

DOI: 10.6060/tcct.2017607.5516

УДК: 547.395:544.144.7

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ В НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

А.А. Новикова, М.Е. Соловьев

Анна Андреевна Новикова, Михаил Евгеньевич Соловьев *

Кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: novikovoyanne@yandex.ru, soloviev56@gmail.com *

Квантово-химическим методом DFT B3LYP/cc-pvdz с использованием программного комплекса NWChem рассчитаны изменения термодинамических функций при реакциях окисления гептена и гептадиена в качестве моделей углеводородных радикалов липидов. Проанализировано влияние положения реакционного центра относительно двойных связей и конформации двойной связи на реакционную способность соединений в реакциях отрыва водорода гидроксильным радикалом, присоединения кислорода к углеводородному радикалу и передачи цепи на углеводород. В результате расчета установлено, что изменение термодинамических функций в результате реакции отрыва водорода для диенов выражено в меньшей степени по сравнению с олефинами. Это обусловлено разницей в стабильности образующихся углеводородных радикалов. Более высокая стабильность углеводородных радикалов диенов по сравнению с радикалами олефинов объясняется их планарной структурой с распределением электронной плотности неспаренного электрона по пяти углеродным атомам. Образующийся таким образом радикал пентадиенильного типа является причиной более высокой окисляемости диенов по сравнению с олефинами. Анализ молекулярной структуры пероксирадикалов диенов показывает, что после акцептирования кислорода углеводородным радикалом происходит изомеризация. Согласно расчету, молекула кислорода вместо присоединения к центральному атому углерода, от которого был оторван атом водорода, атакует соседнюю с ним двойную связь, присоединяясь к атому кислорода C2. В процессе изомеризации двойная связь смещается по направлению к центру молекулы, формируя таким образом сопряженную пару вместе с соседней двойной связью. Сравнение изменений термодинамических функций реакций для цис- и трансизомеров показывает, что в процессе присоединения молекулы кислорода к углеводородному радикалу возможна также цис-транс изомеризация. Этот результат хорошо согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантово-химический метод DFT B3LYP/cc-pVDZ, липиды, пентадиенильный радикал, энергия реакции, энтальпия реакции

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF OXIDATION REACTIONS IN UNSATURATED HYDROCARBONS

A.A. Novikova, M.E. Soloviev

Anna A. Novikova, Mikhail E. Soloviev *

Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy prosp., 88, Yaroslavl, 150023, Russia
E-mail: novikovoyanne@yandex.ru, soloviev56@gmail.com *

In this article quantum-chemical calculations using DFT B3LYP/cc-pvdz method was used for the investigation of changes in thermodynamic functions of reactions of oxidation of unsaturated hydrocarbons such as heptane and heptadiene as low-molecular models of hydrocarbon residues of lipids. The effect of the position of the reaction center relative to the double bonds and conformations of double bonds on reactivity of the compounds in reactions of hydrogen abstraction by the hydroxyl radical, dioxygen accession and chain propagation were analyzed. By comparison of changes in thermodynamic functions of reactions it was shown that hydrocarbons with cis- conformations of double bonds are characterized with higher reactivity in reactions of hydrogen abstraction but peroxi-radicals of these conformers are more stable. The changes in thermodynamic functions of reaction of hydrogen abstraction for diene according to the calculation are smaller comparing with olefins. This is due to the difference in the stability of the radicals formed. The stability of hydrocarbon radicals of dienes in comparison with olefins is explained by their planar structure with electron density of unpaired electron delocalized between five carbon atoms. The emergence of such pentadienyl-type radicals is the cause of a higher oxidation of dienes compared with olefins. The analysis of molecular structures of peroxi-radicals of dienes shows that after accepting dioxygen by hydrocarbon radical the isomerization takes place. According calculations it is preferable for the dioxygen molecule not to join with the central carbon atom from which the hydrogen atom has been abstracted but to attack the double bond joining with C2 carbon atom. During the isomerization the double bond moves to the center of the molecule forming thus the conjugated pair with the other double bond. Comparison of thermodynamic functions of reaction for cis- and trans- isomers shows that cis-trans isomerization is possible during the dioxygen accession to the hydrocarbon radical. These results are in good agreement with the experimental data published earlier.

Key words: DFT B3LYP/cc-pvdz quantum-chemical method, lipids, pentadienyl radical, reaction energy, reaction enthalpy

Для цитирования:

Новикова А.А., Соловьев М.Е. Квантово-химическое исследование реакций окисления в ненасыщенных углеводородах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 14–20.

For citation:

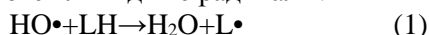
Novikova A.A., Soloviev M.E. Quantum chemical study of oxidation reactions in unsaturated hydrocarbons. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 14–20.

ВВЕДЕНИЕ

К липидам (от греческого слова «липос» – жир) относят большую и разнообразную группу жироподобных органических соединений, большинство из которых построено по типу сложных эфиров с участием карбоновых кислот и спиртов, содержащих длинноцепочечные углеводородные радикалы.

В живых организмах липиды выполняют ряд важных функций. Одной из основных является участие в радикальных реакциях окисления. В работе [1] рассматривается роль свободных радикалов в биологической системе. Остановимся более подробно на механизме свободнорадикального (перекисного) окисления липидов. Процесс протекает в несколько стадий, которые получили названия инициирования, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

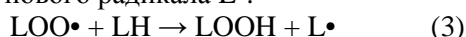
Инициирование начинается с того, что в липидный слой мембран внедряется свободный радикал. Чаще всего это радикал гидроксила (HO•). Будучи небольшой по размеру незаряженной частицей, он способен проникать в толщу гидрофобного липидного слоя и вступать в химическое взаимодействие с полиненасыщенными жирными кислотами (которые принято обозначать как LH). При этом образуются липидные радикалы:



Липидный радикал (L•) вступает в реакцию с растворенным в среде молекулярным кислородом; при этом образуется новый свободный радикал – радикал липопероксида (LOO•):



Этот радикал атакует одну из соседних молекул липида с образованием гидропероксида липида LOOH и нового радикала L•:



Чередование двух последних реакций как раз и представляет собой цепную реакцию перекисного окисления липидов. Вырожденное разветвление цепной реакции связано с радикальным распадом образующихся гидропероксидов, а прекращение роста цепи обусловлено рекомбинацией или диспропорционированием радикалов.

Существенное ускорение пероксидации липидов наблюдается в присутствии небольших количеств ионов двухвалентного железа. В этом случае происходит разветвление цепей в результате взаимодействия Fe^{2+} с гидропероксидами липидов [1, 2].

В последнее время к исследованию окислительных превращений проявляется большой интерес. В работе [3] была рассмотрена реакционная способность в реакции переноса атома водорода ненасыщенных жирных кислот в разном положении по отношению к двойной связи, при взаимодействии с кислородом в неферментативных и ферментативных системах [4, 5]. Было установлено, что энергия образования радикалов кислот при отрыве водорода от атома углерода снижается с ростом количества двойных связей в молекуле кислоты. Это связано с тем, что реакция протекает с образованием сопряженного и поэтому термодинамически выгодного пентадиенильного радикала, в котором электронная плотность неспаренного электрона делокализована по пяти атомам углерода, что значительно увеличивает энергию стабилизации радикала [3, 6]. Так же авторы установили, что на энергию образования радикала кислоты не влияет близость расположения карбоксильной группы и длина углеводородного “хвоста”.

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование влияния микроструктуры углеводородного фрагмента, содержащего двойные связи, на реакционную способность в радикальной реакции окисления.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исходя из результатов работы [3], моделями молекул липидов могут служить небольшие фрагменты. В связи с этим возможно использование липида бисаллильного углеводорода в качестве модели в термодинамических расчетах.

В настоящей работе в качестве моделей углеводородного фрагмента липида полиненасыщенной кислоты выбраны представители групп олефинов и диенов, с длиной углеводородной цепи C7 и количеством двойных связей $n = 1-2$: гептадиен-2,5 и гептен-2. Структурные формулы и позиции углеродных атомов показаны на рис. 1.

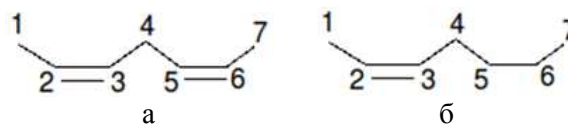


Рис. 1. Формулы моделей углеводородного фрагмента:
а - гептадиен-2,5; б - гептен-2

Fig. 1. Formula of models of hydrocarbon fragments:
a - heptadiene-2,5; b - heptene-2

Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности [7, 8] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке (Becke) [9], Ли, Янга и Парра (Lee, Yang and Parr) [10] DFT B3LYP/cc-pvdz [11] с использованием программного комплекса NWChem [12]. Как для радикалов, так и для систем с замкнутыми оболочками использовался неограниченный метод. В процессе вычислений производилась оптимизация геометрии исследуемых соединений (исходных веществ и продуктов реакций), в ходе которой для каждого из них была найдена конформация, отвечающая минимуму потенциальной энергии. В данной конформации рассчитывались полная электронная энергия соединения и термодинамические функции (энтальпия и свободная энергия Гиббса) [13] при температуре 293,15 К. Во всех результатах изменения термодинамических функций в реакциях приведены в кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В настоящей работе были рассчитаны изменения термодинамических функций в реакциях (1)-(3), рассмотренные выше.

В табл. 1-4 приведены значения изменений термодинамических функций в реакциях (1)-(3) для изученных субстратов.

Таблица 1

Изменения термодинамических функций при реакциях (1)-(3) для *цис*-гептадиена-2,5

Table 1. Changes in thermodynamic functions during reactions of (1)-(3) for *Z*-heptadiene-2,5

Реакция	ΔE	ΔH	ΔG
(1)	-184,0	-183,1	-186,5
(2)	-45,8	-34,5	15,1
(3)	-37,2	-40,5	-43,4

Таблица 2

Изменения термодинамических функций при реакциях (1)-(3) для *цис*-гептена-2

Table 2. Changes in thermodynamic functions during reactions of (1)-(3) for *Z*-hepten-2

Реакция	ΔE	ΔH	ΔG
(1)	-135,5	-135,3	-140,9
(2)	-65,3	-54,4	-6,6
(3)	11,9	8,6	3,6

Таблица 3

Изменения термодинамических функций при реакциях (1)-(3) для *транс*-гептадиена-2,5

Table 3. Changes in thermodynamic functions during reactions of (1)-(3) for *E*-heptadiene-2,5

Реакция	ΔE	ΔH	ΔG
(1)	-176,7	-175,2	-177,8
(2)	-55,5	-44,6	-0,8
(3)	-1,7	-4,8	-5,6

Таблица 4

Изменения термодинамических функций при реакциях (1)-(3) для *транс*-гептена-2

Table 4. Changes in thermodynamic functions during reactions of (1)-(3) for *E*-hepten-2

Реакция	ΔE	ΔH	ΔG
(1)	-132,6	-132,4	-138,3
(2)	-69,1	-57,8	-11,7
(3)	9,4	5,7	2,3

Реакция (1) отрыва водорода гидроксильным радикалом и для диена, и для олефина является экзотермической и с большим выигрышем в свободной энергии Гиббса. Активность диена в данной реакции существенно выше по сравнению с активностью олефина, что обусловлено стабильностью образующегося гептадиенильного радикала. При стабилизации гептадиенильного радикала семь атомов углерода лежат в одной плоскости, в которой двойные связи сопряжены друг с другом (рис. 2, 3), что обеспечивает делокализацию

электронной плотности в радикале по пяти углеродным атомам (образуется радикал пентадиенильного типа) и его минимальную энергию. Делокализация электронной плотности подтверждается тем, что в гептадиенильном радикале расстояния между атомами C2=C3 и атомами C3-C4 составляют, соответственно, 0,137 нм и 0,415 нм, тогда как в гептадиене они равны 0,134 нм и 0,151 нм, соответственно. При этом спиновая плотность неспаренного электрона распределена почти равномерно на атомах C2, C4 и C6 (ее значение при расчете по методу Малликена составило 0,46, 0,51 и 0,46 для указанных атомов, соответственно). Вместе с тем, эта стабильность приводит к тому, что в реакции акцептирования кислорода (2) гептадиенильный радикал является менее активным по сравнению с радикалом олефина.

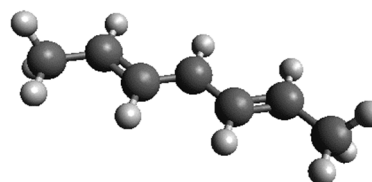


Рис. 2. Радикал гептадиена в *транс*-конформации
Fig. 2. Radical of heptadiene in the *E*-conformation

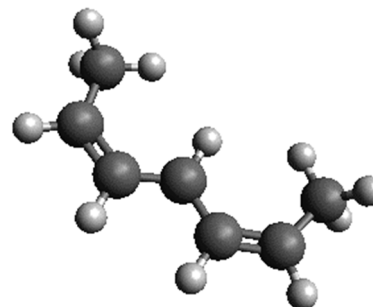


Рис. 3. Радикал гептадиена в *цис*-конформации
Fig. 3. Radical of heptadiene in *Z*-conformation

Более высокая активность двойной связи в *цис*-конфигурации в реакции (1) обусловлена более высокой стабильностью образующегося в ходе реакции углеводородного радикала. Так значения изменения энергии при реакции отрыва водорода для гептена и гептадиена с двойной связью в *цис*-конфигурации составили, соответственно, 357 кДж/моль и 308 кДж/моль, тогда как для *транс*-изомеров эти величины составили соответственно 360 кДж/моль и 315 кДж/моль. Еще большей является разница в пользу *цис*-изомеров в изменениях термодинамических функций при реакции (3), что обусловлено также меньшей стабильностью перокси-радикалов *цис*-гептадиена по сравнению с *транс*-изомером. Этот результат хорошо согласуется с известными

экспериментальными данными о большей склонности к окислению и реакционной способности в радикальных реакциях *цис*-изомеров диеновых каучуков [14]. Возможно, это обстоятельство имеет также отношение к тому, что в природных соединениях липидов более распространенными являются ненасыщенные карбоновые кислоты с двойными связями в *цис*-конфигурации, как более реакционно-способные в реакциях окисления, являющихся основным источником энергии в биологических системах. Так, особое значение имеют полиненасыщенные жирные кислоты, такие, как линолевая, линоленовая и арахидоновая, которые входят в состав клеточных мембран и других структурных элементов тканей и выполняют в организме ряд важных функций, в том числе обеспечивают нормальный рост и обмен веществ.

Расчет показывает, что термодинамически более выгодно присоединение кислорода к крайним атомам углерода гептадиенильного радикала, так что при этом происходит его изомеризация с образованием сопряженной двойной связи. В качестве примера на рис. 4 показана структура пероксирадикалов *транс*-гептадиена при присоединении молекулы кислорода к атомам углерода C4 и C2. Видно, что при присоединении кислорода к атому углерода C4 (рис. 4, а), от которого первоначально был оторван водородный атом, планарная структура исходного углеродного радикала, показанная на рис. 2, разрушается. При этом изменение энергии при данной реакции положительно и составляет 63,96 кДж/моль. В то же время при присоединении кислорода по двойной связи к атому C2 (рис. 4, б) планарная структура сохраняется, а изменение энергии отрицательно и составляет -55,52 кДж/моль. При этом происходит изомеризация, заключающаяся в перемещении двойной связи от атомов C2=C3 к атомам C3=C4. В результате две двойных связи в образовавшемся радикале становятся сопряженными, что повышает его стабильность. Аналогичная картина наблюдается и для *цис*-гептадиена. Факт изомеризации пероксильных радикалов с образованием сопряженных двойных связей также отмечался в эксперименте при исследовании окисления метиллинолеата [15]. Реакция присоединения кислорода к углеводородному радикалу, как известно, практически безактивационна, а перенос двойной связи происходит в данном случае в процессе присоединения кислорода. То, что в данном случае наблюдается явление такой изомеризации, по нашему мнению, интересно, поскольку для углеводородов с одной двойной связью этого не происходит. В данном случае реакция

протекает не по классическому механизму: вместо акцептирования кислородом углеводородного радикала при атоме C4 происходит присоединение кислорода к двойной связи по атому C2, так что сама она при этом смещается в соседнее положение.

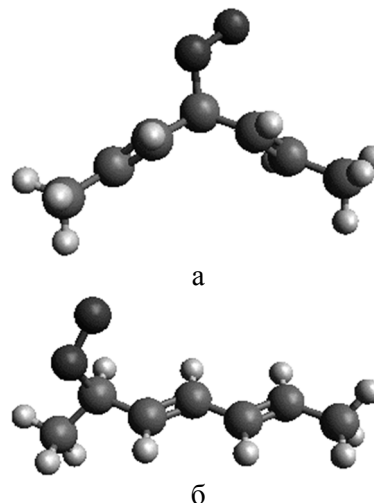


Рис. 4. Структура перокси-радикалов *транс*-гептадиена при присоединении кислорода к атомам C4 (а) и C2(б)
Fig 4. Structure of *E*-heptadiene peroxy-radicals at addition of dioxygen to C4 (a) and C2 (b) atoms

Следует отметить, что в эксперименте помимо образования сопряженных двойных связей наблюдается и *цис-транс*-изомеризация. Этот факт также согласуется с квантово-химическим расчетом: энергия пероксирадикала *транс*-гептадиена оказывается на 8 кДж/моль ниже соответствующего значения для *цис*-изомера, а изменение термодинамических функций при реакции (2) для *транс*-изомера ниже соответствующих значений для *цис*-изомера (табл. 1 и 3), что и является движущей силой *цис-транс* изомеризации. Вместе с тем в абсолютных значениях разница не слишком большая, что объясняет тот факт, что в окисленных структурах метиллинолеата помимо *транс-транс* изомеров, содержание которых наибольшее, имеются в некотором количестве также и *транс-цис* изомеры. То есть на практике реакция изомеризации происходит не полностью. Вопрос о механизме *цис-транс*-изомеризации в данном случае также представляется интересным, поскольку известно, что непосредственно *цис-транс*-изомеризация двойной связи у обычных олефинов протекает через преодоление высокого потенциального барьера, что маловероятно при температурах экспериментов по окислению ненасыщенных углеводородов. Тем не менее для сопряженных углеводородов, как доказано экспериментально, она имеет место. По нашему мнению, это происходит потому,

что изомеризации подвергается не молекула с замкнутой электронной оболочкой, а радикал, в котором электронная плотность распределена относительно равномерно по нескольким сопряженным связям. В результате этого двойная связь оказывается ослабленной, о чем свидетельствует увеличение ее длины в радикале по сравнению с исходной молекулой. В результате потенциальный барьер для поворота атомов относительно ее снижается.

Таким образом, квантово-химический расчет позволяет выявить ряд особенностей в реакциях окисления ненасыщенных углеводородов, играющих важную роль при окислении липидов.

ВЫВОДЫ

Результатом данной работы является расчет изменений термодинамических функций при реакциях низкомолекулярных аналогов ненасыщенных углеводородных радикалов липидов, в том числе реакций инициирования в результате отрыва атома водорода в углеводородном радикале липида гидроксильным радикалом, и передачи цепи.

На основании расчетов определено, что активность диена в реакции отрыва атома водорода

выше по сравнению с активностью олефина. Данная закономерность обусловлена стабильностью образующегося диенильного радикала. Также установлено, что стабильность радикалов в основном зависит от делокализации электронной плотности неспаренного электрона в сопряженной системе двойных связей радикала. Повышение делокализации способствует росту стабильности радикалов. При этом увеличивается вероятность инициирования реакции, но, однако, снижается активность образующихся радикалов в реакции акцептирования кислорода. Установлено, что окисление диенов с *цис*-конфигурацией двойных связей является термодинамически более выгодным.

Показано, что реакция акцептирования кислорода с большей вероятностью реализуется по крайним атомам углерода гептадиенильного радикала. При этом термодинамически более выгодной является *транс*-конфигурация, поскольку она обеспечивает делокализацию неспаренного электрона по всем атомам в радикале. Эти два фактора объясняют наблюдаемое в эксперименте образование сопряженных двойных связей и *цис-транс* изомеризацию в процессе окисления диенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырoвая А.О., Леонтьева Ф.С., Новикова И.В., Иванникова С.В. Биологическая роль свободных радикалов в развитии патологических состояний. *Международ. медицин. журн.* 2012. № 3. С. 99-104.
2. Владимиров Ю.А. Свободные радикалы в биологических системах. *Соросовский образоват. журн.* 2000. Т. 6. Вып. 12. С. 13-19.
3. Смирнова С.Ю., Соловьев М.Е. Квантово-химическое исследование реакции отрыва водорода в углеводородных радикалах полиненасыщенных кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 78-81.
4. Николаев А.Я. Биологическая химия. М.: Химия. 2004. Р. 353.
5. Kitaguchi H., Kitaguchi H., Ohkubo K., Ogo S., Fukuzumi S. Additivity rule holds in the hydrogen transfer reactivity of unsaturated fatty acids with a perohyl radical mechanistic insight into lipoxygenase. *Roy. Soc. Chem.* 2006. P. 979-981.
6. Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K., Hirschler M.M. Oxidation of organic compounds: medium effects in radical reactions. Burlington: Elsevier Science. 2013.
7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964. V. 136. N 3B. P. B864.
8. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965. V. 140. N 4A. P. A1133.
9. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J.Chem.Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
10. Miehlich B.A., Savin H.S., Preuss H. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. N 3. P. 200.

REFERENCES

1. Syrovaya A.O., Leontyeva F.S., Novikova I.V., Ivannikova S.V. The biological role of free radicals in development of pathological conditions. *Mezhdunar. Meditsin. Zhurn.* 2012. N 3. P. 99-104 (in Russian).
2. Vladimirov Y.A. Free radicals in biological systems. *Soros Obraz. Zhurn.* 2000. V. 6. N 12. P. 13-19 (in Russian).
3. Smirnova S.Yu., Soloviev M.E. Quantum chemical study of the reaction of the separation of the hydrogen in the hydrocarbon radicals of polyunsaturated acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 78-81 (in Russian).
4. Nikolaev A.Ya. Biological chemistry. M.: Khimiya. 2004. 353 p. (In Russian).
5. Kitaguchi H., Kitaguchi H., Ohkubo K., Ogo S., Fukuzumi S. Additivity rule holds in the hydrogen transfer reactivity of unsaturated fatty acids with perohyl radical mechanistic understanding of lipoxygenase. *Roy. Soc. Chem.* 2006. P. 979-981.
6. Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K., Hirschler M.M. Oxidation of organic compounds: medium effects in radical reactions. Burlington: Elsevier Science. 2013.
7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964. V. 136. N 3B. P. B864. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
8. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys.Rev.* 1965. V. 140. N 4A. P. A1133. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
9. Becke D.A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J.Chem.Phys.* 1993. V. 98. P. 5648. DOI: 10.1063/1.464913.
10. Miehlich B.A., Savin S.N., Preis N. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee,

11. **Mueller M.** Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 265 p.
12. **Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A.** NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* 2010. V. 181. P. 1477.
13. **Levine I.N.** Physical Chemistry. 6 Ed. New York: McGraw-Hill. 2009.
14. **Догадкин Б. А., Донцов А.А., Шершнеv В.А.** Химия эластомеров. М.: Химия. 1981. 376 с.
15. **Могилевич М.М., Плисс Е.М.** Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия. 1990. 240 с.
11. **Mueller M.** Fundamentals of quantum chemistry. Molecular spectroscopy and modern electronic structure computing. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 265 p.
12. **Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A.** NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* 2010. V. 181. P. 1477. DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018.
13. **Levine I.N.** Physical Chemistry. 6 Ed. New York: McGraw-Hill. 2009.
14. **Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A.** Chemistry of Elastomers. М.: Khimiya. 1981. 376 p. (in Russian).
15. **Mogilevich M.M., Pliss E.M.** Oxidation and oxidative polymerization of unsaturated substances. М.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 22.12.2016
Принята к опубликованию 27.04.2017*

*Received 22.12.2016
Accepted 27.04.2017*