

энтальпий и энергий Гиббса соответственно составила ± 1.0 , ± 0.7 , ± 0.4 и ± 0.8 кДж·моль⁻¹·К⁻¹.

УДК 536.7:547.59:542.9

О СОГЛАСОВАННОСТИ ВЕЛИЧИН ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПИРТОВ И КЕТОНОВ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА.

П.Н. Цисарев, Г.Н. Роганов.

Могилевский технологический институт, Беларусь

Экспериментальные значения энтальпий образования жидких спиртов и кетонов, содержащих в молекулах циклогексановый фрагмент известны лишь для 13 и 5 указанных соединений соответственно.

С целью выяснения степени согласованности величин энтальпий образования соединений этого класса и определения объектов для дальнейших исследований выполнены аддитивные расчеты $\Delta_f H_m$ (ж; 298.15 К) веществ с известными из экспериментальных измерений величинами этого свойства.

Аддитивные расчеты выполнялись в рамках двух различных подходов, реализующих оценку свойств алициклических соединений: методом групповых вкладов, содержащим поправку на наличие в молекуле цикла определенного вида, и по методике, учитывающей при классификации атомов их участие в образовании циклической системы молекулы («циклическости» атома).

Обе методики дополнены параметрами на взаимодействие внециклических групп, в схему с учетом «циклическости» атомов введены параметры $C_1(O)$ и $(CO)^6$ для расчета свойств спиртов и кетонов циклогексанового ряда.

Сопоставление экспериментальных значений энтальпий образования с рассчитанными по обеим методикам свидетельствуют о плохой согласованности данных по спиртам и кетонам внутри их рядов и позволяет сделать некоторые выводы:

- значения энтальпий образования циклогексанола и трех стереоизомеров 3,5-диметилгексанола, полученные калориметрическим методом соответственно в 1929 и 1939 годах требуют уточнения; величина $\Delta_f H_m$ (ж; 298.15 К) циклогексен-1-илметанола ошибочна;
- в ряду кетонов необходима корректировка значения энтальпии образования 2-метициклогексанола;
- существующая экспериментальная база по энтальпиям образования спиртов и кетонов циклогексанового ряда из-за своей малочисленности и некорректности определения некоторых значений не может служить полноценной основой для оценки связи между строением и энтальпийными характеристиками этих соединений, а также для определения параметров аддитивных прогнозных методик;
- в качестве объектов исследований могут служить соединения этих рядов с различной степенью замещения и ненасыщенностью.