

Степурко Е.Н.

Научный руководитель – Емельяненко В.Н., к.х.н., доцент  
Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Республика Беларусь

Макроциклические лактоны находят широкое применение в медицинской, парфюмерной и полимерной отраслях промышленности. Однако их термодинамические характеристики изучены недостаточно. Методом калориметрии сгорания в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой определены величины энтальпий сгорания и образования 15-пентадеканоида (I) и 16-гексадеканоида (II) ( $\Delta_f H_m^\circ$  (кр, 298.15 К) = -709.5 ± 2.9 и -734.2 ± 4.8 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно). Методом переноса установлены температурные зависимости давлений паров (I), (II) и 11-ундеканоида (III), получены их энтальпии испарения ( $\Delta_f H_m^\circ$  (298.15 К) = 79.1 ± 0.5, 83.8 ± 0.4 и 64.4 ± 0.4 кДж·моль<sup>-1</sup>). Сравнение величин давлений паров лактонов с литературными данными по другим температурным диапазонам указывают на их хорошее согласие и совместно с ними формируют надежную совокупность давлений паров лактона в широком интервале температур. Конформационный анализ (I), (III), 8-октанолида (IV) и 13-тридеканоида (V) выполнен методом молекулярной механики ММ3. При этом конфигурация молекул модифицировалась случайным образом с учетом сохранения циклической системы с последующей оптимизацией геометрии. В результате для (I), (III)-(V) обнаружено 114, 29, 10, 36 конформеров соответственно с относительной разницей в энергиях до 12.5 кДж·моль<sup>-1</sup>, принадлежащих к группе симметрии C<sub>1</sub> и имеющих зеркально-изомерные формы. Наиболее устойчивые конформеры соединений затем оптимизировались методом функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(3df,3pd) с использованием программы GAUSSIAN 03. Получены частоты нормальных колебаний и моменты инерции соединений. Набор фундаментальных колебаний лактонов сформирован на основе расчетных частот с использованием масштабирующих множителей, для (I) - при сопоставлении расчетных частот с имеющимися в литературе неполными экспериментальными колебательными спектрами. По молекулярным и спектральным данным методами статистической термодинамики выполнены расчеты термодинамических функций (I), (III)-(V) в температурном интервале 0-1500 К для состояния идеального газа. Оценка функций смещения стереоизомерных форм проводилась с использованием конформационного распределения, найденного методом ММ3. Термодинамические функции лактонов при 298.15 К в состоянии идеального газа приведены ниже:

Лактон	$C_p^\circ$	$S_m^\circ$	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi_m^\circ$
8-октанолид	170.38	416.08	96.84	319.25
11-ундеканолид	244.97	495.56	136.72	358.84
13-тридеканолид	307.75	572.79	169.81	402.97
15-пентадеканолид	369.96	651.83	207.53	444.30

Расчеты по молекулярным и спектральным данным (I), (IV), (V) согласуются с экспериментальными величинами энтропии при 298.15 К. Поскольку экспериментальные величины, с которыми можно сопоставить результаты расчета термодинамических функций 8-октанолида по молекулярным и спектральным данным отсутствуют, для оценки надежности результатов, полученных в расчете, определена зависимость экспериментальных энтропий незамещенных лактонов при 298.15 К, пересчитанных нами на газовую фазу, от числа атомов углерода в цикле (n):  $S_m^\circ = 0.8351 \cdot n^2 + 15.064 \cdot n + 237.4$  ( $R^2 = 0.999$ ). Расчетная величина энтропии 8-октанолида хорошо удовлетворяет этой корреляционной зависимости. На основе корреляционного уравнения получены значения газофазных энтропий ряда неисследованных лактонов при 298.15 К.