ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ (PM3) ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСЕТАНА ПУТЕМ ЦИКЛИЗАЦИИ ПЕРОКСИДНОГО РАДИКАЛА В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ

Васильев Р.Ф.

Институт биохимической физики РАН, г. Москва

Работа объясняет явление, наблюдаемое в хемилюминесценции (ХЛ) ряда окислительных реакций. Кроме «классической» ХЛ проявляется «нетипичная» (нерадикальная) ХЛ, которую антиоксиданты не тушат. Предположено, что эта ХЛ возбуждается при распаде диоксетанов (Д) – продуктов внутримолекулярной циклизации пероксидных радикалов. Полуэмпирический (PM3) расчет энергетического профиля, теплоты реакции, энергии активации стадий образования и разложения Д подтверждает предлагаемый механизм

Работа направлена на объяснение загадочного явления, наблюдаемого в ряде хемилюминесцентных окислительных реакций в растворе. Хемилюминесценцию (ХЛ) при цепном окислении органических веществ обычно рассматривают в рамках «классического» механизма - это излучение карбонильных продуктов реакции пероксидных радикалов друг с другом. Антиоксиданты тушат ХЛ, так как перехватывают радикалы; на этом основаны хемилюминесцентные методы анализа антиоксидантов.

Однако при окислении, например, алкенов и липидов появляется дополнительная, «нетипичная» компонента ХЛ, которую антиоксиданты не тушат и присутствие которой, в частности, затрудняет хемилюминесцентный анализ. Вклад «нетипичной» компоненты увеличивается по мере протекания процесса окисления. Поэтому можно предположить, что эта ХЛ (её можно назвать *нерадикальной* или *молекулярной* ХЛ) возбуждается при химических превращениях достаточно устойчивых продуктов окисления.

Мы полагаем, что такими веществами могут быть циклопероксиды - диоксетаны (Д), которые образуются путём внутримолекулярной циклизации пероксидных радикалов, ведущих цепь. Мономолекулярный распад индивидуальных, специально синтезированных, Д хорошо исследован в многочисленных публикациях. Подробно изучена и ХЛ при распаде этих соединений [1].

Ниже рассмотрены возможные стадии образования и разложения Д при окислении модельного алкена. Реальность некоторых из них сомнений не вызывает, возможность протекания других стадий обосновывается полуэмпирическими (PM3) расчетами энергетического профиля, теплоты реакции, энергии активации. Метод PM3 выбран потому, что он наиболее пригоден для органических молекул [2] особенно имеющих неподелённые пары электронов на соседних атомах [3]. Ранее был предложен подход к снижению случайных ошибок квантово-химических расчетов. Суть его в том, что вычислительный эксперимент рассматривается как обычный физический или физико-химический опыт, к которому приложимы стандартные способы снижения ошибок: многократное измерение, отбрасывание "неправдоподобных" значений и, для обоснования этого шага, анализ протокола итераций. Метод PM3 был успешно использован для интерпретации возбуждения ХЛ при распаде пероксидов [4, 5].

Путь образования диоксетана при окислении алкенов рассмотрим на примере окисления 1,1,2-триметилэтилена $H_3CCH{=}C(CH_3)_2$.

В условиях постоянного инициирования (генерации радикалов посредством распада инициатора, например, азо-бис-изобутиронитрила) в растворе образуются стационарные концентрации нескольких типов радикалов. Это С-радикалы – продукты присоединения

инициирующего радикала $R^{\bullet}$ по двойной связи алкена либо отрыва этим радикалом атома водорода от метильных групп, например:
$H_3CCHRC^{\bullet}(CH_3)_2$, $H_3CC^{\bullet}HCR(CH_3)_2$, $H_2C^{\bullet}CH{=}C(CH_3)_2$, $H_3CCH{=}C(CH_3)C^{\bullet}H_2$

В окисляющейся смеси С-радикалы быстро превращаются в пероксидные радикалы:
$H_3CCHRC(CH_3)_2OO^{\bullet}$, $H_3CC(OO^{\bullet})HCR(CH_3)_2$, $H_2C(OO^{\bullet})CH{=}C(CH_3)_2$,
$H_3CCH{=}C(CH_3)CH_2OO^{\bullet}$

Соответственно, в растворе протекает большое число разнообразных параллельных и перекрёстных реакций пероксидных радикалов. Отрыв ими водорода от алкена (реакция продолжения цепи окисления) не даёт возбуждённых продуктов. Рекомбинация радикалов экзотермична, но она даёт продукты, которые не являются люминофорами – это нехемилюминесцентная реакция. Диспропорционирование пероксидных радикалов может дать электронно-возбужденные карбонильные соединения и молекулярный кислород – эмиттеры *«классической» радикальной* ХЛ. Но можно предположить, что цепочка =С-С-О-$O^{\bullet}$ в радикалах $H_2C(OO^{\bullet})CH{=}C(CH_3)_2$ и $H_3CCH{=}C(CH_3)CH_2OO^{\bullet}$ достаточно гибкая (связи простые) для того, чтобы неспаренный электрон перекрылся с π-МО двойной связи и вскрыл её, присоединив концевой атом кислорода к атому углерода. При этом образуется четырёхчленный диоксетановый цикл – группа с большим запасом химической энергии, переходящая при распаде диоксетана в форму электронного возбуждения и, далее, в свет. В таблице показана последовательность актов, которая объясняет появление молекулярной компоненты ХЛ.

Таблица. Последовательность реакций, приводящая к возбуждению молекулярной компоненты ХЛ

№	Реагент	Стадия / Процесс	Продукт
1		Отрыв инициирующим радикалом атома водорода от группы CH_3 алкена. Образование С-радикала	
2		Присоединение кислорода к С-радикалу. Образование пероксидного радикала алкена	
3		Циклизация пероксидного радикала алкена. Образование С-радикала диоксетана	
4		Отрыв С-радикалом диоксетана атома водорода от любого субстрата. Образование диоксетана	
5		Термический распад диоксетана на карбонильные продукты. Хемивозбуждение	

Рассмотрим по-очереди каждый из этапов.

Процесс 1 – хорошо известная стадия вовлечения углеводорода в реакцию радикально-цепного окисления. Если бы среди заместителей был этил, то водород отрывался бы от группы CH_2, а не CH_3, поскольку вторичная связь С-Н слабее, чем первичная. Но всё

равно свободная валентность С-радикала (и, далее, группа ОО$^{\bullet}$) локализовалась бы в α-положении к двойной связи, что существенно важно для дальнейших превращений.

Процесс 2 – акт продолжения цепи, охотно идёт даже при низких концентрациях растворённого кислорода.

Процесс 3 – ключевой для предлагаемого механизма. PM3-расчет показывает, что теплоты образования пероксидного радикала алкена и С-радикала диоксетана равны 5 и 6 ккал/моль, соответственно. Следовательно, реакция 3 практически термонейтральна. Положение переходного состояния было оценено из энергетического профиля обратной реакции – разложения С-радикала (подобно тому, как это было сделано для образования шестичленного цикла при циклизации пероксидного радикала с группой ОО$^{\bullet}$ в β-положении к двойной связи [6]). Энергетический барьер для процесса 3 составляет 20 - 24 ккал/моль, что обеспечивает достаточно высокую скорость этой реакции при температурах 40-60 ºС.

Процесс 4 аналогичен по природе процессу 1.

Процесс 5 – хорошо исследованное разложение диоксетана (см. [1]) с образованием электронно-возбужденных (триплетных и, с меньшим выходом, синглетных) кетонов или альдегидов. В частности, для 1-этил-1-метил-1,2-диоксетана, включённого в таблицу, константа скорости распада - $k/c^{-1} = 10^{13.1} \exp[-(24.5\ \text{ккал/моль})/RT]$ – достаточно высока [7]. Наша оценка методом PM3 дала для энергии активации близкое значение 27 ккал/моль. Квантовые выходы возбуждения триплетных и синглетных состояний составляют для близких по строению 1,1-диэтил-1,2-диоксетана 0.12 и 0.0004 и 1-этил-1,1-диметил-1,2-диоксетана 0.24 и 0.002 [7].

Таким образом, полуэмпирический (PM3) расчет подтверждает предлагаемый механизм реакции и возбуждения молекулярной ХЛ при окислении непредельных соединений.

Литература

1. *Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстиков Г.А.* Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов, М.: Наука, 1990. 288 с.
2. *Романова Т.А., Аврамов П.В.* Выбор квантово-химических методов для моделирования электронной афинности аминокислот. Вторая Нац. интернет-конференция «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных научных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики и медицины)», Москва, май-июнь 2003 г. (http://www.ivtn.ru).
3. *Clark T.* Semiempirical molecular orbital theory: facts, miths and legends. In: Recent Experimental and Computational Advances in Molecular Spectroscopy. Ed. Fausto R. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993, 369-380.
4. *Васильев Р.Ф.* Возбуждение хемилюминесценции как обращение безызлучательного перехода. Полуэмпирическое моделирование разложения пероксидов. *Химия высоких высоких энергий,* 2002, 36, № 3, 198-306.
5. *Васильев Р.Ф. , Фёдорова Г.Ф.* Асимметричный тетроксид $PhCH(CH_3)CH_2OOOOC(CH_3)_2Ph$ – интермедиат в процессах обрыва цепей и возбуждения хемилюминесценции при окислении кумола. *Кинетика и катализ.* 2004, 45, № 4.
6. *Kortenska V.D., Vasil'ev R.F.* The importance of peroxyl radical cyclization into peroxide C-radical in the mechanism of linoleate oxidation. *Oxid. Commun*., 2000, 23, №2, 161-171.
7. *Adam W., Beinhauer A. , Hauer H.* Activation Parameters and Excitation Yields of 1,2-Dioxetane Chemiluminescence. In: Handbook of Organic Photochemistry. Vol.2. Ed. Scaiano J.C. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1989, 271-327.