

алкадиенов исходным соединением служит аллен, однако помимо уже известных параметров требуется введение параметров H^{\ddagger}_1 и H^{\ddagger}_2 на непосредственное замещение в его фрагменте.

С использованием экспериментальных величин энтальпий образования и реакций изомеризации алкадиенов определены численные значения указанных параметров и выполнены определения энтальпий образования (газ; 298.15 К) большой группы диеновых углеводородов различных типов. Средние расхождения между рассчитанными и измеренными величинами термодинамических характеристик находятся на уровне экспериментальных погрешностей.

УДК 536:665.666.24

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гарист И.В., Емельяненко В.Н., Столярова Л.Г., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Термодинамические свойства сопряженных диеновых углеводородов и геометрия их молекул определены для пяти первых представителей ряда. Экспериментальные исследования колебательных спектров и формирование на этой основе полных совокупностей частот фундаментальных колебаний для ряда диенов C_6 дает возможность определения величин их термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным методами статистической термодинамики. Поскольку, как показали наши исследования, экспериментальные геометрические параметры и конформационные состояния диенов C_6 хорошо воспроизводятся квантово-механическими методами, для более сложных соединений они могут быть получены в расчетах *ab initio*.

Величины термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15-1000 К для идеально-газового состояния веществ найдены нами для транс,транс-, цис,транс- и цис,цис-гексадиенов-2,4 (соответственно I, II и III) и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (IV) с использованием разработанного пакета программ.

Оптимизация геометрии и конформационные переходы выполнены расчетами *ab initio* в базисах HF/3-21G и HF/6-31G(d). Формы и параметры кривых потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах диенов I-IV определены расчетом энергий конформаций, получаемых при относительном вращении фрагментов молекул вокруг центральной C-C-связи на 360° через каждые 10° . Анализ кривых показывает, что

каждое соединение представлено тремя конформациями: наиболее устойчивой трансoidной формой, стабилизируемой сопряжением, и двумя менее устойчивыми зеркально-изомерными и энергетически равноценными скошенными формами с двугранным углом $C=C-C=C$, варьируемым у разных соединений в пределах $\pm 40-65^\circ$, считая от *s*-цис-конформации. Определены энергетические различия и барьеры взаимных переходов конформеров. В расчетах термодинамических функций веществ учтены эффекты смешения стереоизомеров. При 298.15 К энтропии и изобарные теплоемкости соединений оказались соответственно равными: 345.90 и 125.20 (I), 355.87 и 355.87 (II), 358.40 и 124.71 (III), 414.64 и 172.35 (IV) Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

УДК 541.1:547.512

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО РЯДА

Волкова Э.С., Писарев П.Н., Гузиков А.Я., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

По молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К найдены величины термодинамических функций циклопропилкарбонилхлорида (I), *cis*- и *trans*-1,2-дицианоциклопропанов (соответственно II и III), циклопропилметилацетилена (IV), дидициклопропилметана (V), 1,2- и 3,3-диметилциклопропанов (VI и VII), 1- и 3-фторциклопропанов (VIII и IX), 1,2- и 3,3-дифторциклопропанов (X и XI), 1,3,3-трифторциклопропена (XII) и 1,2,3,3-тетрафторциклопропена (XIII) для идеальноегазового состояния веществ. Интерпретация экспериментальных спектров соединений по литературным данным выполнена на основе их анализа, расчетов частот нормальных колебаний и сопоставления со спектрами родственных соединений. Геометрические параметры молекул определены методами микроволновой спектроскопии, газовой электронной дифракции и расчетами *ab initio*. Конформационное состояние I, IV и V изучено спектральными и квантово-механическими методами. В расчетах термодинамических функций этих соединений учтены эффекты смешения стереоизомеров. Полученные для 298.15 К величины абсолютных энтропий и теплоемкостей исследуемых соединений имеют соответственно следующие значения (Дж·моль⁻¹·К⁻¹): 336.12 и 101.55(I), 358.52 и 111.44(II), 330.89 и 103.18(III), 334.46 и 108.91(IV), 361.85 и 132.33(V), 316.67 и 98.98(VI), 304.68 и 101.33