

РАЗВИТИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭНТАЛЬПИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов

Кафедра общей физики

Величины $\Delta_f H^0$ 35 радикалов, производных простых спиртов и эфиров впервые определены, исходя из литературных данных по энергиям диссоциации связей и значениям $\Delta_f H^0$ молекул. Предложены новые вклады групп в $\Delta_f H^0$ для радикалов вида R^\bullet -ОН и R_1^\bullet -О- R_2 (где R , R_1 , R_2 – углеводородные фрагменты).

Свободные радикалы (R^\bullet) играют большую роль в биологических системах, природных и технологических процессах. Область применения свободных радикалов включает органическую химию, биохимии, каталитическую химию, исследование свойств и стабилизацию полимеров и многое другое. В биологии и медицине значительное внимание уделяется кислородсодержащим радикалам. С ними связано решение проблем метаболизма, действия лекарственных препаратов. Они участвуют во многих процессах жизнедеятельности организмов (дыхание, иммунитет).

Энергетика R^\bullet имеет прямое отношение к их устойчивости и реакционной способности и является следствием строения R^\bullet (длины цепи радикала, изомерии, степени замещения). R^\bullet чрезвычайно активны, время их жизни очень мало, поэтому физико-химическое исследование R^\bullet затруднено [1].

Основным термодинамическим свойством, используемым при решении многих теоретических и практических задач, является энтальпия образования $\Delta_f H^0$. Экспериментально $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ найдены для сравнительно небольшого количества R^\bullet [2], поэтому для определения $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ разработаны и широко используются расчетные квантово-механические и феноменологические методы. Квантово-химические методы в настоящий момент еще не могут являться источником надежных количественных данных по $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ для больших (15-ти и более атомных) R^\bullet [3]. Применение же феноменологических методов сдерживается недостатком реперных величин [1], необходимых для построения согласованной системы уравнений.

Феноменологическим методам для нахождения взаимосвязей строение-свойство выбранных соединений необходим большой набор

экспериментальных данных желательны распределенных по гомологическим рядам. Одним из наиболее распространенных феноменологических методов, связывающий на эмпирическом уровне закономерности между свойствами веществ (в нашем случае $\Delta_f H^0(R^\bullet)$) и строением R^\bullet , является аддитивно-групповой подход. В качестве носителя структурной и количественной информации в аддитивных методах могут выступать составляющие молекулу атомы, группы атомов или связи.

Величины $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ в вычисляются по формуле (1):

$$\Delta_f H^0(R^\bullet) = \{B^\bullet\} + \sum_{j=1}^{N-1} \{A_j\}_j \quad (1),$$

где N – число групп в радикале, B^\bullet – группа со свободной валентностью, A_i – группы без свободной валентности. Значения вкладов групп $\{B^\bullet\}$ и $\{A_i\}$ рассчитываются из экспериментальных величин $\Delta_f H^0(R^\bullet)_{\text{эксп}}$, с помощью решения переопределенных систем линейных уравнений.

В ситуации, когда экспериментальных $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ для кислородсодержащих R^\bullet мало [2] продуктивным представляется следующий подход: определение новых и уточнение уже известных значений $\Delta_f H^0(R^\bullet)$, с использованием, найденных по экспериментальным данным энтальпий диссоциации связи $D(R-H)$. Отметим, что во многих случаях расширению фонда $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ [1] препятствует дефицит данных по энтальпиям молекул $\Delta_f H^0(RH)$. Нахождение параметров выделенных групповых вкладов ведется путем перерасчета этих вкладов с использованием расширенной и уточненной база $\Delta_f H^0(R^\bullet)$.

Энтальпии образования радикалов связаны с энтальпиями образования молекул соотношением (2):

$$D(R-H) = \Delta_f H^0(R^\bullet) - \Delta_f H^0(H^\bullet) - \Delta_f H^0(RH), \quad (2)$$

где $D(R-H)$ – энергия диссоциации связи $R-H$, $\Delta_f H^0(H^\bullet)$ – энтальпия образования атома H , $\Delta_f H^0(RH)$ – энтальпия образования молекулы RH .

Применяя соотношение (2), мы впервые определили величины $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ для 35 радикалов вида $R^\bullet-OH$ и $R_1^\bullet-O-R_2$. Для этого использовались литературные значения $D(C-H)$ [5] и величины $\Delta_f H^0$ соответствующих молекул RH (см. таблицу 1), которые либо заимствованы из [2], либо рассчитаны по параметрам групповой модели [4]. На основе расширенной базы данных по $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ была проведена параметризация, имеющих и добавленных вкладов групп, включающих O . В настоящей работе учитывалась зависимость вклада группы от вида центрального атома (в том числе радикального центра) и его ближайшего окружения.

Проиллюстрируем последовательность расчета $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ на примере $R^\bullet = OHCH(CH_3)C^\bullet(CH_3)OH$. Энтальпия диссоциации связи $C-H$ для $OHCH(CH_3)(C-H)(CH_3)OH$ равна $D(C-H) = 383,1$ кДж/моль.[5] Энталь-

пия образования водорода $\Delta_f H^0(H^\bullet) = 218,0$ кДж/моль. [2] Энтальпия образования молекулы $RH = OHCH(CH_3)CH(CH_3)OH$ в базе данных [2] отсутствует. Вычислим $\Delta_f H^0(RH)$ исходя из вкладов аддитивно-группового метода для кислородсодержащих молекул [4] (все значения приведены в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(RH) &= 2 \cdot \{C-(C)(H)_3\} + 2 \cdot \{(O-(C)(H))\} + 2 \cdot \{(C-(C)_2(O)(H))\} \\ \underline{-461,0} &= -83,6 + -317,2 + -60,2 \end{aligned} \quad (3)$$

В фигурных скобках вклады групп в $\Delta_f H^0(RH)$, строчка внизу – соответствующие значения. Искомая величина подчеркнута.

Поставляя в соотношение (2) полученные данные вычислим энтальпию образования для радикала $R^\bullet = OHCH(CH_3)C^\bullet(CH_3)OH$ (все значения приведены в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(R^\bullet) &= D(C-H) + \Delta_f H^0(H^\bullet) + \Delta_f H^0(RH) \\ \underline{-295,9} &= 383,11 + -218,0 + -461,0 \end{aligned} \quad (4)$$

Искомая величина подчеркнута.

Аналогичным способом были получены все новые значения по энтальпиям образования свободных радикалов производных простых спиртов и эфиров. Найденные величины $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ и рассчитанные с использованием [4] $\Delta_f H^0(RH)$ указаны в таблице 1.

ВЫВОДЫ. Используя дополненную новыми значениями базу данных по $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ (всего 60 радикалов см. таблицу 1), методом наименьших квадратов был произведен расчет параметров аддитивного подхода – вкладов групп кислородсодержащих R^\bullet в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ (табл. 2).

В результате проведенного исследования были получены:

- 35 новых значений $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ (табл. 1)
- 11 новых параметров – вкладов групп в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ (табл. 2).

Эти результаты в совокупности заметно углубляют количественную и методологическую базу термохимии кислородсодержащих органических свободных радикалов.

Таблица 1. База данных по $\Delta_f H^0(R^\bullet)$. Все данные в кДж/моль

№	R [•]	D(R-H)[5]	$\Delta_f H^0(RH)$	$\Delta_f H^0(R^\bullet)$
1	ОНСН ₃ С [•] ОН	385	-425 ³⁾	-258 ¹⁾
2	СН ₃ ОС [•] НОСН ₃	391,0	-348,2±0,79 [2]	-175,2 ¹⁾
3	ОН(СН ₂) ₂ С [•] (ОН)СН ₃	387,7	-433,0 ± 3,0 [2]	-263,3 ¹⁾
4	ОНСН(СН ₃)С [•] (СН ₃)ОН	383,1	-461,0 ³⁾	-295,9 ¹⁾
5	ОНСН ₂ С(СН ₃) ₂ С [•] НОН	408,3	-469,0 ³⁾	-278,7 ¹⁾
6	СН ₃ С [•] НОС(СН ₃) ₃	405,4	-317,8 [2]	-130,4 ¹⁾
7	(СН ₃ О) ₂ С [•] (СН ₂) ₂ СН ₃	378,8	-426,0 ± 2,0 [2]	-265,2 ¹⁾
8	(СН ₃ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	381,4	-442,5 ³⁾	-279,1 ¹⁾
9	(СН ₃ СН ₂ О) ₂ С [•] СН ₃	380,2	-453,6 ± 3,1 [2]	-291,4 ¹⁾
10	((СН ₃) ₂ СНО) ₂ С [•] Н	390,5	-495,6 ³⁾	-323,1 ¹⁾
11	(СН ₃ СН ₂ О) ₂ С [•] (СН ₂) ₂ СН ₃	378,3	-500,3 ³⁾	-340,0 ¹⁾
12	(СН ₃ СН ₂ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	380,5	-510,3 ³⁾	-347,8 ¹⁾
13	(СН ₃ (СН ₂) ₂ О) ₂ С [•] СН ₃	379,6	-500,3 ³⁾	-338,7 ¹⁾
14	((СН ₃) ₂ СНО) ₂ С [•] СН ₃	380,7	-525,9 ± 4,8 [2]	-363,2 ¹⁾
15	С ₈ Н ₁₇ С [•] НОН	395,8	-377,0 ± 9,0 [2]	-199,2 ¹⁾
16	((СН ₃) ₂ СНСН ₂ О) ₂ С [•] Н	389,5	-523,2 ³⁾	-351,7 ¹⁾
17	(СН ₃ СН ₂ СН(СН ₃)О) ₂ С [•] Н	391,5	-537,4 ³⁾	-363,9 ¹⁾
18	С ₉ Н ₁₉ С [•] НОН	395,5	-395,0±10,0 [2]	-217,5 ¹⁾
19	(СН ₃ (СН ₂) ₃ О) ₂ С [•] СН ₃	379,0	-542,1 ³⁾	-381,1 ¹⁾
20	(СН ₃ (СН ₂) ₂ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	379,5	-552,1 ³⁾	-390,6 ¹⁾
21	((СН ₃) ₂ СНСН ₂ О) ₂ С [•] СН ₃	379,1	-562,1 ³⁾	-401,0 ¹⁾
22	((СН ₃) ₂ СНО) ₂ С [•] (СН ₂) ₂ СН ₃	379,6	-576,3 ³⁾	-414,7 ¹⁾
23	((СН ₃) ₂ СНО) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	381,4	-586,3 ³⁾	-422,9 ¹⁾
24	(СН ₃ (СН ₂) ₂ СН(СН ₃)О) ₂ С [•] Н	390,2	-579,2 ³⁾	-407,0 ¹⁾
25	((СН ₃) ₂ СНСН ₂ СН ₂ О)С [•] Н	388,4	-565,0 ³⁾	-394,6 ¹⁾
26	(СН ₃) ₃ С(СН ₂) ₇ С [•] НОН	391,9 ⁴⁾	-464,4 ³⁾	-290,5 ¹⁾
27	(СН ₃ (СН ₂) ₄ О) ₂ С [•] СН ₃	378,3	-583,9 ³⁾	-423,6 ¹⁾
28	(СН ₃ (СН ₂) ₃ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	379,0	-593,3 ³⁾	-432,3 ¹⁾
29	((СН ₃) ₂ СНСН ₂ СН ₂ О)С [•] СН ₃	378,3	-603,9 ³⁾	-443,6 ¹⁾
30	((СН ₃) ₂ СНСН ₂ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	380,5	-613,9 ³⁾	-451,4 ¹⁾
31	(СН ₃ СН ₂ СН(СН ₃)О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	380,5	-628,1 ³⁾	-465,6 ¹⁾
32	(СН ₃) ₃ С(СН ₂) ₈ С [•] НОН	390,8 ⁴⁾	-485,5 ³⁾	-312,7 ¹⁾
33	(СН ₃ (СН ₂) ₄ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	378,3	-635,7 ³⁾	-475,4 ¹⁾
34	((СН ₃) ₂ СН(СН ₂) ₂ О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	379,6	-655,7 ³⁾	-494,1 ¹⁾
35	(СН ₃ (СН ₂) ₂ СН(СН ₃)О) ₂ С [•] СН(СН ₃) ₂	379,6	-669,9 ³⁾	-508,3 ¹⁾
36	С [•] Н ₂ ОН	402,5 ± 1,3	-205,0±10 [2]	-21,0 ²⁾
37	С [•] Н ₂ СН ₂ ОН	410,0 ± 8,4	-234,0 ± 2,0 [2]	-42,0 ²⁾
38	СН ₃ С [•] НОН	400,3	-234,0 ± 2,0 [2]	-52,1 ²⁾
39	С [•] Н ₂ ОСН ₃	398,7	-184,1±0.5 [2]	2,9 ²⁾

Продолжение таблицы 1.

40	ОНСН ₂ С*НОН	400	-394,4 ± 2,8 [2]	-212,4 ²⁾
41	С*Н ₂ (СН ₂) ₂ ОН	406,3±8,4	-256,0 ± 3 [2]	-66,9 ²⁾
42	СН ₃ С*НСН ₂ ОН	394,6±8,4	-256,0 ± 3 [2]	-78,6 ²⁾
43	СН ₃ СН ₂ С*НОН	399,5	-256,0 ± 3 [2]	-74,5 ²⁾
44	С*Н ₂ СН(ОН)СН ₃	394,6 ± 8,4	-272,8 [2]	-96,2 ²⁾
45	(СН ₃) ₂ С*ОН	390,5	-272,8 [2]	-96,4 ²⁾
46	С*Н ₂ ОСН ₂ СН ₃	389,1	-216,4±0,64 [2]	-44,3 ²⁾
47	СН ₃ (СН ₂) ₂ С*НОН	397,2	-277,0 ± 5,0 [2]	-97,8 ²⁾
48	СН ₃ С*(ОН)СН ₂ СН ₃	389,7	-293,1 [2]	-121,4 ²⁾
49	С*Н ₂ С(СН ₃) ₂ ОН	417,4	-312,6±0,88 [2]	-112,1 ²⁾
50	СН ₃ С*НОСН ₂ СН ₃	399,5	-252,7 ± 2,0 [2]	-71,2 ²⁾
51	ОН(СН ₂) ₃ С*НОН	404,2	-426,0 ± 5,7 [2]	-239,8 ²⁾
52	(СН ₃ О) ₂ С*СН ₃	381,2	-389,7±0,84 [2]	-226,5 ²⁾
53	(СН ₃) ₃ СС*НОН	395,2	-318,3 ³⁾	-141,1 ²⁾
54	(СН ₃ СН ₂ О) ₂ С*Н	390,1	-413,1 [2]	-241,0 ²⁾
55	С ₅ Н ₁₁ С*НОН	391,4	-316,0 ± 10 [2]	-142,6 ²⁾
56	(СН ₃) ₂ С*ОСН(СН ₃) ₂	390,8	-318,0 ± 3,0 [2]	-145,2 ²⁾
57	(СН ₃ (СН ₂) ₂ О) ₂ С*Н	391,8	-461,4 ³⁾	-287,6 ²⁾
58	СН ₃ (СН ₂) ₃ ОС*Н(СН ₂) ₂ СН ₃	392,2	-334,0 ± 2,0 [2]	-159,8 ²⁾
59	(СН ₃) ₃ СОС(СН ₃) ₂ С*Н ₂	402,1	-361,1 ± 0,8 [2]	-177,0 ²⁾
60	(СН ₃ (СН ₂) ₃ О) ₂ С*Н	389,1	-501,0 ± 3,0 [2]	-329,9 ²⁾

1) – значения $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$, определенные в данной работе (новые значения)

2) – значения $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$, имеющиеся в базе данных [1, 5, 7, 8]

3) – значения рассчитанные по аддитивно-групповому методу [4]

4) – значение D(R-H) взято из [6]

Таблица 2. Новые вклады групп для кислородсодержащих органических радикалов (определенные в данной работе) в кДж/моль.

Группа	Параметры вкладов в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$
$C^\bullet-(C)_2(O)$	146,5 ¹⁾
$C^\bullet-(H)(C)(O)$	149,06 ¹⁾
$C^\bullet-(H)_2(O)$	138,83 ¹⁾
$C^\bullet-(H)(O)_2$	110,19 ¹⁾
$C^\bullet-(C)(O)_2$	102,53 ¹⁾
$O-(C)_2$	-101,39 ¹⁾
$O-(H)(C)$	-160,06 ¹⁾
$C-(H)_3(O)$	-41,04 ¹⁾
$C-(H)_2(C)(O)$	-34,2 ¹⁾
$C-(C)_2(H)(O)$	-31,9 ¹⁾
$C-(C)_3(O)$	-11,68 ¹⁾
$C^\bullet-(H)_2(C)$	148,47 ²⁾
$C^\bullet-(H)(C)_2$	154,60 ²⁾
$C^\bullet-(C)_3$	161,00 ²⁾
$C-(H)_3(C)$	-41,04 ²⁾
$C-(H)_2(C)_2$	-21,76 ²⁾
$C-(H)(C)_3$	-13,39 ²⁾
$C-(C)_4$	-1,67 ²⁾

1) Вклады в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ определенные в (настоящей) данной работе

2) Вклады в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ определенные в [1]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин. Термохимия органических свободных радикалов // М., Наука. 2001, 304 с.
2. NIST Scientific and Technical Databases version 2008. (<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>)

3. Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data// ed. J. Cioslowski, Understanding Chemical Reactivity Series, V. 22. Kluwer Academic, Dordrecht, 2001, 254 pp.
4. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25, № 6, P. 1411.
5. Luo J.-R. //Comprehensive handbook of chemical bond energies. CRC Press, Boca Raton: L., N.-Y., 2007. 1655 p.
6. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70, №5. С. 801.
7. Кромкин Е.А., Туманов В.Е. // Башкирский химический журнал, 2001, Т.8, №2, С. 113.
8. Туманов В.Е., Кромкин Е.А., Денисов Е.Т. // Изв. АН. Сер. химич. 2002. № 9. С. 1508.

DEVELOPMENT DATABASE ON HEAT OF FORMATION OXIGEN-CONTAINING FREE ORGANIC RADICALS

Chernova E. M., V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov

For the first time the 35 radical $\Delta_f H^0$ were defined, proceeding from the literary data on bond dissociation energies and $\Delta_f H^0$ in molecules. Parameters for $\Delta_f H^0$ calculation radicals were offered for radicals $R^{\bullet}\text{-OH}$ and $R_1^{\bullet}\text{-O-R}_2$ (where R, R1, R2 – hydrocarbonic fragments).