

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 1,2-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА

Соловьев М.Е.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
Ярославль, Россия

E-mail: soloviev56@gmail.com

Гидропероксильные радикалы ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) являются носителями цепей жидкофазного окисления органических молекул разных классов. При окислении непредельных соединений, в зависимости от строения субстрата продолжение цепей происходит или по реакции присоединения:  $\text{HO}_2^\bullet + >\text{C}=\text{C}< (\text{M}) \rightarrow \text{HOOM}^\bullet (\equiv \text{M}^\bullet)$ , или путем отрыва атома водорода от  $\alpha$ -СН-связи:  $\text{HO}_2^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{HOON} + \text{R}^\bullet$ , либо эти маршруты являются параллельными. Наряду с жидкофазными реакциями, возможность образования  $\text{HO}_2^\bullet$  рассматривается и в микрогетерогенных системах, в частности, при окислении метиллинолеата в мицеллах. Последнее обстоятельство чрезвычайно существенно, поскольку известно, что реакционная способность пероксирадикалов в заметной степени зависит от полярности растворителя. Отметим, что для такой полярной частицы, как гидропероксильный радикал, исследования влияния сольватации на его реакционную способность относятся, преимущественно к реакциям отрыва атома водорода и анализу зависимости констант скорости диспропорционирования  $\text{HO}_2^\bullet$  от pH среды.

В настоящей работе исследована роль эффектов сольватации в реакции присоединения гидропероксильных радикалов ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) к  $\pi$ -связям *транс*-1,2-дифенилэтилена и *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиена-1,3 в среде растворителей разной полярности. Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G(d,p). Расчет энергий сольватации реагирующих соединений производили в рамках модели COSMO в варианте модели SMD. Помимо исследования профилей сечений потенциальных поверхностей реакций проведено молекулярно-динамическое моделирование в квантово-классическом приближении, в процессе которого решались классические уравнения движения частиц атомно-молекулярного ансамбля, а энергия и градиент на каждом шаге интегрирования классического уравнения движения вычислялась квантово-химическим методом.

Квантово-химический анализ позволяет сделать вывод, что влияние полярности среды отражает суперпозицию эффектов неспецифической и специфической сольватации. Масштаб полярного эффекта будет зависеть от того, насколько различаются энергии сольватации переходного и исходного реакционного комплексов. При большей величине энергии сольватации переходного комплекса по сравнению с энергией сольватации исходного реакционного комплекса скорость реакции с увеличением полярности растворителя возрастает, в противном случае – снижается. Неспецифическая и специфическая сольватация гидропероксильного радикала растворителем приводят в данном случае к противоположным эффектам: первая приводит к росту константы скорости присоединения  $\text{HO}_2^\bullet$  к двойной связи за счет поляризации переходного комплекса, тогда как вторая действует в противоположном направлении, разрушая исходный реакционный комплекс и уменьшая вероятность участия радикала в реакции с двойной связью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-23-00018).