

каждое соединение представлено тремя конформациями: наиболее устойчивой трансoidalной формой, стабилизируемой сопряжением, и двумя менее устойчивыми зеркально-изомерными и энергетически равноценными скошенными формами с двугранным углом 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), *цис*- и *транс*-1,2-дицианоциклопропанов (соответственно II и III), циклопропилметилацетилена (IV), дициклопропилметана (V), 1,2- и 3,3-диметилциклопропен (VI и VII), 1- и 3-фторциклопропен (VIII и IX), 1,2- и 3,3-дифторциклопропен (X и XI), 1,3,3-трифторциклопропен (XII) и 1,2,3,3-тетрафторциклопропен (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

(VII), 270.65 и 62.02 (VIII), 267.95 и 61.14 (IX), 286.75 и 70.73(X), 278.62 и 71.09(XI), 305.32 и 80.87(XII), 320.98 и 90.14(XIII).

С целью прогноза и согласования величин энтальпий образования углеводородных производных циклопропана (газ и жидкость, 298.15 К) разработана аддитивная методика определения этих характеристик, основанная на принципах заместительных процедур с учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. Точность расчета находится на уровне экспериментальных погрешностей. Проведено согласование известных экспериментальных значений энтальпий образования.

Обсуждено влияние эффекта сопряжения кратных связей внециклических группировок с циклопропановым кольцом на геометрию и конформационное состояние производных циклопропана. Оценена величина этого эффекта.

УДК 536.66:541.127.4:547.596.7

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Карбонильные соединения являются объектом получения и переработки в основном органическом синтезе и малотоннажной химии. Они используются как растворители, душистые вещества, лекарственные средства, являются исходными и промежуточными соединениями в производстве пестицидов, мономеров для промышленности полимерных материалов, красителей, взрывчатых веществ. Необходимость совершенствования существующих и разработка новых экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих технологий связана с тщательным анализом энергетических и материальных потоков и нуждается в достоверных термодинамических данных о всех соединениях, участвующих в химических реакциях. Расчет по молекулярным и спектральным данным является эффективным методом получения достоверных величин термодинамических функций органических соединений в идеальном газе при различных температурах в широком температурном интервале. Для выполнения такого исследования необходимы знания не только о структурных, геометрических и колебательных параметрах изучаемой молекулы, но и сведения о внутреннем вращении в молекуле, числе и строении поворотных изомеров.