

УДК.541.11:541.515

## РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Е.М. Чернова<sup>1</sup>, М.Ю. Орлов<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет

<sup>2</sup>Тверская государственная медицинская академия

Рассмотрена взаимосвязь «строение–свойство» для энтальпий образования ацетильных радикалов в рамках аддитивно-групповой модели. Впервые получены значения энтальпии образования для трех соединений.

*Ключевые слова:* радикалы свободные, ацетильные радикалы, энтальпии образования

В течение ряда лет авторами проводится цикл исследований, целью которых является развитие количественной базы термодинамики органических свободных радикалов ( $R^\bullet$ ). Это развитие заключается в расширении баз данных об энтальпиях образования ( $\Delta_f H^0$ ), уточнении известных значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , изучении закономерностей связи «строение–свойство» для новых классов  $R^\bullet$ , разработке эффективных методов расчетного прогнозирования значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . Полученные результаты представлены в работах [1–10]. В настоящем сообщении рассмотрены значения  $\Delta_f H^0$  ацетильных радикалов вида  $RC^\bullet(O)$ , где R алифатический алкильный фрагмент (в ряде случаев также содержащий кислород). Из литературы известны величины  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{лит}$  для 12-ти подобных соединений, из них более половины получены сравнительно недавно. Нами произведен анализ согласованности указанных данных, рассмотрены количественные корреляции «строение - свойство», впервые определены значения  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))$  для трех соединений. Для некоторых радикалов известные ранее значения  $\Delta_f H^0$  скорректированы в соответствии с результатами новых экспериментальных исследований [11; 12], в которых были вновь определены энергии диссоциации связей  $D(RC(O)-H)$  в исходных молекулах  $RC(O)H$ . При этом  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))$  пересчитаны по соотношению (1).

$$\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{(1)} = D(RC(O)-H) - \Delta_f H^0(H) + \Delta_f H^0(RC(O)H) \quad (1)$$

Вспомогательные величины  $\Delta_f H^0$  исходных молекул были выбраны из справочной базы [13]. В случаях отсутствия экспериментальных данных  $\Delta_f H^0(RC(O)H)$  соответствующие величины были рассчитаны на основании аддитивно-группового метода [14], с параметризацией из [15]. Все указанные величины, как привлеченные, так и рассчитанные, представлены в табл. 1. В ряде случаев для одного и того же соединения

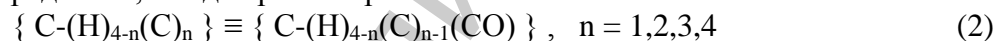
имеются различные значения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . Все они были включены в

Таблица 1

№	$\Delta_f H^0$ ацильных радикалов ( $R^\bullet \equiv RC^\bullet(O)$ ), опорные и вспомогательные данные (все в кДж/моль)									
	Соединение	$\Delta_f H^0(R^\bullet)_{лит}$	D(RC(O)-H)	$\Delta_f H^0(RC(O)H)$	$\Delta_f H^0(R^\bullet)_{(1)}$	$\Delta_f H^0(R^\bullet)_{рек}$	$\Delta_f H^0(R^\bullet)_{расч}$	$\delta$		
1	$CH_3C^\bullet(O)$	-18.8[16] -10.3±1.8[11,17] -12.0±3.0[13]	374.0±1.3[11] 373.8[12]	-170.7[13]	-14.7 -14.2	<b>-10.3±5.0</b>	-8.4	-1.9		
2	$CH_3OC^\bullet(O)$	-169.0[16] -161.5[11]	387.9±4.2[11] 399.2±8.4[11] 398.0[11]	-336.9[13]	-167.0 -155.7 -156.9	<b>-167.0±6.0</b>				
3	$ONCH_2C^\bullet(O)$	-107.0[16]				-107.0				
4	$CH_3CH_2C^\bullet(O)$	-42.7[16] -31.7±3.4[11]				<b>-31.7±5.0</b>	-35.2	3.5		
5	$CH_3(CH_2)_2C^\bullet(O)$	-54.4±4.2[11] -54.3[12]	371.23[12]	-211.8±0.92[13]	-58.6	<b>-54.4±5.0</b>	-56.9	2.5		
6	$(CH_3)_2CHC^\bullet(O)$	-64.0±3.8[11] -69.0[12]	364.54[12]	-215.8±1.5[13]	-69.3	<b>-69.0±5.0</b>	-64.0	-5.0		
7	$CH_3(CH_2)_3C^\bullet(O)$	-76.5[12]	372.03[12]	-232.7 <sup>5</sup>	-78.7	-78.7	-78.7	0.0		
8	$(CH_3)_2CHCH_2C^\bullet(O)$	-93.9[12]	362.61[12]	-238.4 <sup>4</sup>	-93.8	-93.8	-89.6	-4.2		
9	$(CH_3)_3CC^\bullet(O)$	-102.9±6.3[11] -85.6[12]	375.13[12]	-242.5 <sup>4</sup>	-85.4	-85.4				
10	$CH_3CH_2CH(CH_3)C^\bullet(O)$	-87.0[12]	360.82[12]	-234.6 <sup>4</sup>	-91.8	-91.8	-85.8	-6.0		
11	Тетрагидрофуран-2- $C^\bullet(O)$		378.7[11] 380.3[11]	-292.4 <sup>4</sup>	-131.7 -130.1	-131.7				
12	$CH_2(OH)(CHOH)_3C^\bullet(O)$		370.0[11]	-870.3 <sup>4</sup>	-718.3	-718.3				
13	$(CH_3CH_2)_2CHC^\bullet(O)$	-106.0[12]	367.2[11]	-255.5 <sup>4</sup>	-106.3	-106.1	-107.6	1.5		
14	$CH_2(OH)(CHOH)_4C^\bullet(O)$		371.4[11] 369.84[12]	-1059.0 <sup>4</sup>	-905.6 -907.2	-905.6				
15	$CH_3(CH_2)_8C^\bullet(O)$	-176.6[12]	373.3[11]	-337.2 <sup>5</sup>	-181.9	-181.9	-187.5	5.6		

дальнейшее рассмотрение (3-й столбец табл. 1). Весь массив значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  был проанализирован на согласованность путем изучения количественных корреляций «строение – энтальпия образования», а также на основании экспертизы данных по критериям из [16], с дополнительным анализом ряда опорных величин D. Окончательный выбор в пользу тех или иных величин был сделан на основании анализа этих, а также новых значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , проведенного нами в рамках аддитивно-группового метода, и установленной при этом количественной корреляции «строение – свойство (энтальпия образования)». Применительно к расчетам  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  аддитивно-групповой метод практически реализован для наиболее широкого класса органических радикалов [16]. Он также достаточно строго обоснован теоретически в [18] с рассмотрением влияния свободной валентности и переносимости групп.

Взаимосвязь «строение – свойство (энтальпия образования)» в целом для класса кислородсодержащих органических радикалов в рамках аддитивно-группового подхода с обоснованием возможных приближений изучалась ранее в работах [1; 22–24]. В настоящей работе указанные радикалы моделируются более широким набором групп, что позволяет детализировать развитый в [1; 19–21] подход. В рамках первого приближения [1; 19–21] полагается, что вклады алкановых групп не зависят от ближнего окружения и их местоположения в радикале, т.е. для рассматриваемого класса:



В данной работе за счет использования более широкого набора реперных величин ограничение (2) удалось преодолеть. Набор фрагментов (групп), из которых моделировались рассмотренные  $R^\bullet$ , представлен в табл. 2. Вклады этих групп в  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  рассчитаны в обратной задаче – на основании решения переопределенных систем линейных уравнений по методу наименьших квадратов [22]. Сравнение рассчитанных по найденным параметрам (табл. 2) значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  с рекомендуемыми приведено в табл. 1. Отклонения  $\delta$ , рассчитанные согласно (3)

$$\delta = \Delta_f H^0(R^\bullet)_{\text{рек}} - \Delta_f H^0(R^\bullet)_{\text{расч}} \quad (3)$$

показывают, что в рамках реальной погрешности значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  ( $\approx 6 - 8$  кДж/моль) полученное согласие расчетных и рекомендованных экспериментальных данных является вполне удовлетворительным.

Для четырех рассматриваемых соединений (№ 1 и № 2 табл. 1) имеется несколько значений энергий диссоциации связей D(RO-H). Они представлены в 4-м столбце табл. 1, соответственно в 6-м столбце приведены значения  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{(1)}$ , полученные из этих D(RC(O)-H) по (1). В этих условиях затруднительно сделать однозначный выбор в

пользу одного значения; можно лишь с осторожностью обозначить предпочтительное (или предпочтительные).

Таблица 2

Вклады групп в  $\Delta_f H^0(R^\bullet)_{\text{расч}}$  (кДж/моль)

Группы	Вклад в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$
$CO^\bullet-(C)$	32.64 <sup>1)</sup>
$C-(C)(H)_3$	-41.04 [16]
$C-(C)_2(H)_2$	-21.76 [16]
$C-(C)_3(H)$	-13.39 [16]
$C-(C^\bullet O)(C)(H)_2$	-26.72 <sup>1)</sup>
$C-(C^\bullet O)(C)_2(H)$	-14.56 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> – определено в настоящей работе

Методика экспертизы данных в термодинамике свободных радикалов и отнесения этих данных к различным категориям качества – «рекомендованные», «предварительные», «сомнительные», «неприемлемые» – описана в [16]. В соответствии с ней представляется правильным в рассматриваемом случае при отборе значений в категорию «рекомендованные» выбирать разумный доверительный интервал, т.е. назначить погрешность, соответственно выбрав само значение. Именно таким образом для указанных соединений были выбраны рекомендуемые значения  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{\text{рек}}$ , представленные в 6-м столбце табл. 1. Всего к категории «рекомендованные» нами отнесены 5 значений  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{\text{рек}}$  (в таблице 1 они выделены жирным шрифтом), другие рекомендуемые значения  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{\text{рек}}$  отнесены к категории «предварительные».

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые определены величины  $\Delta_f H^0$  трех ацетильных органических радикалов; предложены параметры для расчета  $\Delta_f H^0$  радикалов указанного гомологического ряда, рекомендован новый, расширенный фонд значений  $\Delta_f H^0$  радикалов рассмотренного класса.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.*

### Список литературы

1. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Известия АН. Сер. химич. 2010. №10. С. 1959
2. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Химия гетероциклических соединений. 2011. № 1, С. 42
3. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 2, С. 229–237

4. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич. 1998. № 4, С. 637. [Russ. Chem. Bull., 1998, 47, 621 (Engl. Transl.)].
5. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич., 1998, №4, С. 643. [Russ. Chem. Bull., 1998, 47, 615 (Engl. Transl.)].
6. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич. 1999. № 2, С. 286. [Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 285, (Engl. Transl.)].
7. Орлов Ю.Д., Томилин А.А., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии, 2000. Т. 74, № 7, С. 1184.
8. Орлов Ю.Д., Лавров В.О., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич., 2001. № 6. С. 923. [Russ. Chem. Bull., 2001, V. 50. N 6. P. 963-969. (Engl. Transl.)]
9. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим., 2001. № 9. С. 1494. [Russ. Chem. Bull., 2001, V. 50. N 9. P. . (Engl. Transl.)]
10. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич. 2004. № 8. С. 1574
11. Luo J.-R. Comprehensive handbook of chemical bond energies// N.-Y. : CRC Press, Boca Ration, 2007. 1657 p.
12. Туманов В.Е., Кромкин Е.А., Денисов Е.Т. // Изв. АН. Сер. химич., 2002. № 9. С. 1508–1516.
13. NIST Scientific and Technical Databases – URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>. 2008 г
14. Benson S.W. Thermochemical Kinetics N.-Y. : Wiley, 1976. 320 p.
15. Cohen N. // J.Phys.Chem.Ref.Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411 – 1481.
16. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука. 2001. 304 с.
17. Ruscic B., Boggs J.E., Burcat A., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data 2005. V. 34, № 2, P. 573–656.
18. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии, 2009. Т. 83, № 2, С. 313–321.
19. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Павлинов Л.И., Храпковский Г.М., Марченко Г.Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 6, С. 1433–1435.
20. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. химич. 1984. № 6. С. 1335
21. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии, 1993, Т. 67, № 5, С. 925–932.
22. Степанов Н.Ф., Ерлыкина И.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 184 с.

## CALCULATION OF THE ENTHALPIES OF FORMATION OF ACETYL RADICALS

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

Tver state university  
Tver state medical academy

The structure-property relationship of the formation enthalpies of acetyl radicals was considered in the framework of group-additive model. For the first time the enthalpies of formation of three acetyl radicals were estimated.

**Keywords:** *free radicals, acetyl radicals, enthalpies of formation.*

### *Об авторах:*

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич– доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, зав. кафедрой общей физики ТвГУ, e-mail: IT@tversu.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна– кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики

ОРЛОВ Михаил Юрьевич– научный сотрудник Инноцентра ТвГУ

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович– кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ