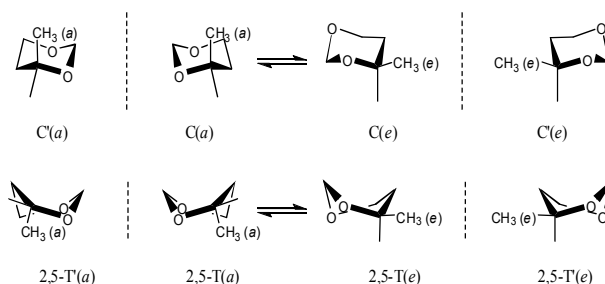


СТЕРЕОИЗОМЕРЫ 4-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА И ВКЛАДЫ ИХ СМЕШЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЕЩЕСТВА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Гарист И.В., Ковалева Е.В., Роганов Г.Н.
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Беларусь

Алкилзамещенные 1,3-диоксана как соединения с насыщенной шестичленной гетероциклической системой, широко распространены среди природных и синтетических продуктов. В то же время они являются интересными объектами для развития представлений о стереоизомерии циклических молекул, характеризующейся многообразием конформационных, конфигурационных и оптических изомеров. Особенности пространственного строения этих соединений являются существенными и сказываются на величинах их термодинамических свойств.

Структурные параметры молекулы 4-метил-1,3-диоксана известны из микроволновых исследований и определены из квантово-химических расчетов ВЗЛР (6-311++G (3df,3pd)). По данным, известным из литературных источников, в процессе инверсии цикла молекула 4-метил-1,3-диоксана преимущественно принимает две неравноценные конформации "кресло" с экваториальной $C(e)$ и аксиальной $C(a)$ ориентацией метильной группы, и две конформации "твист", 2,5- $T(e)$ и 2,5- $T(a)$, которые значительно менее устойчивы. Кроме того, молекула 4-метил-1,3-диоксана асимметрична, так что образует четыре пары конформационных диастереомеров.



Мольные соотношения конформеров

в равновесной смеси определены на основе данных расчета ВЗЛР (6-311++G (3df,3pd)) их относительных энергий при 298.15 и 1000 К и равны соответственно, % мольн.:

T, K	$C(e)$	$C'(e)$	$C(a)$	$C'(a)$	2,5- $T(e)$	2,5- $T'(e)$	2,5- $T(a)$	2,5- $T'(a)$
298.15	49,9	49,9	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
1000	40.5	40.5	6.4	6.4	1.5	1.5	1.6	1.6

Оцененные вклады смешения стереоизомеров в термодинамические функции 4-метил-1,3-диоксана и найденные с их участием величины термодинамических функций соединения ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, идеальный газ) для 298.15 и 1000 К, приведены в таблице:

T, K	$C_p^{\circ \text{см}}$	$S^{\circ \text{см}}$	$\Phi_m^{\circ \text{см}}$	$[(\Delta H_T^{\circ} - \Delta H_0^{\circ})/T]_{\text{см}}$	C_p°	S°	Φ_m°	$(\Delta H_T^{\circ} - \Delta H_0^{\circ})/T$
	термодинамические функции смешения стереоизомеров							
298.15	0.35	5.89	5.78	0.11	113.8	337.0	271.0	66.0
1000	3.69	11.17	7.52	3.65	299.0	586.5	408.6	177.9

Вклад энтропии смешения стереоизомеров $S^{\circ \text{см}}$ в величину абсолютной энтропии превышает обычную экспериментальную ошибку её определения, а, следовательно, должен быть учтен при определении величин термодинамических функций соединения.