

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 2024 г. О. Б. Томилин^{а, *}, О. В. Бояркина^а, А. В. Князев^б, Е. А. Родин^а

^аФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва”
430005 Россия, Саранск

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: tomlinob@mail.ru

Поступила в редакцию 16. 10. 2023 г.

После доработки 27. 12. 2023 г.

Принята к публикации 29. 12. 2023 г.

Предложенная гипотеза об изменении спинового состояния двухцентровой двухэлектронной связи реагирующей молекулы под возмущающим действием органического радикала открывает новые возможности уточнения механизма радикального присоединения к олефинам и сопряженным диенам. Изменение спинового состояния молекулы этилена и *s-транс*-бутадиена-1,3 создает предпосылки для реализации одноэлектронного переноса в реакционной системе. Одноэлектронный перенос изменяет распределение эффективных зарядов на атомах реакционной системы, обеспечивая их кулоновское взаимодействие, что позволяет интерпретировать образование конечных продуктов в рамках фундаментального физического взаимодействия — электромагнитного взаимодействия.

Ключевые слова: радикальное присоединение, триплетное состояние, одноэлектронный перенос, кулоновское взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044453724080175, **EDN:** PIYQSR

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные данные (см., например [1, 2]) по радикальному присоединению к алкенам и диенам демонстрируют эффективность синтезов высокофункциональных соединений, как экономичных методов получения целевых продуктов из легкодоступных исходных веществ. Экспериментально установлено, что данные реакции являются региоселективными и экзотермичными. Среди возможных факторов, влияющих на скорость реакций радикального присоединения, указываются прочность образующейся связи, стерические затруднения, электростатические эффекты и стабильность образующихся радикалов [3–5].

Результатом экспериментальных работ стало создание качественного механизма присоединения радикалов к алкенам на стадии зарождения цепи (рис. 1), согласно которому первоначально образуется π -комплекс, представляющий собой ассоциат радикала с двойной связью ненасыщенного соединения (первичный комплекс межмолекулярных столкновений) [6, 7]. Далее в ассоциате происходит взаимодействие атома радикала с каким-то

определенным атомом углерода двойной связи, при этом образуется неустойчивое σ -переходное состояние с зарождением новой связи, которое трансформируется в конечный продукт радикального присоединения.

Трансформация π -комплекса предполагает реализацию радикального механизма — взаимодействия атомов с максимальной спиновой плотностью, исходя из индекса свободной валентности. Однако это взаимодействие противоречит фундаментальному физическому взаимодействию — кулоновскому взаимодействию. Данное обстоятельство определяет неуниверсальность использования спиновой плотности на атомах в качестве индекса реакционной способности. Согласно [8, 9], реакционная способность и спиновая плотность на атомах в ряде реакций не коррелируют друг с другом. Кроме того, остается неясным, каким образом происходит распаривание π -электронов двойной связи алкена для последующего взаимодействия с неспаренным электроном радикала.

Более детальное рассмотрение механизма взаимодействия радикала с двойной связью алкена



Рис. 1. Качественный механизм радикального присоединения к алкенам.

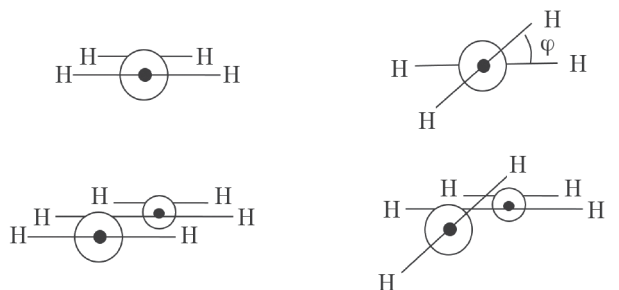
возможно только с использованием тех или иных квантово-механических моделей, описывающих электронную структуру π -комплекса и его последующую эволюцию. Постановка проблемы механизма эволюции структуры π -комплекса также инициируется значительным циклом экспериментальных работ по термической *цис-транс*-изомеризации алкенов [10–13]. Логичным механизмом термической *цис-транс*-изомеризации в газовой фазе является предположение о торсионном вращении метиленовых групп под влиянием внешних воздействий, которое должно сопровождаться изменением состояния π -электронной связи.

Для этилена плоской структуры симметрии D_{2h} (все атомы располагаются в плоскости YOZ , ось Z проходит через два атома углерода) является следующий порядок расположения электронных состояний с учетом $\pi-\pi^*$ -возбуждения электрона: основное синглетное 1A_g , низшие возбужденные триплетное $^3B_{1u}$ и синглетное $^1B_{1u}$ состояния [14].

Особенностью возбужденного синглетного состояния $^1B_{1u}$ является близкое значение его энергии с энергиями ридберговских s -, p - и d -состояний [15], что может приводить к их искусственному смешиванию. В связи с этим использование метода многоконфигурационного взаимодействия, количественного описания электронной корреляции, учет динамической поляризации σ -углеродной связи позволяют корректно установить его валентную природу [16, 17]. Так, например, определение пространственной протяженности волновой функции ϕ электронных состояний, как математического ожидания одноэлектронной матрицы плотности $\langle \phi | \sum_i x_i^2 | \phi \rangle$, показало увеличение данной величины (≈ 18) для состояния $^1B_{1u}$, по сравнению с основным 1A_g и первым возбужденным триплетным $^3B_{1u}$ состояниями (≈ 12). Для ридберговского состояния 2^1B_{1u} ($3d\pi$) величина математического

ожидания одноэлектронной матрицы плотности $\langle \phi | \sum_i x_i^2 | \phi \rangle$ равна ≈ 90 , что свидетельствует о существенно большей диффузности.

Согласно исследованиям Р. Малликена [14], вращение метиленовой группы относительно $C-C$ -связи приводит к пересечению основного синглетного 1A_g и низшего триплетного $^3B_{1u}$ электронных состояний. Частично “скрученный” этилен имеет симметрию D_2 (1A и 3B_1 — основное синглетное и низшее триплетное состояния, соответственно), который при дальнейшем повороте CH_2 -группы переходит в “перпендикулярный” этилен симметрии D_{2d} (состояния 1B_1 и 3A_2 соответственно) с ортогональным расположением метиленовых групп друг относительно друга. Для этилена симметрии D_{2d} ($\phi=90^\circ$) триплетное состояние 3A_2 становится более стабильным, чем синглетное состояние 1B_1 . Ниже показан положительный поворот атомов водорода метиленовой группы против часовой стрелки на угол ϕ :



Найденный результат открывает возможность реализации триплетного пути по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при меньших значениях энергии в отличие от синглетного пути, активационный барьер которого равен 50–65 ккал/моль при термической *цис-транс*-изомеризации алкенов в газовой фазе [10].

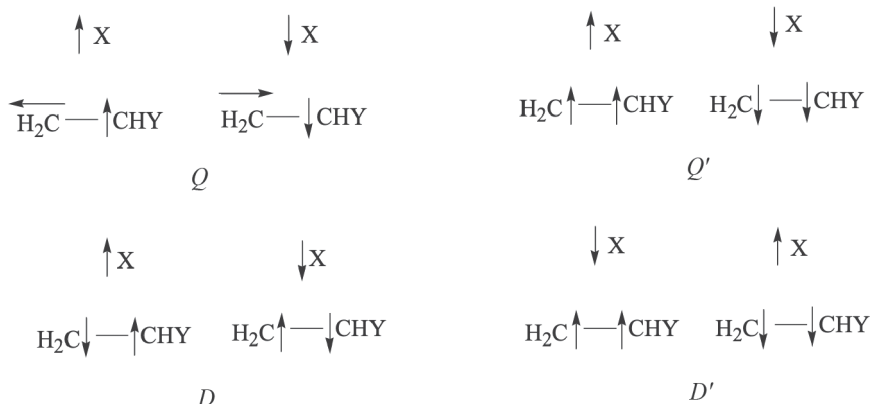
Таким образом, возникают два альтернативных механизма термической *цис-транс*-изомеризации [18]: синглетный, когда не происходит изменения спинового состояния молекулы алкена при прохождении потенциального барьера, и триплетный, когда при взаимодействии ППЭ синглетных и триплетных состояний в местах их пересечения происходит изменение спинового состояния в результате распаривания π -электронов.

Триплетный механизм важен для фотосенсибилизированной *цис-транс*-изомеризации [19]. Кроме того, термическая *цис-транс*-изомеризация алкенов катализируется парамагнитными молекулами и атомами, такими как O_2 , NO , свободные радикалы и др. [11–13]. Интерпретация этого результата заключается в том, что в присутствии парамагнитных веществ усиливается спин-орбитальное возмущение электронов, происходит смешивание триплетных и синглетных состояний молекулы.

В [20] показано для различных бирадикалов, что возникающее в результате спин-орбитального взаимодействия синглет-триплетное “смешивание” состояний должно компенсироваться изменением орбитального углового момента электронов.

Каталитическое влияние парамагнитных молекул и свободных радикалов на *цис-транс*-изомеризацию алкенов может быть рассмотрено в рамках теории спинового катализа [13]. Теория спинового катализа включает в себя две составляющие: статическую, изучающую спиновые волновые функции и спиновые состояния, и динамическую, исследующую эволюцию спиновых состояний в процессе химических взаимодействий.

Формально каталитическая *цис-транс*-изомеризация под действием свободного радикала представляет собой эволюцию трехспиновой системы триады, в которой двумя радикалами являются



Квартетные Q' и дублетные D' состояния различаются проекцией спина электронов алкена и радикала на направление внешнего магнитного поля, состояния Q и D — фазой прецессии спина. В дублетном состоянии D противоположно направленные спины π -электронов алкена прецессируют в противофазе, в квартетном состоянии Q — синфазно.

Два дублетных состояния D соответствуют синглетному состоянию π -электронной системы двойной связи исходного и конечного продуктов *цис-транс*-изомеризации, которые в результате обменного взаимодействия трансформируются в состояния D' . В этом случае эволюция спинового состояния алкена при изменении угла ϕ от 0° до 180° в присутствии катализатора — парамагнитной частицы имеет вид $D \rightarrow D' \rightarrow D$.

Торсионное вращение метиленовой группы в *s-транс*-бутадиене-1,3 не приводит к изомеризации молекулы относительно двойной связи, как в случае алкенов. Наиболее подробно изучены синглетные и триплетные возбужденные электронные состояния плоского бутадиена-1,3 [21]. В [22] исследованы ППЭ возбужденных состояний

метиленовые группы молекулы этилена с антипараллельными спинами π -электронов, третьим радикалом является парамагнитная частица с неспаренным электроном: $H_2C\uparrow\downarrow CHY + \uparrow X$. В этой модели триплетное состояние π -электронной системы двойной связи алкена генерируется торсионным термическим вращением метиленовой группы вокруг $C-C$ связи, которое ускоряется за счет обменного взаимодействия с неспаренным электроном катализатора X .

Полное число возможных спиновых состояний в триаде равно 8. Обменное взаимодействие приводит к расщеплению этих состояний на две группы: четыре квартетных состояния Q и Q' с полным спином $S=3/2$ и спиновыми проекциями $S_Z=\pm 3/2, \pm 1/2$ и четыре дублетных состояния D и D' с полным спином каждого из них $S=1/2$ и проекциями $S_Z=\pm 1/2$:

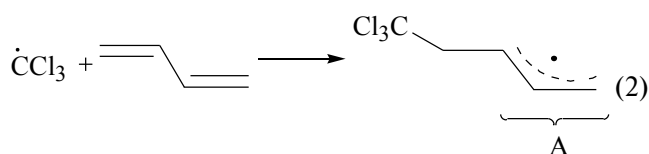
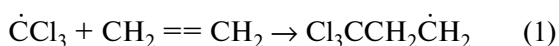
s-транс-бутадиена-1,3 в зависимости от торсионного вращения метиленовой группы и удлинения двойной связи. Было показано, что такая геометрическая релаксация энергетически выгодна для нижнего триплетного состояния *s-транс*-бутадиена-1,3. Установлено, что основной вклад в низшие синглетное и триплетное состояния *s-транс*-бутадиена-1,3 при ортогональном расположении метиленовой группы вносит конфигурация основного состояния аллильного радикала.

В связи с вышеизложенным можно предположить, что закономерности радикального присоединения к двойной связи молекулы определяются эволюцией квартетных спиновых состояний, которая может иметь два альтернативных варианта: либо распад “квартетных триад”, либо их трансформация за счет “посторонних” химических реакций [13].

В настоящей статье исследована динамика трансформации квартетных спиновых состояний реагирующих систем этилен—радикал и *s-транс*-бутадиен-1,3—радикал при пошаговом изменении координаты реакции в сечении ППЭ. В качестве радикала рассматривался радикал $Cl_3C\cdot$,

образующийся на стадии инициирования. Ради-
кальное присоединение полигалогенметанов к ал-
кенам и сопряженным диенам происходит терми-
чески в присутствии инициаторов, образующих
радикалы, а именно: органических перекисей,
карбониллов металлов и окислительно-восстано-
вительных систем [3–5, 23, 24]. Температура реакции
достигает 100 °C и выше.

На стадии зарождения цепи взаимодей-
ствия в реагирующих системах этилен–радикал
и *s-транс*-бутадиен-1,3–радикал могут быть пред-
ставлены реакциями:



где A – радикальный фрагмент аллильного типа.

При обычных температурах бутадиен-1,3 нахо-
дится главным образом (> 96%) в более стабильной
трансoidной конформации. Константы скорости
присоединения свободных радикалов к бутадиену
значительно выше, чем при присоединении к эти-
лену, что объясняется резонансной стабилизацией
образующегося радикального фрагмента аллильно-
го типа A (2) [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация геометрии электронных состо-
яний систем этилен – радикал и *s-транс*-бутади-
ен-1,3 – радикал проводилась неограниченным
вариантом метода теории функционала плотности
при использовании обменно-корреляционного
функционала B3LYP и базиса 6–311G(2d,2p). Как
было указано выше, первое возбужденное триплет-
ное состояние этилена, как и основное синглет-
ное состояние, не имеет вклада от ридберговских
состояний, поэтому дополнительные диффузные
функции не были добавлены в базис расчета.

Для вычислений энергий диссоциации основ-
ных дублетных состояний комплексов межмоле-
кулярных столкновений этилена и *s-транс*-бу-
тадиена-1,3 с трихлорметильным радикалом ис-
пользовался неограниченный по спину метод
Хартри–Фока и корреляционно-согласованный
базисный набор Даннинга aug-cc-*pVDZ*. Элек-
тронная корреляция учитывалась в рамках локаль-
ного варианта метода связанных кластеров с уче-
том одно- и двукратных возбуждений и неитера-
ционной поправки на трехкратные возбуждения
DLPNO-CCSD(T) (NormalPNO). Расчеты прово-
дились в программном пакете Orca v. 4.0.1.2 [25].

Для всех расчетов использовались критерии сходи-
мости для ССП и оптимизации геометрии, опреде-
ленные как VeryTightSCF и VeryTightOpt.

Метод DLPNO-CCSD(T) при изучении межмо-
лекулярных нековалентных взаимодействий раз-
личных систем сравним по точности с методом
CCSD(T) [26]. Успешное применение данного ме-
тода для изучения систем с открытой оболочкой
представлено в [27]. Применение метода DFT/
B3LYP для изучения электронного строения би-
радикалов [28] и механизмов реакций с участием
триплетных состояний молекул [29, 30] показало
удовлетворительные результаты.

Рассчитанные неограниченным вариантом
метода теории функционала плотности DFT/
B3LYP с указанным базисом геометрические па-
раметры для молекул плоского этилена (D_{2h})
 $r(\text{C}=\text{C})=1.324 \text{ \AA}$, $\angle\text{CCH}=121.7^\circ$ и *s-транс*-бутади-
ена-1,3 (C_{2h}) $r(\text{C}=\text{C})=1.334 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{C})=1.455 \text{ \AA}$,
 $\angle\text{CCH}=124.3^\circ$ удовлетворительно согласуются
с экспериментальными данными [31]: $1.330 \text{ \AA}$,
 121.5° и $1.338 \text{ \AA}$, $1.454 \text{ \AA}$, 123.6° соответственно.

Согласно проведенным расчетам, разность меж-
ду вычисленными полными энергиями E плоского
этилена (D_{2h}) в основном синглетном состоянии 1A_g
и “перпендикулярного” этилена (D_{2d}) в основном
триплетном состоянии 3A_2 , как $\Delta E = E(^3A_2) - E(^1A_g)$,
составила 2.8 эВ без учета энергии нулевых коле-
баний (ZPE) и 2.65 эВ с добавленным значением
ZPE. Полученные значения удовлетворительно со-
гласуются с рассчитанной величиной ΔE методом
CCSD(T) с базисом cc-*pVnZ* ($n = D, T, Q, 5$) [15],
и экспериментально определенной величиной тор-
сионного барьера этилена [32]. В целом отметим,
что абсолютная ошибка в вычисленной энергии
перехода этилена не превышает 0.2 эВ.

Исследование сечений ППЭ взаимодействия
трихлорметильного радикала с молекулами этиле-
на и *s-транс*-бутадиена-1,3 в различных электрон-
ных состояниях при пошаговом изменении коор-
динаты реакции проводилось в зависимости от
торсионного угла ϕ вращения метиленовых групп
молекул, валентного угла θ между углеродными
атомами этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) и ради-
кала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ и расстояния R между взаимодейству-
ющими атомами молекул и радикала. Интервалы
изменения каждой координаты реакции указаны
в разделе обсуждения результатов. Величина из-
менения валентного угла при построении сечения
ППЭ составила $\Delta\theta=5^\circ$, торсионного угла $\Delta\phi=1^\circ$,
расстояния между взаимодействующими атомами
молекулы и радикала $\Delta R=0.01 \text{ \AA}$.

Для построения внутренней координаты ре-
акции (IRC) в масс-взвешенных координатах ис-
пользовался алгоритм Морокума, реализованный
в программе Orca. Кроме того, исследование ППЭ
проводилось путем сканирования сечения ППЭ

вдоль координаты реакции. В каждой точке фиксированного значения координаты реакции проводилась оптимизация геометрии реакционной системы, определялись полная энергия системы E_{tot} , величины спиновой плотности p_i и эффективных зарядов δ_i на атомах, вычисленные по Малликену. Для фиксированных значений валентного θ и торсионного φ углов, длин связей C—Cl использовалась constrained оптимизация.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

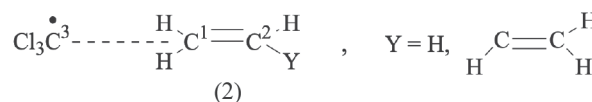
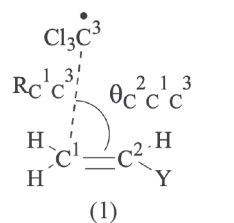
Рассмотрим первичные комплексы межмолекулярных столкновений радикала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ с молекулами этилена (D_{2h}) и *s-транс*-бутадиена-1,3 (C_{2h}). Основным электронным состоянием данных комплексов, как и в случае *цис-транс*-изомеризации алкенов, является дублетное состояние D , возбужденными квартетными состояниями — Q и Q' (см. выше). Согласно [33] радикал $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ имеет форму пирамиды с углом $\text{ClCCl} \approx 117^\circ$. Основное электронное состояние радикала представляет собой дублет 2A_1 (C_{3v}), волновая функция которого является симметричной относительно всех операций симметрии группы C_{3v} . В комплексе межмолекулярных столкновений радикала с плоским этиленом (D_{2h}) симметрия системы понижается до точечной группы симметрии C_s . Плоскость симметрии σ в комплексе $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ симметрии C_s совпадает с одной из плоскостей симметрии группы C_{3v} радикала и проходит через одну из трех связей C—Cl. Обозначим основное дублетное состояние радикала как D_0 .

Волновая функция основного электронного состояния плоского этилена 1A_g (D_{2h}) симметрична относительно плоскости σ (C_s), совпадающей с σ^{xz} (D_{2h}) при условии расположения координатных осей согласно [14]. Таким образом, основное дублетное состояние комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ можно представить как $^1A_g \cdot D_0$ ($^2A'$ в точечной группе симметрии C_s). Волновая функция возбужденного триплетного состояния $^3B_{1u}$ этилена (D_{2h}) также симметрична относительно плоскости σ (C_s), поэтому квартетное состояние комплекса C_2H_4 (D_{2h})- CCl_3 симметрии C_s имеет вид $^4A'$ ($^3B_{1u} \cdot D_0$).

В “перпендикулярном” этилене (D_{2d}) волновые функции синглетного 1B_1 и триплетного 3A_2 состояний антисимметричны относительно плоскости σ (C_s), поэтому в комплексе $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2d})\text{-CCl}_3$ симметрии C_s дублетное состояние имеет симметрию $^2A''$ ($^1B_1 \cdot D_0$), квартетное — $^4A''$ ($^3A_2 \cdot D_0$). В комплексах столкновений $\text{C}_2\text{H}_4(D_2)\text{-CCl}_3$ ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$) общей симметрии C_1 дублетные и квартетные состояния могут быть обозначены как 2A ($^1A \cdot D_0$) и 4A ($^3B_1 \cdot D_0$) соответственно.

Возможны два принципиальных вида пространственной координации радикала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ по отношению к двойной углеродной связи молекулы в комплексах $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6(C_{2h})\text{-CCl}_3$:

Схема 3



в зависимости от валентного угла $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3}$: тригональная модель **1** — радикальный центр располагается на линии, перпендикулярной связи C—C, и линейная модель **2** — радикальный центр располагается на линии связи C—C. В этих моделях трихлорметильный радикал может находиться в заслоненной или анти-конформации по отношению к C^1H_2 -группе молекулы. Структура комплекса межмолекулярных столкновений характеризовалась также изменением расстояния $R_{\text{C}^1\text{C}^3}$ между атомом C^1 этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) и атомом C^3 трихлорметильного радикала. Геометрические параметры варьировались в следующих интервалах: $3 \text{ \AA} \leq R_{\text{C}^1\text{C}^3} \leq 5 \text{ \AA}$ и $80^\circ \leq \theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} \leq 180^\circ$.

Исследуем устойчивость комплексов $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6(C_{2h})\text{-CCl}_3$ в основном состоянии. Во-первых, неограниченным вариантом метода функционала плотности было проведено сканирование ППЭ для комплексов $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$ в основном состоянии $^1A_g \cdot D_0$ (состояние $^2A'$ в точечной группе симметрии C_s и 2A в точечной группе симметрии C_1 соответственно) при изменении координаты реакции $R_{\text{C}^1\text{C}^3} = 5 - 3 \text{ \AA}$ для каждого фиксированного значения $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 80^\circ - 180^\circ$ ($\Delta\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 5^\circ$). Величина $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 80^\circ \pm 3^\circ$ соответствует положению атома C^3 радикала над центром масс молекулы этилена.

Во-вторых, для каждой кривой ППЭ методом UHF-DLPNO-CCSD(T) была определена энергия диссоциации, аналогично определенной в [34] для комплекса этилена и кислорода в основном состоянии, как $D_e = E(5 \text{ \AA}) - E(R_e)$, где E — значения полной энергии комплекса при $R_{\text{C}^1\text{C}^3} = 5 \text{ \AA}$ и R_e — значения $R_{\text{C}^1\text{C}^3}$ в комплексе с наименьшей полной энергией в сечении ППЭ. Величины R_e в комплексах при различных значениях θ составили $3.6 - 4 \text{ \AA}$.

Полученные результаты величины D_e основного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ представлены на рис. 2. Согласно проведенным расчетам, величины D_e основного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ при увеличении валентного угла $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3}$ от 80° до 95° для заслоненной и до 105° для анти-конформации увеличиваются от 6.3 кДж/моль

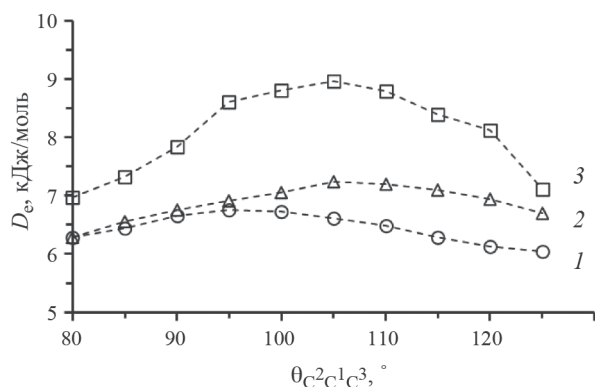


Рис. 2. Энергия диссоциации D_e комплекса столкновений $C_2H_4-CCl_3$ в основном состоянии $^1A_g \cdot D_0$ для заслоненной (1) и анти-конформации (2), в основном состоянии $^1A \cdot D_0$ при $\varphi=42^\circ$ (3) в зависимости от угла $\theta_{C^2C^1C^3}$.

($R_e = 3.82 \text{ \AA}$) до 6.7 (3.67 $\text{\AA}$) и до 7.2 кДж/моль (3.63 $\text{\AA}$) соответственно. При дальнейшем увеличении угла $\theta_{C^2C^1C^3}$ величина D_e уменьшается и при значении $\theta_{C^2C^1C^3}=180^\circ$ составляет 4.9 кДж/моль (3.94 $\text{\AA}$).

Таким образом, большее значение энергии диссоциации комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ обусловлено преимущественной реализацией тригональной модели 1 пространственной координации радикала по отношению к двойной связи. Изменение конформации трихлорметильного радикала по отношению к C^1H_2 -группе несущественно влияет на изменение устойчивости комплекса.

Полученные значения энергии диссоциации удовлетворительно согласуются с энергией взаимодействия комплекса этилена с ацетиленом и димера этилена, вычисленных методом CCSD(T) с базисом aug-cc-pVDZ-DK [35]. Кроме того, небольшая устойчивость комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ соответствует исследованиям комплекса плоского этилена с триплетным кислородом [34], проведенных ограниченным по спине методом Хартри–Фока с учетом конфигурационного взаимодействия в базисе 6–31G(d). В основном состоянии молекулы этилена и кислорода образуют малоустойчивый комплекс межмолекулярных столкновений, электронные характеристики которого соответствуют таковым для отдельных молекул.

Также была определена величина D_e для основного состояния $^1A \cdot D_0$ (2A в точечной группе симметрии C_1) комплекса $C_2H_4(D_2)-CCl_3$ при торсионном угле вращения $\varphi=42^\circ$. Как показано на рис. 2 (кривая 3), торсионное вращение метиленовой группы этилена в комплексе столкновений $C_2H_4-CCl_3$ приводит к увеличению энергии диссоциации D_e , которая имеет максимальное значение 9 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=105^\circ$ и $R_e=3.49 \text{ \AA}$.

В рассмотренных комплексах $C_2H_4-CCl_3$ плотность неспаренного электрона p_i сконцентрирована на атоме C^3 (0.76 а.е.) и атомах хлора (0.08 а.е.) трихлорметильного радикала, что соответствует распределению спиновой плотности в отдельных молекуле и радикале.

Аналогичные результаты были получены для основного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса s -транс- $C_4H_6(C_{2h})-CCl_3$ (2A в точечной группе симметрии C_1). В данном комплексе при изменении валентного угла величина D_e достигает максимального значения 9.1 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=100^\circ$ и $R_e=3.6 \text{ \AA}$. При вращении метиленовой группы s -транс-бутадиена-1,3 энергия диссоциации комплекса увеличивается, например, при значении угла вращения $\varphi=31^\circ$ (состояние $^1A \cdot D_0$) величина D_e имеет наибольшее значение 10.2 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=105^\circ$ и $R_e=3.59 \text{ \AA}$.

Рассмотрим зависимости полной энергии E_{tot} дублетных и квартетных электронных состояний комплексов столкновений $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ от торсионного угла φ при $R_C^1C^3=3.6 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Степень чистоты электронных состояний комплексов столкновений $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$, как величины среднего значения оператора квадрата спина электрона, представлена в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что для дублетных состояний при значении торсионного угла $\varphi>60^\circ$ комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ величина $\langle S^2 \rangle$ увеличивается. Это означает, что в рамках используемого неограниченного варианта метода функционала плотности происходит искусственное смешивание квазивыврожденных дублетных D и квартетных Q состояний (см. выше) при изменении фазы прецессии спинов π -электронов двойной связи этилена (s -транс-бутадиена-1,3) и их распаривании. Дальнейшее существенное увеличение значений до 1.7–1.8 свидетельствует об уменьшении полной энергии квартетных состояний Q , по сравнению с дублетными состояниями.

Отметим также полное отсутствие спинового “загрязнения” для квартетных состояний Q' : ≈ 3.75 . Как видно из рис. 3, состояния Q и Q' комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ являются изоэнергетическими (разность в значениях полной энергии не превышает абсолютную ошибку 0.2 эВ) при значениях торсионного угла 80° – 100° , что подтверждает их квартетную природу.

В отличие от процессов изомеризации алкенов, катализируемой радикалами, в реакциях присоединения радикал является участником химического процесса. В связи с этим были построены сечения ППЭ основных дублетных D - и квартетных Q -состояний комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ с различными значениями φ при уменьшении координаты реакции $R_C^1C^3$ от значения R_e

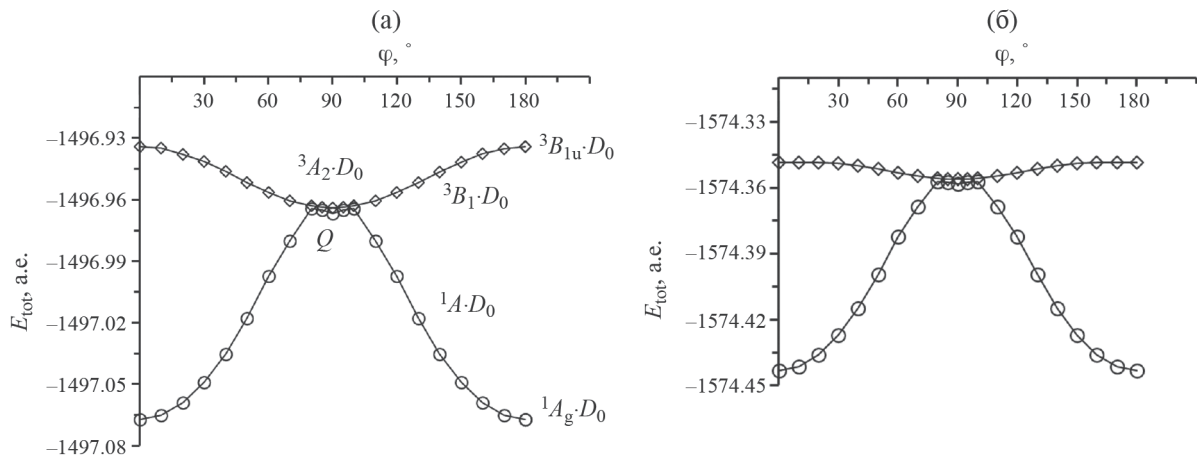


Рис. 3. Энергии E_{tot} дублетных и кватертных электронных состояний комплексов межмолекулярных столкновений $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ (а) и $s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$ (б) в зависимости от торсионного угла φ при $R_{\text{C}}^1\text{C}^3=3.6 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Среднее значение оператора квадрата спина электрона $\langle \hat{S}^2 \rangle$ электронных состояний комплексов столкновений $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ и $s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$

$\varphi, ^\circ$	0	20	40	50	60	70	80	90
$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$								
Состояние $D(Q)$	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$					Q	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.754	0.754	0.754	0.754	0.870	1.368	1.725	1.734
Состояние Q'	$^3B_{1u} \cdot D_0$	$^3B_1 \cdot D_0$					$^3A_2 \cdot D_0$	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	3.760	3.760	3.759	3.759	3.759	3.758	3.758	3.758
$s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$								
Состояние $D(Q)$	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$					Q	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.754	0.754	0.754	0.755	0.981	1.455	1.748	1.760
Состояние Q'	$^3B_u \cdot D_0$	$^3A \cdot D_0$					$^3A'' \cdot D_0$	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	3.760	3.762	3.770	3.776	3.779	3.782	3.783	3.783

(значения $R_{\text{C}}^1\text{C}^3$ в комплексе столкновений с наибольшей величиной энергии диссоциации D_e) до $1.5 \text{ \AA}$

Для построения сечения ППЭ основного дублетного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса плоского этилена ($s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3) и трихлорметильного радикала была определена внутренняя координата IRC. Начальное направление IRC соответствовало геометрии переходного состояния TS и задавалось нормальной модой с мнимой частотой. Для состояний D и Q комплексов $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ и $s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$ с фиксированными значениями $\varphi > 0$ было осуществлено сканирование ППЭ вдоль координаты

реакции $R_{\text{C}}^1\text{C}^3$. Начальное направление сканирования задавалось геометрией комплекса межмолекулярных столкновений.

Для определения минимального угла φ торсионного вращения метиленовых групп в этилене и $s\text{-транс-}$ бутадиене-1,3, необходимого для распаривания электронов π -связи, была определена величина энергетического барьера ΔE_{tot} в сечении ППЭ комплексов для каждого значения φ (табл. 2).

Величина энергетического барьера ΔE_{tot} основного дублетного состояния комплекса плоского этилена ($s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3) с трихлорметильным радикалом определялась по уравнению:

Таблица 2. Величина потенциального барьера $\Delta E_{\text{tot.}}$ (кДж/моль) в сечении ППЭ

$\varphi, ^\circ$	0	20	31	42	>42
Состояние	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$			
$C_2H_4\text{-}CCl_3$					
$\Delta E_{tot.}$	33.36	28.39	18.38	7.6	—*
$s\text{-}trans\text{-}C_4H_6\text{-}CCl_3$					
$\Delta E_{tot.}$	17.48	13.94	7.7	—	—

* Значение $\Delta E_{\text{tot.}}$ не превышает абсолютную ошибку 7.02 кДж/моль.

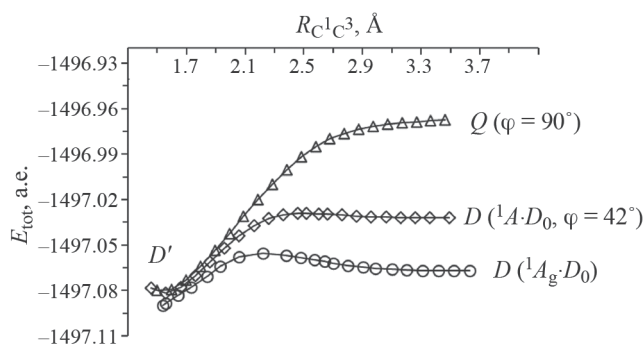


Рис. 4. Сечения ППЭ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ для дублетных $^1A_g \cdot D_0$, $^1A \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$) и кватерного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний при изменении координаты реакции $R_{C^1C^3}$.

$$\Delta E_{\text{tot.}} = \Delta E + \Delta ZPE, \quad (3)$$

где ΔE — разность между полными энергиями $E_{\text{tot.}}$ переходного состояния TS и исходными реагентами: плоским этиленом (*s-транс*-бутадиеном-1,3) и трихлорметильным радикалом, ΔZPE — соответствующая разность в значениях энергии нулевых колебаний. Переходное состояние определялось наличием одной мнимой частоты при вычислении матрицы Гессе.

Для основных дублетного и кватерного (Q) состояний комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ при фиксированных значениях $\varphi > 0$ величина $\Delta E_{\text{tot.}}$ определялась по уравнению:

$$\Delta E_{\text{tot.}} = E_{\text{tot.}}(TS) - E_{\text{tot.}}(\text{комплекс}), \quad (4)$$

где величина $E_{\text{tot.}}(TS)$ определялась как точка в сечении ППЭ.

Из табл. 2 видно, что величина потенциального барьера $\Delta E_{\text{tot.}}$ имеет максимальное значение для основных дублетных состояний $^1A_g \cdot D_0$ комплексов $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6(C_{2h})-CCl_3$ и уменьшается при торсионном вращении

метиленовой группы. Значение $\Delta E_{\text{tot.}} = 33.36$ кДж/моль (7.98 ккал/моль) для комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ (состояние $^1A_g \cdot D_0$) превышает среднее значение энергии активации 6.3 ккал/моль, определенной в результате кинетических исследований в [24], на 7.02 кДж/моль (1.68 ккал/моль). Как показано в табл. 2, минимальный барьер, для которого величина $\Delta E_{\text{tot.}}$ превышает абсолютную ошибку 1.68 ккал/моль, характерен для дублетных состояний $^1A \cdot D_0$ комплексов $C_2H_4(D_2)-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6(C_1)-CCl_3$ при $\varphi=42^\circ$ и 31° соответственно.

Сечения ППЭ для состояний D ($^1A \cdot D_0$ и $^1A_g \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$)) и Q ($\varphi=90^\circ$) комплекса $C_2H_4-CCl_3$ при изменении координаты реакции $R_{C^1C^3}$ представлены на рис. 4. Определение IRC показало, что конечный продукт имеет симметрию C_s с анти-конформацией трихлорметильного фрагмента по отношению к C^1H_2 -группе и соответствует трихлорпропильному радикалу (1) в основном дублетном состоянии D' (см выше) с локализацией неспаренного электрона на атоме C^2 этиленового фрагмента ($\rho(C^2) \approx 1$ а.е.). Исходный реагент представляет собой комплекс межмолекулярных столкновений $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ в основном дублетном состоянии $^1A_g \cdot D_0$.

Сканированные сечения ППЭ дублетного $^1A \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$) и кватерного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний комплекса $C_2H_4-CCl_3$ при значении $R_{C^1C^3} \approx 1.55$ Å также имеют экстремум, характерный для дублетного состояния D' (рис. 4).

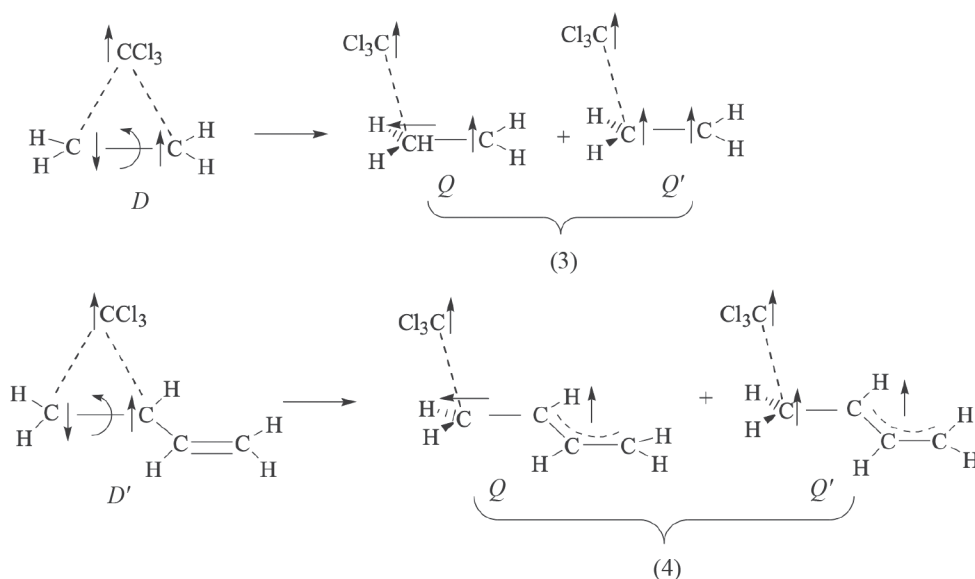
Рассмотрим изменение величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ для дублетных D ($^1A_g \cdot D_0$ и $^1A \cdot D_0$) и кватерного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний в комплексах $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ при уменьшении координаты реакции $R_{C^1C^3}$. Расчеты показывают, что в состоянии $^1A_g \cdot D_0$ комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$, равная 0.754 при $R_{C^1C^3}=3.6$ Å, увеличивается до 0.777 в переходном состоянии при $R_{C^1C^3}=2.22$ Å, а затем уменьшается до 0.754 в трихлорпропильном радикале. При торсионном вращении на угол $\varphi=90^\circ$ (состояние Q) величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ комплекса уменьшается при уменьшении координаты

реакции $R_{C^1C^3}$, например, 1.708, 1.008 и 0.753 при $R_{C^1C^3} = 3.49, 2.6$ и $1.55 \text{ \AA}$ соответственно. При значении угла $\varphi = 42^\circ$ в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ (состояние $^1A \cdot D_0$) величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ имеет незначительный максимум 0.810 при $R_{C^1C^3} = 2.35 \text{ \AA}$, а при $R_{C^1C^3} = 3.49 \text{ \AA}$ и $1.55 \text{ \AA} \approx 0.754$.

Соответствующие качественные изменения величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ наблюдаются и для состояний $^1A_g \cdot D_0$ и Q ($\varphi = 90^\circ$) комплекса $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ при уменьшении координаты реакции $R_{C^1C^3}$ до $1.5 \text{ \AA}$. Для состояния $^1A \cdot D_0$ ($\varphi = 31^\circ$) в комплексе $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ имеет максимальное значение 0.810 при $R_{C^1C^3} = 2.3 \text{ \AA}$, а при $R_{C^1C^3} = 3.59$

и $1.5 \text{ \AA}$ величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ составила 0.755 и 0.780 соответственно.

Можно предположить, что в дублетных состояниях $^1A \cdot D_0$ торсионное вращение метиленовой группы в комплексах $C_2H_4-CCl_3$ и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ обеспечивает распаривание электронов π -связи этилена и $s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3. В результате происходит трансформация дублетных состояний D ($^1A \cdot D_0$) комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ в квартетные состояния Q и Q' , которые можно представить схемой приняв, что знак полного спина системы совпадает со знаком его проекции:



На рис. 5 представлены геометрические параметры и распределение спиновой плотности на атомах комплексов $C_2H_4-CCl_3$ **3** и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ **4** в квартетных электронных состояниях $Q' - ^3B_1 \cdot D_0$ ($\varphi = 42^\circ$) и $^3A \cdot D_0$ ($\varphi = 31^\circ$) при значении $R_{C^1C^3} = 2.35 \text{ \AA}$ и $2.3 \text{ \AA}$ соответственно. Для предотвращения распада “квартетных триад” при проведении расчетов комплексов **3** и **4** использовалась constrained оптимизация длин связей $d(C-Cl)$, значения которых соответствуют длине связи $d(C-Cl)$ в трихлорпропиловом радикале.

Как видно из рис. 5, три неспаренных электрона в комплексах **3** и **4** локализуются следующим образом: один электрон на атомах трихлорметильного радикала, один электрон на атоме C^1 этилена ($s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3), один электрон на атоме C^2 этилена (аллильном) (A) плоском структурном фрагменте $s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3).

Для исследования эволюции квартетного состояния $Q' (^3B_1 \cdot D_0)$ комплекса **3** рассмотрим изменение спиновой плотности P на структурных фрагментах C^1H_2 , C^2H_2 , CCl_3 при изменении координаты реакции $R_{C^1C^3} = 3.48-1.5 \text{ \AA}$ (рис. 6). Величины P

комплекса определялись суммированием величин спиновой плотности p_i каждого i -го атома структурного фрагмента.

Согласно представленным на рис. 6 результатам, при изменении $R_{C^1C^3}$ в интервале $3.48-2.35 \text{ \AA}$ распределение спиновой плотности трех неспаренных электронов комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** соответствует рис. 5. Однако при $R_{C^1C^3} < 2.35 \text{ \AA}$ отмечаются изменения в распределении спиновой плотности на структурных фрагментах (указано пунктиром на рис. 6). Существенные изменения происходят при $R_{C^1C^3} < 1.86 \text{ \AA}$: величина $P(C^2H_2)$ остается равной 1 а.е., величина $P(CCl_3)$ увеличивается до 2 а.е.

Проведенные исследования показали, что соответствующее изменение спиновой плотности на структурных фрагментах наблюдается для квартетного состояний $Q' - ^3A \cdot D_0$ комплекса $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ **4** при уменьшении координаты реакции $R_{C^1C^3} < 2.3 \text{ \AA}$. Характерные изменения спиновой плотности происходят при изменении величины $R_{C^1C^3} < 1.99 \text{ \AA}$: значение $P(A) \approx 1$ а.е., величина $P(C^1H_2)$ уменьшается до ≈ 0.01 а.е., величина $P(CCl_3)$ увеличивается до ≈ 2 а.е.

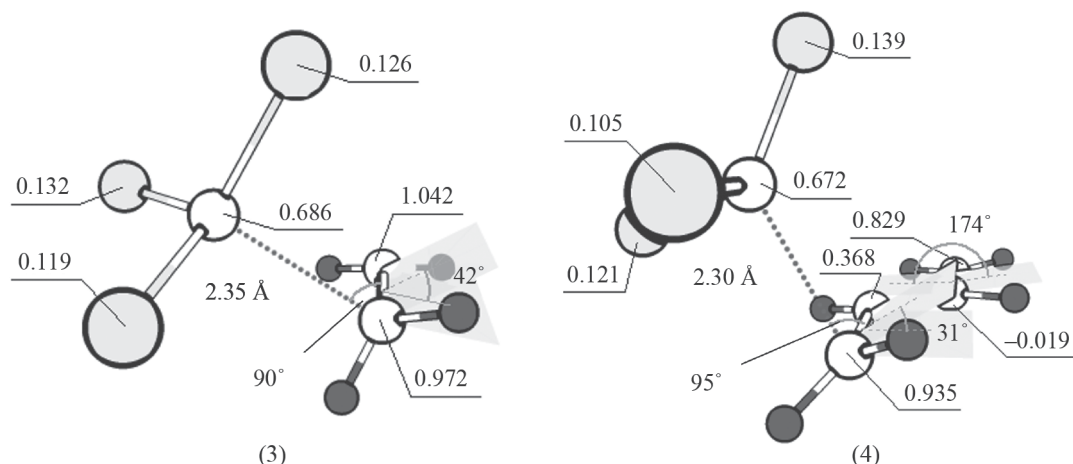


Рис. 5. Геометрические параметры и распределение спиновой плотности на атомах (а.е.) комплексов $C_2H_4-CCl_3$ **3** и $s\text{-trans-}C_4H_6(C_1)-CCl_3$ **4** в электронных состояниях ${}^3B_1 \cdot D_0$ и ${}^3A' \cdot D_0$ соответственно. Атомы обозначены кружками, затемненные кружки — атомы хлора, темные — атомы водорода.

Подобную трансформацию квартетных электронных состояний ${}^3B_1 \cdot D_0$ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ и ${}^3A' \cdot D_0$ комплекса $s\text{-trans-}C_4H_6-CCl_3$ можно рассматривать как перенос электрона с этиленового и бутadiенового фрагментов на трихлорметильный радикал, который можно интерпретировать как “постороннюю” химическую реакцию [13]. В результате переноса электрона происходит спиновая релаксация и изменение мультиплетности реакционной системы, в результате которой один неспаренный электрон локализуется на фрагменте C^2H_2 молекулы этилена и аллильном А-фрагменте $s\text{-trans-}$ бутadiена-1,3, а пара электронов с противоположными спинами — на трихлорметильной группе.

Подобная перестройка электронной структуры обеспечивает новое распределение эффективных зарядов на взаимодействующих атомах C^1 и C^3 в комплексах **3** и **4**, что способствует образованию конечных продуктов. Как видно из рис. 7а, в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3** структурный фрагмент C^1H_2 имеет положительный суммарный эффективный заряд Δ , а трихлорметильный радикал — отрицательный на всем интервале изменения координаты реакции $R_{C^1C^3}$. Одноэлектронный перенос и последующее изменение мультиплетности в результате спиновой релаксации увеличивает кулоновское взаимодействие между атомами C^1 и C^3 в трихлорпропильном радикале.

Величины Δ фрагментов комплексов определялись суммированием величин эффективных зарядов δ_i каждого i -го атома структурного фрагмента. Координата $R_{C^1C^3}$ изменялась в интервале $1.86 \text{ \AA} < R_{C^1C^3} < 3.49 \text{ \AA}$ для квартетного состояния ${}^3B_1 \cdot D_0$ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** и интервале

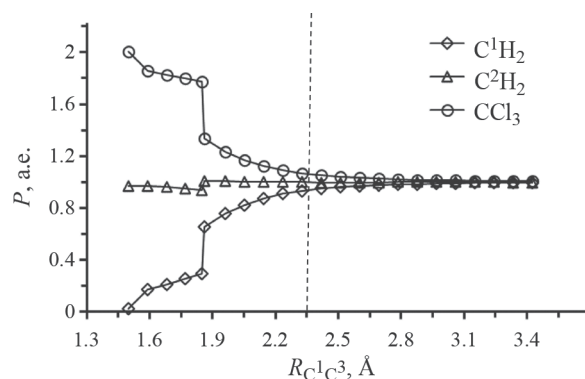
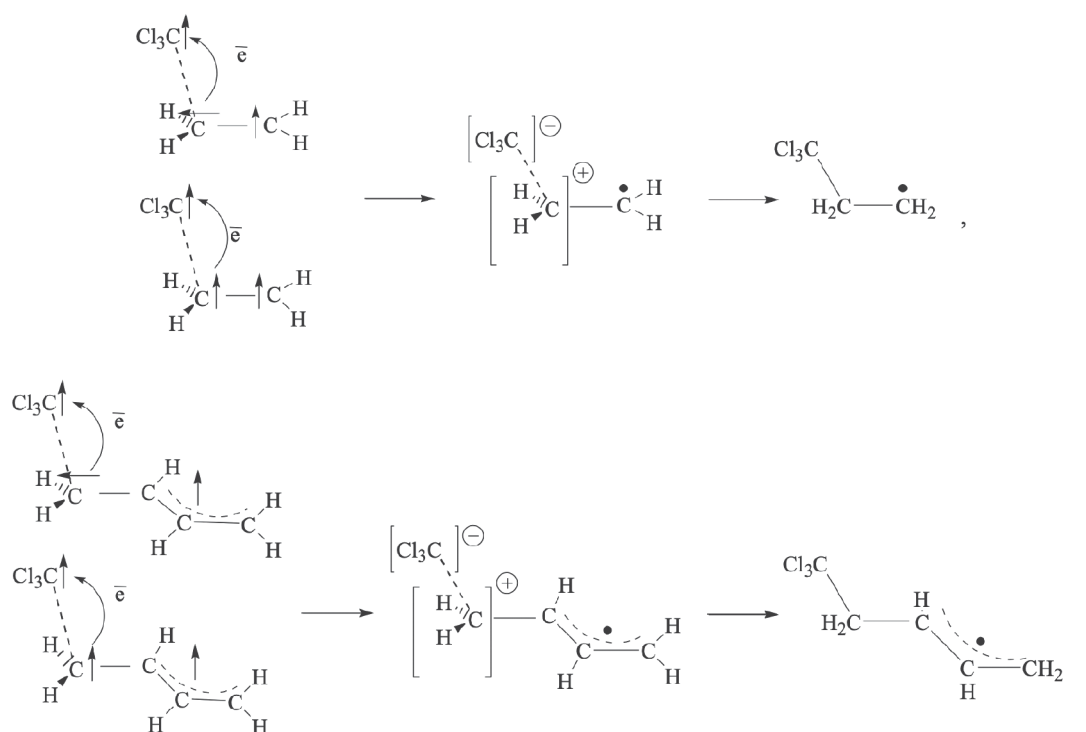


Рис. 6. Зависимости спиновой плотности P на структурных фрагментах комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** в электронном состоянии ${}^3B_1 \cdot D_0$ от изменения координаты реакции $R_{C^1C^3}$.

$1.5 \text{ \AA} < R_{C^1C^3} < 1.86 \text{ \AA}$ для дублетного состояния D' трихлорпропильного радикала.

Увеличение кулоновского взаимодействия в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3** можно проиллюстрировать зависимостью E_{tot} при изменении координаты реакции $R_{C^1C^3}$ (рис. 7б). Одноэлектронный перенос в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3**, вызывающий увеличение кулоновского взаимодействия реагирующих атомов, обеспечивает выигрыш в энергии при образовании конечных продуктов.

Таким образом, трансформация квартетных состояний Q и Q' комплексов $C_2H_4(D_2)-CCl_3$ **3** и $s\text{-trans-}C_4H_6(C_1)-CCl_3$ **4** в результате одноэлектронного переноса с последующим образованием конечных продуктов может быть представлена схемами:



ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что предложенная гипотеза об изменении спинового состояния двухцентровой двухэлектронной связи реагирующей молекулы под возмущающим воздействием органического радикала открывает новые возможности уточнения механизма радикального присоединения к олефинам и диенам. Образующаяся трирадикальная реакционная система (π -комплекс) в квартетном спиновом состоянии претерпевает изменение из-за одноэлектронного переноса между ее компонентами. Дублетное

электронное состояние реакционной системы, как результат эволюции квартетного состояния, представляет собой σ -комплекс, в котором изменяются не только мультиплетность реакционной системы, но и величины распределения эффективных зарядов на ее атомах. Образующееся распределение эффективных зарядов на атомах после одноэлектронного переноса обеспечивает большее кулоновское взаимодействие между реагирующими атомами. Таким образом, образование конечных продуктов осуществляется в рамках фундаментального физического взаимодействия — кулоновского взаимодействия атомов реагирующих молекул.

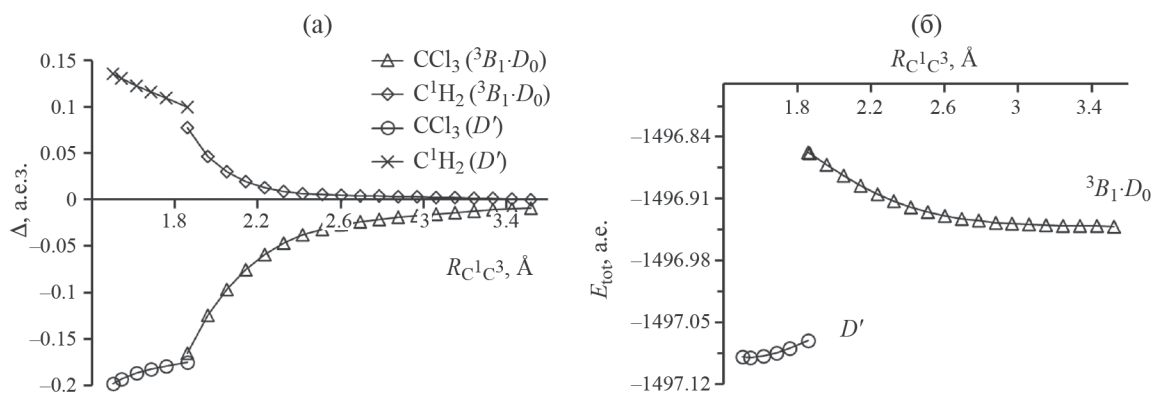


Рис. 7. Изменение суммарного эффективного заряда Δ на структурных фрагментах (а) и полной энергии E_{tot} (б) в зависимости от координаты реакции $R_{\text{C}^1\text{C}^3}$ для состояния ${}^3B_1 \cdot D_0$ (4A в симметрии C_1) комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ **3** и дублетного состояния D' (${}^2A'$ в симметрии C_s) трихлорпропильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J., Sun X., van der Worp B.A. et al. // Nature Catalysis. 2023. P. 153.
doi 10.1038/s41929-023-00914-7
2. Park S., Jeong J., Fujita K., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V.142. P. 12708.
doi10.1021/jacs.0c04598
3. Афанасьев И.Б., Самохвалов Г.И. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 687. [Afanas'ev I.B., Samokhvalov G.I. // Russ. Chem. Rev.1969. V.38. № 4. P. 318.]
4. Энглин Б.А., Фрейдлина Р.Х. // Докл.АН СССР. 1964. Т. 158. № 4. С. 922.
5. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
6. Stefani A.P., Chuang L.-Y.Y., Todd H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V.92. № 14. P. 4168.
doi10.1021/ja00717a004
7. Cveticanović R.J. // J. Chem. Phys.1959. V.30. № 1. P. 19. doi 10.1063/1.1729874
8. Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К. // ЖОрХ. 2017. V.53. № 672. [Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K. // Russ. J. Org. Chem. 2017. V.53. P. 679]
doi 10.1134/S1070428017050062
9. Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К. // Там же. 2017. V.53. P. 751. [Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K. // Russ. J. Org. Chem. 2017. V.53. P. 764.]
doi 10.1134/S1070428017050189
10. Lifshitz A., Baue rS.H., Resler E.L. // J. Chem. Phys. 1963. V.38. P. 2056.
doi 10.1063/1.1733933
11. Douglas J.E., Rabinovitch B.S., Looney F.S. // Ibid. 1955. V.23. № 2. P. 315.
doi 10.1063/1.1741959
12. Rabinovitch B.S., Looney F.S. // Ibid.1955. V.23. № 12. P. 2439.
doi 10.1063/1.1741898
13. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 11. С. 1123. [Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // Russ. Chem. Rev. 2004. V.73. № 11. P. 1033.]
doi10.1070/RC2004v073n11ABEH000888
14. Merer A.J., Mulliken R.S. // Chem. Rev. 1969. V.69. № 5. P. 639
doi 10.1021/cr60261a003
15. Feller D., Peterson K.A., Davidson E.R. // J. Chem. Phys. 2014. V.141. P. 104302
doi10.1063/1.4894482
16. Müller T., Dallos M., Lischka H. // Ibid. 1999. V.110, P. 7176
doi 10.1063/1.478621
17. Angeli C. // J. Comput. Chem. 2009. V.30. № 8. P. 1319.
doi10.1002/jcc.21155
18. Magee J.L., Shand W., Eyring H. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V.63. P. 677.
doi 10.1021/ja01848a012
19. Korff M., Paulisch T.O., Glorius F. et al. // Molecules. 2022. V.27. P. 5342.
doi 10.3390/molecules27165342
20. Salem L., Rowland C. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1972. V.11. № 2. P. 92.
doi10.1002/anie.197200921
21. Manna S., Chaudhuri R.K., Chattopadhyay S. // J. Chem. Phys. 2020. V.152. P. 244105.
doi10.1063/5.0007198
22. Bonacic-Koutecky V., Persico M., Dohnert D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V.104. P. 6900.
doi10.1021/ja00389a003
23. Фрейдлина Р.Х., Белявский А.Б. // Изв. АН СССР, ОХН. 1961. С. 177.
24. Sidebottom H.W., Tedder J.M. // Int. J. Chem. Kin. 1972. V.4. P. 249.
doi10.1002/kin.550040212
25. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V.2. P. 73.
doi 10.1002/wcms.81
26. Liakos D.G., Guo Y., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2020. V.124. № 1. P. 90.
doi 10.1021/acs.jpca.9b05734
27. Altun A., Saitow M., Neese F. et. al. // J. Chem. Theory Comput. 2019. V.15. № 3. P. 1616
doi 10.1021/acs.jctc.8b01145
28. Gallagher N.M., Bauer J.J., Pink M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V.138. P. 9377.
doi10.1021/jacs.6b05080
29. Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Минасян Ю.В. и др. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 1. С. 38. [Plekovich S.D., Zelentsov S.V., Minasyan Yu.V. et al. // High Energy Chem. 2022. V.56. № 1. P. 32]
doi 10.1134/S001814392201009X
30. Kuzmin A.V. Shainyan B.A. // J. Phys. Org. Chem. 2014. V.27. № 10. P. 794.
doi10.1002/poc.3338
31. Craig N.C., Groner P., McKean D.C. // J. Phys. Chem. A. 2006. V.110. № 23. P. 7461.
doi 10.1021/jp060695b
32. Wallace R. // Chem Phys Letters. 1989. V.159. № 1. P. 35.
doi 10.1016/S0009-2614(89)87449-4
33. Hudgens J.W., Johnson R.D., Tsai B.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V.112. P. 5763.
doi10.1021/ja00171a015
34. Minaev B.F., Kukueva V.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 11. P. 1479.
doi 10.1039/FT9949001479
35. Jurecka P., Sponer J., Cerný J., Hobza P. // Phys Chem Chem Phys. 2006. V.8. № 17. P. 1985.
doi: 10.1039/b600027d