

## ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2025 г. Ю. Ф. Ямщикова<sup>а</sup>, С. В. Портнова<sup>а</sup>, Е. Л. Красных<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО “Самарский государственный технический университет”, Самара, Россия

\*e-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 08.05.2024 г.

С использованием метода транспирации в температурном интервале 303–369 К определены давления насыщенных паров сложных диэфиров яблочной кислоты и линейных спиртов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>. На основе полученных данных были определены значения энтальпий испарения эфиров при 298.2 К. Получены корреляции энтальпий испарения от индексов Ковача и числа углеродных атомов. Оценены вклады гидроксильной группы и межмолекулярных водородных связей в  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  (298.15 К). Проведена модификация авторского QSPR-метода для расчета значений энтальпий испарения сложных эфиров гидроксикислот.

**Ключевые слова:** сложные эфиры яблочной кислоты, давления насыщенных паров, энтальпия испарения, QSPR-метод

**DOI:** 10.31857/S0044453725010026, **EDN:** EIXTNJ

Яблочная кислота — это дикарбоновая гидроксикислота, которая имеет широкий спектр применения. Яблочная кислота в основном используется в пищевой промышленности в качестве регулятора кислотности и вкусовой добавки [1–3]. Полимеры на основе яблочной кислоты находят применение в медицине в качестве хирургических нитей и имплантатов [4–8]. В фармацевтической химии данная кислота используется в изготовлении наносистем для доставки лекарств [9, 10]. Также яблочная кислота и ее эфиры применяются в качестве эффективных “зеленых” растворителей [11, 12].

Яблочную кислоту можно получать нефтехимическим и ферментативным путем. Традиционно кислоту получают химическим методом путем гидратации малеинового ангидрида в условиях высокой температуры и давления. Так как в последние десятилетия все больше внимания уделяется переходу к “зеленой” химии, то предпочтительнее производство с помощью биотехнологий на основе возобновляемого субстрата [13, 14]. При этом, биотехнологический процесс должен быть экономически конкурентоспособным, что является наиболее важным фактором коммерциализации процесса. Министерство энергетики США оценивает яблочную кислоту как один из двенадцати перспективных прекурсоров, которые могут быть произведены в больших количествах из биомассы [15]. Данные об объеме рынка яблочной кислоты колеблются от 60000 до 200000 тонн в год [13, 16]. При постоянно растущем спросе прогнозируется, что в ближайшие

годы производство увеличится еще на 150000 тонн в год [13]. В рамках развития “зеленой” химии, такой метод составит конкуренцию нефтехимическому методу производства малеинового ангидрида, объем которого в 2023 году оценивается в 3.2 млн тонн [17].

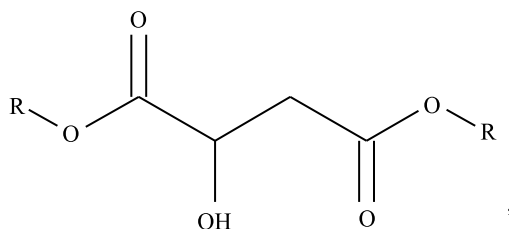
В настоящее время на стоимость яблочной кислоты, получаемой по биотехнологическому методу, более 50% приходится на выделение продукта [18]. Применение реакционно-дистилляционных процессов с получением сложных эфиров яблочной кислоты позволит снизить стоимость продукции [19, 20]. Соответственно, для проектирования технологии блока дистилляции, требуются прецизионные данные по давлениям насыщенных паров и энтальпиям испарения эфиров.

Имеющиеся литературные данные по сложным эфирам яблочной кислоты представлены только работой [21], в которой представлены коэффициенты уравнения Антуана для метилового и этилового эфиров.

Данная работа продолжает наши исследования по определению термодинамических и физико-химических свойств сложных эфиров природных гидроксикислот [22–24].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сложных эфиров были получены путем этерификации яблочной кислоты соответствующим спиртом. Методика синтеза описана в ра-



$R = \text{CH}_3\text{-}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}.$

**Рис. 1.** Структура сложных диэфиров яблочной кислоты.

**Таблица 1.** Характеристики образцов полученных сложных эфиров яблочной кислоты

Эфир	CAS RN	Чистота эфиров (ГЖХ), мас.
Диметилмалат	1587-15-1	0.999
Диэтилмалат	7554-12-3	0.999
Ди- <i>n</i> -пропилмалат	1587-17-3	0.998
Ди- <i>n</i> -бутилмалат	1587-18-4	0.998
Ди- <i>n</i> -пентилмалат	—	0.997

боте [24]. Были синтезированы эфиры следующей структуры (рис. 1).

Чистоту образцов определяли методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа Кристалл-2000М оснащенный пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером  $100 \text{ м} \times 0.2 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$  с привитой неподвижной жидкой фазой DB-1. Содержание воды в эфирах определяли ГЖХ с детектором по теплопроводности и насадочной колонкой с фазой Chromosorb HP 10% длиной 1 м. Ни в одном из образцов эфиров воды обнаружено не было. Чистота полученных эфиров представлена в табл. 1.

Давления насыщенных паров исследуемых эфиров были определены методом переноса и на основе полученных давлений были рассчитаны значения энтальпий испарения эфиров. Методика эксперимента и расчетов представлена в работах [23, 25, 26].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Давления насыщенных паров и энтальпии испарения

Полученные значения давлений насыщенных паров, значения  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) и значения изменения теплоемкости перехода “газ-жидкость” ( $\Delta_f^{\text{g}} C_{p,m}^0$ ) представлены в табл. 2, а на рис. 2 и 3 представлены зависимости логарифмов давлений насыщенных паров (полученных в данной работе

и литературных данных [21]) от обратной температуры для диметил- и диэтилмалатов.

Как видно из рис. 2 и 3, полученные нами давления насыщенных паров диметил- и диэтилмалатов немного ниже литературных значений. Это может быть связано с тем, что в работе [21] приведены только данные по коэффициентам уравнения Антуана, но нет данных по чистоте образцов и методе определения давлений. При этом рассчитанные из значений давлений насыщенных паров значения  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) с учетом погрешности сопоставимы между собой ( $74.4 \pm 1.3 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $75.1 \text{ кДж моль}^{-1}$  для диметилмалата,  $76.4 \pm 1.1 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $78.1 \text{ кДж моль}^{-1}$  для диэтилмалата).

Для проверки внутренней согласованности экспериментальных результатов по  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K), были проведены корреляции значений  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) с числом атомов углерода в спиртовом фрагменте и с индексами Ковача [22, 23, 28] (рис. 4). Как видно из графика, значение  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) диметилмалата выпадает из линейной зависимости. Такое же поведение характерно и для диметилсукцината (рис. 4) [29, 30]. Этот факт может быть обусловлен различиями меж- и внутримолекулярных водородных связей в жидкой и газовой фазах, энтропийным фактором [22, 23] и высоким дипольным моментом алифатических эфиров [31].

В целом корреляция значений  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) от числа углеродных атомов спиртового фрагмента ( $n_C$ ) при  $n_C \geq 2$  описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H^0 (298.15 \text{ K}) &= \\ &= (7.24 \pm 0.43) \times n_C + (61.21 \pm 1.57), \quad (1) \\ R^2 &= 0.993. \end{aligned}$$

Корреляция значений  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) от индексов Ковача ( $J_x$ ) на неполярной фазе DB-1 и при  $T=503.15 \text{ K}$  [24] описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H^0 (298.15 \text{ K}) &= \\ &= (0.0381 \pm 0.002) \times J_x + (28.42 \pm 3.50), \quad (2) \\ R^2 &= 0.993. \end{aligned}$$

Коэффициенты регрессии ( $R^2$ ) в полученных уравнениях (1) и (2) показывают хорошую согласованность полученных результатов. Кроме того, эти уравнения могут быть использованы для расчета  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  (298.15 K) при  $n_C > 5$ .

В работах [22, 23] было показано, что в сложных эфирах гликолевой и молочной кислот существуют внутри- и межмолекулярные водородные связи, обусловленные наличием в молекулах эфиров гидроксильной группы. Логично предположить, что такие же взаимодействия будут характерны и для диалкилмалатов. Вклад гидроксильной группы

Таблица 2. Результаты определения давлений насыщенных паров сложных эфиров яблочной кислоты

$T$ , К	$m$ , мг	$V(\text{He})$ , $\text{дм}^3$	$T_a$ , К	Расход $\text{He}$ , $\text{дм}^3 \text{ ч}^{-1}$	$p$ , Па	$u(p)$ , Па	$\Delta_l^g H_m^\circ$ , кДж/моль
Диметилмалат: $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K}) = (74.4 \pm 1.3) \text{ (кДж моль}^{-1}) \ln p = \frac{388.3}{R} - \frac{114870.1}{RT} - \frac{135.6}{R} \ln \left( \frac{T}{298.15} \right)$							
303.5	1.64	10.714	301.2	10.71	2.36	0.08	73.66
305.5	1.80	9.424	298.2	9.42	2.92	0.10	73.39
307.7	2.66	10.209	298.2	9.42	3.99	0.12	73.09
309.5	2.52	8.434	300.7	7.23	4.61	0.14	72.85
311.6	1.80	5.497	298.2	9.42	5.00	0.15	72.56
313.6	1.90	4.712	298.2	9.42	6.17	0.18	72.29
315.4	2.42	4.819	300.7	7.23	7.73	0.22	72.05
317.5	1.77	3.141	298.2	9.42	8.59	0.24	71.76
319.5	2.25	3.273	297.7	3.27	10.47	0.29	71.49
321.3	2.08	2.626	300.2	3.50	12.16	0.33	71.25
323.5	2.96	2.922	298.2	5.84	15.50	0.41	70.95
325.5	2.45	2.182	297.2	3.27	17.12	0.45	70.68
327.2	2.71	2.043	300.2	3.50	20.45	0.54	70.45
329.5	2.94	1.948	299.2	5.84	23.16	0.60	70.14
331.4	2.32	1.364	298.2	3.27	25.98	0.67	69.88
333.1	2.33	1.167	299.7	3.50	30.64	0.79	69.65
335.4	2.61	1.071	299.2	5.84	37.36	0.96	69.34
337.4	2.20	0.818	298.2	3.27	41.02	1.05	69.07
339.4	2.10	0.655	298.2	3.27	49.00	1.25	68.79
341.4	2.17	0.584	299.7	3.50	57.17	1.45	68.52
343.3	2.41	0.545	298.2	3.27	67.69	1.72	68.27
Диэтилмалат: $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K}) = (76.4 \pm 1.1) \text{ (кДж моль}^{-1}) \ln p = \frac{396.3}{R} - \frac{118512.4}{RT} - \frac{141.2}{R} \ln \left( \frac{T}{298.15} \right)$							
313.4	3.11	10.714	296.2	8.57	3.77	0.12	74.27
315.4	3.25	9.286	295.7	8.57	4.54	0.14	73.98
317.3	2.18	5.385	296.7	4.62	5.27	0.16	73.72
319.3	3.07	6.371	296.2	6.95	6.25	0.18	73.43
321.3	3.21	5.429	295.7	8.57	7.65	0.22	73.15
323.2	2.93	4.231	296.2	4.62	8.98	0.25	72.88
325.2	3.35	4.054	296.2	6.95	10.70	0.29	72.60
327.2	3.39	3.286	295.7	8.57	13.34	0.36	72.32
329.1	3.02	2.692	296.2	4.62	14.54	0.39	72.05
331.1	3.21	2.500	296.2	3.75	16.61	0.44	71.77
333.5	3.58	2.206	294.7	5.29	20.91	0.55	71.43
335.0	2.96	1.692	296.2	4.62	22.62	0.59	71.22
337.1	2.98	1.563	296.2	3.75	24.67	0.64	70.92
339.4	3.15	1.324	295.2	5.29	30.74	0.79	70.60
340.9	4.26	1.538	296.2	4.62	35.84	0.92	70.38
343.0	3.03	1.000	295.7	3.75	39.17	1.00	70.09
345.4	3.42	0.882	295.2	5.29	49.99	1.27	69.75
346.8	6.53	1.538	296.2	4.62	54.92	1.40	69.55
348.9	3.17	0.625	295.2	3.75	65.39	1.66	69.25
351.3	5.07	0.882	295.7	5.29	74.24	1.88	68.92
353.3	21.72	3.333	295.2	8.33	84.08	2.13	68.63

Таблица 2. Продолжение

$T$ , К	$m$ , мг	$V(\text{He})$ , дм <sup>3</sup>	$T_a$ , К	Расход, дм <sup>3</sup> ч <sup>-1</sup>	$p$ , Па	$u(p)$ , Па	$\Delta_f^g H_m^\circ$ , кДж/моль
Ди- <i>n</i> -пропилмалат: $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K}) = (82.1 \pm 1.5) \text{ (кДж моль}^{-1})$ $\ln p = \frac{412.0}{R} - \frac{126996.6}{RT} - \frac{150.7}{R} \ln \left( \frac{T}{298.15} \right)$							
313.4	0.77	10.345	298.2	10.34	0.84	0.05	79.77
315.6	1.22	12.069	297.7	10.34	1.14	0.05	79.44
317.5	1.77	14.655	298.2	10.34	1.37	0.06	79.16
319.5	1.32	8.780	294.2	8.78	1.68	0.07	78.86
321.3	1.79	10.588	296.7	10.59	1.91	0.07	78.58
323.3	1.89	9.643	296.2	6.43	2.21	0.08	78.28
325.5	1.66	6.585	295.2	8.78	2.83	0.10	77.95
327.2	1.80	6.176	296.7	10.59	3.29	0.11	77.70
329.2	1.57	4.286	296.2	6.43	4.13	0.13	77.39
331.4	1.91	4.390	295.2	8.78	4.90	0.15	77.06
333.4	1.82	3.763	296.2	6.45	5.45	0.16	76.76
335.4	1.97	3.220	296.2	8.78	6.90	0.20	76.46
337.4	1.84	2.634	296.2	8.78	7.87	0.22	76.16
339.4	1.81	2.151	296.2	6.45	9.48	0.26	75.86
341.3	1.77	1.902	296.2	8.78	10.47	0.29	75.57
343.3	4.70	4.348	296.7	6.52	12.21	0.33	75.27
344.8	1.78	1.493	296.2	4.48	13.46	0.36	75.04
347.3	1.63	1.183	296.2	6.45	15.50	0.41	74.67
349.2	3.74	2.174	296.2	6.52	19.39	0.51	74.38
350.8	1.63	0.896	296.2	4.48	20.57	0.54	74.14
353.2	2.44	1.087	296.2	6.52	25.36	0.66	73.78
Ди- <i>n</i> -бутилмалат: $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K}) = (89.7 \pm 1.9) \text{ (кДж моль}^{-1})$ $\ln p = \frac{433.7}{R} - \frac{137713.9}{RT} - \frac{161.2}{R} \ln \left( \frac{T}{298.15} \right)$							
323.5	1.18	19.091	296.2	10.91	0.62	0.02	85.57
325.3	1.05	14.754	298.2	9.84	0.72	0.02	85.28
327.3	0.98	13.793	291.2	10.35	0.70	0.02	84.96
329.5	1.49	16.071	292.2	10.71	0.92	0.03	84.61
331.2	1.50	12.500	295.2	10.71	1.20	0.03	84.33
331.5	1.55	14.285	292.2	10.71	1.07	0.03	84.28
333.2	1.26	10.056	292.2	10.06	1.24	0.03	84.01
335.5	1.47	8.928	292.2	10.71	1.63	0.04	83.64
337.1	1.73	8.929	295.2	10.71	1.93	0.05	83.38
339.2	1.47	6.704	292.2	10.06	2.17	0.06	83.04
341.3	1.65	6.364	296.2	10.91	2.60	0.07	82.70
343.3	1.71	5.556	294.2	8.33	3.05	0.08	82.38
345.1	2.00	5.555	291.2	7.41	3.55	0.09	82.09
347.4	1.82	4.018	293.2	8.04	4.50	0.11	81.72
349.3	1.88	3.472	295.2	8.33	5.40	0.14	81.41
349.3	1.94	3.571	292.2	10.71	5.36	0.14	81.41
351.2	1.57	2.459	298.2	9.84	6.44	0.16	81.11
353.2	1.78	2.425	297.2	4.16	7.35	0.19	80.79
355.2	2.00	2.222	295.2	6.67	8.99	0.23	80.46
356.7	1.70	1.705	295.2	5.11	9.94	0.25	80.22
359.1	1.53	1.386	297.2	4.16	11.11	0.28	79.83

Таблица 2. Окончание

$T$ , К	$m$ , мг	$V(\text{He})$ , $\text{дм}^3$	$T_a$ , К	Расход, $\text{дм}^3 \text{ч}^{-1}$	$p$ , Па	$u(p)$ , Па	$\Delta_f^g H_m^\circ$ , кДж/моль
359.2	1.82	1.607	293.2	8.04	11.23	0.28	79.82
361.2	2.46	1.786	293.2	10.71	13.61	0.34	79.50
363.2	2.08	1.339	293.2	8.04	15.34	0.39	79.17

Ди-*n*-пентилмалат:  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K}) = (98.0 \pm 1.0) \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)}$   $\ln p = \frac{457.6}{R} - \frac{149393.0}{RT} - \frac{172.4}{R} \ln \left( \frac{T}{298.15} \right)$

329.5	0.41	17.419	298.2	11.61	0.21	0.03	92.60
331.5	0.39	14.423	298.7	11.54	0.25	0.03	92.25
333.5	0.48	13.548	298.2	11.61	0.32	0.03	91.91
335.4	0.49	11.538	298.7	11.54	0.38	0.03	91.58
337.4	0.48	9.615	298.7	11.54	0.45	0.04	91.23
339.4	0.23	3.982	298.2	7.96	0.53	0.04	90.89
341.4	0.50	6.731	299.2	11.54	0.67	0.04	90.54
343.4	0.51	5.769	299.2	11.54	0.80	0.05	90.20
345.3	0.55	5.310	298.2	7.96	0.94	0.05	89.87
347.3	0.49	3.846	299.2	11.54	1.14	0.05	89.53
348.9	0.54	3.723	299.2	6.57	1.32	0.06	89.25
351.2	0.61	3.319	298.2	7.96	1.67	0.07	88.85
353.3	0.41	1.923	299.2	11.54	1.92	0.07	88.49
354.8	0.56	2.299	299.2	6.57	2.20	0.08	88.23
357.1	0.59	1.991	298.7	7.96	2.69	0.09	87.84
359.2	0.57	1.685	299.2	6.74	3.06	0.10	87.48
360.7	0.57	1.423	299.2	6.57	3.64	0.12	87.22
363.1	0.71	1.434	298.7	6.62	4.45	0.14	86.80
365.1	0.63	1.124	299.2	6.74	5.05	0.15	86.46
367.1	0.70	1.124	299.2	6.74	5.68	0.17	86.11
369.1	0.83	1.095	299.2	6.57	6.91	0.20	85.77

Обозначения:  $T$  – температура исследования ( $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ),  $m$  – масса перенесенного вещества, сконденсированного при  $T = 228.2 \text{ K}$ ;  $V(\text{He})$  – объем гелия ( $u(V) = 0.005 \text{ дм}^3$ ) пошедшего на перенос  $m$  ( $u(m) = 0.0001 \text{ г}$ ) образца;  $T_a$  – температура измерения расхода гелия;  $p$  – давление насыщенного пара при температуре  $T$ ;  $u(p)$  – погрешность, определенная по уравнению  $u(p) = 0.025 + 0.025(p)$ ,  $p$ , Па. Методика расчета погрешности для  $T$ ,  $V$ ,  $p$ ,  $m$  приведена в работе [27].

и межмолекулярных водородных связей в  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K})$  эфиров гидроксикарбоновых кислот оценивали с помощью экспериментальных значений энтальпии испарения и концепции гомоморфных соединений [32, 33]. В качестве гомоморфных гомологов использовали сложные эфиры алкилацетатов, алкилпропионатов и диалкилсукцинатов соответственно для алкилгликолатов, алкиллактатов и диалкилмалатов. Значения  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K})$  для гомоморфных соединений были взяты из базы данных термодинамического исследовательского центра Национального института стандартов и технологий NIST ChemistryWebBook [34]. Отклонения значений  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K})$  эфиров гидроксикарбоновых кислот и их гомоморфных аналогов представлены в табл. 3.

Анализ данных представленных в табл. 3 показывает, что вклад в  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (298.15 \text{ K})$  гидроксильной

группы и энергии водородных связей уменьшается с увеличением длины спиртового остатка. При этом, вклад гидроксильной группы и энергии водородных связей уменьшается в следующей последовательности: гликолаты – лактаты – малаты. Это можно объяснить тем, что заместители у гидроксильной группы экранируют гидроксильную группу и соответственно уменьшают энергию водородных связей. В случае алкилгликолатов экранирование происходит с одной стороны молекулы, а в случае алкиллактатов и диалкилмалатов с двух (рис. 5). При этом заместители у диалкилмалатов имеют больший размер, чем метильный заместитель у алкиллактатов и, соответственно, экранирование гидроксильной группы происходит значительнее.

В связи с вышесказанным, потребовалась корректировка авторского QSPR-метода прогнози-

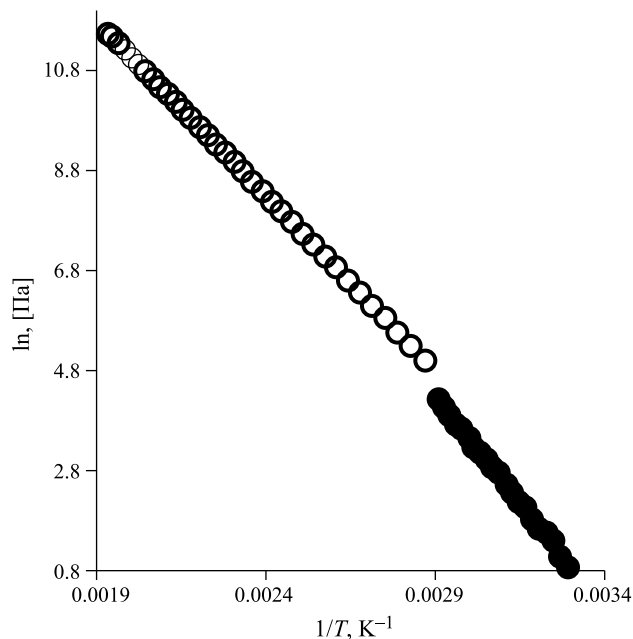


Рис. 2. Сравнение давлений насыщенных паров для диметилмалата: • — данная работа; ○ — [21].

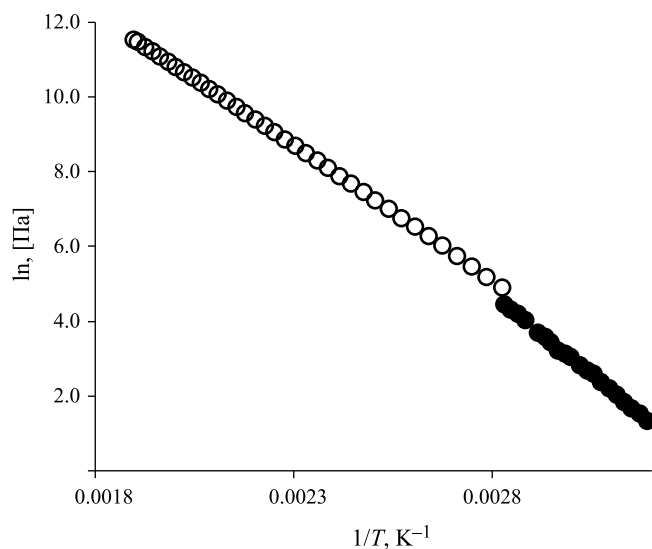


Рис. 3. Сравнение давлений насыщенных паров для диэтилмалата: • — данная работа; ○ — [21].

рования  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$  (298.15 K) и  $\Delta_f^{\circ} C_{p,m}^{\circ}$  [25, 26]. Были внесены изменения, касающиеся влияния заместителей на величину энергии водородных связей, расположенных рядом с гидроксильной группой и получено уравнение:

$$\chi_b = 11.3 - (1.316 \cdot \ln(^{0-3}\chi_{\text{alk1}} \cdot ^{0-3}\chi_{\text{alk2}} \cdot m) - 0.220), \quad (3)$$

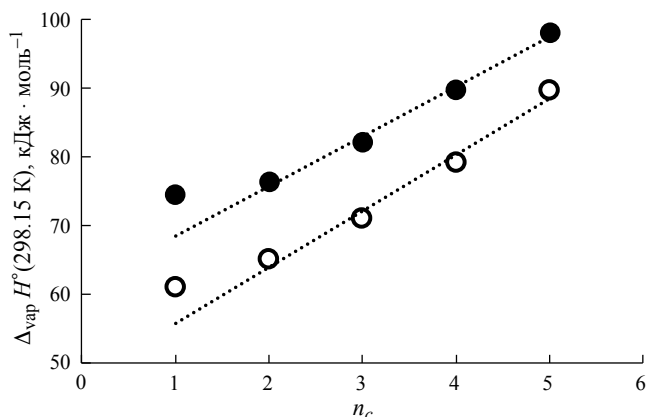
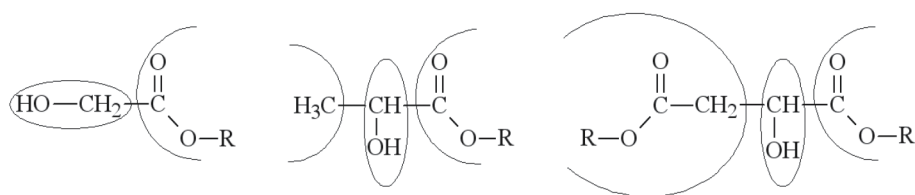


Рис. 4. Зависимости значений  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$  (298.15 K) от числа углеродных атомов спиртового фрагмента.

Таблица 3. Отклонения ( $\Delta$ ) значений  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$  (298.15 K) эфиров гидроксикарбоновых кислот и их гомоморфных аналогов (в кДж моль<sup>-1</sup>).

$n_C$	$\Delta$	$n_C$	$\Delta$
$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$ (298.15 K) (HO-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H) – $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$ (298.15 K) (CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H)			
1	19.2	5	16.4
2	20.1	6	18.8
3	20.2	8	16.9
4	20.7		
$\Delta_f^{\circ} H_m^{\circ}$ (298.15 K) (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> (OH)-CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H) – $\Delta_f^{\circ} H_m^{\circ}$ (298.15 K) (CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H)			
1	16.2	3	12.6
2	15.0	4	
$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$ (298.15 K) (H-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H) – $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$ (298.15 K) (H-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H)			
1	13.4	4	10.6
2	11.3	5	9.3
3	11.1		

где 11.3 — вклад энергии водородных связей от OH-группы,  $^{0-3}\chi_{\text{alk}}$  — суммарный индекс алкана, соответствующий заместителю возле гидроксильной группы (например, для заместителя -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> это пропан, для заместителя -CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> бутан) [25], 1.316 и 0.220 оптимизационные параметры. В результате итоговое уравнение для расчета значений  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$  (298.15 K) стало выглядеть следующим образом:



**Рис. 5.** Расположение заместителей относительно  $-\text{OH}$ -группы в молекулах алкилгликолатов, алкиллактатов и диалкилмалатов.

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальных значений  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  (298.15 K) в кДж моль $^{-1}$  и рассчитанных QSPR-методом

$n_C$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ exp.	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ calc. (4)	$n$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ exp.	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ calc. (4)
Алкилгликолаты					
1	52.2±1.2	49.9	5	65.0±1.1	65.5
2	55.1±1.0	53.3	6	70.7±1.3	69.5
3	58.2±1.0	57.2	8	77.6±2.1	78.5
4	62.7±1.4	61.2			
AAPE/%					2.2
MAPE/%					4.5
Алкиллактаты					
1	50.2±0.4	50.2	8	78.6±1.6	79.2
2	52.8±0.4	53.8	10	89.0±2.2	88.4
3	56.1±0.5	57.7	12	98.7±3.0	97.7
4	60.2±0.5	61.8	14	111.3±3.8	107.1
5	64.9±0.7	66.1	16	118.9±3.8	116.5
6	69.7±1.2	70.2			
AAPE/%					1.7
MAPE/%					3.8
Диалкилмалаты					
1	74.4±1.3	77.3	4	89.7±1.9	88.6
2	76.4±1.1	79.3	5	98.0±1.0	94.7
3	82.1±1.5	84.3			
AAPE/%					3.0
MAPE/%					3.9

Обозначения:  $\text{AAPE} = (100/N)(\sum |Y_c^{\text{exp}} - Y_c^{\text{calc}}|/Y_c^{\text{exp}})$ , где  $N$  – число экспериментальных точек,  $Y_c^{\text{exp}}$  и  $Y_c^{\text{calc}}$  – экспериментальные и расчетные значения  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  (298.15 K);  $\text{MAPE} = 100 \cdot (|Y_c^{\text{exp}} - Y_c^{\text{calc}}|_{\text{max}}/Y_c^{\text{exp}})$ .

$${}^{0-3}\chi = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4} + \chi_{\text{mm}} + \chi_{\text{b}}, \quad (4)$$

где  ${}^0\chi$ ,  ${}^1\chi$ ,  ${}^2\chi$ ,  ${}^3\chi$  – индексы связанности;  $\chi_{\text{mm}}$  – вклад межмолекулярных взаимодействий;  $\chi_{\text{b}}$  – вклад водородных связей.

Результаты расчета модифицированным QSPR-методом представлены в табл. 4, из которой видна хорошая сходимость экспериментальных и расчетных данных. Погрешность расчета не превышает 5%.

Работа выполнена при поддержке базовой части государственного задания № 0778-2020-0005.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vinoth Kumar R., Pakshirajan K., Pugazhenth G. Malic and Succinic Acid, in: *Platf. Chem. Biorefinery*, Elsevier, 2016. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802980-0.00009-2>
- Martínez-Zepeda D.L., Meza-González B., Álvarez-Hernández M.L. et al. // *Dyes Pigments*. 2021. V. 188 P. 109239.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109239>
- Li Z.-J., Hong P.-H., Da Y.-Y. et al. // *Metab. Eng.* 2018. V. 48. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.ymben.2018.05.010>
- Lee J.A., Ahn J.H., Lee S.Y. Organic Acids: Succinic and Malic Acids, in: *Compr. Biotechnol.*, Elsevier, 2019. P. 172.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00159-2>
- Kaminský J., Horáčková F., Białčková N. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 125. P. 11350.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05480>
- Kuz'mina N.S., Prokhorova A.A., Portnova S.V., Krasnykh E.L. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2022. V. 64. P. 636.  
<https://doi.org/10.1134/S156009042270052X>
- Li Y., Miao Y., Yang L. et al. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 455. P. 140572.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140572>
- Yang R., Wang B., Li M. et al. // *Ind. Crops Prod.* 2019. V. 136. P. 121.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.073>
- Ljubimova J.Y., Fujita M., Ljubimov A.V. et al. // *Nanomed.* 2008. V. 3. P. 247.  
<https://doi.org/10.2217/17435889.3.2.247>
- Loyer P., Cammas-Marion S. // *J. Drug Target.* 2014. V. 22. P. 556.  
<https://doi.org/10.3109/1061186X.2014.936871>
- Nguyen H.V.D., De Vries R., Stoyanov S.D. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 14166.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04982>
- Yan Y., An H., Liu Y. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 242. P. 125056.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125056>
- Xi Y., Fan F., Zhang X. // *Green Carbon*. 2023. V. 1. P. 118.  
<https://doi.org/10.1016/j.greenca.2023.10.005>
- Jiang Y., Ye X., Zheng T. et al. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2021. V. 30. P. 105.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.10.017>
- Werpy T., Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004. 77 p.  
<https://doi.org/10.2172/15008859>
- Kövilein A., Kubisch C., Cai L., Ochsenreither K. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. P. 513.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.6269>
- Liu J., Xie Z., Shin H. et al. // *J. Biotechnol.* 2017. V. 253. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2017.05.011>
- Dai Z., Zhou H., Zhang S. et al. // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 258. P. 345.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.001>
- Su C.-Y., Yu C.-C., Chien I.-L., Ward J.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 11070.  
<https://doi.org/10.1021/ie303192x>
- Li Q.-Z., Jiang X.-L., Feng X.-J. et al. // *J. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 26. P. 1.  
<https://doi.org/10.4014/jmb.1505.05049>
- Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Springer Netherlands, Dordrecht, 1987.  
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>
- Emel'yanenko V.N., Yermalayeu A.V., Portnova S.V. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 128. P. 55–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.029>
- Portnova S.V., Yamshchikova Y.F., Krasnykh E.L. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. P. 2566–2577.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01195>
- Portnova S.V., Yamshchikova Yu.F., Krasnykh E.L. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. P. 577–583.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419020213>
- Krasnykh E.L., Portnova S.V. // *J. Struct. Chem.* 2017. V. 58. P. 706.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476617040096>
- Krasnykh E.L., Portnova S.V. // *Ibid.* 2016. V. 57. P. 437.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476616030033>
- Verevkin S.P., Sazonova A.Yu., Emel'yanenko V.N. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. P. 89–103.  
<https://doi.org/10.1021/je500784s>
- Portnova S.V., Kuzmina N.S., Yamshchikova Y.F., Krasnykh E.L. // *Ibid.* 2022. V. 67. P. 2323.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00267>
- Lipp S.V., Krasnykh E.L., Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 800.  
<https://doi.org/10.1021/je100231g>
- Portnova S.V., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. P. 990.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416050253>
- Verevkin S.P., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 1896.  
<https://doi.org/10.1021/je0602418>
- Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. V. 52. P. 301.  
<https://doi.org/10.1021/je060419q>
- Roganov G.N., Pisarev P.N., Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. V. 50. P. 1114.  
<https://doi.org/10.1021/je049561m>
- Linstrom P. // *NIST Standard Reference Database* 1997. V. 69.  
<https://doi.org/10.18434/T4D303>



**Chemical thermodynamics and thermochemistry**  
**SATURATED VAPOR PRESSURES AND ENTHALPIES**  
**OF VAPORIZATION OF MALIC ACID ESTERS**

**Yu. F. Yamshchikova<sup>a</sup>, S. V. Portnova<sup>a</sup>, and E. L. Krasnykh<sup>a, \*</sup>**

*<sup>a</sup>Samara State Technical University, Samara, Russia*

*\*e-mail: kinterm@samgtu.ru*

**Abstract.** The saturated vapor pressures of malic acid diesters and linear C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> alcohols are determined using the transpiration method in the temperature range of 303–369 K. The enthalpies of vaporization of esters at 298.2 K are determined on the basis of the obtained data. Correlations of the enthalpies of vaporization from Kovats indices and number of carbon atoms are obtained. The contributions of the hydroxyl group and intermolecular hydrogen bonds to are estimated. The author's QSPR method for calculating the values of the enthalpies of vaporization of esters of hydroxy acids is modified.

**Keywords:** malic acid esters, saturated vapor pressures, enthalpy of vaporization, QSPR method