

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

В. Б. Лужков

Отдел кинетики химических и биологических процессов, Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка.

Фенолы составляют важнейший класс антиоксидантов в биологических и химических системах, и, вследствие этого, исследования свободно-радикальных реакций этого класса соединений представляют большой научный интерес. Ингибиторные свойства фенолов обусловлены на несколько порядков более высокими скоростями реакции перекисных радикалов с фенольной группы O–H, чем с C–H группами углеводородов, при одинаковых энтальпиях реакций. Автором был исследован этот эффект на примере реакций окисления фенола и толуола гидроперекисным радикалом и установлены новые фундаментальные черты электронного механизма эффекта ингибирования. Показано, что расчеты методом функционала плотности с учетом влияния растворителя достаточно хорошо передают экспериментальные значения энергий активации переноса атома H с PhOH и PhCH₃ на HOO• и теплоты реакций. При этом открыто, что реакции фенола и толуола протекают по разным механизмам, а именно, в первом случае перенос H• протекает как сопряженный перенос H⁺ и e⁻, в то время как во втором – как неполярный отрыв атома H.

Существование двух различных механизмов переноса H• подтверждено расчетами кинетических H/D изотопных эффектов (КИЭ). Расчётные значения КИЭ для перекисного окисления PhOH и PhCH₃ составили 10.7 и 17.0 (при 65 С⁰). Существующая разница значений обусловлена как семи-классическим вкладом, так и эффектом туннелирования. Интересным наблюдением явилось то, что двум механизмам переноса атома H соответствует совершенно различные моды внутренних колебаний в переходных состояниях соответствующих реакций.

В заключительной части представлены расчеты профиля свободной энергии реакции PhOH с (CH₃)₃COO• в среде CHCl₃ методом молекулярной динамики в сочетании с эмпирической моделью валентных связей. Представлена модификация функций силового поля для расчета свободно-радикальных процессов. Обсуждено влияние растворителя на активационный барьер.