

Тематическое направление: Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов.
Часть 4.

Элементарные акты окислительного акватермолиза модельных аналогов триглицеридов жирных кислот в сверхкритических флюидных средах

© Курдюков^{1*+} Александр Иванович, Габитова² Асия Рафиковна,
Гумеров^{2*} Фарид Мухамедович, Офицеров³ Евгений Николаевич
и Егоров⁴ Даниил Леонидович

¹ Центр новых информационных технологий; ² Кафедра теоретических основ теплотехники;
⁴ Научно-исследовательский отдел компьютерной химии. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.
Тел.: ¹ +7 (843) 231-42-30; ² +7 (843) 231-42-11. E-mail: ¹ butlerov@mail.ru ; ² gum@kstu.ru
³ Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия.
Тел.: +7 (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: триглицериды жирных кислот, пероксид водорода, пероксиды карбоновых кислот, разложение, механизмы реакции, элементарные акты, квантово-химическое моделирование, сверхкритические флюиды, метод DFT, функционал плотности PBE.

Содержание

1. Реакции формирования пероксидов карбоновых кислот, механизмы их декарбоксилирования и генерации алкильных радикалов
2. Перегруппировки ассоциатов пероксида водорода с различным гидратным окружением
3. Механизмы β-элиминирования этилена от алкил-радикалов в условиях СКФ и пиролиза
4. Сопоставительный анализ реакционной способности и химической специфики гидропероксильного и гидроксильного радикалов
5. Промоторная активность воды в пиролизных и СКФ стадиях миграции радикальной валентности по углеродному скелету
6. Механизм формирования атомарного триплетного кислорода

Аннотация

Квантово-химически, с использованием DFT метода с функционалом плотности PBE и расширенных наборов эффективных остовных потенциалов, были исследованы элементарные акты акватермолиза пероксида водорода, а также различных реакций триглицеридов, имеющих место при воздействии на них водных растворов пероксида водорода в сверхкритических флюидных средах.

Показано, что пероксид водорода может образовывать различные ассоциаты с водородными связями – между двумя молекулами пероксида водорода, а также между молекулами пероксида водорода и воды в различных комбинациях. Для каждой ассоциатной формы описаны синглетные радикальные и нерадикальные трансформации, возникающие при водородном обмене между соответствующими молекулами внутри ассоциата. Равновесными формами такого водородного обмена являются синглетные радикальные пары OH^\cdot и HO_2^\cdot , разделённые молекулами воды. Для некоторых ассоциатных форм продуктом акватермолиза является синглетный молекулярный кислород.

Показано, что гидроксильный радикал способен вступать в рекомбинацию с первоначальным образованием триплетной формы пероксида водорода с разрыхлённой связью O–O. Данный триплетный димер двух гидроксильных радикалов находится в термодинамическом равновесии с триплетной формой атомарного кислорода через реакцию водородного обмена. Показано, что гидроксильный радикал в водных растворах обладает уникальной особенностью, позволяющей практически мгновенно мигрировать к потенциальному реакционному партнёру не по принципу физической диффузии, а последствием химического взаимодействия с атомом водорода воды, транслируя таким образом самого себя в микро-, а возможно и в макро-объёме.

С другой стороны, жирные кислоты, возникающие при автокаталитическом кислотном гидролизе триглицеридов, вступают в обменные реакции с ассоциатной формой пероксида водорода и воды с невысокими активационными барьерами. Такая двухстадийная трансформация идёт с участием закрытых электронных оболочек реагентов, то есть нерадикально, и её первоначальными продуктами являются пероксидные формы жирных кислот, которые, в свою очередь, взаимодействуют друг с другом и жирными кислотами с образованием воды и карбоксильных радикалов жирных кислот, которые разлагаются на CO_2 и алкильные радикалы.

Гидроксильный радикал в состоянии отрывать атом водорода от связей С–Н углеводородов или алкильных радикалов с минимальными активационными барьерами, генерируя неизбежно бирадикальные центры, которые в состоянии мигрировать по углеродному остову при активирующем содействии одной молекулы воды или её димерного ассоциата. В случае 1,4-локализации радикальной валентности, имеет место β -элиминирование этилена, что является основным механизмом дефрагментации больших алкильных молекул в условиях СКФ и пиролиза.

Для мягких и жёстких физических условий характерен собственный набор *soft*- и *hard*-пероксидных взаимодействий, последние и определяют химическую специфику разложения триглицеридов под воздействием пероксида водорода в сверхкритических флюидных условиях.