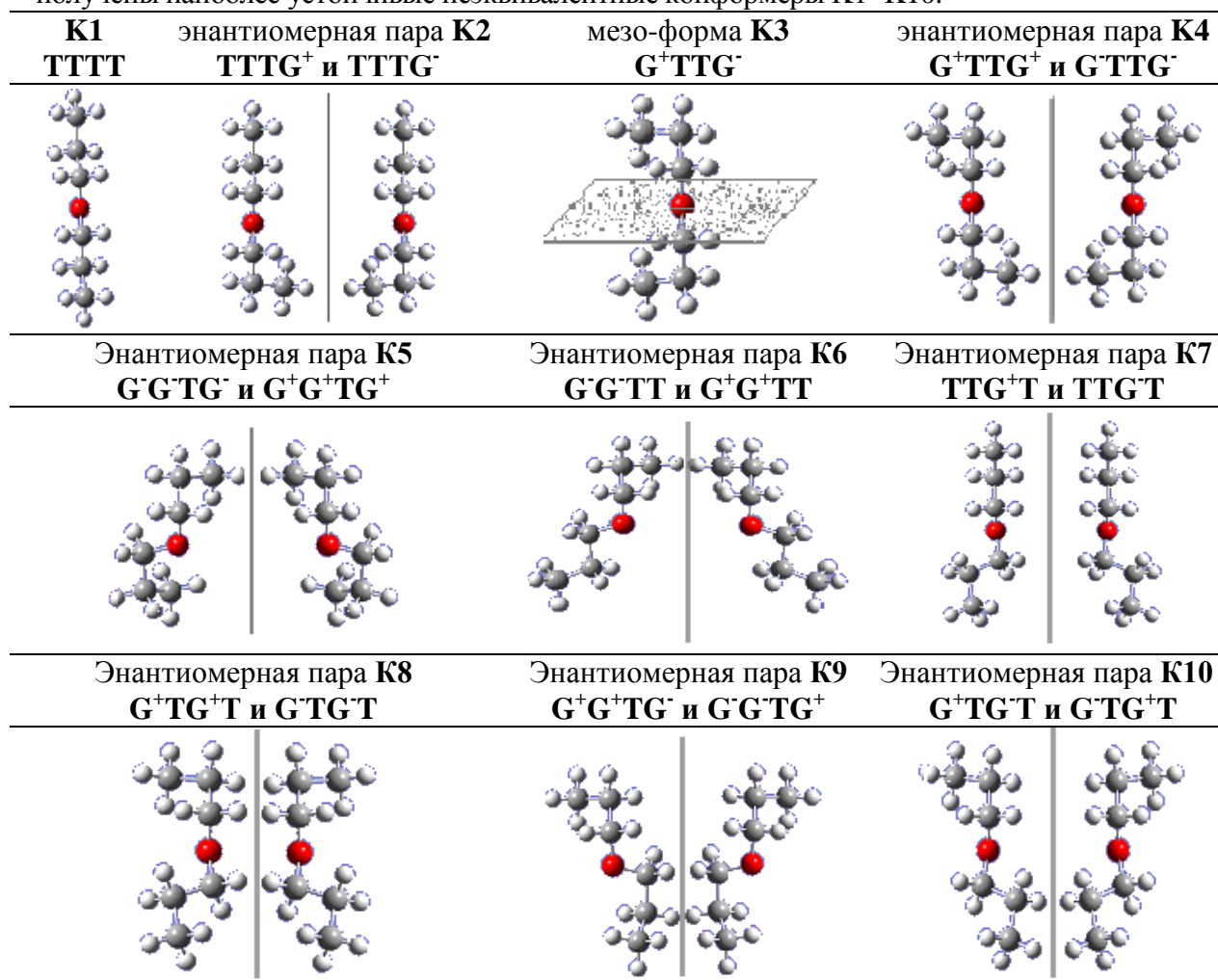


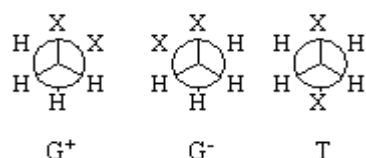
СТЕРЕОИЗОМЕРЫ ДИПРОПИЛОВОГО ЭФИРА И ВКЛАД ИХ СМЕШЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЕЩЕСТВА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Гарист И.В., Ковалева Е.В., Роганов Г.Н.
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Беларусь

Алифатические простые эфиры широко используются в химической, фармацевтической и других отраслях промышленности – от растворителей до компонентов топлив. Все же лишь для небольшого числа соединений данного класса известны величины термодинамических функций из определений по молекулярным и спектральным данным в интервалах температур. Кроме того, актуально изучение конформационных превращений молекул алифатических эфиров, так как выявленные закономерности в изменении крутильного потенциала могут быть перенесены на более сложные пространственные структуры органических и биоорганических молекул.

Информативным объектом для исследования является дипропиловый простой эфир (DnPE), для которого из расчета B3LYP (6-311++G (3df,3pd)) оптимизацией геометрии нами получены наиболее устойчивые неэквивалентные конформеры K1- K10:





Каждая из связей С–О и С–С между метиленовыми группами молекулы DnPE может принимать одну из конформаций, G^+ , G^- или T. Анализ известных из доступных литературных источников экспериментальных спектров, отнесения фундаментальных колебаний DnPE, и сопоставление их с данными моделирования спектров B3LYP (6-311++G (3df,3pd)) для отдельных конформеров указывает на присутствие в отнесении значительно большего числа волновых чисел. Это позволяет предположить, что при комнатной температуре экспериментальный колебательный спектр вещества представляет собой наложение спектров различных возможных конформеров молекулы DnPE. Наиболее устойчив симметричный конформер TTTT (K1) и другие конформеры с T-геометрией обеих С–О связей (K2-K4), причем при определенном положении волчков молекула приобретает свойство хиральности. Образующиеся конформеры при внутреннем вращении переходят друг в друга, появляющиеся диастереоизомеры могут образовывать пары энантиомеров, т.е., рацемические смеси зеркальных форм; возможно также образование мезоформы (ахиральный конформер K3 с плоскостью симметрии). Конформеры (K5-K10) имеют TG^+ или TG^- геометрию С–О связей и представлены энантимерными парами.

Мольные соотношения конформеров DnPE в равновесной смеси определены на основе данных расчета B3LYP (6-311++G (3df,3pd)) их относительных энергий и с учетом их пространственной неэквивалентности, при 298.15 и 1000 К они равны соответственно, % мольн.:

T, K	K1 TTTT	мезо-форма K3	энантиомерная пара K2		энантиомерная пара K4	
		G⁺TTG⁻	TTTG⁺	TTTG⁻	G⁺TTG⁺	G⁻TTG⁻
298.15	15.7	13.2	14.7	14.7	14.1	14.1
1000	8.8	8.4	8.6	8.6	8.5	8.5
T, K	энантиомерная пара K5		энантиомерная пара K6		энантиомерная пара K7	
	G⁻G⁺TG⁻	G⁺G⁺TG⁺	G⁻G⁻TT	G⁺G⁺TT	TTG⁺T	TTG⁻T
298.15	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2
1000	3.9	3.9	4.0	4.0	4.1	4.1
T, K	энантиомерная пара K8		энантиомерная пара K9		энантиомерная пара K10	
	G⁺TG⁺T	G⁻TG⁻T	G⁺G⁺TG⁻	G⁻G⁻TG⁺	G⁺TG⁻T	G⁻TG⁺T
298.15	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2
1000	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1

Оцененные вклады смешения стереоизомеров в термодинамические функции DnPE и найденные с их участием величины термодинамических функций соединения ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, идеальный газ) для 298.15 и 1000 К, приведены в таблице:

T, K	$C_p^{\circ \text{см}}$	$S^{\circ \text{см}}$	$\Phi_m^{\circ \text{см}}$	$[(\Delta H_T^{\circ} - \Delta H_0^{\circ})/T]_{\text{см}}$	C_p°	S°	Φ_m°	$(\Delta H_T^{\circ} - \Delta H_0^{\circ})/T$
	термодинамические функции смешения стереоизомеров							
298.15	1.2	19.0	15.4	3.6	167.4	418.8	315.8	103.0
1000	0.2	23.4	20.2	3.3	372.2	746.1	511.4	234.7

Вклад энтропии смешения стереоизомеров $S^{\circ \text{см}}$ в величину абсолютной энтропии превышает обычную экспериментальную ошибку её определения, а, следовательно, должен быть учтен при определении величин термодинамических функций соединения.