

СОГЛАСОВАНИЕ ВЕЛИЧИН ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ О-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

П.И. Новиков

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

Циклические органические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов в цикле, находят широкое применение в различных областях: в нефтепереработке, производстве полимерных материалов и химических волокон, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, красителей, растворителей и пр. Выделение их из природного сырья, синтез и химические превращения требуют значительных материальных и энергетических затрат. Совершенствование имеющихся и разработка новых технологий, отвечающих современным требованиям энерго- и ресурсосбережения, экологической чистоты, нуждается в достоверных термодинамических данных о всех соединениях, участвующих в химических реакциях.

Целью данной работы является установление количественной зависимости термодинамических свойств О-гетероциклов от их структуры, разработка прогнозных методик оценки величины свойств.

С целью прогноза некоторых величин свойств гетероциклических соединений, нахождения аномальных значений свойств, «выпадающих» из общей закономерности их изменений в ряду веществ, а также выбора рекомендуемых значений из нескольких известных для вещества экспериментальных величин свойства нами выполнена параметризация аддитивной схемы с учетом при классификации атомов их участия в образовании циклической системы молекулы, найдены значения постоянных и выполнены расчеты энтальпий образования в жидком и газообразном состояниях при 298,15 К кислородсодержащих шестичленных гетероциклов.

Параметризация расчетной схемы с учетом «циклическости» проведена в соответствии принципами, описанными ниже.

Формирование универсального подхода к классификации эффективных атомов требует считать двойную связь двучленным циклом, а углерод с двойной связью - моноциклическим. В соответствии с этим атом с тройной связью участвует в образовании двух двучленных циклов, а алленовый - спиро-системы. При углублении классификации и неполном учете первого окружения для каждого атома углерода (за исключением спиро-атома) нужно учесть еще число непосредственно с ним связанных атомов, «i», т.е. первичность, вторичность, третичность или четвертичность этого атома. Например, молекула 1,4-диоксана включает атомы следующих видов (с указанием их числа): $4C_2^6(O)$ и $2O_2^6$, молекула 1,3-диоксана: $C_2^6(O)$; $2C_2^6(O)$; и $2C_2^6(O,O)$; O_2^6 , молекула 2,3-дигидро-4Н-пирана: $2C_2^6$; $C_3^{2,6}$, $C_2^6(O)$; $C_3^{2,6}(O)$ и O_2^6 . Подстрочный индекс в обозначении рассматриваемого эффективного атома при обозначении гетероатомов и углеродов, непосредственно связанных с гетероатомами, обозначает число атомов элементов (кроме водорода), непосредственно связанных с рассматриваемым. Кроме того, в обозначении указываются гетероатомы, с которыми непосредственно связан рассматриваемый атом. Верхний индекс, обозначающий «циклическость» рассматриваемого атома указывает на размер гетероцикла, в который включен рассматриваемый атом.

На основании результатов аддитивных расчетов по схеме с «циклическостью» выполнено согласование величин энтальпий образования О-гетероциклических соединений: 1) выявлены соединения, величины свойств которых «выпадают» из общей закономерности их изменения в рассматриваемых рядах; 2) для веществ с несколькими известными значениями энтальпий образования отобраны величины, наиболее полно удовлетворяющие аддитивным правилам.

Расчетные значения энтальпий образования в жидкой и газовой фазах 5,5-диметил-1,3-диоксана существенно отличаются от измеренных. Вероятной причиной расхождений является, на наш взгляд, ошибка в определении энтальпии образования жидкого вещества.