

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И 1,3-ДИОКСОЛАНОВ АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

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

Традиционная аддитивная схема метода групповых вкладов, несмотря на довольно простую и понятную классификацию структурных фрагментов, недостаточно хорошо описывает энтальпии образования алкилзамещенных циклических ацеталей: 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов. В методе групповых вкладов, помимо учета ближних 1,2- и 1,3-внутримолекулярных взаимодействий, обеспечивается лишь частичный учет более дальних 1,4-взаимодействий с помощью специальной корректирующей поправки на *gem*-взаимодействия заместителей.

В связи с этим нами разработана полуэмпирическая методика определения величин энтальпий образования алкилзамещенных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов, основанная на аддитивном определении численных значений инкрементов замены атомов водорода в циклах и заместителях на соответствующие алкильные группы и полном учете 1,4-внутримолекулярных взаимодействий различного типа. Классификация внутримолекулярных взаимодействий предполагает различать следующие их типы: 1,4-взаимодействия заместителей с ближайшими атомами цикла (1,4-(C-C) и 1,4-(C-O)); 1,4-взаимодействия в заместителях; а также *cis*-взаимодействия заместителей в цикле. При составлении расчетных уравнений для определения свойств алкилзамещенных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов в качестве базовых соединений приняты 1,3-диоксан и 1,3-диоксолан. Величины энтальпий образования базовых соединений при температуре 298,15 °С принимались за постоянные доли свойств, с которыми суммировались оставшиеся доли свойств, соответствующие определенным алкильным заместителям в циклах, и их внутримолекулярные взаимодействия.

Численные значения параметров аддитивной методики найдены по совокупности известных экспериментальных величин энтальпий образования девяти 1,3-диоксанов и пятнадцати 1,3-диоксоланов с заместителями нормального и разветвленного строения из базы данных NIST-TRC. Определение численных значений параметров для расчета энтальпий образования алкилзамещенных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов выполнялось в системе Mathcad решением системы расчетных уравнений для совокупности исходных соединений методом наименьших квадратов.

Средние относительные отклонения рассчитанных с использованием найденных параметров величин энтальпий образования от экспериментальных для алкилзамещенных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов составили соответственно 0,48 и 0,03 % [$(P_{\text{эксп.}} - P_{\text{расч.}}) \cdot 100\% / P_{\text{эксп.}}$], что находится на уровне экспериментальных погрешностей исходных данных.

Практические расчеты по аддитивной методике позволили оценить значения энтальпий образования в жидкой фазе ряда алкилзамещенных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов, не изученных экспериментально, проверить взаимосогласованность имеющихся экспериментальных данных, выявить некоторые аномалии в свойствах отдельных соединений и составить экспериментальные планы для дальнейших исследований.