

## ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКОКСИ-РАДИКАЛОВ

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

<sup>1</sup>Тверской государственной университет

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

Проанализирован фонд данных по энтальпиям образования ( $\Delta_f H^0$ ) алкокси-радикалов  $RO^\bullet$ . На основании величин энергий диссоциации связей  $D(RO-H)$  впервые определены значения  $\Delta_f H^0$  для 7-ми  $RO^\bullet$ . Изучены количественные корреляции «строение–свойство» для  $\Delta_f H^0$  рассматриваемых радикалов.

**Ключевые слова:** свободные радикалы, алкокси-радикалы, энтальпии образования, энтальпии диссоциации связей.

Энтальпии образования из простых веществ в стандартных условиях ( $\Delta_f H^0$ ) относятся к ключевым характеристикам соединений. Свободные радикалы ( $R^\bullet$ ) играют определяющую роль во многих природных и технологических процессах, и наличие данных об их  $\Delta_f H^0$  открывает возможности исследования термодинамических и кинетических моделей соответствующих процессов. Однако существующий дефицит данных по  $\Delta_f H^0$  органических  $R^\bullet$  сдерживает развитие указанного направления. Классические методы калориметрии сжигания для  $R^\bullet$  неприменимы, и основными источниками количественных значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  являются данные различных кинетических исследований [1]. При этом известные трудности пересчета величин  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  из количественных результатов кинетических измерений [1] серьезно сдерживают развитие термохимии радикалов. Достигнутый в последнее время прогресс в определении  $\Delta_f H^0$  кислородсодержащих органических радикалов [2–4] связан с успехами в изучении взаимосвязи кинетических и термодинамических характеристик реакций радикального замещения [5; 6]. На основании этого удалось определить большое число величин энтальпий (энергий) диссоциации химических связей ( $D$ ), использование которых совместно с  $\Delta_f H^0$  молекул  $RH$  открывает возможность определения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  путем пересчета по соотношению (1):

$$D(R-H) = \Delta_f H^0(R^\bullet) + \Delta_f H^0(H) - \Delta_f H^0(RH). \quad (1)$$

В настоящем сообщении представлена работа по расширению фонда данных  $\Delta_f H^0$  кислородсодержащих  $R^\bullet$ , выполненная в продолжение подхода развитого в работах [2–4]. Наряду с

определением  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  в нем проводится верификация полученных данных с помощью количественных корреляций «строение–свойство (энтальпия образования)» (ККСС(ЭО)), устанавливаемых на основании группового моделирования [1]. Такая модель применительно к изучению ККСС(ЭО) успешно апробирована для наиболее широкого класса органических радикалов [1; 7–13]. Она также достаточно строго обоснована теоретически [14] с рассмотрением влияния свободной валентности и переносимости групп. Как было показано ранее [7–13], такой подход обеспечивает также развитие аддитивно-группового метода прогнозирования  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  за счет уточнения уже известных и определения новых параметров (в данном случае вкладов групп в  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ ).

Нами рассматривались алифатические кислородсодержащие радикалы вида  $RO^\bullet$  (всего 33 соединения). Из литературы известны  $\Delta_f H^0$  27-ми  $RO^\bullet$  рассматриваемого класса (см. табл. 1), определенные на основании данных экспериментальных исследований (расчетные величины здесь не рассматриваются). По степени достоверности эти данные существенно различаются. Значения  $\Delta_f H^0$  для 26-ти радикалов были проанализированы в [1], где 6 квалифицированы как рекомендованные (детали классификации также см. в [1]), другие – как предварительные (одна величина сомнительная). За время прошедшее после создания справочной базы  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  [1], были, впервые определены  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  для трех соединений; для 8 радикалов получены новые данные. На основе специализированного анализа пересмотрены и рекомендованы [15] в качестве справочных данных ИЮПАК значения для двух начальных членов ряда –  $CH_3O^\bullet$  и  $C_2H_5O^\bullet$ . Лишь одно значение представлено в базе NIST (USA) [16]. Данные для остальных  $RO^\bullet$ , представленные в [5; 6], не содержащих соответствующего анализа, не могут быть классифицированы как справочные. В ряде случаев для одного и того же соединения имеются разные, зачастую противоречивые значения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ .

В данной работе с использованием соотношения (1) и новых литературных данных по энергиям диссоциации  $D$  связей R-H впервые были определены  $\Delta_f H^0$  7-ми  $RO^\bullet$ . Также для 12 из 33 радикалов, ранее охарактеризованных величинами  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , эти величины были определены вновь. Далее весь массив значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  был проанализирован на согласованность путем изучения ККСС(ЭО), а также путем экспертизы данных по критериям из [1], с дополнительным анализом ряда опорных величин  $D$ . На основании этого в итоге для рассмотренных радикалов обновлен массив значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , имеющих статус «рекомендованные». Детали соответствующей квалификации справочных данных по категориям качества описаны в [1].

Таблица 1.  
Энтальпии образования радикалов  $\Delta H^0(\text{RO}^\bullet)$ , молекул  $\Delta H^0(\text{ROH})$ , энергии диссоциации связей (D(RO-H)) (всё в кДж/моль)

№	Соединение	$\Delta H^0(\text{RO}^\bullet)_{\text{лит}}$	D(RO-H)	$\Delta H^0(\text{ROH})$	$\Delta H^0(\text{RO}^\bullet)^1$	$\Delta H^0(\text{RO}^\bullet)_{\text{теор}}^2$	$\Delta H^0(\text{RO}^\bullet)_{\text{расч}}$	$\delta$
1	$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$	14.2[1] 21.0±2.1[6] 12.73[5]	436.8±4.2[6] 436.0±3.8[6] 439.0±3[6] 437.7±2.8[6] 440.2±3[6]	-205.0±10[16]	13.8 13.0 16.0 14.7 17.2	<b>17.2±5.0</b>	22.1	-4.9
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$	-20.5[1] -13.6±4.0[6] -20.94[5]	436.0±4.2[6] 437.6±3.3[6] 440±5[6] 438.1±3.3[6] 441.0±5.9[6]	-234±2[16]	-16.0 -14.4 -12.0 -13.9 -11.0	<b>-13.6±5.0</b>	-15.2	1,6
3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}^\bullet$		446.9±6.3[6]	-425.1 <sup>4</sup>	-196.2	-196.2	(-196.2)	
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}^\bullet$	-41.2[1] -30.1±8.4[6] -41.74[5]	443.1±8.4[6] 432.6±4.2[6] ≤443±2[6] 431.9[6]	-256.0±3[16]	-30.9 -41.4 ≤-31.0 -42.1	<b>-35.0±7.0</b>	-36.9	1,9
5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$	-52.3[1] -48.5±3.3[6] -58.89[5]	438.1±4.2[6] 434.7[6] 443±4[6] 442.3±2.8[6] ≤435±2[6]	-272.8[16]	-52.7 -56.1 -47.8 -48.5 -55.8	<b>-48.5±7.0</b>	-51.5	3,0
6	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}^\bullet$	-172[1,22]						
7	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^\bullet$		450.6±6.3[6]	-468.6 <sup>4</sup>	-236.0	-236.0	(-236.0)	
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}^\bullet$	-61.5[1] -62.8[6] -60.95[5]	436.3±4.2[6] 432.3[6]	- 277.0±5.0[16]	-58.7 -62.7	<b>-61.5±5.0</b>	-58.7	-2,8
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}^\bullet$	-75[1,22]					-69.6	

продолжение Таблицы 1

10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^{\bullet}$	-69.4[1] -69.5[6] -75.87[5]	441.4±4.2[6] 434.8[6]	-293.1[16]	-69.7 -76.3	<b>-69.4±7.0</b>	-73.3	3,9
11	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\bullet}$	-90.8[1] -85.8±3.8[6] -95.69[5]	439.7±4.2[6] 441.4[6] 444.9±2.8[6] 446.9±4.2[6]	-	312.6±0.88[16] 	<b>-90.8±7.0</b>	-92.9	2,1
12	цикло- $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^{\bullet}$	-42.0[1,22]					-26.8	
13	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\bullet}$	-111.3[1] -113.04[5]	436.0[6] 439.7[6]	-329.3[16]	-111.3 -107.6	<b>-111.3±7.0</b>	-114.7	3,4
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{O}^{\bullet}$	-98.3[1,22]					-80.4	
15	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}^{\bullet}$	-99.1[5]	428.0±4.2[6] 436.1[6]	-318.3 <sup>†</sup>	-108.3 -100.2	<b>-100.2±8.0</b>	-98.9	-1,3
16	1- $\text{CH}_3$ -цикло- $\text{C}_5\text{H}_9$ -1- $\text{O}^{\bullet}$		425.1[6]	-284.3±1.4[16]	-77.2	-77.2	-68.2	-9,0
17	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\bullet}$	-88.0[1]	438.5[6]	-290.0±8.0[16]	-69.5	-69.5	-75.3	5,8
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{O}^{\bullet}$	-121.0[1,22]					-102.2	
19	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^{\bullet}$	-125.0[1,22]					-116.8	
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}^{\bullet}$	-134.0[1,22]					-116.8	
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\bullet}$		434.4[6]	-	-140.6	-140.6	-147.3	6,7
				357.0±0.59[16] 				
22	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}^{\bullet}$	-132.2[5]	431.1[6]	-348.3±1.2[16]	-135.2	-135.2	-136.4	1,2
23	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}(\text{CH}_3)\text{O}^{\bullet}$		435.1±8.4[6]	-356.3 <sup>†</sup>	-139.2	-139.2	-135.3	-3,9
24	1- $\text{CH}_3$ -цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -1- $\text{O}^{\bullet}$	-125.0[1,22]					-116.74	
25	цикло- $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}^{\bullet}$	-113.0[1,22]					-71.51	

Наука

окончание Таблицы 1

26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\bullet}$		435.4[6]	-374.3 <sup>4</sup>	-156.9	-156.9	-158.2	1,3
27	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\bullet}$	-159.47[5]	433.6[6]	-395.3 <sup>4</sup>	-179.7	-179.7	-176.7	-3,0
28	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{O}^{\bullet}$	-146.0[1,22]					-124.0	
29	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^{\bullet}$	-155.0[1,22]					-138.6	
30	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}^{\bullet}$	-151.0[1,22]					-138.6	
31	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}^{\bullet}$	-142.0[1,22]					-138.6	
32	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}^{\bullet}$		435.1±8.4[6]	-377.2 <sup>4</sup>	-160.1	-160.1	-157.1	-3,0
33	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}^{\bullet}$	-159.0[1,22]					-145.7	

1) Рассчитано по соотношению (1);

2) Рекомендуемые величины (**рекомендованные** и **предварительные**);

3) Рассчитано по параметрам из таблицы 2;

4) Рассчитано по аддитивно-групповому методу [17,18].

Все оговоренные выше значения  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)$  приведены в табл. 1. Здесь также представлены опорные величины  $D(RO-H)$ , вспомогательные значения  $\Delta_f H^0(ROH)$  и указаны соответствующие литературные источники.

Основным фактором, сдерживающим определение величин  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  в рамках выбранного подхода, является дефицит сведений по энтальпиям образования исходных молекул  $\Delta_f H^0(RH)$ . Для рассмотренного класса (табл. 1) в справочной литературе из 19-ти соединений, охарактеризованных величинами  $D(RO-H)$ , значения  $\Delta_f H^0(ROH)$  известны лишь для 12. В таких условиях могут быть использованы расчетные данные, полученные по надежным полуэмпирическим методикам. В настоящей работе, как и ранее [1–4; 7–13], в этом качестве был использован аддитивно-групповой метод [17] с параметризацией [18]. Для ряда рассматриваемых соединений имеется целый набор значений энергий диссоциации связей  $D(RO-H)$ . Они представлены в 4-м столбце табл. 1. Углубленное рассмотрение [1] показало, что специфика соответствующих экспериментальных измерений и трудности трактовки полученных результатов не позволяют при разбросе данных в интервале  $10 \div 12$  кДж/моль и отсутствии погрешностей опорных значений  $D$  сделать однозначный выбор в пользу одного значения, можно лишь с осторожностью обозначить предпочтительное (или предпочтительные). В таких условиях представляется правильным при отборе значений в категорию «рекомендованные» выбирать разумный доверительный интервал, т.е. назначить погрешность, соответственно выбрав само значение. Именно таким образом, а также с учетом результатов изучения ККСС(ЭО) на основании наборов значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  (представлены в 6-м столбце таблицы 1), определенных по соответствующим величинам  $D(RO-H)$  (4-й столбец табл. 1), для 9 рассмотренных радикалов назначены значения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  категории «рекомендованные». В 7-м столбце табл. 1 эти значения выделены жирным шрифтом.

В рамках изучения ККСС(ЭО) на основании расширенной базы значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  был определен новый набор параметров (вкладов групп в  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  аддитивно-группового метода расчета  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  кислородсодержащих радикалов. Указанные параметры определены путем решения обратной задачи посредством поиска решения переопределенной системы линейных уравнений, относительно неизвестных значений вкладов по групповым составам радикалов и величинам их  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . Для решения использован метод наименьших квадратов [19]. При этом рассмотренная модель по набору групп является промежуточной между 1-м и 2-м приближениями [1; 20] группового метода расчета  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . В рамках первого приближения полагается, что вклады алкановых групп не зависят от ближнего

окружения и их местоположения в радикале, т.е. для рассматриваемого класса

$$\{ C-(H)_{4-n}(C)_n \} \equiv \{ C-(H)_{4-n}(C)_{n-1}(X) \}, n = 1, 2, 3, 4 \quad (2)$$

Введение этого достаточно грубого приближения было вполне оправдано [1] недостатком реперных данных на фоне их высоких погрешностей. В данной работе на основании новой расширенной базы реперных величин не удалось получить удовлетворительную корреляцию в рамках указанного 1-го приближения. Это вполне понятно с учетом результатов [14], где на основании квантово-механических расчетов по теории атомов в молекуле [21] было показано существенное различие электронного строения групп  $C-(H)_{4-n}(C)_n$  и  $C-(H)_{4-n}(C)_{n-1}(O)$ . Расширение набора групп за счет отказа от предположения (2) (при  $n = 2, 3, 4$ ) позволило с удовлетворительной точностью описать искомую взаимосвязь «строение – свойство». При этом часть параметров (для углеводородных групп) была перенесена из предыдущих работ [1].

Таблица 2

Набор вкладов для расчета  $\Delta_f H^0(R^\bullet)_{\text{расч}}$ , кДж/моль

Группы	Вклад в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$	Группы	Вклад в $\Delta_f H^0(R^\bullet)$
$O^\bullet-(C)$	63.1	$C-(O^\bullet)(C)(H)_2$	-37,22
$O-(C)(H)$	-160.06 [2]	$C-(O^\bullet)(C)_2(H)$	-32,55
$C-(C)(H)_3$	-41.04 [1]	$C-(O^\bullet)(C)_3$	-32,9
$C-(C)_2(H)_2$	-21.76 [1]	$C-(O^\bullet)(C)(O)(H)$	(-58.2)
$C-(C)_3(H)$	-13.39 [1]	$C-(O^\bullet)(O)(C)_2$	(-56.96)
$C-(C)_4$	-1.69 [1]	 <sup>1)</sup>	29.7[18]
$C-(O)(C)(H)_2$	-34.20	 <sup>1)</sup>	2.9[18]
$C-(O)(C)_2(H)$	-31.90	 <sup>1)</sup>	28.5[18]
$C-(O)(C)_3$	-27.28		

<sup>1)</sup> Энергия циклического напряжения

Исследование ККСС(ЭО) с использованием групповой модели показало следующее. При использовании полного массива  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)$  (33 значения) удовлетворительной корреляции найти не удалось. Таковая была найдена, когда из обучающего множества были исключены данные для 14 радикалов (№ 6, 9, 12, 14, 18–20, 24, 25, 28–31, 33),

первоисточником которых является работа [22]. Из нее они перешли в справочник [23], а затем в [1]. Этот результат диктует необходимость квалификации упомянутых 14 величин по категории «сомнительные». Соответственно параметры корреляции (вклады групп в  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)$ ) были найдены по 19 реперным значениям, из которых 9 квалифицированы как рекомендованные, а оставшиеся 10 как предварительные. Группы, введенные для моделирования  $RO^\bullet$ , и соответствующие вклады в  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)$  представлены в табл. 2. При этом использована система обозначений групп, введенная Бенсоном [17]. Некоторые из параметров удалось оценить на основании только одной реперной величины; соответствующие оценочные значения в табл. 1 и 2 приведены в скобках. Сравнение рекомендуемых значений  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)_{рек}$  с расчетными величинами  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)_{расч}$  иллюстрируется отклонениями  $\delta = \Delta_f H^0(R^\bullet)_{рек} - \Delta_f H^0(R^\bullet)_{расч}$ , представленными в последнем столбце табл. 1. Достигнутое соответствие следует считать вполне удовлетворительным за исключением упомянутых 14-ти радикалов (№ 6, 9, 12, 14, 18–20, 24, 25, 28–31, 33), которые далее из справочных таблиц должны быть исключены.

Таким образом, сформирован современный справочный фонд  $\Delta_f H^0(RO^\bullet)$ , содержащий значения для 19 соединений (9 категории «рекомендованные» и 10 «предварительные»). В рамках аддитивно-группового метода определены параметры для расчетов  $\Delta_f H^0$  радикалов рассмотренного гомологического ряда.

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

#### Список литературы

1. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука. 2001. 304 с.
2. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Изв. АН. Сер. химич. 2010. № 10, С. 1959.
3. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Химия гетероциклических соединений, 2011. № 1, С. 42.
4. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 2, С. 229–237
5. Туманов В.Е., Кромкин Е.А., Денисов Е.Т. // Изв. АН. Сер. химич., 2002. № 9. С. 1508–1516.
6. Luo J.-R. Comprehensive handbook of chemical bond energies // N.-Y.: CRC Press, Boca Raton, 2007. 1657 p.
7. 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.)].

8. 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.)].
9. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич., 1999, № 2, С. 286. [Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 285, (Engl. Transl.)].
10. Орлов Ю.Д., Томилин А.А., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии, 2000, Т. 74, № 7, С. 1184.
11. 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.)]
12. 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. (Engl. Transl.)]
13. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. химич. 2004. № 8. С. 1574.
14. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии, 2009. Т. 83, № 2, С. 313–321.
15. Ruscic B., Boggs J.E., Burcat A., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data 2005. V. 34, № 2, P. 573–656.
16. NIST Scientific and Technical Databases – URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>. 2008 г
17. Benson S.W. Thermochemical Kinetics // N.-Y. : Wiley, 1976. 320 p.
18. Cohen N. // J.Phys.Chem.Ref.Data. 1996. V. 25, № 6, P. 1411 – 1481.
19. Степанов Н.Ф., Ерлыкина И.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1976. 184 с.
20. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии. 1984. Т. 58, № 11, С. 2880–2881.
21. Бейдер Р. Атомы в молекуле. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
22. Grey P., Williams A. // Chem/ Rev., 1959. V. 59, P. 239.
23. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

## ENTHALPIES OF FORMATION OF ALKOXY RADICALS

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

Tver state university  
Tver state medical academy

The enthalpy of formation ( $\Delta_f H^0$ ) data base of alkoxy radicals  $RO\cdot$  was analyzed. For the first time based on the enthalpies of bond dissociation  $D(RO-H)$ , the  $\Delta_f H^0$  values for seven  $RO\cdot$  radicals were calculated. The quantitative structure-property relationship of  $\Delta_f H^0$  values of alkoxy radicals was studied.

**Keywords:** *free radicals, alkoxy radicals, enthalpies of formation, bond enthalpies.*

*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