

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ В РЯДУ ЛАКТОНОВ

Степурко Е.Н.

Научный руководитель – Роганов Г.Н., д.х.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Полученные нами и известные из литературы значения энтальпий испарения лактонов позволяют проследить за изменением величины этого свойства в зависимости от числа атомов углерода (n) в цикле соединения. Представленный на рисунке 1 график зависимости указывает на почти монотонное возрастание величин энтальпий испарения для лактонов с n от 3 до 6, затем величины энтальпий испарения резко уменьшаются и далее для лактонов с n от 8 до 16 продолжается их монотонное возрастание. Величины энтальпии испарения для циклоалканов с увеличением размера цикла возрастают линейно (рис.1). Причиной таких изменений величин энтальпий испарений, на наш взгляд, может являться различный порядок меж- и внутримолекулярных взаимодействий в лактонах с разным размером цикла.

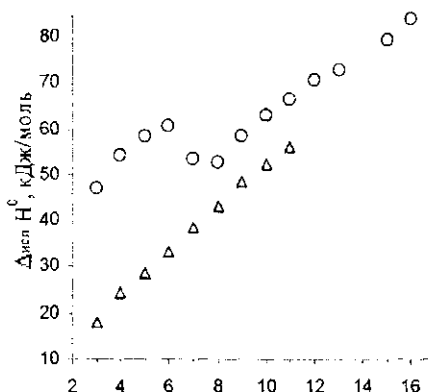


Рисунок 1. Зависимость величин энтальпий испарения от числа атомов углерода (n) в цикле соединений, 298.15 К:

○ - лактоны, Δ - циклоалканы

Квантово-химические расчеты показали, что выигрыш в энергии при образовании наиболее устойчивых димеров малых лактонов ($n \leq 6$) составляет 25-30 кДж·моль⁻¹, макролактонов ($n \geq 7$) – 3-7 кДж·моль⁻¹. Поскольку в лактонах с большими циклами карбонильный и алкоксильный атомы кислорода пространственно расположены по разные стороны от цикла, при образовании димеров в межмолекулярных взаимодействиях может участвовать преимущественно только один из них, причем с увеличением размера цикла лактонов в образовании водородных связей

принимают участие и менее активированные атомы водорода при углеродах, удаленных от кислородных атомов (в отличие от лактонов с небольшим циклом), что сказывается на прочности образующихся димеров. На наш взгляд, указанные особенности строения конформаций лактонов с малыми циклами ($n \leq 6$) и макролактонов ($n \geq 7$), а также значимое участие обоих атомов кислорода последних во внутримолекулярных взаимодействиях (в отличие от малых циклов) заметно снижают интенсивность их межмолекулярных взаимодействий, что приводит к уменьшению величин энтальпий их испарения и объясняет S-образную форму зависимости

$$\Delta_{исп.} H^{\circ} = f(n).$$

В малых циклах лактонов с $n \leq 6$ сложноэфирная группировка принимает пространственную форму с трансoidalным расположением двойной карбонильной связи C=O и связи O-C алкоксильного фрагмента (рис.2). Карбонильный кислород при этом направлен в сторону от циклов и его несвязанные взаимодействия с атомами циклических систем минимальны. Благодаря большей конформационной подвижности лактонов с $n \geq 7$ связь O-C в них, подобно ациклическим сложным эфирам, занимает цисoidalное положение по отношению к карбонильной группе C=O (рис.2). При этом группа C=O повернута в сторону цикла и между карбонильным кислородом и водородами ближайшего углерода алкоксильной группы устанавливается стабилизирующее конформацию молекулы взаимодействие.

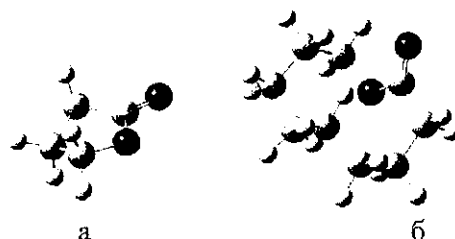


Рисунок 2. Наиболее устойчивые конформеры 4-бутанолида (а) и 9-нонанолида (б).