

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА γ - И δ - ЛАКТОНОВ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Е.Н. Буракова

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

Лактоны широко используются для получения полимеров и сополимеров. Однако термодинамические характеристики, необходимые для выполнения термодинамического анализа химических процессов с их участием изучены недостаточно. В работе выполнены определения термодинамических свойств γ -пентанолактона, γ -гексанолактона, γ -нонанолактона, δ -пентанолактона, δ -гексанолактона, δ -нонанолактона (C_p^0 , S_m^0 , приведенных энтальпий и энергий Гиббса) в интервале 100 –1500 К методами статистической термодинамики с использованием имеющихся в литературе и полученных нами спектральных и молекулярных данных для веществ в состоянии идеального газа.

Методами квантовой химии (B3LYP/6-311++G(d,p); G3MP2) изучено конформационное распределение молекул соединений, найдены относительные энергии всех стереоизомеров лактонов. Значения произведений моментов инерции молекул γ - и δ -пентанолактонов взяты из микроволновых спектров, описанных в литературе, для остальных молекул расчет моментов инерции для каждого конформера был выполнен методом B3LYP в базисе 6-311G(d,p) (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты конформационного анализа и произведения моментов инерции лактонов (n - количество пар зеркально-изомерных конформеров)

Соединение	n	Разница в энергиях конформеров, кДж·моль ⁻¹	$I_A \cdot I_B \cdot I_C \cdot 10^{117}$, г ³ ·см ⁶
γ -Пентанолактон	2	0.0; 3.74	30237.33
γ -Гексанолактон	6	0.0; 1.12; 2.32; 3.63; 4.02; 4.37	89807.42
γ -Нонанолактон	5	0.0; 1.70; 1.87; 2.34; 2.36	1357222.04
δ -Пентанолактон	2	0.0; 2.30	27648.15
δ -Гексанолактон	3	0.0; 2.44; 5.80	81181.70
δ -Нонанолактон	6	0.0; 0.80; 2.15; 2.17; 3.76; 4.97	1244629.62

Совокупности фундаментальных колебаний лактонов сформированы на основе анализа измеренных нами ИК-спектров жидких образцов и сопоставления их с расчетами *ab initio* (B3LYP/6-311++G(d,p)). При определении термодинамических свойств лактонов учтено смешение стереоизомерных форм. Расчет δ -валеролактона согласован с экспериментальной величиной энтропии при 298.15 К.

Методом транспирации нами измерены давления паров лактонов и найдены энтальпии их испарения. Калориметрическим методом найдены энтальпии образования лактонов.

Полученные значения свойств лактонов при одной температуре приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические свойства лактонов, 298.15 К, идеальный газ

Соединение	C_p^0	S_m^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$	$\Delta_f H_m$	$\Delta_f G_m$
γ -Пентанолактон	113.45	343.33	68.26	275.07	-406.50	-283.29
γ -Гексанолактон	134.55	384.51	83.48	301.03	-431.48	-279.88
γ -Нонанолактон	207.34	494.90	127.36	367.54	-490.14	-249.43
δ -Пентанолактон	107.72	341.13	65.70	275.43	-379.60	-255.74
δ -Гексанолактон	134.46	372.26	79.72	292.54	-418.70	-263.44
δ -Нонанолактон	202.78	480.74	122.05	358.68	-486.60	-241.67

^a $\Delta_f H_m$ и $\Delta_f G_m$ – кДж·моль⁻¹, остальные функции – Дж·моль⁻¹·К⁻¹