

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

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) 57 кислородсодержащих гетероциклических радикалов определены по литературным значениям энергий диссоциации химических связей С–Н в соответствующих молекулах. В рамках количественной корреляции "строение–свойство", основанной на аддитивно-групповой модели, проведён анализ полученных значений  $\Delta_f H^\circ$ , показана надёжность этих данных, а также определён ряд значений энергий циклического напряжения для рассматриваемых радикалов. Параметры аддитивно-группового метода рекомендованы для расчетов  $\Delta_f H^\circ$  радикалов рассмотренного класса.

**Ключевые слова:** кислородсодержащие гетероциклические радикалы, взаимно- связь "строение–свойство", методы расчёта, энергии циклического напряжения, энтальпии образования.

Изучение превращений кислородсодержащих органических соединений циклического строения имеет большое значение для понимания аспектов экологии, химической технологии и биохимии. Важная роль свободных радикалов при этом определяет чрезвычайную актуальность детального изучения их строения и физико-химических свойств. Среди последних наиболее информативны термодинамические характеристики.

Экспериментальные исследования термодинамических свойств радикалов сопряжены с серьёзными затруднениями методологического и технического характера, возникающими вследствие высокой химической активности радикалов. Информация о термодинамических свойствах кислородсодержащих органических радикалов циклического строения крайне скудна и носит предварительный характер [1, 2]; среди них только семь кислородсодержащих гетероциклических радикалов охарактеризованы значениями стандартных энтальпий образования ( $\Delta_f H^\circ$ ).

Расчётные оценки  $\Delta_f H^\circ$  указанных радикалов с помощью феноменологических методов затруднены неопределённостью энергий циклического напряжения  $E_c$  (энергий напряжения циклов) [1], квантово-химические методы весьма ресурсоёмки и пока эффективны лишь для простейших радикалов с числом атомов менее 5–7 [3]. Поэтому до сих пор происходит расширение числа кислородсодержащих гетероциклических радикалов, охарактеризованных значениями  $\Delta_f H^\circ$ , конкретизация их значений  $E_c$  и установление на основе этих данных соответствующих количественных корреляций "строение–свойство".

В работах [4–10] предложен подход к решению данной задачи и

практически реализован для широкого класса радикалов, в том числе циклических [6–10]. В настоящей работе данный подход к определению  $\Delta_f H^\circ$  радикалов на основе известных значений энергий диссоциации связей ( $D$ ) и количественных корреляций "строение – энтальпия образования", устанавливаемых аддитивно-групповым методом [1], применён к кислородсодержащим гетероциклическим радикалам.

Достаточно широкая база надежных данных по  $\Delta_f H^\circ$  необходима для поиска количественных корреляций "строение – энтальпия образования" и построения расчётных моделей. Сравнительно недавно опубликован новый массив данных по энергиям диссоциации связей С–Н в кислородсодержащих гетероциклических соединениях [2], на основе которого нам удалось существенно расширить базу данных по  $\Delta_f H^\circ$  кислородсодержащих гетероциклических радикалов.

В настоящей работе рассматриваются только насыщенные С,Н,О-содержащие соединения. Молекулы и радикалы, включающие двойные и тройные связи, бензольные кольца, карбонильные группы, а также другие атомы, будут описаны в последующих наших работах.

Новые значения  $\Delta_f H^\circ$  рассматриваемых радикалов определены с использованием известного термодимического соотношения:

$$D(\text{R-H}) = \Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet) + \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{RH}), \quad (1),$$

где  $\Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet)$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H})$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{RH})$  – стандартные энтальпии образования, соответственно, свободного радикала ( $\text{R}^\bullet$ ), атома водорода (H) и молекулы (RH). Число молекул гетероциклических кислородсодержащих соединений с определёнными экспериментальными значениями  $\Delta_f H^\circ$  более чем на порядок превышает число соответствующих радикалов. Тем не менее, дефицит экспериментальных данных по  $\Delta_f H^\circ$  таких молекул существенно затрудняет определение  $\Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet)$  по соотношению (1). В этих условиях в качестве опорных могут быть использованы значения  $\Delta_f H^\circ(\text{RH})$ , рассчитанные при использовании варианта [11] аддитивно-группового метода с наиболее современной параметризацией или методом макроинкрементирования [12]. Продуктивность такого подхода убедительно продемонстрирована для органических радикалов различного строения в работах [4–10].

В данной работе два значения  $\Delta_f H^\circ$  молекул определены методом макроинкрементирования [12], суть которого заключается в моделировании структуры (свойства) соединения на основании структур (свойств) более простых аналогов (модельных соединений). Для этого составляется символическое "соотношение" и предполагается, что по аналогичному численному соотношению рассчитывается величина свойства для моделируемой структуры на основании величин свойств модельных соединений. Эти величины обычно записывают под соответствующими символами в символическом "соотношении".

Нами для определения  $\Delta_f H^\circ$  молекул составлены схемы 1 и 2.

Схема 1

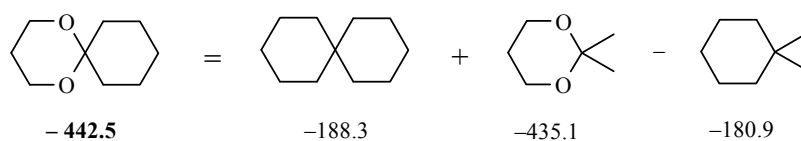
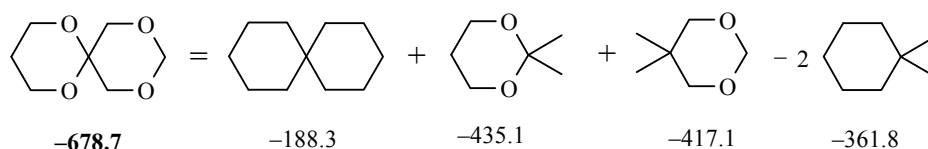
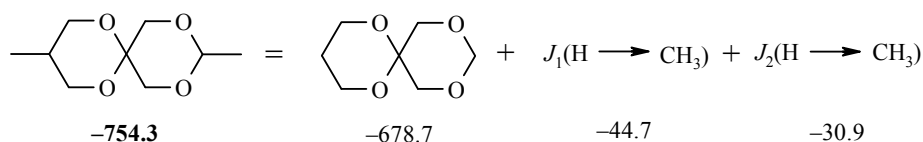


Схема 2



Одно значение  $\Delta_f H^\circ(\text{RH})$  определено методом замещения [13] по схеме 3.

Схема 3



$J(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3)$  – инкременты замены (замещения) атома Н на группу  $\text{CH}_3$ . Различие между  $J_1$  и  $J_2$  определяется различием ближайшего окружения групп СН в моделируемой структуре. Значения  $J_1$  и  $J_2$  рассчитаны нами по инкрементам (вкладам в  $\Delta_f H^\circ$ ) молекул, заимствованным из работы [11], следующим образом:

$$\begin{aligned}
 J_1(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) &= \{ \text{C}(-\text{H})_3(\text{C}) \} + \{ \text{C}(-\text{H})(\text{C})(\text{O})_2 \} - \{ \text{C}(-\text{H})_2(\text{O})_2 \} = \\
 &= -41.8 - 69.0 + 66.1 = -44.7 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_2(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) &= \{ \text{C}(-\text{H})_3(\text{C}) \} + \{ \text{C}(-\text{H})(\text{C})_3 \} - \{ \text{C}(-\text{H})_2(\text{C})_2 \} = \\
 &= -41.8 - 10.0 + 20.9 = -30.9 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Здесь и далее использованы общепринятые обозначения групп, когда сначала указывается центральный атом, а после тире в скобках атомы, с которыми он непосредственно связан, включая одновалентные, составляющие вместе с центральным групппу.

Вычисленные нами для радикалов – производных насыщенных кислородсодержащих гетероциклов – значения энтальпий образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) и энергий диссоциации связей С–Н ( $D$ ) представлены в табл. 1. Среди объектов исследования – производные оксирана (1 и 2), тетрагидрофурана (3–10), 1,3-диоксолана (11–20), тетрагидропирана (21–31), 1,3-диоксана (32–50), 1,4-диоксана (51), 1,3-диоксепана (52–57), 1,3,6-триоксана (58), спироциклических систем (59–61). Как отмечено выше, до настоящего времени только семь гетероциклических кислородсодержащих радикалов охарактеризованы значениями  $\Delta_f H^\circ$ ; из них к изученным

Т а б л и ц а 1

**Энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  кислородсодержащих гетероциклических радикалов  
и энергии диссоциации химических связей C–H(D) в соответствующих молекулах  
(кДж/моль)**

Радикалы (R <sup>*</sup> )	D(R–H) [2]	$\Delta_f H^0(\text{RH})^*$	$\Delta_f H^0(\text{R}^*)$		$\delta^{*4}$
			рек. **	расч. ***	
1	2	3	4	5	6
Оксиран-2-ил (1) $\Delta_f H^0(\text{R}^*)_{\text{лит.}}$ : 138 ± 21 [1], 149.8 ± 6.3 [2]	420.5	–52.6 [14]	149.8	128.4	21.4
2-Метилоксиран-2-ил (2)	376.0	–94.7 [14]	63.3	84.7	–21.4
Тетрагидрофуран-2-ил (3) $\Delta_f H^0(\text{R}^*)_{\text{лит.}}$ : –18.0 ± 2.0 [1], – 8.0 ± 6.3 [2], –10.5 [15]	391.6	–184.2 ± 7.1 [14]	–10.8	–7.6	–3.2
2-Метилтетрагидрофуран-2-ил (4) $\Delta_f H^0(\text{R}^*)_{\text{лит.}}$ : –54.0 [15]	384.1	–222.5	–56.4	–51.2	–5.2
2,5-Диметилтетрагидрофуран-2-ил (5)	387.5	–260.5	–91.0	–90.0	–1.0
2-Изобутилокситетрагидрофуран-2-ил (6)	381.4 [16]	–443.8	–280.4	–285.2	4.8
2- <i>трет</i> -Бутилокситетрагидрофуран-2-ил (7)	381.4	–469.3	–305.9	–305.9	0.0
2-Пентилокситетрагидрофуран-2-ил (8)	378.5	–454.7	–294.2	–296.1	1.9
2-Циклогексилокситетрагидрофуран-2-ил (9)	374.3	–448.0	–291.7	–293.3	1.6
2-Октилокситетрагидрофуран-2-ил (10)	375.3	–517.4	–360.1	–361.3	1.2
1,3-Диоксолан-2-ил (11)	381.2	–301.7 ± 2.2 [14]	–138.5	–145.5	7.0
2-Метил-1,3-диоксолан-2-ил (12)	373.4	–350 ± 3.0 [14]	–194.6	–194.3	–0.3
2-Пропил-1,3-диоксолан-2-ил (13)	372.5	–394.6	–240.1	–237.8	–2.3
2-Изопропил-1,3-диоксолан-2-ил (14)	373.1	–404.6	–249.5	–248.7	0.8
2-Бутил-1,3-диоксолан-2-ил (15)	372.2	–415.5	–261.3	–259.6	–1.7
2-Изобутил-1,3-диоксолан-2-ил (16)	371.3	–425.5	–272.2	–270.5	–1.7
2-Пентил-1,3-диоксолан-2-ил (17)	373.6	–436.4	–280.8	–281.3	0.5
2-Гексил-1,3-диоксолан-2-ил (18)	371.6	–457.3	–303.7	–303.1	–0.6
2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил (19)	404.8	–396.2	–209.3	–	–
2-Метил-2-этил-1,3-диоксолан-4-ил (20)	381.7	–417.1	–253.4	–	–
Тетрагидропиран-2-ил (21)	401.7	–223.8 [14]	–40.1	–41.7	1.6

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
2-Окситетрагидропиран-2-ил (22)	380.5	-409.8	-247.3	-242.2	-5.1
2-Пропилокситетрагидропиран-2-ил (23)	386.0	-453.9	-285.9	-286.6	0.7
2-Изопропилокситетрагидропиран-2-ил (24)	385.0	-471.0	-304.0	-303.6	-0.4
2-трет-Бутилокситетрагидропиран-2-ил (25)	386.0	-510.3	-342.3	-340.0	-2.3
2-Циклогексиллокситетрагидропиран-2-ил (26)	378.3	-489.0	-328.7	-330.4	1.7
2-Гексиллокситетрагидропиран-2-ил (27)	381.8	-516.6	-352.8	-351.9	-0.9
2-(Окт-4-илокси)тетрагидропиран-2-ил (28)	380.5	-575.5	-413.0	-412.4	-0.6
2-(2-Циклогексилэтилокси)тетрагидропиран-2-ил (29)	383.7	-523.7	-358.0	-363.2	5.2
2-[(Тетрагидропиран-2-ил)метокси]-тетрагидропиран-2-ил (30)	377.1	-612.9 [14]	-453.8	-452.0	-1.8
2-[2-(Тетрагидропиран-2-ил)-этокси]тетрагидропиран-2-ил (31)	383.7	-782.4	-616.7	-	-
1,3-Диоксан-2-ил (32)	388.0	-349.6[14]	-179.6	-181.0	1.4
2-Метил-1,3-диоксан-2-ил (33)	378.0	-397.5 [14]	-237.5	-229.7	-7.8
4-Метил-1,3-диоксан-2-ил (34)	383.6	-390.7	-224.7	-219.8	-4.9
2-Этил-1,3-диоксан-2-ил (35)	381.7	-412.5	-248.8	-251.5	2.7
2,4-Диметил-1,3-диоксан-2-ил (36)	378.9	-428.0 [14]	-267.1	-268.5	1.4
5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил (37)	388.7	-421.2 [14]	-250.5	-243.0	-7.5
4,4-Диметил-1,3-диоксан-2-ил (38)	389.8	-430.0	-258.2	-256.2	-2.0
2-Пропил-1,3-диоксан-2-ил (39)	377.7	-433.4	-273.7	-273.2	-0.5
2,5,5-Триметил-1,3-диоксан-2-ил (40)	380.3	-454.7	-292.4	-291.7	-0.7
4,4,5-Триметил-1,3-диоксан-2-ил (41)	388.4	-461.8	-291.4	-288.8	-2.6
2-Бутил-1,3-диоксан-2-ил (42)	377.0	-454.3	-295.3	-295.0	-0.3
4,4-Диметил-2-этил-1,3-диоксан-2-ил (43)	381.4	-489.8	-326.4	-326.6	0.2
5,5-Диметил-2-пропил-1,3-диоксан-2-ил (44)	379.4	-496.5	-335.1	-335.2	0.1
5,5-Диметил-2-изопропил-1,3-диоксан-2-ил (45)	380.1	-505.9	-343.8	-346.2	2.4

1	2	3	4	5	6
2-Бутил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил (46)	379.1	-517.4	-356.3	-357.0	0.7
2-Изобутил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил (47)	378.5	-527.4	-366.9	-367.9	1.0
2-Гексил-1,3-диоксан-2-ил (48)	376.5	-496.1	-337.6	-338.5	0.9
2-Гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил (49)	378.1	-559.2	-399.1	-400.5	1.4
2,4-Диметил-2-этил-1,3-диоксан-4-ил (50)	389.7	-494.3	-322.6	-	-
1,4-Диоксан-2-ил (51) $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)_{\text{лит}}$ : -131.8±12.6 [2], -127.9 [15]	405.7	-315.3 [14]	-127.6	-127.6	0.0
1,3-Диоксепан-2-ил (52)	385.5	-346.4	-178.9	-175.6	-3.3
2-Метил-1,3-диоксепан-2-ил (53)	380.8	-385.3	-222.5	-224.3	1.8
2-Этил-1,3-диоксепан-2-ил (54)	379.2	-406.2	-245.0	-246.0	1.0
2-Пропил-1,3-диоксепан-2-ил (55)	378.1	-427.1	-267.0	-267.8	0.8
2-Изопропил-1,3-диоксепан-2-ил (56)	377.4	-437.1	-277.7	-278.7	1.0
2-Гексил-1,3-диоксепан-2-ил (57)	378.1	-489.8	-329.7	-333.1	3.4
1,3,6-Триоксокан-2-ил (58)	400.9	-467.2 [14]	-284.3	-284.3	0.0
2,2-Пентаметилен-1,3-диоксан-4-ил (59)	396.2	-442.5	-264.3	-	-
Спиро[1,3-диоксан-5,2'-1,3-диоксан]-2-ил (60)	390.8	-678.7	-505.9	-	-
2',5-Диметилспиро[1,3-диоксан-5,2'-1,3-диоксан]-2-ил (61)	375.5	-754.3	-596.8	-	-

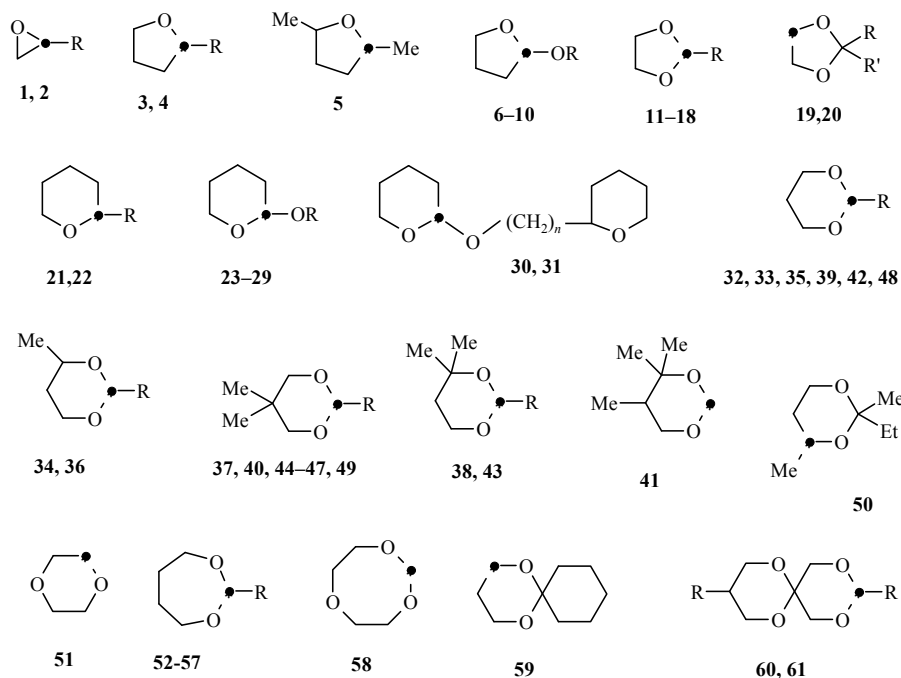
\* Расчёты по групповым вкладам и значениям  $E_c$  молекул, представленным в работе [11] (соединения 4–10, 13–20, 22–29, 31, 34, 35, 37–50, 52–57), по схемам макроинкрементирования (1) и (2) (см. текст)(соединения 59, 60) и замещения (3) (см. текст)(соединение 61).

\*\* Расчёты по соотношению (1).

\*\*\* Вычисления по параметрам аддитивно-группового метода из табл. 2 и 3.

\*<sup>4</sup>  $\delta = \Delta_f H^\circ(R^\bullet)_{\text{рек}} - \Delta_f H^\circ(R^\bullet)_{\text{расч}}$ .

в данной работе относятся четыре – оксиранил **1**, тетрагидрофуран-2-ил (**3**), 2-метилтетрагидрофуран-2-ил (**4**) и 1,4-диоксан-2-ил (**51**). Литературные значения  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)_{\text{лит}}$  указанных радикалов и все количественные данные, использованные при пересчёте значений  $\Delta_f H^\circ$  рассматриваемых радикалов, приведены в табл. 1. Там же приведены в качестве рекомендуемых ( $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)_{\text{рек}}$ ) впервые найденные значения  $\Delta_f H^\circ$  для 57 гетероциклических кислородсодержащих радикалов.



1, 3, 11, 21, 32, 34, 37, 38, 52, 60 R = H, 2, 4, 12, 33, 36, 40, 53, 61 R = Me, 6, 16, 47 R = *i*-Bu, 7, 25 R = *t*-Bu, 8, 17 R = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 9, 26 R = *cycl*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 10, 22 R = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 13, 23, 39, 44, 55 R = Pr, 14, 24, 45, 56 R = *i*-Pr, 15, 42, 46 R = Bu, 18, 27, 48, 49, 57 R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 19 R = R<sup>1</sup> = Me, 20 R = Me, R<sup>1</sup> = Et; 28 R = CH(Pr)Bu, 29 R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cycl*, 35, 43, 54 R = Et, 30 *n* = 1, 31 *n* = 2

Погрешности этих значений складываются из погрешностей опорных данных –  $\Delta_f H^\circ(\text{RH})$  и  $D(\text{R-H})$ . Их определение для каждого конкретного случая затруднительно, однако анализ источников опорных данных позволяет указать предельный интервал погрешностей для найденного массива значений  $\Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet)$  в целом. По нашим оценкам он не превышает  $\pm 12$  кДж/моль. Исключением являются радикалы **1** и **2**, для которых этот интервал следует, как будет показано ниже, считать не превышающим  $\pm 22$  кДж/моль (см. табл. 1). Полученные данные с точки зрения классификации качества (severity) [1] следует считать предварительными.

Достаточно большой объём нового фонда значений  $\Delta_f H^\circ$  гетероциклических кислородсодержащих радикалов (табл. 1) и разнообразие их структур открывают возможность проведения детального анализа взаимосвязи "строение – энтальпия образования" для данного гомологического ряда. Применительно к органическим радикалам оптимальным инструментом такого анализа представляется аддитивно-групповой метод. Именно этот метод для радикалов получил наиболее глубокую проработку (с рассмотрением различных приближений) и наиболее широкую практическую реализацию [1]. Для радикалов он также достаточно строго обоснован теоретически в работе [17] с рассмотрением влияния свободной валентности и переносимости групп.

В работе [18] данный анализ впервые проведен для циклических соединений. При этом установлена детальная взаимосвязь значений  $E_c$  в

радикалах и их исходных молекулах, а также впервые оценено значение  $E_c$  для кислородсодержащего гетероциклического радикала тетрагидрофуран-2-ила (3).

В рамках аддитивно-группового подхода значения  $\Delta_f H^\circ$  циклических радикалов могут быть рассчитаны по формуле

$$\Delta_f H^\circ (R^\bullet) = \{B^\bullet\} + \sum \{A\}_i + E_c,$$

где  $\{B^\bullet\}$  – инкремент (вклад в  $\Delta_f H^\circ$ ) группы  $B^\bullet$ , включающей неспаренный электрон,  $\{A\}_i$  – инкременты остальных групп, составляющих радикал. Энтальпийный вклад  $E_c$  определяется строением радикала. В результате обобщающих исследований [1, 6, 18] показано, что значения  $E_c$  с приемлемой точностью можно полагать равными для циклов с одинаковым числом, видом и расположением атомов, образующих цикл. При этом в рамках погрешностей для  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$  значение  $E_c$  не зависит от вида и числа заместителей у этих атомов.

На основании описанных представлений нами в рамках первого приближения [1, 18] при расчетах  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$  рассмотрена взаимосвязь "строение – энтальпия образования" для гетероциклических кислородсодержащих радикалов, представленных в табл. 1. Используемые при этом инкременты  $\{B^\bullet\}$  и  $\{A\}_i$  (табл. 2) определены ранее [1, 19] при рассмотрении ациклических углеводородных и кислородсодержащих радикалов.

Значения  $E_c$  (табл. 3) определены стандартным путем – решением переопределенной системы линейных уравнений с известными  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$ ,  $\{B^\bullet\}$  и  $\{A\}_i$  методом наименьших квадратов. В табл. 3 для сравнения представлены также соответствующие значения  $E_c$  молекул. Отметим, что значения  $E_c$  радикалов, как правило (за исключением тетрагидропиран-2-ила), немного ниже, чем  $E_c$  молекул.

В табл. 1 приведены также значения  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$ , рассчитанные по параметрам аддитивно-группового метода ( $\{B^\bullet\}$ ,  $\{A\}_i$  и  $E_c$ ), приведенным в табл. 2 и 3. Для семи радикалов из табл. 1 расчётные значения получить не удалось в связи с недостатком необходимых параметров.

Сравнение рассчитанных значений  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$  с рекомендуемыми, найденными нами из экспериментальных данных (табл. 1), показывает хорошее согласие между ними за исключением данных для двух радикалов – оксиранила и 2-метилоксиран-2-ила. Для них отклонения рассчитанных значений от рекомендуемых достаточно высоки. По нашему мнению, это связано с погрешностями значений опорных величин  $D(R-H)$ , которые для них также очень существенно различаются и, по-видимому, нуждаются в дополнительной проверке. В связи с этим, как указано выше, для данных радикалов назначен интервал погрешностей ( $\pm 22$  кДж/моль), почти вдвое превышающий интервал погрешности ( $\pm 12$  кДж/моль) остальных значений  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$  из табл. 1. Отмеченное выше согласие позволяет рекомендовать аддитивно-групповой метод с параметрами из табл. 2 и 3 для расчётов  $\Delta_f H^\circ$  кислородсодержащих гетероциклических радикалов соответствующего строения с алкильными заместителями.



Т а б л и ц а 2

**Энергии циклического напряжения  $E_c$  в гетероциклических радикалах  $R^\bullet$  и исходных молекулах RH**

Цикл	$E_c(R^\bullet)$ , кДж/моль	$E_c(RH)$ [11]	Цикл	$E_c(R^\bullet)$	$E_c(RH)$ [11]
<b>1</b> / оксиран	113.3	113.0	<b>32</b> / 1,3-диоксан	1.74	4.2
<b>3</b> / тетрагидрофуран	22.4	24.7	<b>51</b> / 1,4-диоксан	28.7	14.6
<b>11</b> / 1,3-диоксолан	15.4	22.2	<b>52</b> / 1,3-оксепан	29.0	31.4
<b>21</b> / тетрагидропиран	10.1	4.6	<b>58</b> / 1,3,6-триоксан	46.5	36.4

Таким образом, нами сформирован фонд данных по  $\Delta H^\circ$  кислород-содержащих гетероциклических радикалов, содержащий значения для 61 соединения. Установленные в рамках аддитивно-группового метода взаимосвязи строения и энтальпийных характеристик радикалов являются подтверждением надежности рекомендованных значений  $\Delta H^\circ(R^\bullet)$ , а найденные значения энергий циклического напряжения вместе с другими параметрами метода открывают возможность оценки  $\Delta H^\circ$  для новых радикалов, пока не охарактеризованных этими значениями. Представленные результаты в совокупности заметно углубляют количественную и методологическую базу термодинамики органических свободных радикалов.

Т а б л и ц а 3

**Вклады групп в  $\Delta H^\circ$  радикалов**

Группа	Вклад, кДж/моль	Группа	Вклад, кДж/моль
$C^\bullet(-H)_2(C)$	148.47 [1]	$O(-H)(C)$	-160.06 [19]
$C^\bullet(-H)(C)_2$	154.60 [1]	$C(-H)_3(C)$	-41.04 [1]
$C^\bullet(-C)_3$	161.00 [1]	$C(-H)_2(C)_2$	-21.76 [1]
$C^\bullet(-C)_2(O)$	146.5 [19]	$C(-H)(C)_3$	-13.39 [1]
$C^\bullet(-H)(C)(O)$	149.06 [19]	$C(-C)_4$	-1.69 [1]
$C^\bullet(-H)_2(O)$	138.83 [19]	$C(-H)_3(O)$	-41.04 [19]
$C^\bullet(-H)(O)_2$	110.19 [19]	$C(-H)_2(C)(O)$	-34.2 [19]
$C^\bullet(-C)(O)_2$	102.53 [19]	$C(-C)_2(H)(O)$	-31.9 [19]
$O(-C)_2$	-101.39 [19]	$C(-C)_3(O)$	-27.28 [19]

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев, И. Ш. Сайфуллин, *Термохимия органических свободных радикалов*, Наука, Москва, 2001.
2. J.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton: London, N.-Y., 2007.
3. K. Raghavachari, L. A. Curtiss, in: *Theory and Applications of Computational Chemistry. The First Forty Years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Boston, 2005, p. 785.
4. Ю. Д. Орлов, Р. Х. Зарипов, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 637 (1998).
5. Ю. Д. Орлов, Р. Х. Зарипов, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 643 (1998).
6. Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 286 (1999).
7. Ю. Д. Орлов, А. А. Томилин, Ю. А. Лебедев, *Журн. физ. химии*, **74**, 1184 (2000).
8. Ю. Д. Орлов, В. О. Лавров, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 923 (2001).
9. Ю. Д. Орлов, В. В. Туровцев, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1494 (2001).
10. Ю. Д. Орлов, В. В. Туровцев, И. В. Степников, А. Н. Кизин, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1574 (2004).
11. N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1411 (1996).
12. H. M. Rosenstock, J. Dannacher, J. F. Liebman, *Radiat. Phys. Chem.*, **20**, 7 (1982).
13. Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев, *Журн. физ. химии*, **58**, 2880 (1984).
14. *NIST Scientific and Technical Databases. Version 2008*;  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>.
15. В. Е. Туманов, Е. А. Кромкин, Е. Т. Денисов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1508 (2002).
16. В. Е. Туманов, *Нефтехимия*, **45**, 379 (2005).
17. В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев, *Журн. физ. химии*, **83**, 313 (2009).
18. Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1121 (1986).
19. Е. М. Чернова, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, *Вестн. Тверского гос. ун-та, Сер. химия*, **13**, 10 (2010).

Тверской государственной университет,  
Тверь 170100, ул. Желябова, 33, Россия  
e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

Поступило 17.08.2010