

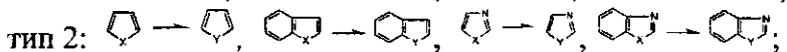
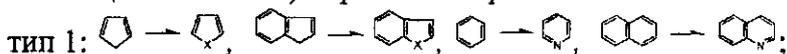
АДДИТИВНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ОБМЕНА АТОМОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Гарист И.В., Волкова Э.С., Роганов Г.Н.

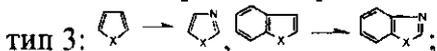
Могилевский государственный университет продовольствия,
г. Могилев, Республика Беларусь

Выполнены сопоставления величин термодинамических свойств гетероциклических аналогов ицена с величинами свойств прототипных им моноциклических систем (пиррола, тиофена, фурана, тиазола и оксазола) и величинами свойств гетероциклических соединений сходного строения. В связи с этим ароматический гетероцикл заданного строения “конструировался” из базового соединения путем введения в цикл (или замены) определенного структурного фрагмента – гетероатома или функциональной группы. В основу классификации взаимопревращений гетероциклических соединений положены ряд процедур и соответствующие им типы переходов ($X, Y = \text{NH}, \text{O}, \text{S}; Z_1 = \text{CH}_3; Z_2 = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{CN}$ и $X \rightarrow Y$):

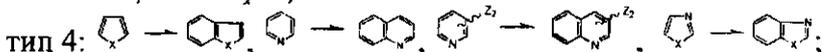
замена (или введение) первого гетероатома



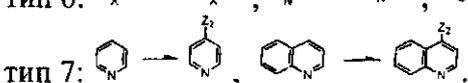
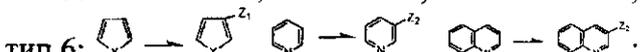
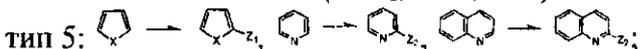
введение второго гетероатома (иминного азота)



конденсация гетероциклического соединения с бензолом



введение заместителя (-CH₃, -OH, -CN) в гетероцикл



Для оценки значений 24 инкрементов ΔP_k свойств (газ, 298.15 К) ароматических гетероциклических соединений использован аддитивный подход: $P_i = P_j + \Delta P_k$, где P_i – свойство i -того гетероциклического соединения ($S_m^0_{298}$, $C_p^0_{298}$ или $\Delta H_f^0_{298}$); P_j – свойство базового j -того соединения (другого гетероцикла или прототипного углеводорода), схемы переходов см. выше; ΔP_k – определяемый параметр $\Delta P_k(\Delta_r S^0_{298})$, $\Delta P_k(\Delta_r C_p^0_{298})$, $\Delta P_k(\Delta_r H^0_{298})$ при введении (или замене) k -того структурного элемента в базовом соединении для расчета абсолютной энтропии, изобарной теплоемкости или изменения энтальпии k -того перехода.

Сопоставление величин S_m^0 (газ, 298.15 К) бензофурана, бензотиофена, бензоксазола и бензотиазола, рассчитанных нами по молекулярным и спектральным данным и вычисленных по инкрементным параметрам (± 0.8 и ± 1.3 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно) показывает, что они хорошо воспроизводят известные из литературных источников экспериментальные величины абсолютных энтропий (газ, 298.15 К) и согласуются между собой. Это свидетельствует о прогностических возможностях аддитивного подхода применительно к термодинамическим свойствам ароматических гетероциклических соединений.