

Секция 10. Физико-химические аспекты химических и пищевых производств
 тов инерции молекулы метоксиацетилена $I_{A^1B^1C} = 652,1562 \cdot 10^{-117} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$. Потенциальный трехкратный барьер внутреннего вращения метильного волчка $V_3 = 6.0 \pm 0.45 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Интерпретация колебательных спектров метоксиацетилена и его дейтерированного аналога ($\text{HC} \equiv \text{COCD}_3$) выполнена на основе изучения экспериментальных инфракрасных спектров в газовой фазе и спектров комбинационного рассеяния – в жидкой. Расчет равновесной конфигурации молекулы и ее силовых постоянных выполнен неэмпирическим квантово-химическим методом с использованием базисных атомных функций 4-21G и 4-21G*. Расчет частот с квантово-химическими силовыми постоянными проведен при фиксированных значениях масштабирующих множителей, определенных из расчетов в том же базисе силовых полей фторацетилена и диметилового эфира. Совокупность фундаментальных частот: 3319, 3038, 2998, 2954, 2160, 1468, 1457, 1441, 1211, 1163, 1147, 882, 623, 558, 521, 401, 223, торсионная частота 147 см^{-1} .

Расчет составляющих термодинамических функций метоксиацетилена выполнен нами по традиционной методике с использованием пакета разработанных программ, реализующих практические методики статистической термодинамики. Суммарные значения термодинамических функций метоксиацетилена в интервале 298.15 – 1000 К для идеально-газового состояния соединения представлены в таблице ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

T, K	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$	S_m^0	C_p^0
298.15	52,24	235,89	288,13	74,91
300	52,38	236,21	288,59	75,17
400	59,79	252,30	312,10	88,61
500	66,75	266,40	333,16	100,28
600	73,19	279,15	352,34	110,22
700	79,10	290,88	369,99	118,73
800	84,53	301,81	386,33	126,07
900	89,51	312,05	401,56	132,45
1000	94,08	321,72	415,81	138,00

УДК 536.6:547.26

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКЕНОВ

О.М. Баранов, Г.Н. Роганов

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Практическое применение полуэмпирических методов для расчета величин термодинамических свойств органических соединений показывает, что для достижения их точности, соизмеримой с точностью экспериментальных методик, необходим учет не только 1,2- и 1,3-внутримолекулярных взаимодействий, но и несвязанных 1,4-взаимодействий, а иногда и более дальних. Ранее Кабо и Рогановым была предложена простая инкрементная схема расчета свойств алканов и их производных, основанная на заместительных процедурах и включающая аддитивный параметр, в явном виде учитывающий число 1,4-взаимодействий внедряемой группы с атомами углеродного скелета. При меньшем числе параметров инкрементная методика, являющаяся по существу эквивалентной методу групповых вкладов Бенсона за исключением степени учета 1,4-взаимодействий, дает ту же точность расчета свойств. Это возможно в случае, когда числа 1,4-взаимодействий в молекулах алканов в большей степени коррелируют с энергией 1,4-взаимодействий в них, чем числа гош-взаимодействий, не в полной мере описывающие несвязанные внутримолекулярные взаимодействия. Как показано нами, использование расчетной схемы метода групповых вкладов, в которой параметр гош-коррекции заменен на параметр 1,4-взаимодействия $(C-C)_{1,4}$, существенно повышает точность расчета. Так, в расчетах энтальпий образования жидких алканов средние отклонения рассчитанных методом групповых вкладов величин от экспериментальных при замене параметра гош-коррекции на параметр учета 1,4-взаимодействий снижаются с ± 3.8 до $\pm 1.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Наличие в молекулах алкенов двойной связи и изменение в сравнении с алканами типа гибридизации двух атомов углерода приводит к дифференциации внутримолекулярных 1,4-взаимодействий. В совокупность параметров расчетной схемы метода групповых вкладов с непосредственным учетом внутримолекулярных 1,4-взаимодействий входят известные параметры алканного типа, традиционные групповые параметры для расчета алкенов и параметры 1,4-взаимодействий: параметр цис-взаимодействия через двойную связь (цис); параметр цис-взаимодействия через двойную связь когда один из взаимодействующих алкильных радикалов третичный (цис); параметр цис-взаимодействия через двойную связь когда оба радикала третичные (цис); параметр цис-взаимодействия через двойную связь когда у двойной связи два цис-взаимодействия (цис); параметр 1,4-взаимодействия типа $C-C=C$: $(CCC=C)_{1,4}$; параметр 1,4-взаимодействия через двойную связь типа $C-C=C-C$: $(C=C)_{1,4}$. Полученное среднее квадратическое отклонение рассчитанных по методу групповых вкладов с учетом 1,4-взаимодействий значений энтальпий образования жидких алкенов от их экспериментальных величин составляет $\pm 1.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Аналогичное отклонение для классического варианта метода групповых вкладов составляет $\pm 2.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это свидетельствует о предпочтительности нового варианта расчетной схемы.