

на результатах экспериментального изучения интегральных молекулярно-кинетических параметров процесса синтеза.

В результате реализации предложенной модели для анализа технологического процесса синтеза ВПП было рассмотрено влияние отдельных технологических параметров на протекание процесса синтеза ВПП по переходам технологической цепочки. Что позволило - определить способы и условия перевода промышленного технологического процесса синтеза ВПП при производстве волокна марки нитрон-С на РУИ "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР" от использования гтаконовой кислоты к использованию 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты, в качестве кислотного сомономера. А также - послужило основой для интегрального анализа путей дальнейшей оптимизации внедренного в промышленных масштабах модернизированного варианта технологического процесса.

УДК 536.08:547.2

АДДИТИВНЫЙ УЧЕТ НЕСВЯЗАННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТОДЕ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Роганов С.И., Писарев П.Н.

**УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь**

Практическое применение полуэмпирических методов (аддитивные методы, метод молекулярной механики и др.) для расчета величин термодинамических свойств органических соединений показывает, что для достижения их точности, соизмеримой с точностью экспериментальных методик, необходим учет не только 1,2- и 1,3-внутримолекулярных взаимодействий, но и несвязанных 1,4-, а иногда и более дальних. В методе групповых вкладов, предложенном Бенсоном и получившим широкое распространение, принята классификация атомов с неполным учетом их окружения, чем обеспечивается для алканов учет ближних взаимодействий, включая 1-3, 1,4-Взаимодействия учитываются только специальной корректирующей поправкой на 10th-взаимодействия заместителей, безусловно являющиеся значимыми, однако, не единственными энергетическими составляющими 1,4-взаимодействий. Причем совокупная энергия 1,4-внутримолекулярных взаимодействий может изменяться в зависимости от состава и строения углеводорода непропорционально числу 10th-взаимодействий, что снижает точность расчета.

Ранее Кабо и Рогановым была предложена простая инкрементная схема расчета свойств алканов и их производных, основанная на

заместительных процедурах. Схема включает в себя три инкремента замены водородных атомов при первичном, вторичном и третичном атомах углерода в исходном алкане на одновалентную группу (CH_3 , Cl, OH, и т.д.) и аддитивный параметр, в явном виде учитывающий 1,4-взаимодействия внедряемой группы с атомами углеродного скелета. При меньшем числе параметров инкрементная методика, являющаяся по существу эквивалентной методике Бенсона, за исключением степени учета 1,4-взаимодействий, даст ту же точность расчета свойств, что и метод групповых вкладов

Это возможно в случае, когда числа 1,4-взаимодействий в молекулах алканов в большей степени пропорциональны энергии 1,4-взаимодействий в них, чем числа гош-взаимодействий. Для проверки этого утверждения методом молекулярной механики ММ2 проведены определения величин энергий ван-дер-ваальсовых взаимодействий, учитывающих 1,4-взаимодействия в молекулах 64 алканов различной молекулярной массы и степени разветвления. Молекулярная механика определяет эту энергию как совокупность составляющих энергии 1,4-взаимодействий и торсионной энергии. По результатам определений выведены корреляционные уравнения типа $y = ax$, связывающие энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в алканах соответственно с числами 1,4- и гош-взаимодействий: $E = 3.6 \cdot n_{1,4}$ и $E = 6.3 \cdot n_{\text{гош}}$. Сравнение средне-квадратичных отклонений показало, что степень варьирования данных для гош-взаимодействий в 2.5 раза больше, чем для 1,4 (соответственно, 1.8.2 и 1.3.3). Следовательно, использование параметра непосредственного учета числа 1,4-взаимодействий в молекулах алканов должно быть более эффективно в сравнении с параметром гош-коррекции.

Проверка этого вывода проводилась в расчетах энтальпий образования (жидкость и газ) и испарения алканов при 298.15 К. При этом использовалась расчетная схема метода групповых вкладов в ее первоначальной редакции Бенсона, в которой параметр гош-коррекции заменен на параметр 1,4-взаимодействия $(\text{C-C})_{1,4}$. Ниже приведен пример расчетной формулы свойства 2,2,5-триметилгексана, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

$$5\text{C}-(\text{C})(\text{H})_1 + 2\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2 + \text{C}-(\text{C})_3(\text{H})_3 + \text{C}-(\text{C})_4 + 6(\text{C}-\text{C})_{1,4}$$

В расчетные уравнения сильно разветвленных алканов типа 2,2,4-триметилпентана и 2,2,4,4-тетраметилпентана, имеющих в молекулах углеродные фрагменты C_3 - C_4 - C_4 (C_3 -третичный и C_4 -четвертичный атомы углерода) и C_4 - C_4 - C_4 , вводились соответственно 1 и 2 параметра на возмущающие 1,5-внутримолекулярные взаимодействия $(\text{C}-\text{C})_{1,5}$.

Численные значения параметров найдены нами методом наименьших квадратов по той же экспериментальной базе для 68 алканов (в том числе и сильно разветвленных), которую использовал Коэн (1996 г.) для уточнения значений постоянных в схеме Бенсона. Для нескольких

соединений (сильно разветвленных) наблюдались значительные расхождения между измеренными и вычисленными значениями энтальпий образования в обеих модификациях схемы. Они не участвовали в определении параметров и сред них отклонений расчетных значений от

Параметр	$\Delta_f H_m^0$ (ж)	$\Delta_f H_m^0$ (Г)	$\Delta_f H_m^0$ (Г)	экспериментальных (см. таблицу). Данные таблицы свидетельствуют о предпочтительности учета 1,4-взаимодействий в сравнении с учетом гош-взаимодействий и о повышении точности расчета.
C-(C)(H) ₃	-46,20	6,33	-40,28	
C-(C) ₂ (H) ₂	-28,93	4,52	-23,80	
C-(C) ₃ (H)	-16,51	1,24	-13,68	
C-(C) ₂	-7,32	2,69	-8,45	
(C-C) _{1,4}	3,11	0,26	2,92	
(C-C) _{2,5}	9,38	-0,42	10,66	
Δ	$\pm 1,6$	$\pm 0,5$	$\pm 1,7$	
Δ (Коэн)	$\pm 3,8$	-	$\pm 3,7$	

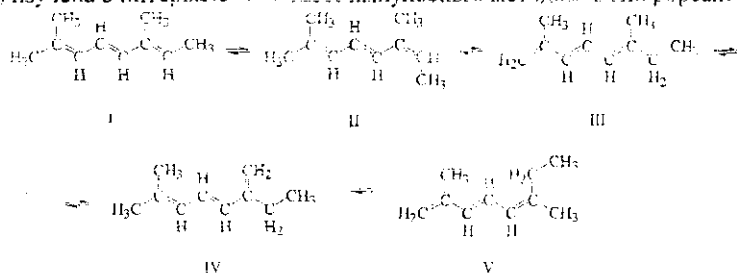
УДК [541.127.4+536.66]:676.085.4

РАВНОВЕСНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДЕКАТРИЕНОВ

Гарист И.В., Столярова Л.Г., Роганов Г.Ш.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь

Равновесная изомеризация 2,6-диметилоктатриена-2,*транс*-4,*транс*-6 (транс-аллоцимена) (I), 2,6-диметилоктатриена-2,*транс*-4,*цис*-6 (цис-аллоцимена) (II), 2,6-диметилоктатриена-1,*транс*-3,*транс*-5 (III), 2-метил-6-метиленоктадиена-2,*транс*-4 (IV), 2,6-диметилоктатриена-1,*транс*-3,*цис*-5 (V) изучена в интервале 498-623К импульсным методом в микрореакторе



на линии газового хроматографа (ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – аргон). Полное разделение всех компонентов равновесной смеси получено в стальной капиллярной колонке 5000×0.02см на сквалане при 110°C.