группы.

При этом зависимость величины данного отклонения от числа атомов углерода в алкильном заместителе в молекуле моноалкиловых эфиров этиленгликоля для всех схем имеет логарифмический характер. Для аддитивных схем расхождение минимального и максимального отклонений не превышает 3 кДж/моль, за исключением метода Домальски и Хиринга. Это позволяет нам взять усредненную величину отклонения, равную -9,8 кДж/моль, для введения ее в качестве поправки на вицинальное расположение кислородов эфирной и спиртовой групп ( $Cor_{RO,OH}$ ) в аддитивную прогностическую схему Веревкина. Тогда уравнение (3.4) для расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  приобретает вид:

$$\Delta_{исп}H_{298}^{\circ} = \sum \Delta_{исп}H_{298}^{\circ}(i) + \sum Cor_{ROH}, \quad (3.12)$$

Наличие значительного отклонения прогностической величины от экспериментальной при расчете  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2K)$  QSPR-методом свидетельствует о необходимости учета параметра  $\chi_{MM}$ . При этом, из таблицы 3.10 видно, что значение отклонения ( $\Delta^f$ ) с увеличением числа углеродных атомов в алкильном заместителе изменяется более стремительно, чем в других рассмотренных схемах (рис. 3.15.).

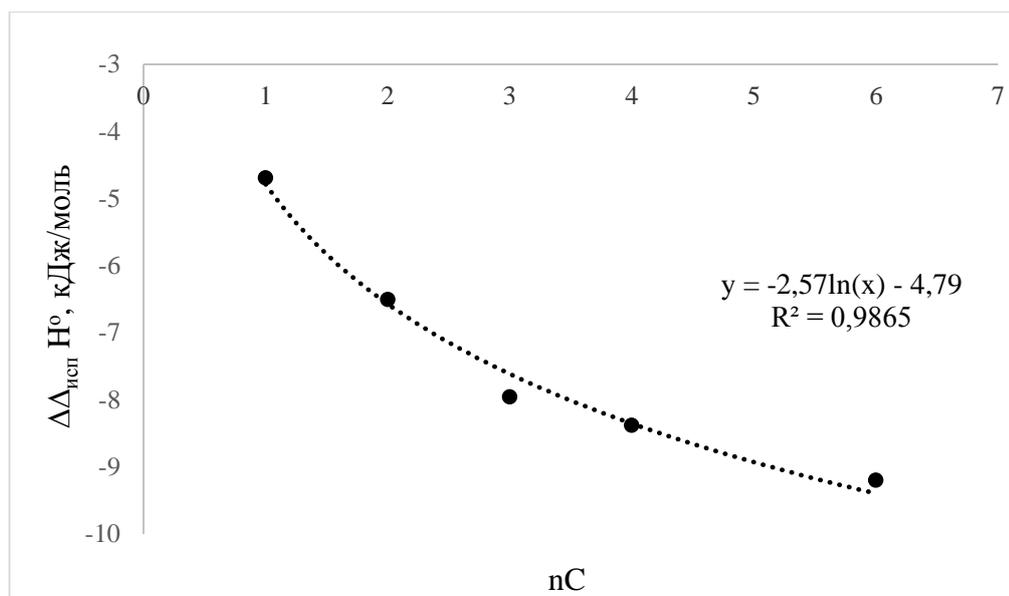


Рисунок 3.15 - Отклонения прогностической величины (QSPR-метод) от экспериментальной в зависимости от числа атомов углерода в алкильном заместителе в молекуле моноалкиловых эфиров этиленгликоля (nC)

Данный факт, вероятно, вызван влиянием длины алкильного заместителя на величину параметра  $\chi_{MM}$ . Подобный эффект описан в литературе для сложных эфиров дикарбоновых кислот [149]. Применяя аналогичный подход, получаем следующее корректирующее уравнение (3.13) для  $\chi_{MM}$  на основе зависимости величины отклонения расчетных и экспериментальных значений от суммарного индекса связности алкильного заместителя ( $\chi_{alk}$ ):

$$\chi_{MM} = \alpha \cdot \ln(\chi_{alk}) + \beta \quad (3.13)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, равные -2,44 и -2,53 соответственно (рис 3.16).

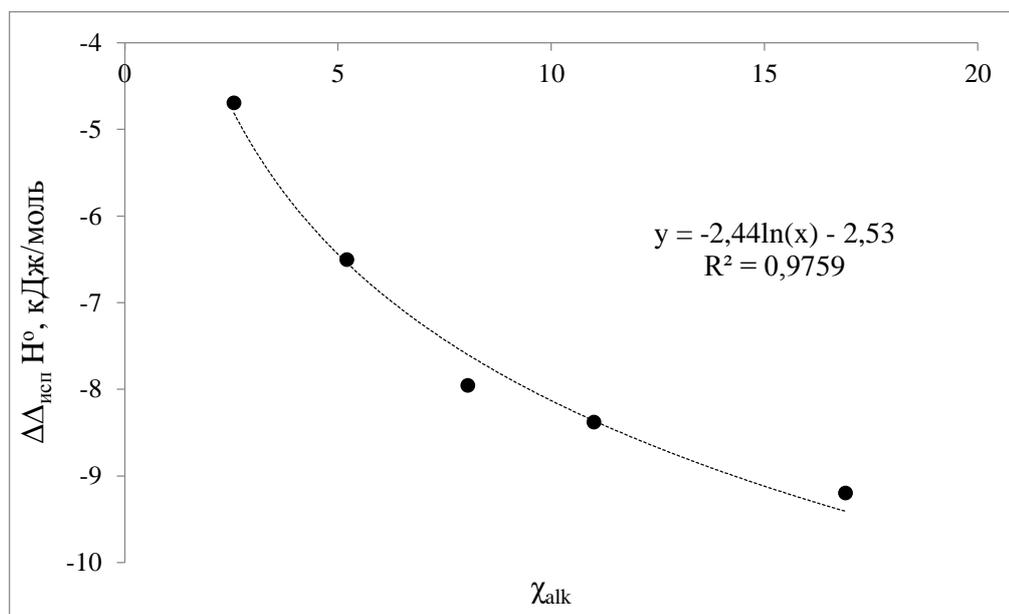


Рисунок 3.16 - Отклонения прогностической величины (QSPR-метод) от экспериментальной в зависимости от значения суммарного индекса молекулярной связности алкильного заместителя в молекуле моноалкиловых эфиров этиленгликоля

В таблице 3.11 приведены результаты прогностических величин  $\Delta_{исп} H^\circ(298,2K)$ , рассчитанные после дополнений QSPR- и аддитивного методов.

Таблица 3.11. – Сравнение методов прогнозирования энтальпии испарения моноалкиловых эфиров этиленгликоля

№	Вещество	$\Delta_{исп} H^\circ$ (298K), кДж/моль	Аддитивная	QSPR	
			$\Delta^g$	$\chi_{alk}$	$\Delta^h$
1	2	3	4	5	6
1	Монометиловый эфир этиленгликоля	45,2 [67]	1,3	2,6	0,1
2	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	48,7 [27]	1,6	5,2	0,1

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
3	Монопропиловый эфир этиленгликоля	52,1 [67]	0,1	8,0	-0,5
4	Монобутиловый эфир этиленгликоля	56,8 (ср.зн.)	-0,2	11,0	0,0
5	Моногексиловый эфир этиленгликоля	66,0[42]	-1,0	16,9	0,2
6	Моно-изо-пропиловый эфир этиленгликоля	50,1[70]	1,5	7,2	-1,3
7	Моно-трет-бутиловый эфир этиленгликоля	53,0(д/р)	-1,8	9,2	-0,4
	<b>Дисперсия</b>	-	<b>1,3</b>	-	<b>0,3</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, кДж/моль,  $g$  – модифицированная аддитивная схема (с учетом поправки на вицинальное расположение кислородов эфирной и гидроксильной групп),  $h$  – модифицированный QSPR-метод (с учетом  $\chi_{MM}$ ), (лит.) – литературные данные, (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы, (ср. зн.) – среднее значение, полученное из совокупности литературных данных.

Таким образом, полученные значения дисперсий отклонений расчетных величин от экспериментальных для модифицированных в настоящей работе аддитивного и QSPR- методов (таблица 3.11), а также для метода Марреро и Гани (таблица 3.10), равные 1,3, 0,3 и 2,1 соответственно, позволяют рекомендовать данные схемы для прогнозирования энтальпий испарения моноалкиловых эфиров этиленгликоля.

Проверка работоспособности предлагаемых дополнений к расчетным уравнениям была выполнена на моноалкиловых эфирах ди- и триэтиленгликоля, а также на 1,3-диэтоксипропанол-2. Результаты расчета представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12. – Сравнение методов прогнозирования энтальпии испарения моноалкиловых эфиров ди- и триэтиленгликолей и диэтилового эфира глицерина (1,3-диэтоксипропанола-2)

№	Вещество	$\Delta_{исп.} H^o$ (298K), кДж/моль	Аддитив.- корреляц.	Адди- тивный	QSPR-метод	
			$\Delta^a$	$\Delta^g$	$\chi_{frag}$	$\Delta^h$
1	2	3	4	5	6	7
<b>Моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля</b>						
1	Монометилловый эфир диэтиленгликоля	60,1 [12]	1,3	2,0	11,1	3,3
2	Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	62,4 [45]	-0,9	1,0	14,0	1,1
3	Монопропиловый эфир диэтиленгликоля	68,1 (ср.зн.)	0,0	1,8	17,0	2,3
4	Монобутиловый эфир диэтиленгликоля	70,5 (д/р)	-2,6	-0,8	19,9	0,1
5	Моногексиловый эфир диэтиленгликоля	79,9 (ср.зн.)	-3,0	-1,4	25,8	0,2

1	2	3	4	5	6	7
<i>Моноалкиловые эфиры триэтиленгликоля</i>						
6	Монометилловый эфир триэтиленгликоля	73,8 (д/р)	0,1	1,3	20,0	3,3
7	Моноэтиловый эфир триэтиленгликоля	74,8 (д/р)	-3,4	-0,9	22,9	-0,4
8	Монобутиловый эфир триэтиленгликоля	83,3 (д/р)	-4,7	-2,3	28,8	-1,2
<i>Диалкиловый эфир глицерина</i>						
9	1,3-Диэтоксипропанол-2	61,5 (д/р)	-12,5	-2,8	5,2	0,9
	<b>Дисперсия</b>		<b>23,1</b>	<b>3,0</b>	-	<b>3,4</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, а – Марреро, g – модифицированная аддитивная схема (с учетом поправки на взаимодействие кислородов эфирной и гидроксильной групп), h – модифицированный QSPR-метод (с учетом  $\chi_{MM}$ ), (лит.) – литературные данные, (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы, (ср. зн.) – среднее значение, полученное из совокупности литературных данных.

Анализ результатов показывает, что расчетные величины, полученные по методу Марреро и Гани, согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Однако, при прогнозировании  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$  1,3-диэтоксипропанола-2 точность прогноза существенно снижается, отклонение расчетного значения от экспериментального составило -12,5 кДж/моль. Это, вероятно, вызвано отсутствием в прогностической схеме величины вклада глицеринового фрагмента, а имеющиеся группы атомов не позволяют в полной мере учесть межмолекулярные взаимодействия в подобных структурах.

Введение полученной нами поправки в аддитивную прогностическую схему при расчете  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$  дает величины, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 3.12).

Тестирование уравнения для QSPR-метода, полученного при обработке данных для моноалкиловых эфиров этиленгликоля, на моноалкиловых эфирах ди- и триэтиленгликоля также показывает достаточно хорошую согласованность прогностической величины с экспериментом. Следует отметить, что для соединений, рассмотренных в табл. 3.12, вместо суммарного индекса алкильного фрагмента ( $\chi_{alk}$ ) в уравнении 3.13 использовались суммарные индексы фрагментов ( $\chi_{frag}$ ), изображенных в овалах на рисунке 3.17. При их выборе руководствовались следующим принципом: за основу брался этиленгликолевый фрагмент, который не

входил в расчет  $\chi_{frag}$ , а присоединенные к нему ацильные или алкоксиалкильные волчки использовались для расчета. В молекуле 1,3-диэтоксипропанола-2 имеется два алкильных заместителя, поэтому для таких структур необходимо преобразовать уравнение (3.13) в уравнение (3.14):

$$\chi_{MM} = k \cdot (-2,44 \cdot \ln(\chi_{frag}) - 2,53) \quad (3.14)$$

где  $k$  – количество ацильных или алкоксиалкильных волчков.

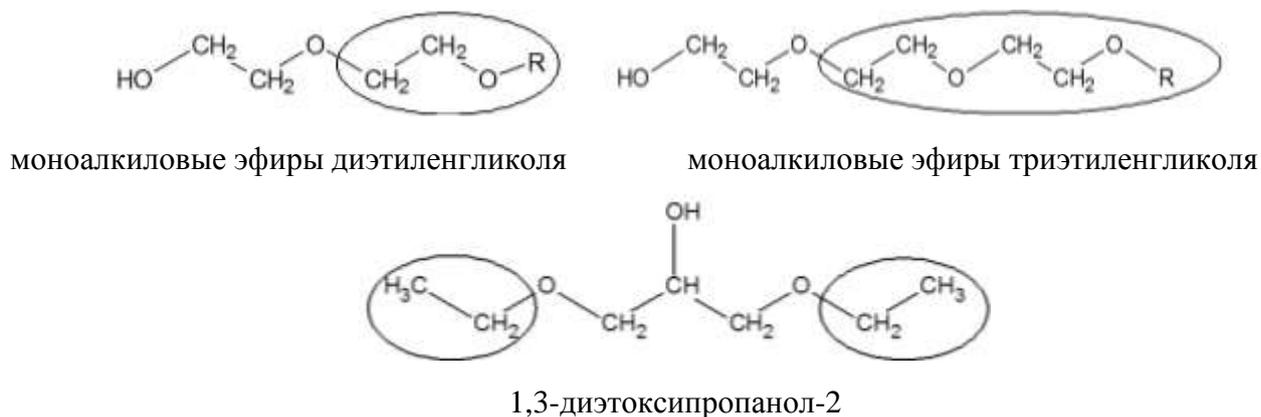


Рис. 3.17 – Фрагментирование молекул для расчета  $\chi_{frag}$

R – алкильный заместитель

Результаты расчета также представлены в таблице 3.12. Полученные значения дисперсий для дополненных в настоящей работе аддитивного (3,0) и QSPR-методов (3,4), свидетельствуют о применимости предлагаемых модификаций.

#### *Соединения с двумя и более гидроксильными группами*

Благодаря своей пространственной разветвленности и наличию в молекуле двух близкорасположенных гидроксильных групп, моноалкиловые эфиры глицерина представляют значительный интерес с точки зрения прогнозирования  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$ . В таблице 3.13 приведены результаты расчета  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$  различными методами.

Таблица 3.13. – Сравнение методов прогнозирования энтальпии испарения моноалкиловых эфиров глицерина

№	Вещество	$\Delta_{исп.} H^{\circ}$ (298К), кДж/моль	Аддитивно-корреляционные		Аддитивные			QSPR	
			$\Delta^a$	$\Delta^b$	$\Delta^c$	$\Delta^d$	$\Delta^g$	$\chi_{alk}$	$\Delta^h$
1	3-Метокси-пропандиол-1,2	70,3 (д/р)	-6,6	-12,1	-17,6	-16,1	-7,7	2,6	-7,1
2	3-Этоксипропандиол-1,2	72,4 (д/р)	-9,0	-14,2	-18,9	-16,9	-8,9	5,2	-8,3
3	3-Трет-бутоксипропандиол-1,2	74,9 (д/р)	-12,3	-13,5	-22,4	-30,8	-14,1	9,2	-10,6
	<b>Дисперсия</b>		<b>92,0</b>	<b>176,8</b>	<b>389,6</b>	<b>497,8</b>	<b>112,4</b>	-	<b>77,4</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, кДж/моль; а – Марреро, b – Далмаццоне, с – Лебедев, d – Домальски и Хиринг, g – модифицированная аддитивная схема (с учетом поправки на вицинальное расположение кислородов эфирной и гидроксильной групп), h – модифицированный QSPR-метод (с учетом  $\chi_{MM}$ ), (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы.

Анализируя значения дисперсий отклонений полученных величин  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$  от экспериментальных для каждого метода, можно сделать вывод, что ни одна из схем не справляется с поставленной задачей удовлетворительно, и наблюдаются значительные расхождения между прогностическими и экспериментальными величинами. При этом, как учет поправки на вицинальное расположение кислородов эфирной и гидроксильной группы при прогнозировании  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$  аддитивным методом (g), так и использование уравнения для  $\chi_{MM}$  в QSPR-методе (h), дает абсолютное отклонение расчетной величины от экспериментальной в пределах 7,1-14,1 кДж/моль. Данный факт говорит о наличии дополнительного неучтенного влияния вицинально расположенных гидроксильных групп в молекуле. Средние значения отклонений, полученных для двух схем, близки друг к другу и равны – 10,2 кДж/моль (аддитивная,  $Cor_{OH,OH}$ ), - 8,7 кДж/моль (QSPR,  $Cor^{vic OH}$ ).

Вводя рассчитанные поправки в соответствующие схемы, получаем следующие уравнения для прогнозирования  $\Delta_{исп} H^{\circ}(298,2K)$ :

Для аддитивной схемы:

$$\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ} = \sum \Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ}(i) + \sum Cor_{RO,OH} + \sum Cor_{OH,OH}, \quad (3.15)$$

Для QSPR-метода:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K}) = 1,6883 \cdot 10^{-3} \chi + 2,08 + n \cdot \Delta H^{\text{HB}} + m \cdot Cor^{\text{vic OH}}, \quad (3.16)$$

где  $m$  – число пар вицинально расположенных гидроксильных групп. Значения полученных величин  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  отражены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. – Сравнение дополненных методов прогнозирования энтальпии испарения моноалкиловых эфиров глицерина

№	Вещество	$\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$ кДж/моль	Аддитивная	QSPR
			$\Delta^i$	$\Delta^j$
1	3-Метоксипропандиол-1,2	70,3 (д/р)	2,5	1,6
2	3-Этоксипропандиол-1,2	72,4 (д/р)	1,4	0,4
3	3-Трет-бутоксипропандиол-1,2	74,9 (д/р)	-3,9	-1,9
	<b>Дисперсия</b>	-	<b>7,8</b>	<b>2,1</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, кДж/моль;  $i$  – модифицированная аддитивная схема (с учетом поправок на вицинальное расположение кислородов эфирной и гидроксильной групп и вицинальное расположение гидроксильных групп),  $j$  – модифицированный QSPR-метод (с учетом  $\chi_{\text{MM}}$  и поправки на вицинальное расположение гидроксильных групп), (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы.

Из данных таблицы 3.14 видно, что оба метода дают прогностические  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$ , которые с приемлемой точностью согласуются с экспериментальными значениями.

С целью проверки полученных поправок были рассмотрены моно- и полиэтиленгликоли, а также глицерин и  $\alpha, \alpha$ -диглицерин. Результаты расчета приведены в таблице 3.15.

При расчете  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  диэтиленгликоля и  $\alpha, \alpha$ -диглицерина аддитивным методом учитывалась лишь одна поправка  $Cor_{RO,OH}$ , а для молекул с большим числом гликолевых звеньев – две. Аналогично действовали при прогнозировании  $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}(298,2\text{K})$  QSPR-методом. Для таких соединений, как этиленгликоль и глицерин,  $\chi_{\text{MM}}$  не применялись ввиду отсутствия алкоксигрупп, для остальных соединений при расчете  $\chi_{\text{MM}}$  использовались фрагменты, заключенные в овалы на рисунке 3.18.



экспериментальными величинами. Полученные дисперсии, равные 3,4 – для дополненного аддитивного метода (i), и 8,2 – для модифицированного QSPR-метода (j), позволяют нам рекомендовать эти схемы для прогнозирования энтальпии испарения. Следует также отметить, что метод Марреро и Гани при расчете данных соединений также хорошо зарекомендовал себя в сравнении с другими примененными схемами. Значение абсолютного отклонения прогностической величины от экспериментальной не превышало 4,6 кДж/моль для всех рассмотренных соединений, за исключением молекулы  $\alpha,\alpha$ -диглицерина, для которого оно составило 13,3 кДж/моль. Таким образом, основываясь на совокупности прогностических значений, полученных методом Марреро и Гани для всех рассмотренных соединений, мы можем рекомендовать данную схему для расчета  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2\text{K})$  моно- и полиэтиленгликолей, а также их моноалкиловых эфиров, однако, следует с осторожностью относиться к прогнозированию  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2\text{K})$  простых эфиров глицерина.

*Соединения с полностью замещенными гидроксильными группами*

При прогнозировании  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2\text{K})$  таких соединений, как ацетали, имеющих более сложную пространственную структуру пришлось отказаться от метода Далмацоне, ввиду отсутствия необходимых вкладов для некоторых групп атомов. Методы Веревкина и Красных использовались без каких-либо дополнений. В таблице 3.16 представлены результаты прогнозирования  $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2\text{K})$  различными методами.

Таблица 3.16 – Сравнение методов прогнозирования энтальпии испарения ацеталей

№	Вещество	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298\text{K})$ , кДж/моль	Аддитивно-корреляционный	Аддитивные			QSPR
			$\Delta^a$	$\Delta^c$	$\Delta^d$	$\Delta^e$	$\Delta^f$
1	1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	50,3 (д/р)	-0,5	-0,5	3,7	0,9	-0,1
2	1,1- Диэтоксипропан	43,1 (д/р)	-2,2	-0,8	3,7	-0,2	-2,3
3	1,1,3 – Триэтоксипропан	55,7 (д/р)	-4,5	-3,4	1,1	-1,9	-4,7
4	1,1-Диэтокси-2-метилпропан	43,8 (д/р)	-4,3	-2,9	0,6	-3,1	-5,3

Продолжение таблицы 3.16.

1	2	3	4	5	6	7	8
5	1,1-Диэтоксидбутан	46,9 (д/р)	-3,2	4,6	2,4	-1,3	-3,4
	<b>Дисперсия</b>	-	<b>10,7</b>	<b>8,4</b>	<b>6,9</b>	<b>3,2</b>	<b>13,4</b>

$\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных величин, кДж/моль, а – Марреро, с – Лебедев, d – Домальски и Хириг, e – Верекин, f – Красных, (д/р) – экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы.

Из результатов расчета дисперсий отклонений прогностических величин от экспериментальных (табл. 3.16) видно, что все схемы приемлемо справляются с поставленной задачей, однако, аддитивная схема Верекина показала наилучший результат среди рассмотренных методов прогнозирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для 45 кислородсодержащих соединений экспериментально определены значения логарифмических индексов удерживания в интервале температур 343 - 453 К на неполярных неподвижных жидких фазах (НЖФ) OV-101 и ВР-1, для 40 из них данные получены впервые. Установлены зависимости изменения значения логарифмических индексов от температуры и числа углеродных атомов в алкильных заместителях ( $nC$ ) в молекулах исследуемых соединений, получены уравнения для прогнозирования  $I$  по  $nC$  для гомологических рядов алкиловых эфиров глицерина и моноалкиловых эфиров триэтиленгликоля.
2. Для 41 соединения на основе экспериментально полученных времен удерживания рассчитаны термодинамические характеристики сорбции на НЖФ OV-101 и ВР-1 в условиях равновесной газо-жидкостной хроматографии; установлены зависимости изменения энтальпий сорбции от значения логарифмического индекса удерживания; проанализирован характер взаимодействия сорбата и НЖФ.
3. Для 16 соединений экспериментально определены значения равновесных давлений насыщенных паров, для 13 из них данные получены впервые; на основании полученных температурных зависимостей определены значения энтальпий  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298,2 K)$  и энтропий  $\Delta_{исп}S^{\circ}(298,2 K)$  испарения для 16 кислородсодержащих соединений (для 13 из них данные получены впервые) и установлены зависимости изменения  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298K)$  от значения индекса удерживания для моноалкиловых эфиров моно- и полиэтиленгликолей и диалкиловых эфиров глицерина.
4. Проведена модификация прогностических схем расчета  $\Delta_{исп}H^{\circ}(298K)$  для соединений, содержащих в своей структуре различное сочетание гидроксильных и алкоксильных групп, что значительно улучшило точность прогнозирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glycerol Market From Biodiesel, Fatty Acids, Fatty Alcohols For Personal Care, Alkyd Resins, Polyether Polyols Applications, Downstream Opportunities And Segment Forecasts To 2020. Grand View Research. Ресурсы интернет: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glycerol-market>
2. Gallagher A. F., Hibbert H. Studies on Reactions Relating to Carbohydrates and Polysaccharides. LV. Vapor Pressures of the Polyethylene Glycols and their Derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. №12. P. 2521–2525.
3. Hickman K.C.D. A low pressure tensimeter // J. Phys. Chem. 1930. V. 34. P. 627 – 636.
4. Ambrose D., Hall D.J. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds // J. Chem. Therm. 1981. V. 13 P. 61-66.
5. Vasiltsova T. V., Verevkin S.P., Bich E., Heintz A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(Trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method // J. Chem. Eng. Data. 2005 .V. 50 № 1. P. 142–148.
6. Salvi M. V., Van Hook W. A. Isotope effects on PVT properties of ethylene glycols (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> and (CH<sub>2</sub>OD)<sub>2</sub>: pressure and isotope dependence of liquid-liquid phase separation of (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> and (CH<sub>2</sub>OD)<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> solutions // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 20. P. 7812-7820.
7. Giles N.F., Wilson L.C., Wilson G.M., Wilding W.V. Phase Equilibria on Eight Binary Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1067–1074.
8. Schierholtz O. J., Staples M. L. Vapor Pressures of Certain Glycols // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 12. P. 2709-2711.
9. Grenier-loustalot M.-F., Potingautier M., Grenier P. Applications Analytiques de la Mesure des Tensions de Vapeur par Saturation d'un Gaz Inerte Cas des Alcanes Normaux et des Polyethyleneglycols // Anal. Lett. 1981. V. 14(A16). P. 1335-1349.

10. Boublik T., Fried V., Hala E. The vapour pressures of pure substances-Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region (second revised edition) // Physical Sciences Data. Elsevier Science Publishers. 1984. Vol. 17. P. 972.
11. Steele W. V., Chirico R. D., Cowell A. B., Knipmeyer S. E., and Nguyen A. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Methyl Benzoate, Ethyl Benzoate, (R)-(+)-Limonene, tert-Amyl Methyl Ether, trans-Crotonaldehyde, and Diethylene Glycol // J. Chem. Eng. Data 2002. P. 667-688.
12. Brunner E. Solubility of hydrogen in diols and their ethers // J. Chem. Therm. 1980. V. 12, I. 10. P. 993–1002.
13. Rinkenbach Wm. H. Properties of Diethylene Glycol // Ind. Eng. Chem. 1927. V. 19. I. 4. P. 474–476.
14. Wise H., Puck T. T., Failey C. F. The Studies in Vapor-Liquid Equilibria. II. The Binary System Triethylene Glycol—Water // J. Phys. Chem. 1950. V. 54. I. 5. P. 734-741.
15. Hales J.L., Cogman R.C., Frith W.J. A transpiration-g.l.c. apparatus for measurement of low vapour concentration // J. Chem. Therm. 1981. V. 13. I. 6. P. 591–601.
16. Reddy K. R., Bala Karuna Kumara D., G. Srinivasa Raob, Sandhya Sric P.B., Rambabua C. Vapor–liquid equilibria and excess molar volumes of N-methyl-2-pyrrolidone with 2-alkoxyethanols // Fluid Phase Equilib. 2012.V. 336. P. 52–58.
17. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109864&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
18. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M.C., Muñoz R. Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behaviour of a diisopropyl ether–isopropyl alcohol azeotropic mixture // Fluid Phase Equilib. 2007.V. 262. I. 1–2. P. 271–279.

19. Marrufo B., Loras S., Sanchotello M. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures with Cyclohexane, Cyclohexene, and 2-Methoxyethanol at 100 kPa // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 62-68.
20. Carmona F.J., Bhethanabotla V.R., Campbel S.W. Thermodynamic properties of (n-alkoxyethanols C organic solvents). XII. Total vapour pressure measurements for (n-hexane, n-heptane or cyclohexane C 2-methoxyethanol) at different temperatures // *J. Chem. Therm.* 2001. V. 33. P. 47–59.
21. Bejarano A., Poveda L.J., de la Fuente J. C. Supplementary vapor pressure data of the glycol ethers, 1-methoxy-2-propanol and 2-methoxyethanol at a pressure range of (15 to 177) kPa // *J. Chem. Therm.* 2012. V. 53. P. 114-118.
22. Chandak B.S., Nageshwar G.D., Mene P.S. Excess Gibbs Free Energy, Enthalpy, and Volume and Viscosity of Acetone-Methyl Cellosolve Mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 1979. V. 24, No. 4. P. 267-269.
23. Hauschild T., Knapp H. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of Water, 2-Methoxyethanol and Cyclohexanone : Experiment and Correlation // *J. Solution Chem.* 1994. V. 23. No. 3. P. 363-377.
24. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110805&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
25. Горлова Н.Н., Греднева Т.М., Васильева С.А., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф. Изучение фазового равновесия жидкость-пар в составляющих отработавших растворителей// *Журн. прикл. химии*. 2001. № 8. Т.74. С. 1249-1252.
26. Kellomaki A. Vapor Pressure of Ethylene Glycol Monoethyl Ether and Some of Its Chloride Solvates // *Acta. Chem. Scand. Ser. A*. 1985. V. 39. P. 77-79.
27. Matsuda H., Takahara H., Fujino S., Constantinescu D., Kurihara K., Tochigi K., Ochi K., Gmehling J. Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol + dimethyl carbonate by extractive distillation // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 310. P. 166– 181.
28. Gardner G.S. Evaporative Index // *Ind. Eng. Chem.* 1940. V. 32. P. 226-231.

29. Davis D.S. Line Coordinate Chart for Vapor Pressures of Organic Solvents // *Ind. Eng. Chem.* 1941. P. 401.
30. Antosik M., Frasz Z., Malanowski S. K. Vapor-Liquid Equilibrium in 2-Ethoxyethanol + Methanol at 313.15 to 333.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. V. 44. No. 3. P. 368 – 372.
31. Rana B.K., Bhate N. V., Mahajani S.M., Dabke S.P. Vapor–Liquid Equilibrium for the 2-Ethoxyethanol–2-Ethoxyethyl Acetate System // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 3483-3487.
32. Carmona F. J., Gonzalez J.A., Garcia de la Fuente I., Cobos J.C., Bhethanabotla V.R. and Campbell S.W. Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XI. Total Vapor Pressure Measurements for n-Hexane, Cyclohexane or n-Heptane + 2-Ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. V. 45. P. 699-703.
33. Chylinski K., Frasz Z., Malanowski S. K. Vapor-Liquid Equilibrium in Phenol + 2-Ethoxyethanol at 363.15 to 383.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. P 29-33.
34. Alderson N.L., Bhethanabotla V. R., Campbell S.W. Total Vapor Pressure Measurements for 2-Ethoxyethanol with Methyl Acetate, Ethyl Acetate, Propyl Acetate, and Ethyl Propionate at 313.15 K and for 2-Ethoxyethanol with Methyl Formate at 308.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2003. V. 48. P. 92-96.
35. Hyeong S., Jang S., Lee K.-S., Kim H. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the 2-Propanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether and 2-Butanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether Systems at 60 kPa, 80 kPa, and 100 kPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 1860-1866.
36. Jang S., Hyeong S., Shin M. S., Kim H. Isobaric vapor–liquid equilibria for the n-heptane + ethylene glycol monopropyl ether and n-octane + ethylene glycol monopropyl ether systems // *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 298. P. 270-275.
37. Hyeong S., Jang S., Lee K.-S., Kim H. Isothermal vapor-liquid equilibria for the binary systems of ethylene glycol monopropyl ether with 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. P. 434-439.

38. Dykyj J., Šepráková M., Paulech J. Fyzikálne vlastnosti etylénglykolu a jeho derivátov (II) Tlaky pár alkoxyetanolov a iných derivátov ethylénglykolu // *Chemicke Zvesti.* 1957. O. 11. S. 461-466.
39. Queste S., Michina Y., Dewilde A., Neueder R., Kunz W., Aubry J.M. Thermophysical and bionotox properties of solvo-surfactants based on ethylene oxide, propylene oxide and glycerol // *Green Chem.* 2007. V. 9. P. 491-499.
40. Chiavone-Filho O., Proust P., Rasmussen P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. V. 38. P. 128-131.
41. Steele W. V., Chirico R. D., Knipmeyer S. E., Nguyen A. Vapor Pressure of Acetophenone, ( $\pm$ )-1,2-Butanediol, ( $\pm$ )-1,3-Butanediol, Diethylene Glycol Monopropyl Ether, 1,3-Dimethyladamantane, 2-Ethoxyethyl Acetate, Ethyl Octyl Sulfide, and Pentyl Acetate // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. No 6. P. 1255-1268.
42. Wilding W. V., Giles N. F., Wilson L. C. Phase Equilibrium Measurements on Nine Binary Mixtures // *J. Chem. and Eng. Data.* 1996. V. 41. No 6. P. 1239-1251.
43. Escobedo-Alvarado G.N., Stanley I. S. Vapor-Liquid Equilibrium of Two Aqueous Systems that Exhibit Liquid-Liquid Phase Separation // *J. Chem. and Eng. Data.* 1999. V. 44. No 2. P. 319-322.
44. Lee M.-J., Su C.-C., Lin H. Vapor Pressures of Morpholine, Diethyl Methylmalonate, and Five Glycol Ethers at Temperatures up to 473.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. V. 5. P. 1535-1538.
45. Gardner G.S., Brewer J.E. Commercial High-Boiling Organic Solvents // *Ind. Eng. Chem.* 1937. V. 29. No. 2. P. 179-181
46. Stull D.R. Vapor Pressure of Pure Substances // *Ind. Eng. Chem.* 1947. V. 39. I. 4. P. 517-540.
47. Daubert T.E., Hutchison G. Vapor pressure of 18 pure industrial chemicals. // *AIChE Symposium Series.* 1990.V. 86. No.279. P. 93-114.
48. Chylinski K., Fras Z., Malanowski S.K. Vapor-Liquid Equilibrium for Propylene Glycol + 2-(2-Hexyloxyethoxy)ethanol and 1-Methyl-2-pyrrolidone +1-Methoxypropan-2-ol // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. P. 18-23.

49. Lee Y., Jang S., Shin M.S., Kim H. Isobaric vapor–liquid equilibria for the n-hexane + 2-isopropoxyethanol and n-heptane + 2-isopropoxyethanol systems // *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 276. P. 53-56.
50. Richardson A. LXXIII. Determinations of vapour-pressures of alcohols and organic acids, and the relations existing between the vapour-pressures of the alcohols and organic acids/ *Journal of the Chemical Society Transactions.* 1886. V. 49. P. 761-776.
51. Ross, G.R.; Heideger, W.J., Vapor pressure of glycerol // *J. Chem. Eng. Data.* 1962. V. 7. P. 505-507.
52. McFeely F. R., Somorjai G. A. Vaporization kinetics of hydrogen-bonded liquids // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. I. 6. P. 914–918.
53. Cammenga H.K., Schulze F.W., Theuerl W. Vapor pressure and evaporation coefficient of glycerol // *J. Chem. Eng. Data.* 1977. V. 22. No. 2. P. 131-134.
54. Mokbel I., Sawaya T., Zanota M.-L., Naccoul R.A., Jose J., de Bellefon C. Vapor–Liquid Equilibria of Glycerol, 1,3-Propanediol, Glycerol + Water, and Glycerol + 1,3-Propanediol // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. No. 2. P. 284–289.
55. Yan W., Suppes G.J. Vapor Pressures and Evaporation Studies of Sugars and Sugar Alcohols // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. No. 9. P. 2033–2040.
56. Соколов Н.М., Цыганоква Л.Н., Штром М.И., Жаворонков Н.М. // *Хим. пром-сть.* 1972. Т. 48. С. 427-429.
57. Stedman D. F. The vapour equilibrium of aqueous glycerin solutions // *Transactions of the Faraday Society.* 1928. V. 24. P. 289-298.
58. Stephenson R.M.; Malanowski S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds.* Elsevier Science New York. 1987. P. 552.
59. Soujanya J., Satyavathi B., Vittal Prasad T.E. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodynamics.* 2010. V. 42. P. 621-624.
60. Veneral J.G., Benazzi T., Mazutti M.A., Voll F.A.P., Cardozo-Filho L., Corazza M.L., Guirardello R., Oliveira J.V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems. Part I. Vapour–liquid equilibrium at low pressures of binary and ternary systems

involving methanol, ethanol, glycerol, water and NaCl// J. Chem. Therm. 2013. V.58. P. 398-404.

61. Askonas C.F., Daubert T.E. Vapor pressure determination of eight oxygenated compounds // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. No. 3. P. 225 – 229.

62. Acree W. Jr., Chickos J.S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2010 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. V. 39. No.4.

63. Knauth P., Sabbah R. Energetique des liaisons intra- et intermoleculaires dans la serie des omega-alkanediols. I: etude calorimetrique des enthalpies de vaporisation a 298,15 K// Bulletin de la Societe Chimique de France. 1988. No 5. P. 834 – 836.

64. Umnahanant P., Kweskin S., Nichols G., Dunn M.J., Smart-Ebinne H., Chickos James S. Vaporization Enthalpies of the  $\alpha,\omega$ -Alkanediols by Correlation Gas Chromatography // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 6. P. 2246–2254.

65. Jones W.S.; Tamplin W.S. Chapter 3. Physical Properties of Ethylene Glycol in Glycols // Reinhold Publishing Corporation. New York. U.S.A. 1952. P. 27-62.

66. Gardner P.J., Hussain K.S. The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols // J. Chem. Therm. 1972. V. 4. P. 819 – 827.

67. Kusano K., Wadsoe I. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. VIII. Alkoxyethanols // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 219-224.

68. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation // Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1985. P. 300.

69. Sunwoo C., Eisen H. Solubility parameter of selected sulfonamides // J. Pharm. Sci. 1971. V. 60. No. 2. P. 238-244.

70. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109591&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

71. Bastos M., Nilson S.O., Ribeiro Da Silva M.D.M.C., Ribeiro Da Silva M.A.V., Wadso I. Thermodynamic properties of glycerol. Enthalpies of combustion and

- vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K // *J. Chem. Therm.* 1988. V. 20. P. 1353 – 1359.
72. Tiess D. Gaschromatographische Retentionsindices von 125 leicht- bis mittelflüchtigen organischen Substanzen toxikologisch-analytischer Relevanz auf SE-30 // *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock Math. Naturwiss. Reihe.* 1984. V. 33. P. 6-9.
73. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии: Углеводороды и кислородсодержащие соединения. // - М.: Издательство стандартов. 1978. С. 192.
74. Singliar M., Dykyj J. Gas chromatography of glycol ethers // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1969. V. 34. No. 3. P. 767-775.
75. Goebel K.-J. Gaschromatographische Identifizierung Niedrig Siedender Substanzen Mittels Retentionsindices und Rechnerhilfe // *J. Chromatogr.* 1982. V. 235. No. 1. S. 119-127.
76. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109864&Units=SI&Mask=2000#Gas-Chrom>
77. Anderson, D.G. Use of Kovats retention indices and response factors for the qualitative and quantitative analysis of coating solvents // *J. Paint Technol.* 1968. V. 40. P. 549-557.
78. Castello G., Vezzani S., Gerbino T. Gas chromatographic separation and automatic identification of complex mixtures of organic solvents in industrial wates // *J. Chromatogr.* 1991. V. 585. No. 2. P. 273-280.
79. Haken J.K., Nguyen A., Wainwright M.S. Application of linear extrathermodynamic relationships to alcohols, aldehydes, ketones, and ethoxy alcohols // *J. Chromatogr.* 1979. V. 179. No. 1. P. 75-85.
80. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110805&Units=SI&Mask=2000#Gas-Chrom>

81. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111762&Units=SI&Mask=2000#Gas-Chrom>
82. Voelkel A. Retention Indices and Thermodynamic Functions of Solution for Model Non-Ionic Surfactants in Standard Stationary Phases Determined by Gas Chromatography // J. Chromatogr. 1987. 387. P. 95-104.
83. Tudor E. Temperature dependence of the retention index for perfumery compounds on a SE-30 glass capillary column. I. Linear equations // J. Chromatogr. A. 1997. V. 779. No. 1-2. P. 287-297.
84. Verevkin S.P. Improved Benson Increments for The Estimation of Standard Enthalpies of Formation and Antalpies of Vaporisatio of Alkyl Ethers, Acetals, Ketals and Ortho Esters // J. Chem. Eng. Data. 2002. V 47. P. 1071-1097.
85. Benson S.W. Thermochemical Kinetics // Wiley. New York. 1976. P. 336.
86. Ducros M., Gruson J.F., Sannier H. Estimation des enthalpies de vaporization des composes organiques liquides. Partie 1. Applications aux alcanes, cycloalcanes, alcenes, hydrocarbures benzeniques, alcools, alcanes thiols, chloro et bromoalcanes, nitrils, esters, acides et aldehydes // Thermochemica Acta. 1980. V. 36. P. 39-65.
87. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. // М.: «Наука», 1981. С. 216.
88. Domalski E.S., Hearing E.D. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S Halogen Compounds at 298.15 K // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 816-829.
89. Cohen N. Revised Group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411-1481.
90. Verevkin S.P., Emel'yanenko V. N., Diky V., Muzny C.D., Chirico R. D., Frenkel M. New Group-Contribution Approach to Thermochemical Properties of Organic Compounds: Hydrocarbons and Oxygen-Containing Compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2013. V. 42. No. 3. P. 1-33.

91. Gharagheizi F., Iliani-Kashkouli P., Acree W.E. Jr., Mohammadi A. H., Ramjugernath D. A group contribution model for determining the vaporization enthalpy of organic compounds at the standard reference temperature of 298 K // *J. Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 360. P. 279 – 292.
92. Fishtine S.H. Reliable latent heat of vaporization // *J. Ind. Eng. Chem.* 1963. V. 55. № 6. P. 47-56.
93. Wadsoe I. Heats of Vaporization for a Number of Organic Compounds at 25 degrees C // *Acta Chem. Scand.* 1966. V. 20. P. 544-552.
94. Zhao L., Ni N., Yalkowsky S. H. A Modification of Trouton's Rule by Simple Molecular Parameters for Hydrocarbon Compounds // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 324–327.
95. Vetere A. Methods to predict the vaporization enthalpies at the normal boiling temperature of pure compounds revisited // *Fluid Phase Equilib.* 1995. V. 106. P. 1-10.
96. Liu Z. Y. Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature // *J. Chem. Eng. Commun.* 2001. V. 184. P. 221-228.
97. Chen N.H. Generalized Correlation for Latent Heat of Vaporization // *J. Chem. Eng. Data.* 1965. V. 10. No 2. P. 207–210.
98. Dalmazzone D., Salmon A., Guella S. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds // *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 242. P. 29-42.
99. Screttas C.G., Micha-Screttas M. Some properties and trends of enthalpies of vaporization and of Trouton's ratios of organic compounds. Correlation of enthalpies of vaporization and of enthalpies of formation with normal boiling points // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. No 4. P. 1615–1622.
100. Marrero J., Gani R. Group-contribution based estimation of pure component properties // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 183-184. P. 183-208.
101. Greenshields J.B., Rossini F.D. Molecular Structure and Properties of Hydrocarbons and Related Compounds // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 3. P. 271–280.
102. Ferreira M.M.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study // *J. Chemosphere.* 2001. V. 44. No 2. P. 125–146.

103. Красных Е.Л. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения кислородосодержащих соединений. Модифицированный метод прогнозирования указанных свойств // Автореферат диссертации доктора химических наук. Москва. 2015. С. 48.
104. Жабина А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В. Синтез простых эфиров на основе глицерина – отхода производства биодизеля // Химическая промышленность сегодня. 2014. Вып. 2. С. 11-14.
105. Жабина А.А., Красных Е.Л. Получение простых эфиров глицерина на основе отходов производства биодизеля // Тез. док. XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2012». Тула. 2012. С. 536.
106. Sutter M., Dayoub W., Méta y E., Raoul Y., Lemair M. Selective Synthesis of 1-O-Alkyl(poly)glycerol Ethers by Catalytic Reductive Alkylation of Carboxylic Acids with a Recyclable Catalytic System // ChemSusChem. 2012. V. 5. P. 1–14.
107. Kim N.D., Park J.R., Park D.S., Kwak B.K., Yi J. Promoter effect of Pd in CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts on the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol // Green Chem. 2012. V. 14. No. 9. P. 2638 – 2646.
108. Лебедев. А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии // М.: Бином. Лаборатория знаний. 2003. С. 493.
109. Липп С.В., Красных Е.Л., Леванова С.В. Индексы удерживания симметричных эфиров дикарбоновых кислот// Журн. аналит. химии 2008. Т 63. № 4. С. 383-387.
110. Zhabina A.A., Krasnykh E.L. Determination of thermodynamic characteristics of ethers of glycerol and alcohols C1-C5 // Abstracts of XIX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia. Moscow. 2013. С. 186.
111. Жабина А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В. Термодинамические характеристики сорбции простых эфиров глицерина на неподвижной фазе OV – 101 // Журн. физ. химии. 2014 г. Т. 88. Вып. 9. С. 1425 – 1428.

112. Жабина А.А., Красных Е.Л. Термодинамические характеристики сорбции кислородсодержащих соединений // Тез. док. Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии». Самара. 2015. С 152.
113. Loconto P.R. Trace Environmental Quantitative Analysis: Principles, Techniques and applications. Second edition. Boca Raton, London, New York: SRS Press. 2005. P. 635.
114. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография /– М.: Издательство «ТрансЛит». 2009. С. 528
115. Sharples W. E. and Vernon F. Study of gas chromatographic dead-time measurement // J. Chromatogr. 1978. V. 161. P. 83-88.
116. Онучак Л. А., Тугарева Д. А., Капралова Т. С., Ю. Г. Кураева, Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Сорбционные и селективные свойства сорбента “супрамолекулярный жидкий кристалл– $\beta$ -циклодекстрин” в условиях газовой хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 51, № 6. С. 587-594.
117. Rotzsche H. Stationary phases in gas chromatography // J. Chromatography Library. 1991. V. 48. P. 409.
118. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А. Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии. // Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 9. С. 1677 - 1682.
119. Платонов В.И., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Казуров Д.М., Гончарова И.С. Сорбционные свойства смешанной стационарной фазы «полидиметилсилоксан-перметилированный  $\beta$ -циклодекстрин» в условиях газовой хроматографии. // Вестник СамГУ – Естественнонаучная серия. 2012. №3. С. 164-172.
120. Görgényi M., Héberger K. Enthalpies of Solution and Excess Enthalpies of Oxo Compounds by Capillary Gas Chromatography // J. Chromatogr. Sci. 1999. V. 37. P. 11-16.
121. Kovats E., Foty G., Dallos A. Solute-solvent interaction parameters by gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1046. P. 185-202.

122. Görgényi M., Héberger K. Solvation enthalpies and heat capacities of n-alkanes in four polymer phases by capillary gas chromatography // *J. Sep. Sci.* 2005. V. 28. No. 6. P. 506–512.
123. Héberger K., Görgényi M. Estimation of Molar Heat Capacities in Solution from Gas Chromatographic Data // *J. Chromatogr. Sci.* 2001. V. 39. P. 113-120.
124. Scott D.W. Correlation of the chemical thermodynamic properties of alkane hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 3144-3165.
125. Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Янин Г.С. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости n-алканов // *Известия ВУЗов Нефть и Газ.* 1975. № 10. С. 63-66.
126. Кудашева Н.Н., Яшкин С.Н. Газохроматографическое определение предельных коэффициентов активности производных адамантана в полимерных неподвижных фазах различной полярности // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2009. Т. 9. В. 5. С. 726-738.
127. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. Determination of Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Aliphatic Branched C5 and C6 Alcohols // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. P. 1593 – 1600.
128. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N. Transpiration method: Vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters // *Fluid Phase Equilib.* 2008. V. 266. P. 64 – 75.
129. Портнова С.В. Термодинамические характеристики равновесия жидкость-пар сложных эфиров дикарбоновых кислот // *Диссертация кандидата химических наук.* Самара. 2010. С. 175.
130. Verevkin S.P., Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Zhabina A.A. Thermodynamic properties of glycerol: Experimental and theoretical study // *Fluid Phase Equilib.* 2015. V. 397. P. 87–94.
131. Репкин Н.М., Леванова С.В., Дружинина Ю.А. Методы обработки результатов химического эксперимента // *Учебное пособие.* Самара. 2012. С. 106.

132. Маслакова А.С. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных эфиров на основе многоатомных спиртов // Диссертация кандидата химических наук. Самара. 2009. С. 143.
133. Григорьева Д.Н., Васильева А.В., Головня Р.В. Влияние температуры на индексы удерживания в гомологических рядах бифункциональных соединений в условиях капиллярной газовой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 7. С. 1167.
134. Hui L., Haizhang F., Yongchen J. Determination of activity coefficients at infinite dilution for each of 14 organic solutes in each of 3 organic solvents at 333.15 K by gas chromatography // J. Chem. Therm. 1988. No. 20. P. 119-123.
135. Zhabina A.A., Krasnykh E.L. Enthalpies of vaporization and vapor pressure of glycerol ethers // Abstracts of XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia, Nizhni Novgorod, 2015, P. 73.
136. Zhabina A.A., Krasnykh E.L. Thermodynamic properties of ethylenglycol ethers and acetals // Abstracts of International Conference "Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials and 4th Rostocker Symposium on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics". Azerbaijan, Baku. 2015. P. 113.
137. Garcia J. I., Garcia-Marín H., Mayoral J.A., Perez P. Green solvents from glycerol. Synthesis and physico-chemical properties of alkyl glycerol ethers // Green Chem. 2010. V. 12. P. 426–434.
138. Taeger E., KÜchler H. Synthese äthoxymethylsubstituierter tert-Alkohole // Z. Chem. 1966. H. 6. S. 149.
139. Davis H.A., Brown R.K. Base-catalyzed Dehydrobromination of Several  $\alpha$ -Bromoacetals // Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 2321-2335.
140. Яновская Л.А., Беликов В.М. Химия Ацеталей. Скорость гидролиза определенных моно- и диацеталей // Изв. АН. СССР. Сер. Хим. 1965. № 8. С. 1363-1369.
141. Ashburn H.V., Collett A.R., Lazzell C.L.  $\beta$ -Amoxyethyl Esters of *p*-Aminobenzoic Acid // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1549-1551.

142. Troch F., Michiels L., Geise H.J. Determination of equilibrium constants of a trialkyl borate used in the development of brake fluid manufacturing // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. No. 1. P. 7–11.
143. Библиографическая база данных NIST Chemistry WebBook // Ресурсы интернет: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112505&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
144. База данных ChemNet // Ресурсы интернет: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=+1874-62-0&l=en&exact=dict&f=%20plist>
145. Библиографическая база данных Reaxys // Ресурсы интернет: <https://cloud.mail.ru/public/9GuP/TwnBPnc9q>
146. Randic M. J. Molecular Descriptors Calculation // Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. No. 35. P. 372-382.
147. Kier L.B., Hall L.H., Murray W.J., Randic M. Molecular connectivity. I. Relationship to non-specific local anesthetic activity // J. Pharm. Sci. 1975. V. 64, No. 12. P. 1971-1974.
148. Kier L.B., Hall L.H. Molecular connectivity in structure-activity analysis. // Research studies press. New York. 1986. P. 262.
149. Красных Е.Л. Методы прогнозирования энтальпий испарения ациклических кислородсодержащих соединений // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 13-15.
150. Krasnykh E.L., Portnova S.V., Zhabina A.A. QSPR-method of prediction of vapor pressure heat capacity “Liquid-gas” for acyclic oxygen compounds // Abstracts of XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia, Nizhnii Novgorod, 2015, P. 73.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

*Таблица П 1.1 - Материальный баланс синтеза метиловых эфиров глицерина  
(время реакции 7 ч, t 90°C)*

Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
Глицерин	92	0,015	1,4	37	Глицерин	92	0,011	1,0	25
Метанол	32	0,063	2,0	53	Метанол	32	0,053	1,7	45
Amberlyst 36 Dry	-	-	0,4	11	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,4	11
<b>Итого</b>	-	-	3,8	100	ММЭГ-1	106	0,005	0,5	13
					ДМЭ	46	0,002	0,1	3
					H <sub>2</sub> O	18	0,007	0,1	3
					<b>Итого</b>	-	-	3,8	100

(ММЭГ-1 – 3-метоксипропандиол-1,2, ДМЭ – диметиловый эфир)

Для получения ди- и триметиловых эфиров глицерина данная реакционная масса была направлена на повторный синтез. При этом в реактор были загружены свежая порция катализатора и метанола.

*Таблица П 1.2 - Материальный баланс синтеза n-пропиловых эфиров глицерина  
(время реакции 24 ч, t 135°C)*

Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
Глицерин	92	0,010	0,92	21,3	Глицерин	92	0,006	0,54	12,4
Пропанол-1	60	0,050	3,00	69,4	Пропанол-1	60	0,039	2,37	54,7
Amberlyst 36 Dry	-	-	0,40	9,3	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,40	9,3
<b>Итого</b>	-	-	4,32	100,0	МПЭГ-1	134	0,003	0,40	9,3
					МПЭГ-2	134	0,001	0,10	2,3
					ДПЭГ-1,3	176	0,000	0,03	0,7
					ДПЭГ-1,2	176	0,000	0,04	0,9
					ТПЭГ	218	0,000	0,01	0,2
					ДПЭ	102	0,003	0,30	7,0
					H <sub>2</sub> O	18	0,008	0,14	3,2
					<b>Итого</b>	-	-	4,32	100,0

(МПЭГ-1 – 3-пропоксипропандиол-1,2, МПЭГ-2 – 2-пропоксипропандиол-1,3, ДПЭГ-1,3 – 1,3-дипропоксипропанол-2, ДПЭГ-1,2 – 2,3-дипропоксипропанол-1, ТПЭГ – 1,2,3-трипропоксипропан, ДПЭ – дипропиловый эфир)

Таблица П 1.3 - Материальный баланс синтеза *n*-бутиловых эфиров глицерина

(время реакции 72 ч, *t* 120°C)

Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
Глицерин	92	0,172	15,8	17	Глицерин	92	0,131	12,0	13
Бутанол-1	74	0,861	63,7	71	Бутанол-1	74	0,510	37,8	42
КУ 2-8	-	-	10,8	12	КУ 2-8	-	-	10,8	12
<b>Итого</b>	-	-	90,3	100	МБЭГ-1	148	0,026	3,9	4
					МБЭГ-2	148	0,004	0,6	1
					ДБЭГ-1,3	204	0,005	1,0	1
					ДБЭГ-1,2	204	0,006	1,2	1
					ДБЭ	130	0,149	19,4	21
					H <sub>2</sub> O	18	0,201	3,6	4
					<b>Итого</b>	-	-	90,3	100

(МБЭГ-1 – 3-бутоксипропандиол-1,2; МБЭГ-2 – 2-бутоксипропандиол-1,3; ДБЭГ-1,3 – 1,3-дибутоксипропанол-2; ДБЭГ-1,2 – 2,3-дибутоксипропанол-1; ДБЭ – дибутиловый эфир)

Таблица П 1.4 - Материальный баланс синтеза *n*-пентиловых эфиров глицерина

(время реакции 24 ч, *t* 135°C)

Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
Глицерин	92	0,01	0,92	23,2	Глицерин	92	0,0096	0,88	22,2
Пентанол-1	88	0,03	2,64	66,7	Пентанол-1	88	0,0131	1,15	29,0
Amberlyst 36 Dry	-	-	0,4	10,1	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,40	10,1
<b>Итого</b>	-	-	3,96	100,0	МПенЭГ-1	162	0,0004	0,06	1,5
					МПенЭГ-2	162	0,0001	0,01	0,3
					ДПенЭ	158	0,0082	1,30	32,8
					H <sub>2</sub> O	18	0,0087	0,16	4,0
					<b>Итого</b>	-	-	3,96	100,0

(МПенЭГ-1 – 3-пентоксипропандиол-1,2; МПенЭГ-2 – 2-пентоксипропандиол-1,3; ДПенЭ – дипентиловый эфир)

Таблица П 1.5 - Материальный баланс синтеза *изо*-пропиловых эфиров глицерина

(время реакции 24 ч, *t* 135°C)

Реактивы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	п, моль	м, г	%, масс
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Глицерин	92	0,01	0,92	21	Глицерин	92	0,001	0,09	2
<i>Изо</i> -пропанол	60	0,05	3,00	69	<i>Изо</i> -пропанол	60	0,020	1,21	28
Amberlyst 36 Dry	-	-	0,40	9	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,40	9

Продолжение таблицы П 1.5

<b>Итого</b>	-	-	4,32	100	МИПЭГ-1	134	0,004	0,55	13
					МИПЭГ-2	134	0,000	0,05	1
					ДИПЭГ-1,3	176	0,003	0,45	10
					ДИПЭГ-1,2	176	0,002	0,33	8
					ТИПЭГ	218	0,000	0,03	1
					ДИПЭ	102	0,008	0,82	19
					H <sub>2</sub> O	18	0,022	0,39	9
					<b>Итого</b>	-	-	4,32	100

(МИПЭГ-1 – 3-изо-пропоксипропандиол-1,2; МИПЭГ-2 – 2-изо-пропоксипропандиол-1,3; ДИПЭГ-1,3 – 1,3-ди-изо-пропоксипропанол-2; ДИПЭГ-1,2 – 2,3-ди-изо-пропоксипропанол-1; ТИПЭГ – 1,2,3-три-изо-пропоксипропан; ДИПЭ – ди-изо-пропиловый эфир)

Таблица П 1.6 - Материальный баланс синтеза *изо*-бутиловых эфиров глицерина

(время реакции 24 ч, t 135°C)

Реактивы	М, г/моль	n, моль	m, г	%, масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	n, моль	m, г	%,
									масс
Глицерин	92	0,008	0,7	18	Глицерин	92	0,007	0,64	16
<i>Изо</i> -бутанол	74	0,041	3,0	75	<i>Изо</i> - бутанол	74	0,038	2,81	70
Amberlyst 36 Dry	-		0,3	8	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,3	8
<b>Итого</b>	-	-	4,0	100	МИБЭГ-1	148	0,001	0,08	2
					МИБЭГ-2	148	0,000	0,02	1
					ДИБЭ	130	0,001	0,12	3
					H <sub>2</sub> O	18	0,002	0,03	1
					<b>Итого</b>	-	-	4,00	100

(МИБЭГ-1 – 3-изо-бутоксипропандиол-1,2; МИБЭГ-2 – 2-изо-бутоксипропандиол-1,3; ДИБЭГ-1,3 – 1,3-ди-изо-бутоксипропанол-2; ДИБЭГ-1,2 – 2,3-ди-изо-бутоксипропанол-1; ДИБЭ – ди-*изо*-бутиловый эфир)

Таблица П 1.7 - Материальный баланс синтеза *трет*-бутиловых эфиров глицерина

(время реакции 24 ч, t 135°C)

Реактивы	М, г/моль	n, моль	m, г	%, Масс	Состав реакц. массы	М, г/моль	n, моль	m, г	%,
									масс
Глицерин	92	0,008	0,74	18,2	Глицерин	92	0,003	0,24	5,8
<i>Трет</i> -бутанол	74	0,041	3,03	74,4	<i>Трет</i> -бутанол	74	0,029	2,16	53,0
Amberlyst 36 Dry	-		0,3	7,4	Amberlyst 36 Dry	-	-	0,3	7,4

Продолжение таблицы П 1.7

<b>Итого</b>	-	-	4,07	100,0	МТБЭГ-1	148	0,003	0,45	11,1
					МТБЭГ-2	148	0,000	0,02	0,5
					ДТБЭГ-1,3	204	0,002	0,37	9,1
					ДТБЭГ-1,2	204	0,000	0,07	1,7
					ТТБЭГ	260	0,000	0,04	1,0
					ДТБЭ	130	0,002	0,25	6,1
					H <sub>2</sub> O	18	0,010	0,18	4,4
					<b>Итого</b>	-	-	4,07	100,0

(МТБЭГ-1 – 3-*трет*-бутоксипропандиол-1,2; МТБЭГ-2 – 2-*трет* -бутоксипропандиол-1,3;  
 ДТБЭГ-1,3 – 1,3-ди-*трет*-бутоксипропанол-2; ДТБЭГ-1,2 - 2,3-ди-*трет*-бутоксипропанол-1;  
 ТТБЭГ - 1,2,3-три-*трет*-бутоксипропан; ДТБЭ – ди-*трет*-бутиловый эфир)

## Приложение 2

### Масс-спектры

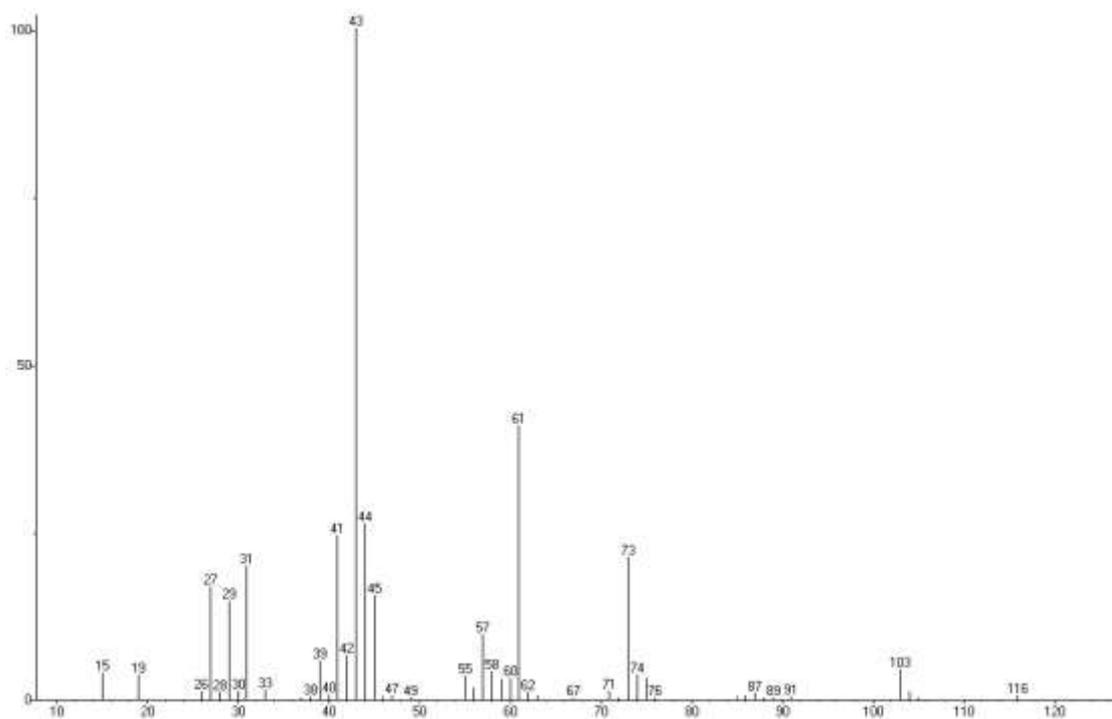


Рис 2.1. - Масс-спектр 3-пропоксипропандиола-1,2

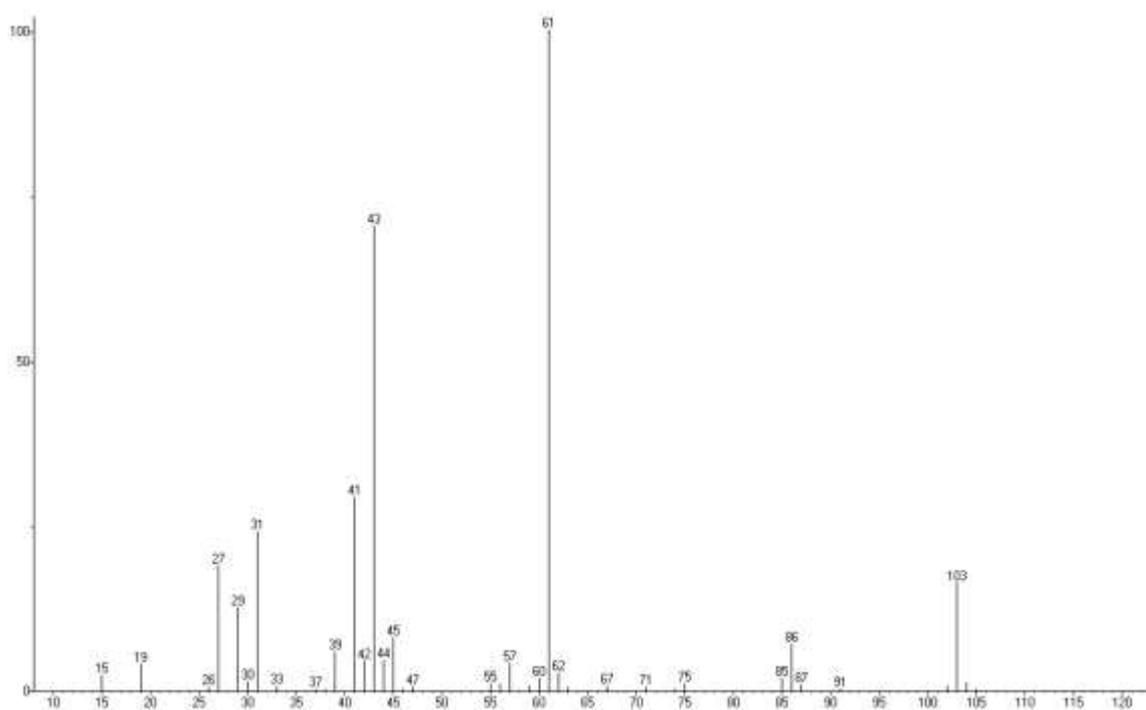


Рис 2.2. - Масс-спектр 2-пропоксипропандиола-1,3

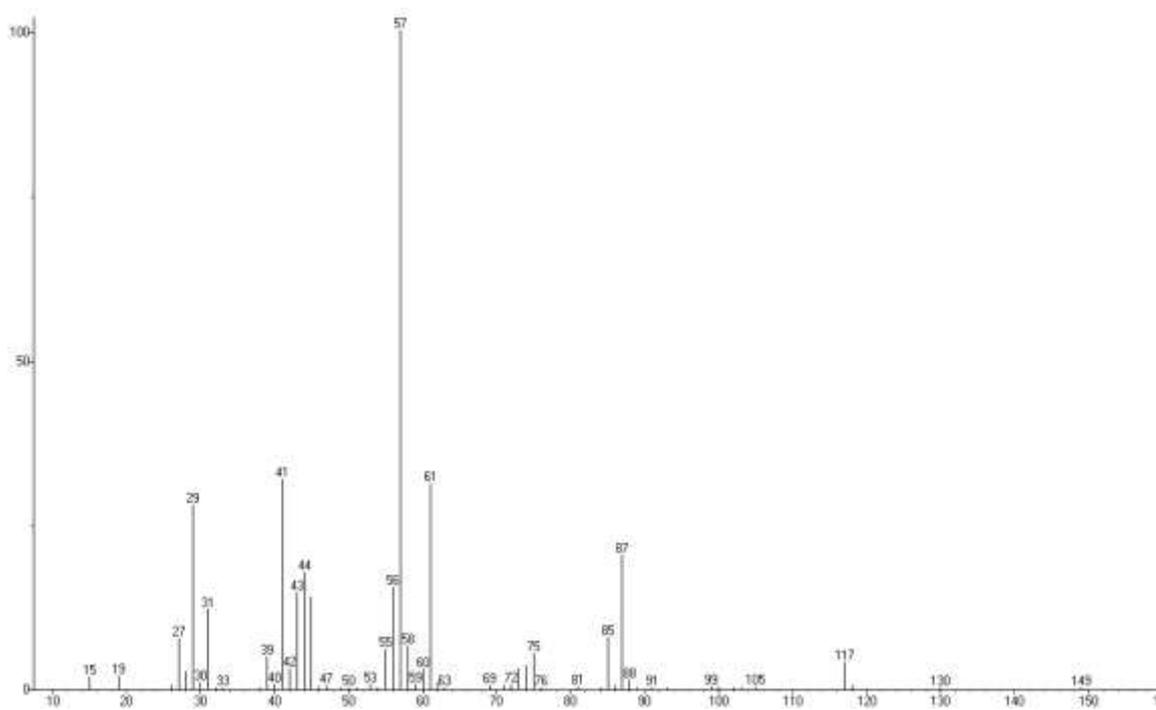


Рис 2.3. - Масс-спектр 3-бutoксипропандиола-1,2

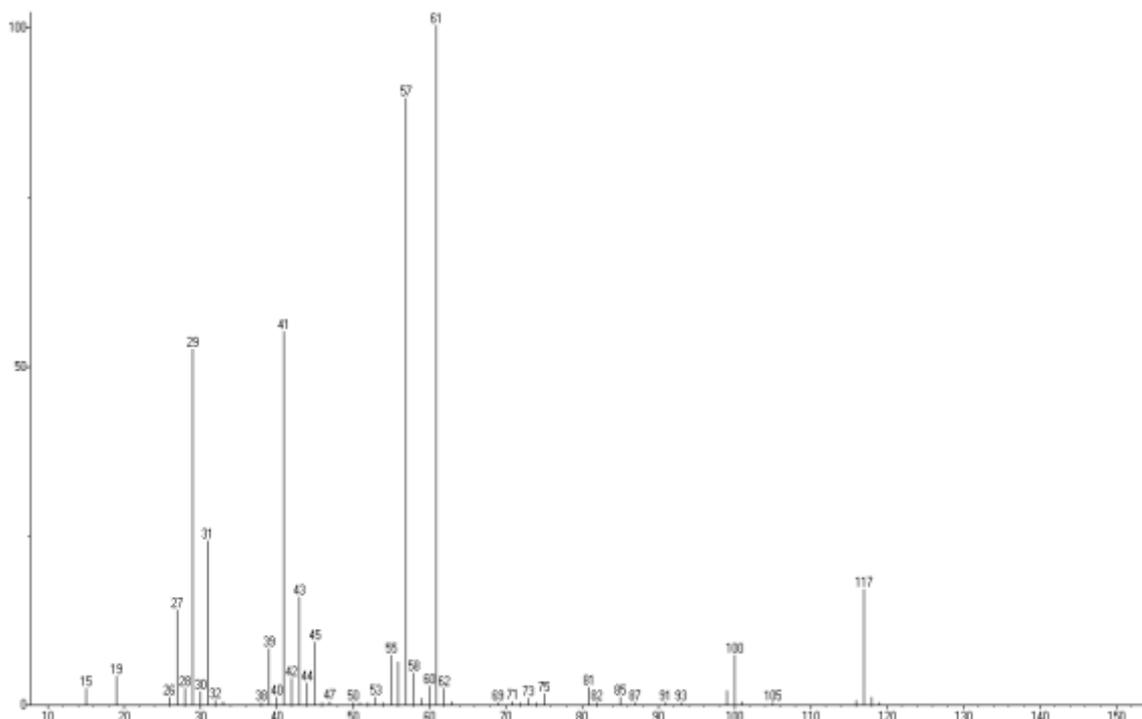


Рис 2.4. - Масс-спектр 2-бutoксипропандиола-1,3

## Приложение 3

Таблица ПЗ.1 – Характеристики удерживания исследованных соединений

№	Вещества	Т, К			
<b>3-Алкоксипропандиолы-1,2</b>					
1	2	3	4	5	6
1	3-Метоксипропандиол-1,2	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	4,72	4,43	4,24	4,12
	VgT, см <sup>3</sup> /г	30,84	23,46	17,25	12,90
2	3-Этоксипропандиол-1,2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	5,33	4,89	4,59	4,40
	VgT, см <sup>3</sup> /г	41,38	29,63	21,56	16,16
3	3-Пропоксипропандиол-1,2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	6,89	5,98	5,37	4,97
	VgT, см <sup>3</sup> /г	72,34	50,38	35,65	26,05
4	3-Бутоксипропандиол-1,2	<b>393,1</b>	<b>403,1</b>	<b>413,1</b>	<b>423,1</b>
	tr, мин	7,94	6,74	5,94	5,40
	VgT, см <sup>3</sup> /г	87,74	60,65	43,06	31,78
5	3-Пентоксипропандиол-1,2	<b>393,1</b>	<b>403,1</b>	<b>413,1</b>	<b>423,1</b>
	tr, мин	11,48	9,12	7,59	6,57
	VgT, см <sup>3</sup> /г	155,14	104,14	71,96	51,42
6	3-Изо-пропоксипропандиол-1,2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	6,05	5,39	4,96	4,67
	VgT, см <sup>3</sup> /г	55,61	39,22	28,19	20,78
7	3-Изо-бутоксипропандиол-1,2	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	10,24	8,23	6,90	6,05
	VgT, см <sup>3</sup> /г	139,38	94,71	65,08	46,11
8	3-Трет-бутоксипропандиол-1,2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	7,18	6,19	5,53	5,09
	VgT, см <sup>3</sup> /г	78,09	54,38	38,58	28,15
<b>2-Алкоксипропандиолы-1,3</b>					
9	2-Этоксипропандиол-1,3	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	5,17	4,79	4,55	4,38
	VgT, см <sup>3</sup> /г	34,94	25,21	18,73	14,69
10	2-Пропоксипропандиол-1,3	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	7,53	6,41	5,66	5,18
	VgT, см <sup>3</sup> /г	81,43	56,08	39,40	28,54
11	2-Бутоксипропандиол-1,3	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	8,67	7,23	6,27	5,64
	VgT, см <sup>3</sup> /г	101,61	69,54	48,93	35,78
12	2-Пентоксипропандиол-1,3	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	12,70	9,91	8,11	6,93
	VgT, см <sup>3</sup> /г	178,35	118,43	81,04	57,37

Продолжение таблицы ПЗ.1

1	2	3	4	5	6
13	2-Изо-пропоксипропандиол-1,3	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	6,54	5,71	5,17	4,82
	VgT, см <sup>3</sup> /г	65,30	45,18	32,11	23,44
14	2-Трет-бутоксипропандиол-1,3	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	-
	tr, мин	8,17	6,86	5,99	-
	VgT, см <sup>3</sup> /г	97,89	67,05	47,02	-
<b>1,3-Диалкоксипропанола-2</b>					
15	1,3-Диметоксипропанол-2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	4,63	4,38	4,22	4,12
	VgT, см <sup>3</sup> /г	28,59	20,77	15,41	11,76
16	1,3-Диэтоксипропанол-2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	5,96	5,32	4,90	4,62
	VgT, см <sup>3</sup> /г	53,91	37,87	27,16	19,99
17	1,3-Дипропоксипропанол-2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	11,22	8,88	7,35	6,36
	VgT, см <sup>3</sup> /г	158,42	105,51	71,83	50,41
18	1,3-Дибутоксипропанол-2	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	19,67	14,41	11,09	8,95
	VgT, см <sup>3</sup> /г	310,97	200,60	133,28	91,37
19	1,3-Ди-изо-пропоксипропанол-2	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	7,97	6,69	5,85	5,30
	VgT, см <sup>3</sup> /г	93,76	63,81	44,51	31,82
20	1,3-Ди-трет-бутоксипропанол-1	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	12,18	9,52	7,79	6,67
	VgT, см <sup>3</sup> /г	177,67	117,71	79,92	55,80
<b>2,3-Диалкоксипропанола-1</b>					
21	2,3-Диметоксипропанол-1	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	5,06	4,67	4,41	4,25
	VgT, см <sup>3</sup> /г	37,84	28,22	20,52	15,27
22	2,3-Диэтоксипропанол-1	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	6,26	5,53	5,05	4,72
	VgT, см <sup>3</sup> /г	59,83	41,77	29,78	21,80
23	2,3-Дипропоксипропанол-1	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	11,93	9,34	7,66	6,57
	VgT, см <sup>3</sup> /г	172,67	114,35	77,47	54,10
24	2,3-Дибутоксипропанол-1	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	20,67	15,03	11,49	9,21
	VgT, см <sup>3</sup> /г	330,05	211,92	140,23	95,74
25	2,3-Ди-изо-пропоксипропанол-1	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	8,28	6,90	6,00	5,40
	VgT, см <sup>3</sup> /г	100,05	67,90	47,19	33,62

Продолжение таблицы ПЗ.1

1	2	3	4	5	6
26	2,3-Ди-трет-бутоксипропанол-1	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	13,23	10,20	8,26	6,99
	VgT, см <sup>3</sup> /г	198,51	130,73	88,35	61,41
<b>Триалкоксипропаны</b>					
27	1,2,3 – Триметоксипропан	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	-
	tr, мин	5,49	4,97	4,63	-
	VgT, см <sup>3</sup> /г	46,96	34,19	24,59	-
28	1,2,3 – Триэтоксипропан	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	6,03	5,38	4,95	4,67
	VgT, см <sup>3</sup> /г	51,31	35,94	25,79	19,40
29	1,2,3 - Трипропоксипропан	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	20,85	14,95	11,28	8,97
	VgT, см <sup>3</sup> /г	350,15	221,17	143,55	96,08
30	1,2,3 – Три-изо-пропоксипропан	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	10,53	8,33	6,94	6,03
	VgT, см <sup>3</sup> /г	144,84	95,15	64,28	44,63
31	1,2,3 – Три-трет-бутоксипропан	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	20,83	14,93	11,28	8,97
	VgT, см <sup>3</sup> /г	349,67	220,66	143,44	96,09
<b>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</b>					
32	Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	3,53	3,23	3,04	2,89
	VgT, см <sup>3</sup> /г	94,94	68,42	52,22	39,91
33	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	8,67	6,88	5,68	4,86
	VgT, см <sup>3</sup> /г	381,25	262,95	186,01	135,72
34	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>
	tr, мин	9,40	7,38	6,03	5,10
	VgT, см <sup>3</sup> /г	423,04	290,46	204,32	147,89
35	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>	<b>433,2</b>
	tr, мин	9,57	7,52	6,16	5,21
	VgT, см <sup>3</sup> /г	411,52	283,55	201,71	145,70
36	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>	<b>423,2</b>	<b>433,2</b>
	tr, мин	21,91	15,74	11,74	9,10
	VgT, см <sup>3</sup> /г	1096,66	720,58	486,12	336,13
<b>Ацетали</b>					
37	1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	<b>343,2</b>	<b>353,2</b>	<b>363,2</b>	<b>373,2</b>
	tr, мин	9,62	7,21	5,68	4,69
	VgT, см <sup>3</sup> /г	562,71	364,57	243,76	168,06
38	1,1-Диэтоксипропан	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	3,40	3,13	2,94	2,81
	VgT, см <sup>3</sup> /г	86,25	62,08	46,58	35,61

Продолжение таблицы ПЗ.1

1	2	3	4	5	6
39	1,1,3-Триэтоксипропан	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	7,03	5,68	4,77	4,16
	VgT, см <sup>3</sup> /г	300,84	207,03	145,34	104,71
40	1,1-Диэтокси-2-метилпропан	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>	<b>413,2</b>
	tr, мин	3,50	3,21	3,03	2,89
	VgT, см <sup>3</sup> /г	84,34	62,29	47,37	36,23
41	1,1-Диэтоксипропан	<b>373,2</b>	<b>383,2</b>	<b>393,2</b>	<b>403,2</b>
	tr, мин	4,45	3,87	3,49	3,21
	VgT, см <sup>3</sup> /г	152,97	107,00	78,48	57,87

tr – время удерживания, VgT – удельный удерживаемый объем.

## Приложение 4

Таблица П 4.1 - Первичные экспериментальные данные определения равновесных давлений паров методом транспирации и литературные значения температур кипения ( $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ )

<b>Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
288,3	10,60	1,54	143,86	0,42
291,3	10,41	1,19	181,97	2,95
296,2	9,88	0,82	252,06	-2,90
298,1	8,22	0,60	285,63	-6,02
301,0	9,98	0,58	358,34	0,03
306,0	9,74	0,40	503,44	1,22
308,0	10,09	0,37	564,81	-9,28
311,0	10,24	0,30	716,04	16,43
313,0	11,61	0,30	800,75	4,04
317,9	14,14	0,27	1098,28	9,62
322,8	19,30	0,27	1475,19	-4,27
327,8	25,70	0,27	1979,03	-14,55
<b>a</b>	-0,059	<b>b</b>	1,746	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
$t_{\text{кип}}=152,5 ^\circ\text{C}[141]$				
<b>Диэтиленгликоль монобутиловый эфир</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
293,3	1,45	9,55	2,30	-0,11
298,1	1,50	6,09	3,70	-0,13
303,0	1,50	3,90	5,79	-0,22
307,9	1,53	2,47	9,28	0,01
309,9	1,42	2,09	10,21	-0,76
312,9	1,52	1,63	14,07	-0,07
315,1	1,54	1,38	16,77	-0,20
318,0	1,52	1,07	21,19	-0,38
320,0	1,45	0,87	25,18	-0,13
323,0	2,00	0,95	31,44	-0,45
325,0	1,44	0,59	36,85	-0,49
327,9	1,65	0,54	46,06	-0,43
329,9	1,88	0,52	54,04	0,12
332,9	1,41	0,32	65,95	-1,12
334,9	1,54	0,30	76,31	-1,07
337,9	1,71	0,27	95,22	0,05
339,9	1,93	0,27	108,87	-0,36
342,8	2,85	0,32	134,07	0,73
344,8	2,73	0,27	153,07	0,81
347,8	3,30	0,27	184,14	-1,00
349,8	3,75	0,27	210,18	0,45
354,7	5,14	0,27	287,56	1,98
359,7	6,92	0,27	387,68	2,00
<b>a</b>	0,007	<b>b</b>	1,986	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
$t_{\text{кип}}=232,1 ^\circ\text{C}[45]$				

<b>Триэтиленгликоль монометиловый эфир</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,1	0,81	11,52	1,03	0,07
303,0	0,88	7,63	1,72	0,14
308,0	1,59	8,49	2,77	0,21
313,0	1,58	5,40	4,33	0,25
318,1	1,59	3,47	6,78	0,34
323,0	1,56	2,40	9,59	-0,25
325,0	1,54	1,92	11,94	0,31
328,0	1,61	1,60	14,89	0,02
332,9	1,79	1,20	21,95	-0,13
335,0	1,53	0,87	26,06	0,17
337,9	1,44	0,68	31,51	-0,78
342,9	1,46	0,48	44,53	-2,23
344,9	1,59	0,43	54,25	0,23
347,8	1,57	0,36	64,36	-1,98
352,8	1,57	0,26	90,30	-3,28
<i>a</i>	0,168	<i>b</i>	1,972	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
$t_{кип}=248\text{ }^{\circ}\text{C}[74]$				
<b>Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,1	0,89	15,89	0,76	-0,07
303,1	0,88	9,55	1,27	-0,09
308,0	1,69	11,52	2,00	-0,15
313,1	1,65	7,12	3,16	-0,26
318,1	1,69	4,73	4,86	-0,43
323,0	1,65	3,12	7,18	-0,85
328,0	1,75	2,16	11,05	-0,96
332,9	1,71	1,44	16,20	-1,49
337,8	1,75	0,99	24,07	-1,59
342,8	1,62	0,64	34,49	-2,53
347,8	1,56	0,44	48,49	-4,26
352,8	1,66	0,33	68,84	-5,19
<i>a</i>	0,012	<i>b</i>	1,745	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
$t_{кип}=255,9\text{ }^{\circ}\text{C}[143]$				
<b>Триэтиленгликоль монобутиловый эфир</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,0	0,28	21,21	0,15	0,00
303,0	0,31	13,82	0,27	0,00
308,0	0,61	16,54	0,44	-0,01
313,0	0,65	10,69	0,72	-0,02
317,9	0,65	6,73	1,15	-0,03
323,0	0,64	4,14	1,81	-0,10
327,9	0,89	3,54	2,95	-0,02
332,9	0,61	1,66	4,37	-0,20
337,7	0,64	1,18	6,50	-0,32
342,8	0,62	0,74	9,87	-0,48
347,8	0,63	0,50	14,96	-0,32

Продолжение таблицы П4.1

<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>экср.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
352,8	0,60	0,33	21,47	-0,73
357,9	0,72	0,28	30,83	-1,35
<i>a</i>	-0,108	<i>b</i>	1,570	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
t <sub>кип</sub> =278 °С[145]				
<b>3-Метоксипропандиол-1,2</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>экср.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,1	2,60	16,09	3,74	0,01
303,1	2,65	10,37	5,89	-0,06
308,0	2,58	6,43	9,25	0,02
313,0	2,73	4,42	14,28	0,05
317,9	2,69	2,89	21,57	0,13
323,0	2,71	1,92	32,50	0,15
327,9	2,82	1,38	47,01	-0,33
333,0	3,48	1,17	68,34	-1,02
337,9	3,47	0,79	100,67	1,87
342,9	3,11	0,52	139,23	-0,66
347,9	3,03	0,36	195,29	-0,25
352,9	3,11	0,27	268,23	-1,71
357,8	4,20	0,26	368,04	2,12
<i>a</i>	0,116	<i>b</i>	2,844	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
t <sub>кип</sub> =222 °С[137]				
<b>3-Этоксипропандиол-1,2,</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>экср.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,1	1,81	12,54	2,94	0,02
303,0	1,86	8,08	4,69	0,02
308,0	1,81	5,11	7,21	-0,23
313,0	2,04	3,53	11,77	0,14
318,1	1,81	2,05	18,03	0,01
323,0	1,94	1,42	27,75	0,72
328,0	2,36	1,18	40,53	0,26
333,0	1,68	0,59	57,86	-1,23
337,9	2,02	0,49	84,55	-0,29
342,9	1,84	0,31	120,02	-0,98
347,8	2,18	0,26	170,03	0,95
352,9	3,03	0,26	237,21	0,92
<i>a</i>	0,375	<i>b</i>	2,471	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
t <sub>кип</sub> =241 °С[144]				
<b>3-Трет-бутоксипропандиол-1,2</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>экср.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
298,1	1,04	8,77	1,97	-0,01
303,1	1,08	5,58	3,22	0,00
308,1	1,11	3,57	5,16	-0,01
313,0	1,28	2,63	8,02	-0,05
313,0	1,29	2,63	8,13	0,05
313,0	1,29	2,63	8,12	0,05
318,1	1,22	1,58	12,78	0,12
323,1	1,44	1,19	19,88	0,52

Продолжение таблицы П4.1

<i>T, К</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
328,0	1,26	0,72	28,78	-0,16
333,0	1,06	0,41	42,17	-0,84
337,9	1,13	0,31	61,27	-1,54
342,9	1,47	0,27	90,94	0,07
347,9	2,14	0,27	132,02	2,71
352,9	2,91	0,27	180,81	-1,54
357,9	4,17	0,27	255,46	1,45
<i>a</i>	-0,126	<i>b</i>	1,963	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<b>1,3-Диэтоксипропанол-1</b>				
<i>T, К</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
291,4	1,99	1,49	22,35	-0,09
295,2	2,00	1,06	31,27	0,19
298,2	1,94	0,81	39,65	-0,29
300,1	1,90	0,67	47,15	0,47
303,1	1,97	0,55	59,20	-0,24
305,0	2,21	0,53	69,41	0,07
308,0	1,93	0,37	87,13	-0,06
313,0	2,62	0,34	126,07	-0,98
313,0	2,01	0,26	127,20	0,15
318,1	2,89	0,26	185,71	1,85
323,1	4,06	0,26	260,28	-0,26
328,0	5,60	0,26	358,84	-3,11
333,0	8,06	0,27	502,34	2,49
<i>a</i>	-0,069	<i>b</i>	2,185	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
$t_{кип}=190\text{ }^\circ\text{C}[138]$				
<b><math>\alpha,\alpha</math>-Диглицерин</b>				
<i>T, К</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
399,0	1,59	46,88	0,50	0,00
404,0	0,81	15,54	0,77	0,03
409,0	3,64	50,85	1,06	-0,05
414,0	0,90	8,04	1,64	0,01
419,0	0,81	5,07	2,36	-0,01
424,1	0,94	4,04	3,48	0,02
429,1	0,82	2,52	4,88	-0,02
434,2	0,95	1,97	7,19	0,20
439,0	0,89	1,40	9,60	-0,08
444,2	0,91	1,01	13,49	-0,09
448,8	1,02	0,84	18,22	-0,03
<i>a</i>	-0,057	<i>b</i>	2,577	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<b>1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан</b>				
<i>T, К</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
278,5	4,73	0,98	83,00	-0,89
283,0	4,68	0,67	118,80	-0,16
285,0	4,96	0,59	141,13	1,99
288,0	5,09	0,49	175,69	1,54
290,1	4,84	0,40	201,46	-1,74

Продолжение таблицы П4.1

<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
293,8	6,58	0,41	267,83	2,89
295,8	5,15	0,28	306,07	1,77
298,8	9,90	0,45	364,38	-7,96
300,7	7,24	0,28	427,60	4,13
303,8	8,43	0,27	517,61	-3,47
305,7	10,05	0,28	589,64	-0,82
308,7	11,28	0,26	707,00	-5,67
313,8	15,45	0,26	978,36	5,67
318,7	20,66	0,26	1305,91	4,18
<i>a</i>	-0,077	<i>b</i>	2,345	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<i>t<sub>кип</sub></i> = 152 °С [145]				
<b>1,1,3-Триэтоксипропан, T<sub>кип</sub></b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
283,4	2,58	1,50	24,26	-0,12
283,4	2,60	1,50	24,50	0,13
289,3	2,59	0,92	39,36	-0,34
293,2	2,50	0,64	54,83	0,70
295,2	2,67	0,59	62,65	-0,58
298,1	2,67	0,47	79,53	0,67
301,1	2,64	0,37	98,92	0,34
303,1	4,95	0,60	113,57	-0,50
308,0	3,53	0,30	161,70	0,21
313,0	4,60	0,28	225,57	-1,51
318,1	6,28	0,28	315,49	-1,53
323,0	8,64	0,27	435,40	4,15
328,0	11,54	0,27	581,50	-1,43
<i>a</i>	0,006	<i>b</i>	2,057	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<i>t<sub>кип</sub></i> = 185 °С [145]				
<b>1,1-Диэтоксипропан, T<sub>кип</sub></b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.-ррасч., Па</sub></i>
278,5	21,11	0,79	532,05	-10,19
280,3	21,32	0,69	607,40	2,14
283,3	21,04	0,55	747,81	17,52
288,1	20,11	0,39	987,29	3,10
293,9	25,55	0,35	1395,56	-3,99
298,8	25,29	0,26	1844,05	-26,32
298,8	27,49	0,28	1877,22	4,66
300,8	28,72	0,26	2087,09	-12,66
303,8	33,91	0,26	2502,63	1,74
305,7	38,99	0,26	2795,64	11,51
308,8	46,07	0,26	3327,87	3,34
313,7	61,27	0,26	4386,40	23,34
318,6	80,44	0,26	5728,72	-11,48
<i>a</i>	-0,243	<i>b</i>	1,942	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<i>t<sub>кип</sub></i> = 123 °С [139]				

<b>1,1-Диэтокси-2-метилпропан</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
275,3	9,83	0,74	240,44	-0,14
278,8	9,38	0,55	302,27	-2,87
283,4	10,58	0,44	419,87	5,76
287,4	10,61	0,34	534,26	-2,39
289,3	10,90	0,31	608,43	2,68
293,2	15,45	0,34	776,95	3,33
293,2	11,60	0,25	778,25	4,62
295,2	13,05	0,25	872,88	-2,37
298,1	15,78	0,26	1049,23	4,95
300,1	17,39	0,26	1149,16	-28,42
303,1	21,09	0,25	1407,08	0,39
308,0	28,49	0,26	1881,69	12,61
313,0	37,77	0,26	2482,48	3,60
<i>a</i>	-0,084	<i>b</i>	1,775	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<i>t<sub>кип</sub></i> = 134°C [145]				
<b>1,1-Диэтоксипутан</b>				
<i>T, K</i>	<i>m, мг</i>	<i>V(N<sub>2</sub>), дм<sup>3</sup></i>	<i>p, Па</i>	<i>p<sub>эксп.</sub>-p<sub>расч.</sub>, Па</i>
278,7	14,89	1,57	168,11	1,72
280,5	12,92	1,21	188,95	-1,03
283,5	14,60	1,09	232,93	-3,04
288,4	12,56	0,65	331,83	-0,76
290,4	13,25	0,60	382,29	1,13
293,3	9,02	0,33	462,70	-0,01
295,2	12,90	0,42	531,61	7,48
298,1	12,28	0,33	631,30	-0,38
298,2	13,58	0,37	635,46	-0,25
303,1	14,17	0,28	866,35	3,50
305,1	15,32	0,27	976,87	2,76
308,0	17,69	0,26	1144,82	-12,61
313,0	23,60	0,26	1528,36	-15,38
317,9	31,99	0,27	2038,63	14,09
322,9	41,84	0,27	2644,51	3,87
<i>a</i>	-0,015	<i>b</i>	1,633	$m_i = (b \cdot \frac{S_i}{S_{st}} + a) \cdot m_{st}$
<i>t<sub>кип</sub></i> = 144°C [140]				

*T* – температура эксперимента, *K*; *m* – масса перенесенного вещества, определенного хроматографически с использованием калибровочных коэффициентов *a* и *b*, мг; *V(N<sub>2</sub>)* – объем азота, прошедшего через U-образную трубку, дм<sup>3</sup>; *p* – давление насыщенного пара исследуемого соединения при температуре *T*, Па.

\*\* - полужирным шрифтом выделены соединения, данные для которых получены впервые.

## Приложение 5

*Таблица П 5.1 - Первичные экспериментальные данные определения равновесных давлений паров статическим методом*

Глицерин								
Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>
303,59	0,04	-0,42	364,82	13,80	-0,06	406,62	224,22	-0,06
303,61	0,04	0,31	365,07	14,10	0,19	406,62	224,04	-0,14
304,56	0,05	0,26	365,08	14,09	0,05	406,64	225,07	0,20
306,03	0,06	0,44	367,45	16,86	0,13	409,68	268,75	0,37
308,43	0,07	-0,02	367,48	16,96	0,50	409,69	268,96	0,39
310,89	0,10	0,37	369,89	20,20	0,11	412,08	308,01	0,37
313,29	0,13	0,02	369,91	20,16	-0,24	412,11	308,91	0,49
315,71	0,16	0,62	372,27	24	-0,03	414,48	352,59	0,44
318,12	0,21	0,44	372,29	24,15	0,44	414,49	352,63	0,40
320,57	0,27	-0,30	374,7	28,6	0,04	416,89	402,26	0,32
322,95	0,35	0,40	374,73	28,6	-0,18	416,92	403,31	0,41
325,42	0,44	-0,16	377,08	33,79	-0,13	419,3	458,53	0,30
327,82	0,56	0,34	377,11	34,08	0,51	419,3	458,35	0,26
330,3	0,72	0,07	377,77	35,69	0,50	421,7	520,95	0,19
332,72	0,90	0,15	380,17	41,86	-0,20	421,73	522,44	0,31
335,14	1,13	-0,05	380,19	41,92	-0,19	424,1	591,95	0,28
338,25	1,50	-0,46	382,55	49,42	0,14	424,11	592,25	0,27
340,68	1,87	-0,39	382,59	49,72	0,48	426,5	669,8	0,12
343,08	2,32	-0,27	382,59	49,6	0,23	426,53	672,5	0,37
345,51	2,88	-0,03	384,99	58,2	0,08	428,91	758,64	0,20
347,91	3,529	-0,20	385,01	58,21	-0,04	428,91	758,36	0,16
350,34	4,36	0,40	387,37	68,07	-0,02	431,31	856,46	0,17
352,57	5,26	0,60	387,39	68,61	0,63	431,34	858,26	0,23
352,58	5,27	0,71	389,8	79,86	0,09	433,72	965,25	0,09
352,6	5,28	0,73	389,83	79,98	0,05	433,73	967,09	0,23
352,73	5,32	0,38	392,18	93,11	0,15	436,11	1085,92	0,10
354,98	6,39	0,32	392,2	93,67	0,62	436,13	1087,35	0,13
354,99	6,41	0,55	394,61	108,69	0,24			
355,18	6,49	0,22	394,64	108,66	0,02			
357,39	7,77	0,45	397	125,85	-0,01			
357,42	7,82	0,85	397,02	126,56	0,43			
357,57	7,86	0,20	399,42	146,21	0,12			
359,8	9,38	0,17	399,45	146,43	0,09			
359,82	9,39	0,12	401,81	168,76	-0,00			
360,01	9,52	0,03	401,81	168,69	-0,04			
362,42	11,46	-0,26	401,83	169,43	0,27			
362,63	11,7	0,22	404,23	195,17	0,11			
362,66	11,79	0,75	404,26	195,23	-0,04			

<b>1,3-Диэтиловый эфир глицерина</b>								
Т, К	ρ, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>
278,39	6,96	-0,04	305,09	73,84	1,52	327,78	373,72	3,33
278,40	6,94	-0,07	305,10	73,66	1,28	327,79	372,38	1,75
280,78	8,77	-0,04	307,57	89,38	1,64	330,21	436,10	2,36
280,78	8,79	-0,02	309,99	107,73	2,17	330,23	437,13	2,83
283,16	11,08	0,06	310,00	107,41	1,77	332,62	508,95	3,23
285,65	14,00	0,13	313,16	136,06	2,28	332,64	508,04	1,69
285,65	13,94	0,07	313,16	135,72	1,94	335,07	591,98	2,67
288,07	17,45	0,18	315,58	162,30	2,63	335,09	590,52	0,48
290,50	21,71	0,27	315,58	161,73	2,06	337,49	686,62	3,24
290,51	21,80	0,34	318,02	193,06	2,86	337,52	685,39	0,77
292,96	26,93	0,35	318,04	192,42	1,95	339,92	792,69	2,10
295,38	33,26	0,56	320,47	228,53	2,58	339,93	791,68	0,62
295,38	33,20	0,50	320,48	228,14	2,03	342,33	913,53	2,64
297,82	40,92	0,77	322,92	270,61	3,08	342,37	912,54	-0,47
300,26	50,14	1,04	322,93	270,28	2,56	344,78	1051,21	2,32
300,28	49,91	0,73	325,32	316,82	2,16	344,80	1048,43	-1,66
302,68	60,91	1,19	325,35	317,09	1,80			
<b>Этиленгликоль моно-трет-бутиловый эфир</b>								
284,01	105,02	0,46	295,90	261,92	2,95	305,46	513,92	9,14
284,03	105,1	0,37	298,26	311,59	4,75	307,93	606,23	11,34
286,39	127,04	0,74	298,30	310,68	2,97	307,95	608,19	12,52
288,70	152,14	0,98	298,33	312,03	3,66	310,26	707,46	14,90
288,74	152,76	1,13	300,66	368,17	4,78	312,74	831,21	19,47
291,10	183,1	1,57	300,70	370,05	5,64	312,76	830,71	17,94
293,51	219,71	2,35	303,10	435,4	5,26	315,14	967,14	23,32
293,54	219,19	1,35	303,13	436,74	5,71	317,51	1120,22	27,88
<b>Диэтиленгликоль монобутиловый эфир</b>								
285,00	1,05	0,00	306,35	8,12	0,03	346,01	164,70	-0,14
285,10	1,06	0,00	308,71	10,00	0,05	348,39	192,00	-0,29
285,19	1,08	0,00	308,72	10,03	0,08	350,8	223,67	-0,47
286,22	1,20	0,00	310,74	11,97	0,14	353,21	259,88	-0,67
286,88	1,28	0,00	311,18	12,38	0,10	355,61	301,05	-0,83
287,04	1,31	0,01	313,59	15,18	0,14	358,03	348,21	-1,08
289,26	1,63	0,00	313,6	15,19	0,14	360,43	401,56	-1,05
289,44	1,66	0,00	315,53	17,80	0,15	362,84	462,05	-1,13
289,46	1,67	0,01	316,03	18,57	0,18	365,24	530,01	-1,24
291,64	2,07	0,01	318,44	22,62	0,27	367,64	606,91	-0,93
291,8	2,10	0,01	318,46	22,59	0,21	367,68	608,51	-0,68
293,98	2,60	0,01	320,36	26,23	0,19	370,05	692,92	-1,28
294,23	2,68	0,02	320,85	27,28	0,21	372,46	790,40	-0,56
294,25	2,66	0,01	322,77	31,67	0,22	372,47	790,84	-0,54
296,42	3,29	0,02	323,27	32,97	0,28	374,86	898,65	0,01
296,65	3,35	0,01	323,52	33,66	0,33	374,87	899,09	-0,03
298,71	4,09	0,03	323,52	33,57	0,24	377,27	1020,58	1,37

Продолжение таблицы П 5.1

Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>
299,02	4,21	0,03	325,93	40,45	0,37	377,28	1020,70	0,96
299,05	4,22	0,03	328,34	48,37	0,33	379,68	1156,37	3,00
301,19	5,14	0,05	330,74	57,71	0,36	379,69	1156,68	2,72
301,49	5,26	0,02	333,16	68,61	0,26			
303,48	6,33	0,06	335,57	81,43	0,29			
303,86	6,53	0,04	337,95	95,99	0,16			
303,89	6,56	0,05	340,39	113,49	0,17			
305,95	7,90	0,08	343,58	140,46	0,01			
<b>Триэтиленгликоль монометиловый эфир</b>								
283,87	0,20	0,00	320,74	8,09	-0,05	367,15	238,34	2,42
283,90	0,20	0,00	320,80	8,12	-0,07	367,21	239,98	3,19
283,90	0,20	0,00	322,90	9,77	-0,02	367,28	239,84	2,04
286,59	0,27	0,00	322,91	9,72	-0,08	369,51	274,10	1,96
286,61	0,28	0,00	323,19	9,95	-0,08	369,59	274,31	0,86
286,91	0,29	0,00	323,20	9,91	-0,13	371,95	316,64	1,96
288,63	0,35	0,00	325,32	11,90	-0,09	371,95	318,00	3,32
288,67	0,35	0,00	325,33	12,03	0,03	372,02	316,30	0,32
291,63	0,48	0,00	325,50	12,04	-0,13	374,27	362,46	2,00
291,66	0,48	0,00	325,55	12,07	-0,15	374,33	362,57	0,85
291,94	0,50	0,00	327,94	14,79	-0,08	377,70	439,96	1,05
293,40	0,59	0,00	327,95	14,76	-0,12	377,79	441,79	0,64
293,43	0,59	0,00	330,25	17,74	-0,17	377,81	442,19	0,54
295,88	0,76	-0,01	330,30	17,80	-0,18	380,00	500,95	1,37
295,90	0,76	-0,01	332,69	21,53	-0,19	380,10	502,10	-0,28
298,22	0,97	-0,01	332,69	21,56	-0,16	382,45	573,96	1,75
298,24	0,97	-0,01	335,00	25,79	-0,20	382,50	575,60	1,81
300,70	1,24	-0,02	335,01	26,10	0,09	382,55	575,79	0,43
303,04	1,58	-0,01	335,06	26,10	-0,01	384,75	648,34	-0,33
303,05	1,58	-0,02	337,42	31,30	0,03	384,84	650,02	-1,81
305,47	2,00	-0,02	337,43	31,17	-0,12	387,20	738,04	-1,78
305,48	2,00	-0,02	339,77	37,38	0,09	387,21	739,80	-0,41
308,50	2,70	0,00	339,77	37,42	0,13	387,32	746,74	2,19
308,51	2,68	-0,02	343,51	49,11	0,06	389,49	830,89	-4,06
311,05	3,42	-0,01	343,52	49,07	-0,02	389,60	839,44	-0,34
311,19	3,42	-0,05	345,83	58,34	0,41	391,95	945,36	-3,54
313,28	4,22	0,01	348,25	68,96	0,27	391,97	947,07	-2,81
313,29	4,20	-0,01	348,26	69,26	0,52	392,04	952,11	-1,20
315,74	5,22	-0,03	350,60	81,53	0,70	394,30	1062,78	-7,41
315,75	5,21	-0,05	352,99	95,89	0,79	394,30	1065,29	-4,90
318,06	6,48	0,02	353,01	95,66	0,43	394,34	1071,08	-1,29
318,08	6,44	-0,02	355,34	111,96	0,67	396,67	1197,20	-8,79
318,36	6,53	-0,09	357,74	131,84	1,52	396,71	1205,90	-2,50
318,41	6,59	-0,06	357,77	131,89	1,32	396,71	1202,50	-5,90
318,43	6,59	-0,07	360,09	153,41	1,71	396,78	1210,12	-2,52
318,44	6,58	-0,09	362,47	178,95	2,46			
320,47	7,91	-0,05	362,53	178,12	0,97			
320,49	7,95	-0,02	364,77	205,76	1,97			

<b>Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир</b>								
Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	ρ, Па	Р <sub>эсп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>
283,31	0,18	0,00	312,66	3,30	0,00	342,22	35,64	0,14
283,31	0,18	0,00	315,07	4,09	0,00	344,63	42,21	0,01
283,32	0,18	0,00	315,08	4,09	0,00	347,05	50,17	0,12
285,74	0,23	0,00	317,51	5,05	0,00	349,48	59,19	-0,06
285,75	0,23	0,00	317,53	5,06	0,00	352,67	73,65	0,02
288,17	0,30	0,00	319,97	6,23	0,00	355,09	87,02	0,47
288,18	0,30	0,00	319,99	6,24	-0,01	357,51	101,61	0,13
290,64	0,39	0,00	322,42	7,65	0,00	359,94	119,22	0,45
290,65	0,39	0,00	322,43	7,65	-0,01	362,36	138,92	0,36
293,02	0,50	0,00	324,83	9,32	-0,01	364,78	161,74	0,48
293,04	0,50	0,00	324,83	9,31	-0,02	367,20	188,18	0,96
295,55	0,65	0,00	325,23	9,63	-0,01	369,62	217,25	0,38
295,55	0,65	0,00	327,25	11,32	-0,02	372,05	251,38	0,60
297,92	0,83	0,00	327,27	11,33	-0,03	374,47	289,22	0,05
297,94	0,83	0,00	327,65	11,74	0,02	376,89	334,22	1,52
300,44	1,06	0,00	327,68	11,72	-0,02	379,33	381,72	-0,67
300,46	1,06	0,00	330,07	14,19	-0,01	381,74	438,32	0,49
302,84	1,33	0,00	332,50	17,11	-0,05	384,17	499,23	-1,60
302,87	1,33	0,00	332,53	17,23	0,03	386,58	570,12	-0,98
305,34	1,69	0,00	334,91	20,63	-0,01	389,01	647,7	-2,93
305,36	1,69	0,00	334,94	20,68	-0,01	391,42	738,24	-0,76
307,74	2,11	0,00	337,35	24,77	-0,04	393,85	836,55	-2,09
307,77	2,12	0,00	337,38	24,87	0,00	396,27	947,78	-1,64
310,22	2,65	0,00	339,77	29,68	-0,01	398,67	1071,35	-0,43
310,23	2,65	-0,01	339,78	29,65	-0,06			
312,64	3,29	0,00	342,19	35,33	-0,09			
<b>Триэтиленгликоль монобутиловый эфир</b>								
284,16	0,03	0,00	332,67	4,53	0,04	374,45	98,85	0,14
284,16	0,03	0,00	335,09	5,56	0,05	374,45	98,69	-0,02
285,11	0,03	0,00	337,54	6,83	0,07	376,82	114,26	-0,41
286,57	0,04	0,00	339,92	8,28	0,07	379,28	133,61	-0,01
286,57	0,04	0,00	342,39	10,10	0,08	379,28	133,42	-0,20
288,95	0,05	0,00	342,94	10,56	0,10	382,55	162,93	-0,17
288,98	0,05	0,00	342,95	10,53	0,06	385,01	187,81	-1,13
291,44	0,07	0,00	342,95	10,55	0,08	385,02	187,46	-1,60
292,24	0,08	0,00	342,95	10,56	0,09	387,40	216,90	-0,57
292,31	0,08	0,00	345,37	12,76	0,09	389,86	248,69	-2,04
292,41	0,08	0,00	345,38	12,76	0,08	389,87	249,03	-1,84
293,77	0,10	0,00	345,38	12,76	0,08	392,25	285,86	-1,40
293,81	0,10	0,00	345,39	12,77	0,08	394,66	326,19	-2,58
296,29	0,13	0,00	347,79	15,40	0,12	394,70	327,09	-2,41
296,30	0,13	0,00	347,79	15,42	0,14	397,08	373,47	-2,18
298,59	0,16	0,00	347,80	15,39	0,10	399,48	424,66	-3,19
298,68	0,17	0,00	350,20	18,51	0,16	399,49	425,27	-2,81
301,13	0,22	0,00	350,21	18,44	0,08	401,90	482,96	-3,83
301,16	0,22	0,00	350,22	18,48	0,10	404,31	548,10	-4,31

Продолжение таблицы П5.1

Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>	Т, К	р, Па	Р <sub>эксп.</sub> - Р <sub>расч.</sub>
303,44	0,28	0,00	350,23	18,51	0,12	404,33	549,96	-3,02
303,57	0,28	0,00	352,63	22,13	0,12	406,74	623,55	-2,69
305,91	0,36	0,00	352,63	22,17	0,16	406,83	625,63	-3,50
306,05	0,37	0,00	352,64	22,14	0,12	409,14	702,50	-4,94
308,25	0,46	0,00	355,04	26,41	0,14	409,16	705,29	-2,86
308,36	0,47	0,00	355,05	26,48	0,19	411,55	793,69	-4,31
308,45	0,47	0,00	357,47	31,39	0,07	411,68	797,47	-5,69
310,74	0,59	0,01	359,89	37,36	0,17	413,97	893,40	-5,46
313,22	0,76	0,01	359,91	37,53	0,28	413,99	898,24	-1,50
315,59	0,96	0,01	362,31	44,33	0,28	416,38	1003,87	-6,18
318,06	1,21	0,01	364,72	52,21	0,23	416,40	1008,87	-2,15
320,44	1,52	0,02	364,78	52,51	0,32	416,45	1007,60	-5,85
322,95	1,91	0,02	367,15	61,30	0,05	416,50	1009,68	-6,20
325,35	2,39	0,03	369,60	72,25	0,16	418,80	1128,86	-4,55
327,82	2,98	0,03	369,61	72,34	0,20	418,81	1129,37	-4,58
330,21	3,66	0,03	371,98	84,21	-0,01	421,21	1265,48	-3,42

$T$  – температура эксперимента,  $K$ ;  $p$  – давление насыщенного пара исследуемого соединения при температуре  $T$ ,  $Па$ .

## Приложение 6

*Таблица П 6.1 – Значения приведенных параметров для расчета  $\Delta_{исп}H^o(T_{cp})$  (кДж/(моль·К)) и  $\Delta_{исп}S(T_{cp})$  (кДж/(моль·К)) на основе экспериментальных р-Т данных*

№	Соединения	Т, К	$A_f$	$B_f$	Метод
<b><i>Моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей</i></b>					
1	Этиленгликоль моно- <i>трет</i> -бутиловый эфир	288,3-327,7	251,0	76758	Т
		284,01-317,51	255,7	76883	С
2	Диэтиленгликоль монобутиловый эфир	293,2-359,7	312,3	102396	Т
		285,0-379,7	311,7	101598	С
3	Триэтиленгликоль монометиловый эфир	298,1-352,7	321,9	105547	Т
		283,9-396,8	317,0	107739	С
4	Триэтиленгликоль моноэтиловый эфир	298,1-352,7	337,7	108975	Т
		283,3-398,7	331,1	109199	С
5	Триэтиленгликоль монобутиловый эфир	298,0-357,8	370,1	121387	Т
		284,2-421,2	349,8	122441	С
<b><i>Глицерин и алкиловые эфиры глицерина</i></b>					
6	Глицерин	303,6-436,13	295,1	111327	С
7	3-Метоксипропандиол-1,2	298,1-357,7	285,0	93417	Т
10	1,3-Диэтиловый эфир глицерина	291,3-332,9	293,6	90396	Т
		278,4-344,8	281,4	88825	С
11	(±)-1-Моно- <i>трет</i> -бутиловый эфир глицерина	298,0-357,8	318,6	104455	Т
12	$\alpha,\alpha$ -Диглицерин,	399,0-448,8	371,7	157646	Т
<b><i>Ацетали</i></b>					
13	1,1-Диэтокси-2-метоксиэтан	278,5-318,7	260,2	77673	Т
14	1,1,3-Триэтокси-пропан	283,3-327,9	290,4	87990	Т
15	1,1-Диэтокси-пропан	278,5-318,6	228,3	68130	Т
16	1,1-Диэтокси-2-метилпропан	275,2-312,9	241,7	70844	Т
17	1,1-Диэтокси-бутан	278,6-322,8	249,7	74450	Т

Т – метод транспирации, С – статический метод.