

**ПРОПИЛОВЫЕ ЭФИРЫ: СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ, ВКЛАДЫ  
В ЭНТРОПИЮ СМЕШЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА**

**Ковалёва Е.В.**

**Научные руководители – Роганов Г.Н., д.х.н., профессор,**

**Гарист И.В., к.х.н., доцент**

**Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Республика Беларусь**

В молекулах простых алифатических эфиров связи С-О и С-С в энергетических минимумах могут принимать *транс*-конформацию соседних звеньев **T** либо одну из двух скошенных хиральных **G<sup>+</sup>** или **G<sup>-</sup>**. При 298 К и выше эфиры легко образуют множества поворотных изомеров, разделенных очень низкими барьерами и находящиеся в динамическом равновесии, которые во многих случаях приобретают элементы хиральности и образуют энантиомерные пары, диастереоизомеры, мезо-формы. Связанные с этим изменения в колебательных спектрах сложно поддаются описанию экспериментальными и расчетными методами, отражаются на величинах термодинамических свойств вещества, в первую очередь, на энтропии.

Оценка конформационного состояния ди-*n*-пропилового (**I**), диизопропилового (**II**), метил-*n*-пропилового (**III**), метилизопропилового (**IV**) эфиров выполнена нами в базисе RB3LYP 6-311++G(3df,3pd) поворотом фрагментов молекулы вокруг нескольких С-О и С-С-связей на 360° через каждые 10°, начиная от заслоненной конформации. Для каждого из *n* устойчивых конформеров (**I-IV**) определены разности энергий  $\Delta E$ , выполнено моделирование фундаментальных колебаний. Полные наборы фундаментальных колебаний эфиров (**I-IV**) сформированы нами на основе известных из литературных источников ИК и КР-спектров и сопоставлением их с моделируемым RB3LYP 6-311++G(3df,3pd) спектром наиболее стабильного конформера соединения. Волновые числа из теоретических спектров скорректированы масштабирующими множителями ( $b_1 = 0.9717$ , область 0-1600 см<sup>-1</sup>;  $b_2 = 0.9536$ , 1600-3500 см<sup>-1</sup>). Расчет величин термодинамических функций (**I-IV**) при различных температурах (50-1500 К) выполнен для наиболее устойчивого конформера с учетом смешения. Ниже приведены вклады смешения в энтропию и величины  $S_m^o$  соединений (**I-IV**) для 298.15, 1000 К, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>:

Соединение	<b>I</b> ( <i>n</i> = 18)		<b>II</b> ( <i>n</i> = 4)		<b>III</b> ( <i>n</i> = 7)		<b>IV</b> ( <i>n</i> = 3)	
<i>T</i> , К	298	1000	298	1000	298	1000	298	1000
$S_m^o(mix)$	19.00	23.44	0.59	8.19	13.66	16.72	6.25	8.35
$S_m^o$	422.74	731.55	399.12	715.84	352.03	575.06	341.35	564.82