

$$t_{\text{св}} = 300 + 116 \sqrt{5 - l_{\text{ср}}} \quad \text{при } l_{\text{ср}} \leq 5, \quad t_{\text{св}} = 300 - 38 \sqrt{l_{\text{ср}} - 5} \quad \text{при } l_{\text{ср}} > 5. \quad (1)$$

Длину l_i цепи молекулы рассчитывают по количеству атомов углерода в цепи m_{C_i} и эквивалентных длин (l_e) функциональных групп. Функциональные группы считают и концевой, и промежуточной группой. Если к молекуле присоединено несколько функциональных групп, длина каждой уменьшается во столько же раз. l_e определяют по различным коэффициентам отдельно для простых и сложных эфиров, для группы $-\text{CO}-$, группы $-\text{COO}-$, других кислородосодержащих соединений. Но данная методика сложна и многостадийна, а формулы (1) плохо работают для расчета $t_{\text{св}}$ изомерных соединений.

Т.е., новый метод расчета $t_{\text{св}}$ должен быть простым, комплексным и хорошо чувствительным к завершению действия эффектов перераспределения электронной плотности в молекуле. Нами проведен расчет $t_{\text{св}}$ по методикам, приведенными выше: по $l_{\text{ср}}$ молекулы, формулам (2) или (3) с учетом группы $-\text{COO}-$ как промежуточной и концевой с длиной «1». Из них расчет по $l_{\text{ср}}$ алкан-радикала молекулы дал коэффициенты корреляции 0,95 – для простых эфиров, 0,85 – для сложных, например бутилформиат (395 °С вместо 285 °С), изоамилбутират (416 °С вместо 320 °С. Погрешность объясняется тем, что стандартная методика расчета $l_{\text{ср}}$ не учитывает эффекты перераспределения электронной плотности в молекуле и для эфиров изомерного строения не дает адекватный результат.

Даже для нормальных сложных эфиров зависимость $t_{\text{св}}$ от $l_{\text{ср}}$ имеет не типичный характер: низкие значения $t_{\text{св}}$ для формиатов до гексилформиата включительно и для ацетатов начиная с бутилацетата; а для пропионатов и бутиратов от бутилпропионата и бутилацетата – завышенная $t_{\text{св}}$. Как и кетоны, сложные эфиры имеют связь $\text{C}=\text{O}$, которая находится посреди углеродной цепи, поэтому мезомерный эффект перераспределения электронной плотности в молекуле распространяется в обе стороны, а молекула получает повышенную способность к сопротивлению температурному влиянию. Из этого сделали вывод, что молекула кетона имеет l_e в два раза меньше количества атомов углерода. Это можно взять и как базовый принцип подхода для расчета $t_{\text{св}}$ сложных эфиров, но анализ $t_{\text{св}}$ разных гомологических рядов сложных эфиров показывает, что необходимо учесть особенности их строения.

Относительно главного отличия формиатов от других эфиров необходимо заметить, что связь $\text{C}=\text{O}$ находится в конце молекулы. Аналогично альдегиды отличаются от кетонов, что и проявляется в большей склонности к окислению кислородом и снижению $t_{\text{св}}$.

Зависимость $t_{\text{св}}$ эфиров от l_e аппроксимировали формулами:

$$l_e \leq 5 \quad t_{\text{св}} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_e}}}, \quad ^\circ\text{C}, \quad (2)$$