

1,3-ДИАКСИАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМАЦИЯХ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИН ДАВЛЕНИЙ ПАРОВ ЭТИХ СОЕДИНЕНИЙ АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

Ковалёва Е.В., Гарист И.В., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Простые эфиры с двумя атомами кислорода, имеющие шестичленные циклические структуры 1,3-диоксана, уже обрели широчайший спектр использования в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, лакокрасочных технологиях, в медицине, синтетической химии и др. Область их использования непрерывно расширяется, разрабатываются новые технологии получения алкильных производных 1,3-диоксана и других соединений на их основе.

Совокупности данных по давлениям паров индивидуальных органических веществ применяются в теоретических термодинамических расчетах (при оценке реакционной способности соединений различного строения и для развития теоретических представлений о взаимосвязи «структура – свойство», для планирования экспериментов), в практических расчетах (для составления тепловых балансов при выборе оптимального пути промышленного синтеза, для оценки вредных побочных продуктов производства и др.). В связи с этим возрастает необходимость в разработке полуэмпирических методик определения величин давлений паров циклических ацеталей в широких интервалах температур, т.к. экспериментальные определения давлений паров для большинства этих соединений отсутствуют.

Для определения величин давлений паров алкилзамещенных 1,3-диоксанов при различных температурах применялась разработанная ранее и апробированная на углеводородах и алифатических простых эфирах полуэмпирическая методика, основанная на аддитивном определении численных значений коэффициентов уравнений, описывающих температурную зависимость давлений паров чистых жидкостей. Для аппроксимации давлений паров эфиров использовано уравнение Риделя

$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6$, (где A, B, C, D – коэффициенты) [1], хорошо описывающее

температурные изменения величин давлений паров веществ в широких температурных интервалах, и сопровождаемое системой взаимообусловленных выражений для определения целого ряда важнейших индивидуальных характеристик соединений (энтальпии испарения, нормальной температуры кипения, критических свойств и др.).

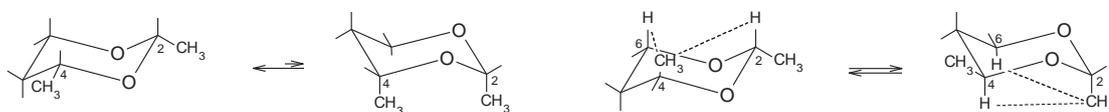
В основу методики положена аддитивная схема классификации инкрементов замены атомов водорода в цикле и заместителях, а также полный учет 1,4-внутримолекулярных и 1,3-диаксиальных взаимодействий различного типа. Для определения численных значений параметров аддитивной методики из базы данных NIST TDE были задействованы специально отобранные и согласующиеся между собой рекомендуемые величины давлений насыщенных паров при различных температурах в широких диапазонах температур десяти 1,3-диоксанов с метильными заместителями.

В 1,3-диоксановом цикле заместитель в положении 2, 4 или 6 в процессе инверсии кольца может принимать экваториальное или аксиальное расположение. В аксиальном положении заместителя проявляются 1,3-диаксиальные взаимодействия, дестабилизирующие основное состояние молекулы и ускоряющие процесс инверсии цикла в сторону наиболее энергетически выгодной экваториальной конформации [2].

Таким образом, молекулы 2- и 4-метил-1,3-диоксанов представлены экваториальными конформациями.

Молекула 2,2-диметил-1,3-диоксана принимает две эквивалентные конформации аксиально-экваториального ($2a,2e$) и экваториально-аксиального ($2e,2a$) кресел [2]. Занятые заместителями оба положения при одном атоме углерода затрудняют пространственное расположение молекулы, вследствие чего 1,3-диаксиальное взаимодействие неизбежно в любой из конформаций.

В *цис*-2,4- и *цис*-4,6-диметил-1,3-диоксанах стерические затруднения возникают только в диаксиальных креслах ($2a,4a$) и ($4a,6a$), вследствие чего молекулы этих соединений принимают наиболее выгодное диэкваториальное расположение заместителей ($2e,4e$) и, соответственно ($4e,6e$). Напротив, в *транс*-изомерах в результате инверсии цикла ориентация заместителей такова, что дестабилизирующих взаимодействий не удастся избежать ни в одной из двух аксиально-экваториальных конформаций для *транс*-2,4- ($2e,4a$), ($2a,4e$) и ($4e,6a$), ($4a,6e$) для *транс*-4,6-диметил-1,3-диоксанов:



цис-($2e,4e$)-
диметил-
1,3-диоксан

цис-($2a,4a$)-
диметил-
1,3-диоксан

транс-($2e,4a$)-
диметил-
1,3-диоксан

транс-($2a,4e$)-
диметил-
1,3-диоксан

Молекула *транс*-2,5-диметил-1,3-диоксана во избежание пространственных затруднений принимает конформацию диэкваториального кресла ($2e,5e$). Наблюдающиеся стерические взаимодействия аксиальных метильных групп в эквивалентных конформациях 5,5-диметил-1,3-диоксана с неподеленными электронными парами атомов кислорода (1,3-) весьма незначительны [2] и поэтому они не учитываются в аддитивном расчете.

Совокупность величин давлений паров 1,3-диоксана принята за постоянную долю рассчитываемой величины свойства при соответствующих температурах, с которой суммировались оставшиеся доли свойства, соответствующие определенным заместителям в цикле и их внутримолекулярные взаимодействия.

Отклонения величин давлений паров алкилзамещенных 1,3-диоксанов, полученных расчетом по уравнению Риделя, коэффициенты которого определены в данном исследовании аддитивным методом, от их экспериментальных определений, составили в среднем 1,15% относительных $[(P_{\text{эсп.}} - P_{\text{расч.}}) \cdot 100\% / P_{\text{эсп.}}]$ и находятся на уровне экспериментальных погрешностей.

Особенности пространственного строения алкилзамещенных 1,3-диоксанов как соединений с насыщенной шестичленной гетероциклической системой являются существенными и сказываются на величинах термодинамических свойств.

Величины давлений паров, полученные аппроксимацией экспериментальных величин давлений паров 1,3-диоксанов по уравнению Риделя аддитивными методами, могут быть использованы для определения индивидуальных характеристик и критических свойств соединений данного ряда.

Литература

1. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Дж. Праусниц, Т. Шервуд / 3-е изд. Ленинград: Химия, 1982. – 591 с. [2] Орвилл-Томас В.Дж. Внутреннее вращение молекул. – Мир, Москва, 1977. – 352 с.