
НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

УДК 544.43+544.47

DOI: 10.15372/ChUR20170512

О природе интермедиатов в системах Фентона

А. А. ЧУМАКОВ, Т. С. МИНАКОВА, Ю. Г. СЛИЖОВ

Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

(Поступила 04.04.17; после доработки 02.08.17)

Аннотация

Реакционные системы Фентона широко используются для окислительной активации гидропероксидов в процессах моноокислородной окислительной функционализации в органическом синтезе – введения атома кислорода в состав органических субстратов. Природа интермедиатов – непосредственных окислителей – остается до настоящего времени предметом гипотез и дискуссий. Катализаторы фентоновского окисления разнообразны и различаются природой элемента (*d*-, *f*-, *p*-элементы), непосредственно реагирующего с молекулой гидропероксида, его лигандного окружения и фазовым состоянием. Классическая реакция Фентона в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ в литературе интерпретируется альтернативно с позиций генерирования свободного гидроксильного радикала или катиона оксожелеза (IV), но обе концепции не верифицированы. Распространенное представление об окислении пероксида водорода в системах $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ не поддерживается по электрохимическим критериям. Идея образования оксоферрилла (IV) в системах $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ предполагает активное участие лигандного окружения иона Fe^{3+} в качестве донора второго электрона, поэтому ограничена природой лигандов. Однако она получила широкое распространение в биохимии при интерпретации ферментативной активности железа (III)-гемопротеинов, в которых лигандом иона Fe^{3+} служит молекула протопорфирина IX. Ключевое представление в фентоновской химии меди – окисление пероксида водорода в системах $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ – в еще большей степени не поддерживается с позиций электрохимии. Для систем на основе других металлов переменной валентности чаще всего стараются обосновать пути генерирования свободного гидроксильного радикала. Абсолютно неясны механизмы взаимодействий *p*-элементов с гидропероксидами.

Нами предложена концепция универсальной первичности поляризации и диссоциации гидропероксидов при их окислительной активации и разложении фентоновскими катализаторами. Для классической реакции Фентона предполагается первичное превращение комплекса дигидропероксожелеза (II) в комплекс иона Fe^{2+} с молекулой оксидов O^-OH_2 , которая диссоциирует с генерированием комплекса иона Fe^{2+} с атомом кислорода (оксеном) в ^1D -синглетном квантовом состоянии. Далее в результате быстрой внутрикомплексной передачи электрона формируется α -кислородный комплекс $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^*]^{2+}$, который играет роль доминирующего интермедиата в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Показана возможность превращений α -кислородного комплекса в интермедиаты последующих порядков – катион оксожелеза (IV), крипто-гидроксил и свободный гидроксильный радикал. Для систем $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, включая биохимические системы, обоснована высокая вероятность неизменности степени окисления железа (III) с преобладанием интермедиата $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^0(^1\text{D})]^{3+}$. Показано успешное применение гипотезы к различным безжелезистым катализаторам, в том числе на основе *p*-элементов.

При фентоновском разложении (диспропорционировании) пероксида водорода генерируется молекулярный кислород (дикислород) в $^1\Delta_g$ -синглетном квантовом состоянии ($^1\text{O}_2$), который отличается по спиновым и орбитальным моментам от основного триплетного ($^3\Sigma_g^-$, $^3\text{O}_2$) состояния. Синглетный дикислород имеет препаративное значение в процессах дикислородной функционализации алкенов и алкадиенов – в синтезе гидропероксидов и циклических пероксидов. Время жизни молекул $^1\text{O}_2$, образующихся в водных растворах H_2O_2 , составляет несколько микросекунд. Процесс тушения $^1\text{O}_2 \rightarrow ^3\text{O}_2$ преодолевает запрет на обращение элект-

тронного спина по не установленному до сих пор механизму. Нами предположено образование ассоциата ($^1\text{O}_2$)₂ из антиподов по орбитальному моменту. В результате двух одномоментных окислительно-восстановительных реакций образуются две молекулы $^3\text{O}_2$ – антиподы по спиновым моментам неспаренных электронов (одна молекула с суммарным спином +1 и вторая молекула с суммарным спином –1).

Ключевые слова: реакция Фентона, фентоноподобные системы, активные формы кислорода АФК, оксидов, оксен, α -кислород, диоксигород синглетный и триплетный

Оглавление

1. Введение	566
2. Катализаторы фентоновского окисления	566
3. Распространенные представления о механизмах фентоновского окисления	568
3.1. Классическая реакционная система Фентона	568
3.2. Системы на основе трехвалентного железа	568
3.3. Системы Фентона, не содержащие железа	571
3.4. Формулировка проблем	573
4. Гипотеза первичности внутримолекулярных перестроек гидропероксидов в реакционных системах Фентона	574
4.1. Возможность поляризации гидропероксидов в системах Фентона	574
4.2. Молекулярная кинетика диссоциации поляризованных гидропероксидов	574
4.3. Гипотеза универсальной первичности поляризации и диссоциации гидропероксидов в системах Фентона	575
4.4. Адаптация гипотезы к классической системе Фентона	575
4.5. Применение трактовки к системам на основе трехвалентного железа	578
4.6. Безжелезистые катализаторы: устранение неясностей	579
4.7. Гипотеза о механизме синглет-триплетного перехода диоксигорода	580
5. Заключение	581

1. ВВЕДЕНИЕ

Гидропероксиды (пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, пероксикислоты и др.) широко используются как окислители в органическом синтезе (рис. 1) для гидроксилирования алканов и аренов [1–9], эпоксилирования алкенов [10–25], окисления кетонов в сложные эфиры по реакции Байера–Виллигера [26, 27], окисления гетероатомов в азот- и сераорганических соединениях [28, 29]. Окислительная активация гидропероксидов осуществляется в *реакционных системах Фентона* путем генерирования интермедиатов, непосредственно окисляющих органические субстраты. Природа образующихся промежуточных частиц-окислителей (активных форм кислорода) остается предметом гипотез и дискуссий [30], хотя со времени открытия Генри Фентоном окислительной способности системы $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ прошло уже более 100 лет [31].

Цель работы – обзор и анализ литературных данных о природе интермедиатов в реакцион-

ных системах Фентона с формулировкой проблем и предложением варианта их решения.

2. КАТАЛИЗАТОРЫ ФЕНТОНОВСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Классическим катализатором в реакционных системах Фентона являются “свободные” водорастворенные ионы двухвалентного железа [31–41]. Под “свободными” ионами Fe^{2+} мы должны понимать на самом деле гексааквакомплексы $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [36], а в контексте взаимодействия $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ следует помнить о необходимости предварительной замены одной из лигандных молекул воды на молекулу пероксида водорода. Иными словами, *классическая реакция Фентона* осуществляется в комплексе пентааквадигидропероксожелеза (II) $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ [38].

Модифицированные реакционные системы называют “аналогическими фентоноподобными системами” [41]. Применительно к двухвалентному железу возможны модификации

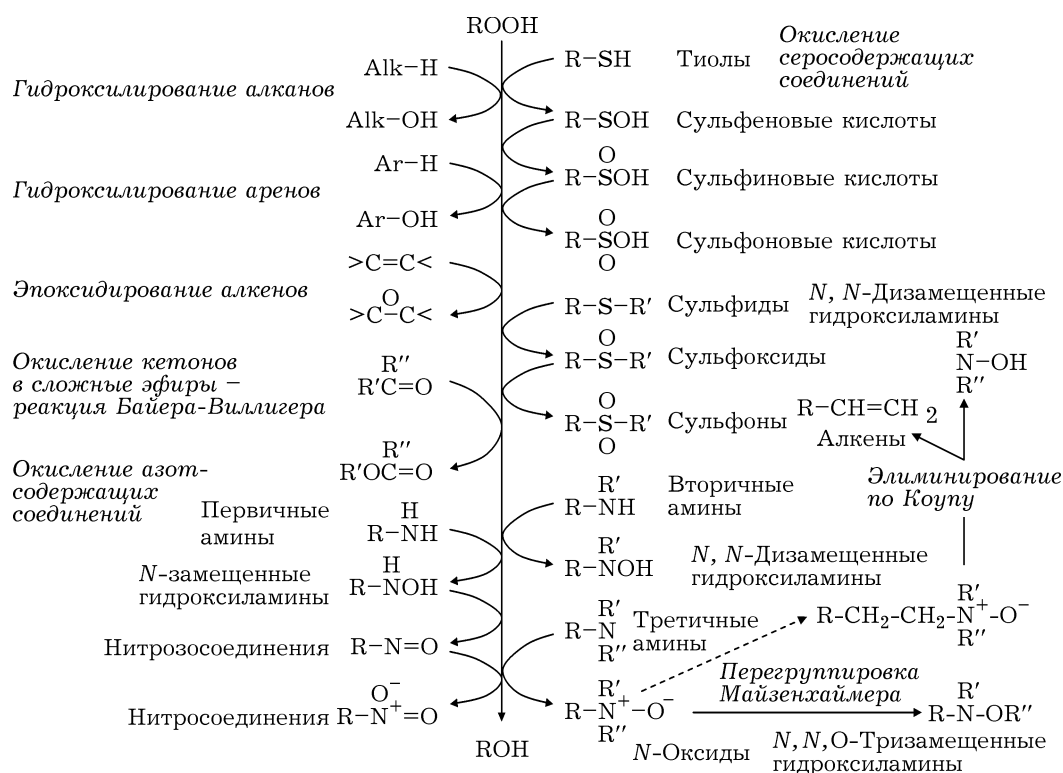


Рис. 1. Возможности использования гидропероксидов в органическом синтезе.

лигандного окружения путем использования органических хелатообразующих соединений [1, 35, 40]. Как в ранних, так и в современных исследованиях [3, 4, 15, 18, 24, 36, 37, 41–48, 54] доказана каталитическая активность разнообразных форм трехвалентного железа: водорастворенных ионов Fe^{3+} (аквакомплексов) [36, 41, 54], хелатных комплексов с разными органическими лигандами [3, 4, 15, 18, 36, 41, 44–47], гетерогенных катализаторов – магнетита Fe_3O_4 [24, 41], Fe^{3+} -содержащих цеолитов [37, 41], гематита Fe_2O_3 [41], безводного кристаллического хлорида железа (III) [48].

Накоплено очень большое количество экспериментальных данных об активности гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе других металлов переменной валентности в разной степени окисления. Медь, главным образом в степени окисления +2, может использоваться в форме аквакомплексов [39, 41, 50, 52], хелатных комплексов с органическими лигандами [2, 5, 20, 41, 49], гетерогенных катализаторов [41, 51, 53]. Аналогичные жидкофазные и твердофазные формы исследуются также для кобальта, преимущественно

но в двухвалентной степени окисления [19, 22, 41], марганца в степенях окисления +2, +3 и +4 [2, 11, 22, 41], четырехвалентного титана [14, 23, 29], ванадия в разной степени окисления [10, 26], трех- и шестивалентного хрома [41]. Исследованы и переходные металлы V и VI периодов системы элементов: молибден и вольфрам в форме полиоксометаллатов [17, 41], рутений в степенях окисления +2, +3 и +4 [41], четырехвалентный церий в виде оксида [41], одновалентный рений [16].

Созданы катализаторы усложненного смешанного состава, например молибдаты с медью [21], цирконием [25], ванадием [41] и вольфраматы с оловом [28].

Нельзя обойти вниманием описанные в литературе наблюдения активности необычных катализаторов гидропероксидного окисления на основе *p*-элементов. В 1970–1990-х годах исследовательская группа под руководством George A. Olah изучала процессы окислительной функционализации углеводородов, и часть их работ посвящена успешному окислению алканов и аренов пероксидом водорода [6–8] с использованием так называемых сверхкислот

на основе бора и сурьмы: HF/BF₃, HF/SbF₅, FSO₃H/SbF₅. Интересны и уникальны недавно опубликованные результаты международного коллектива авторов [13], показавших эффективность простейших солей двух непременных металлов, нитратов алюминия (III) и галлия (III), как катализаторов эпоксицирования алкенов. При этом каталитическая активность галлия выше, чем алюминия. В работе [41] обсуждаются возможности фентоноподобной активности алюминия в нуль-валентной форме. В недавно опубликованной работе [27] показана активность оловосодержащего цеолита (станносиликата) как катализатора реакции Байера–Виллигера с использованием пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида.

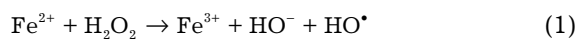
Наконец, совсем необычными и оригинальными являются также недавние результаты российских исследователей [12], демонстрирующие способность гетерогенного органического катализатора 2,2,2-трифторацетофенона, иммобилизованного на силикатной подложке, активировать пероксид водорода для эпоксицирования алкенов.

Можно уверенно ожидать продолжения исследований фентоновского окисления с применением разнообразных, в том числе необычных, катализаторов.

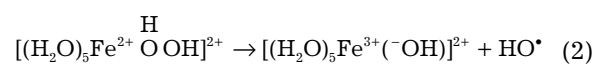
3. РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ФЕНТОНОВСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

3.1. Классическая реакционная система Фентона

Концепция гидроксильного радикала. В 1932 г. Габер и Вайсс [32] предложили известную схему, которая получила значительное распространение [34, 54]:



Исходя из сказанного в разделе 2, следует подразумевать передачу электрона в комплексе пентааквадигидропероксожелеза (II) с образованием пентааквагидрооксожелеза (III) и свободного гидроксильного радикала [38]:

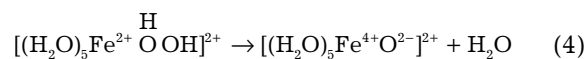


Концепция катиона оксожелеза (IV). Одновременно, в том же 1932 г., Брэй и Горин [33]

предположили окисление иона железа до четырехвалентной формы катиона оксоферрила (IV):

$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

В исходном комплексе происходит передача двух электронов и протона [38]:



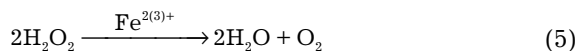
Представления о конкуренции двух механизмов. Спустя 70 лет канадский автор Dunford H. Brian [36] отмечал нерешенность проблемы механизма классической реакции Фентона. Дискуссионность вопроса сохраняется до сих пор [30, 55]. Распространено представление, допускающее протекание в системе обеих реакций, (1) и (3), причем доминирование одной из них определяется конкретными условиями: кислотностью среды, лигандным окружением, видом окислителя. Так, согласно [35, 39, 41], в кислых средах преобладает гидроксильный радикал, а при нейтральных и основных значениях pH, при связывании Fe²⁺ в хелатные комплексы окислителем является катион оксожелеза (IV). Авторы [1] свидетельствуют, что при окислении алканов, катализируемом хелатными комплексами железа (II), интермедиат-окислитель зависит от природы гидропероксида: при использовании H₂O₂ генерируется HO[•], а применение пероксиуксусной и *мета*-хлоропероксибензойной кислот сопровождается формированием [Fe⁴⁺O²⁻]²⁺.

С термодинамических позиций [38] энергетически предпочтительно превращение комплекса пентааквадигидропероксожелеза (II) в комплекс пентаакваоксожелеза (IV) по уравнению (4), но этот процесс стадийный, и первой ступенью, по мнению авторов, является генерирование гидроксильного радикала (уравнение (2)). При этом катион оксоферрила (IV) выступает не альтернативным, а вторичным интермедиатом.

3.2. Системы на основе трехвалентного железа

Легко убедиться на опыте, что простейшие соединения как двухвалентного железа (например, железный купорос FeSO₄ · 7H₂O, соль Мора FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O), так и трехвалентного (железа (III) хлорид FeCl₃ · 6H₂O, железа (III) оксид Fe₂O₃) провоцируют интен-

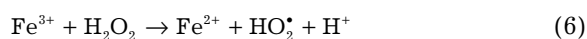
сивное разложение (диспропорционирование) пероксида водорода, при котором выделяется молекулярный кислород:



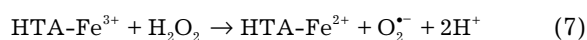
Очевидно, что дисмутация самого окислителя H_2O_2 протекает через генерирование тех же интермедиатов, которые образуются в процессах превращения органических субстратов в системах $\text{Fe}^{2(3)+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Окисление пероксида водорода железом (III).

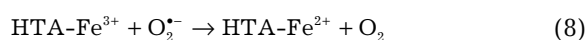
Еще в работах [34, 54] получила широкое распространение идея прямого окисления пероксида водорода ионами трехвалентного железа с образованием гидропероксильного радикала:



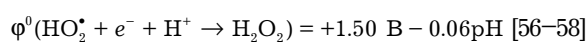
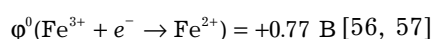
Такую схему принимают до настоящего времени [41]. Фентоноподобную каталитическую активность Fe^{3+} -содержащих цеолитов авторы [37] объясняют предварительным восстановлением железа (III) до железа (II) по уравнению (6) и последующим генерированием HO_2^* и $[\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$ по уравнениям (1) и (3). Авторы [44–47] исследовали механизмы взаимодействия ионов Fe^{3+} , хелатированных нитрилотриацетатом (НТА), с пероксидом водорода и утверждали генерирование в системе гидропероксильного радикала. В качестве объяснения адаптируется принципиально та же идея [45]:



Супероксидный радикал-анион (депротонированная форма гидропероксильного радикала) тоже рассматривается [45] как восстановитель железа (реакция Габера–Вайсса):



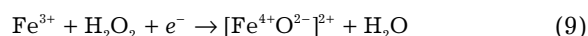
Далее НТА-Fe^{2+} генерирует HO_2^* по уравнению (1). Однако существует объективная причина, заставляющая сомневаться в возможности прямого окисления пероксида водорода ионами трехвалентного железа (при несомненности факта их взаимодействия). Сравним стандартные электродные потенциалы двух полуреакций восстановления:



Даже с ростом pH потенциал восстановления гидропероксильного радикала превышает потенциал восстановления ионов Fe^{3+} , по-

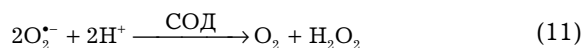
этому по электрохимическим критериям реакция (6) протекает в обратном направлении.

Образование оксожелеза (IV). Если схема образования $[\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$ в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ не имеет проблемы соблюдения электронного баланса (уравнение (3)), то для генерирования оксожелеза (IV) в системах $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ необходим донор второго электрона:

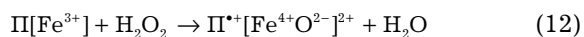


Широчайшее распространение такая схема получила в биологической химии [59] для объяснения механизмов ферментативной активности железо (III)-гемопротеинов каталаза-пероксидазной и монооксигеназной групп. В активных центрах этих энзимов ион железа (III) находится в центре ароматического ядра протопорфирина IX.

Ферменты каталаза-пероксидазной группы реагируют непосредственно с эндогенным пероксидом водорода, постоянно генерируемым в биологических системах из кислорода через промежуточное образование супероксидного радикал-аниона [60, 61]:



где СОД – фермент супероксиддисмутазы. Пероксид водорода в клетках в низкой концентрации (оксидативный *эустресс* как норма) выполняет функции физиологического окислителя сульфгидрильных групп полипептидов, что необходимо для образования дисульфидных связей белков и пептидов и передачи сигналов в клетке [62–64]. Накоплению высоких концентраций H_2O_2 препятствует ферментативная система антиоксидантной защиты [65–67], при недостаточности которой развивается патологический оксидативный *дистресс* [62]. Примечательно, что повреждение биомолекул (нуклеиновых кислот, белков, липидов) при дистрессе происходит в результате все той же металл-индуцированной фентоновской окислительной активации избыточных количеств эндогенного пероксида водорода [68, 69]. Принято считать [59], что при взаимодействии железа (III)-гема с H_2O_2 протопорфириновое ядро (II) служит вышеназванным донором второго электрона (уравнение (9)), окисляясь в π -радикал-катион:



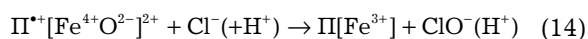
Примерами ферментов каталаза-пероксидазной группы являются каталаза [67], миелопероксидаза [70], пероксидаза растительная (horseradish peroxidase) [71], аскорбатпероксидаза растений [72], пероксигеназа грибов-базидиомицетов [73]. Другие примеры энзимов можно найти в общедоступной сетевой базе данных ExplorEnz [74].

Активный интермедиат $\Pi^+[\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$ окисляет специфический для конкретного фермента субстрат. Для каталазы это вторая молекула H_2O_2 :

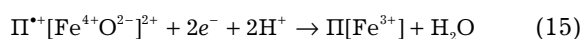


Суммарно происходит разложение пероксида водорода по уравнению (5) (один из механизмов антиоксидантной защиты клетки).

Миелопероксидаза в нейтрофильных лейкоцитах крови человека окисляет хлорид в бактерицидную хлорноватистую кислоту (или анион гипохлорита):

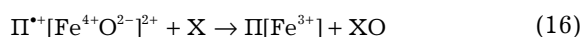


Пероксидаза растительная и L-аскорбатпероксидаза являются ферментами антиоксидантной защиты растений, восстанавливающими H_2O_2 до двух молекул воды за счет доноров двух атомов водорода – двухатомных фенолов (пирокатехина и гидрохинона) и аскорбиновой кислоты соответственно:



При этом двухатомные фенолы окисляются до соответствующих бензохинонов, аскорбиновая кислота – до дегидроаскорбиновой кислоты.

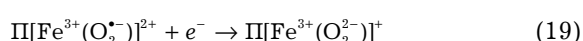
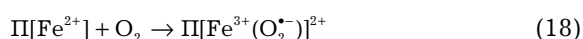
Пероксигеназа грибов осуществляет стереоселективную окислительную биотрансформацию разнообразных органических субстратов – гидрокселирование алканов и аренов, эпоксилирование алкенов, *N*- и *S*-окисление:



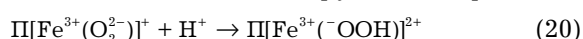
где X – органический субстрат, ХО – продукт его окислительной функционализации. Очевидна явная аналогия с процессами органического синтеза (см. рис. 1), поэтому этот фермент можно смело отнести к биохимическим прототипам катализаторов так называемого биовдохновляемого окисления [75].

Еще одним таким прототипом является монооксигеназная ферментативная система цитохрома P-450, функционирующая у человека в клетках печени и отвечающая за аб-

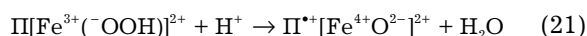
солютно аналогичные реакции биотрансформации ксенобиотиков [76–82]. Принятые механизмы окисления соответствуют уравнению (16). Отличие от ферментов каталаза-пероксидазной группы состоит в использовании молекулярного кислорода O_2 , который предварительно восстанавливается в пероксидную группу:



Далее комплекс акцептирует один протон:



Промежуточные комплексы пероксожелезо (III) $[\text{Fe}^{3+}(\text{O}_2^{\cdot-})]^+$ (уравнение (19)) и гидропероксожелезо (III) $[\text{Fe}^{3+}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$ (уравнение (20)) тоже рассматриваются как интермедиаты-окислители [80, 81]. Однако основным, и иногда единственным [82], считается комплекс $\Pi^+[\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$, генерируемый в результате второго протонирования:



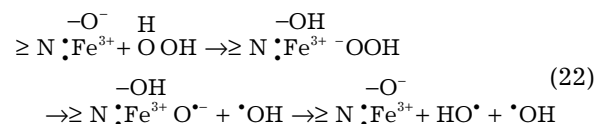
Необходимо отметить, что в ранних работах [76–78] обсуждали только интермедиат, образующийся в результате присоединения обоих протонов (уравнения (20) и (21)). Его изображали в формате $\Pi[\text{FeO}]^{3+}$ без уточнения степеней окисления железа и кислорода и без использования идеи окисления протопорфирина IX в π -радикал-катион. Этот интермедиат в то время обозначался как железо (III)-оксен. Строгое значение термина “оксен” – атом кислорода в нулевой степени окисления. Не зная точно характера электронного распределения внутри комплекса $\Pi[\text{FeO}]^{3+}$, авторы [76–78] условно приняли название “железо (III)-оксен” и отмечали эту формальность в своих публикациях. Хотя активно используемый в то время синоним цитохрома P-450 “оксен-трансфераза” в принципе был корректен, так как активный комплекс $\Pi[\text{FeO}]^{3+}$ действительно осуществляет перенос атома кислорода (оксена) на окисляемые субстраты (см. уравнение (16)). В более поздних работах [79–82], где уже уверенно говорилось о формировании $\Pi^+[\text{Fe}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$, этот комплекс по традиции называли оксеноидным. В настоящее время применительно к железу (III)-гемовым белкам такой термин уже не используется.

Мы не случайно остановились на обсуждении деталей ранней концепции оксеноидного окисления и использования понятия “оксен”. Причина этого станет понятной читателям после ознакомления с разд. 4.

В заключение подразд. 3.2 следует сказать следующее. При широчайшем распространении концепции $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ для систем, где лигандом иона Fe^{3+} служит протопорфириновое ядро, дающее второй электрон (уравнение (12)), эта идея далеко не всегда приемлема, если лиганды иона Fe^{3+} отличаются по природе, поскольку не любые лиганды могут быть донорами второго электрона (уравнение (9)).

Эксклюзивные представления. Перед завершением разд. 3.2 мы хотим представить две необычные интерпретации активации H_2O_2 трехвалентным железом.

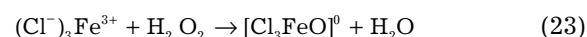
В работе [4] показано окисление органических соединений пероксидом водорода при использовании в качестве катализаторов комплексов Fe^{3+} с хлорированными производными 8-гидроксихинолина. Окисляющей частицей авторы считают гидроксильный радикал. Необычна их идея прямого генерирования двух радикалов $HO\cdot$ из молекулы H_2O_2 без изменения степени окисления железа:



где $-O^-$ – фенолятный кислород, $\geq N \cdot$ – пиридиновый атом азота. По мнению авторов, атом кислорода органического лиганда акцептирует один из протонов молекулы пероксида водорода. Образовавшаяся гидропероксидная группа HOO^- связывается с Fe^{3+} , и далее межкислородная связь разрывается по гомолитическому типу. Возврат ранее акцептированного протона на O^- высвобождает второй гидроксильный радикал.

Отметим, что авторы, показав вероятность образования интересного оксильного комплекса $Fe^{3+}O^-$, не продискутировали возможность его функционирования как активной окисляющей частицы.

В работе [48] исследовалась окислительная активация пероксида водорода на безводном кристаллическом хлориде железа (III):



Авторы изобразили четыре возможных варианта электронного распределения внутри комплекса $[Cl_3FeO]^0$:



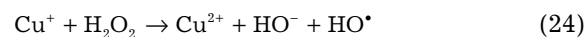
Комплекс (III) соответствует концепции оксожелеза (IV) для систем Fe^{3+}/H_2O_2 (см. подразд. 3.2). Донором второго электрона (уравнение (9)) служит ион Cl^- . Необычны и интересны комплексы (II) и (IV) соответственно, железо (IV)-оксила и оксожелеза (V). Однако авторы исключают все варианты, в которых железо приобретает гипервалентную степень окисления +4 или +5, т. е. комплексы (II), (III) и (IV), и аргументируют неизменность степени окисления +3 в процессе катализа. Иными словами, они обосновывают генерирование железо (III)-оксена, или комплекса (I). Употребление ими термина “оксен” характеризуется в данном случае семантической точностью.

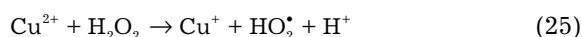
3.3. Системы Фентона, не содержащие железа

Многочисленные примеры фентоноподобных систем, не содержащих железа, приведены нами в разд. 2. Не всегда авторы, показывающие в своих работах саму каталитическую активность (по выходу продуктов окисления), уделяют внимание обсуждению фундаментальных механизмов катализа.

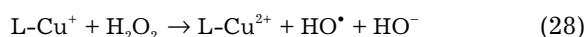
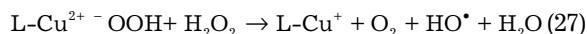
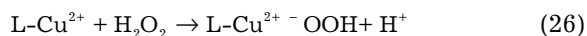
Тем не менее можно составить представление о наиболее применяемых концепциях для таких систем. И сразу следует отметить, что основная тенденция – это адаптация (со своими особенностями для конкретных катализаторов) механизмов, принимаемых для железосодержащих реакционных систем.

Фентоновская активность меди. Медь после железа – один из наиболее распространенных катализаторов Фентона, и для нее по сравнению с остальными элементами более всего адаптированы представления из фентоновской химии железа. Механизмы взаимодействий в системах Cu^+/H_2O_2 и Cu^{2+}/H_2O_2 принимаются идентичными механизмам в системах Fe^{2+}/H_2O_2 и Fe^{3+}/H_2O_2 соответственно [41]:





Авторы [51] приводят для гетерогенного Cu^{2+} -содержащего катализатора следующую возможную последовательность реакций (L – лиганд):

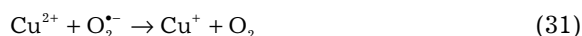
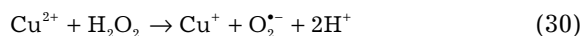


Суммарно:

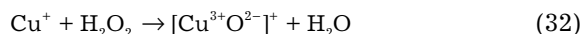


Авторы считают возможной (уравнение (27)) одновременную передачу атома водорода (электрона с протоном) на молекулу H_2O_2 и внутрикомплексную передачу электрона на ион Cu^{2+} .

Используются [52] также схемы, подобные уравнениям реакции Габера–Вайсса (уравнения (7) и (8)), т. е. с генерированием и участием супероксидного радикал-аниона:



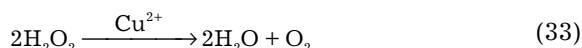
Наконец, по аналогии с образованием тетравалентного железа (уравнение (3)) рассматривается [39, 52] возможность генерирования катиона оксомеди (III) или оксокуприла (III):



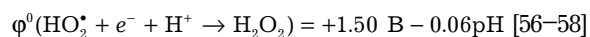
Так же, как и для Fe^{2+} (см. подразд. 3.1), дискутируют [39] конкурентное протекание реакций (24) и (32) с доминированием HO^* при кислых значениях pH и $[\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-}]^+$ в нейтральных и щелочных средах.

Следует учесть один важный момент: практически во всех используемых медьсодержащих катализаторах этот элемент находится в степени окисления +2.

Сам факт взаимодействия Cu^{2+} с H_2O_2 является несомненным, так как даже без привлечения литературных данных легко убедиться на опыте, что медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ провоцирует интенсивное разложение пероксида водорода с выделением кислорода:



В то же время, как и для Fe^{3+} (см. разд. 3.2), с электрохимических позиций отсутствует возможность прямого окисления пероксида водорода двухвалентной медью по уравнению (25): $\varphi^0(\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+) = +0.15 \text{ В}$ [56, 57]

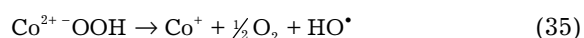
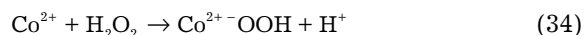


При этом двухвалентная медь ($\varphi^0 = +0.15 \text{ В}$) по сравнению с трехвалентным железом ($\varphi^0 = +0.77 \text{ В}$) характеризуется еще меньшей способностью окислять H_2O_2 . Иными словами, под сомнение ставится ключевая реакция (25), используемая исследователями при интерпретации фентоновской химии меди (II). Сомнение в возможности предварительного восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ не позволяет, таким образом, смело применять схемы (24) и (32) ($\text{Cu}^+/\text{H}_2\text{O}_2$) для катализаторов Фентона на основе Cu^{2+} , которые, однако, являются реально активными и основными среди медных катализаторов.

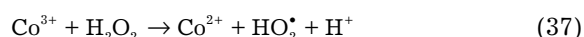
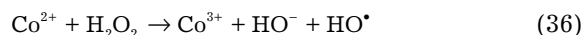
Очевидно, что решение данной проблемы заключается в обосновании иного механизма взаимодействия в системе $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Другие переходные d- и f-элементы. Для остальных металлов переменной валентности пытаются, главным образом, использовать концепцию генерирования традиционного гидроксильного радикала, который и раньше, и нередко в настоящее время прежде других возможных интермедиатов ассоциируется у большинства химиков с понятием реакционных систем Фентона.

Кобальт, как указывалось в разд. 2, находится в катализаторах в двухвалентной степени окисления. Фентоновская активность иона Co^{2+} интерпретируется в одних случаях через восстановление $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^+$ [41]:

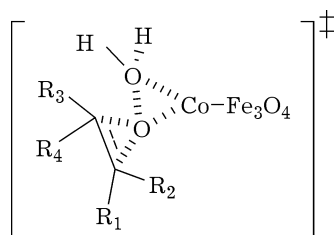


Неясна физическая природа $\frac{1}{2}\text{O}_2$. В других случаях [83, 84] дискутируют обратимое окисление $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$:



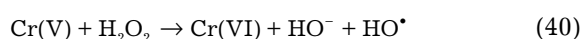
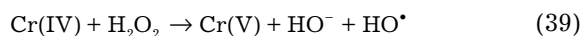
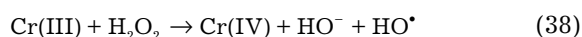
Здесь полная аналогия со схемами (1), (6), (24) и (25).

В работе [19] авторы исследовали эпокси-дирование разнообразных алкенов общей формулы $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ пероксидом водорода в присутствии кобальтового катализатора на подложке Fe_3O_4 и предположили образование в каталитическом цикле переходного состояния без генерирования свободных радикалов:



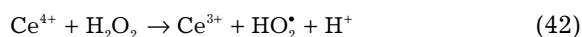
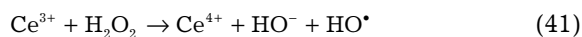
Интерпретация фентоновской химии марганца представляет усложненную задачу по сравнению с железом, кобальтом и медью ввиду широкого диапазона возможных степеней окисления – до +7. Используемые катализаторы в основном содержат Mn^{2+} и Mn^{4+} , а для каталитических циклов предполагается промежуточное образование Mn^{3+} [41] и Mn^{5+} [11]. В качестве интермедиатов рассматриваются радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ [41] и хелатированные органическими лигандами L оксокомплексы пентавалентного марганца $LMn^V=O$ [11].

Для хрома предполагают [41] каталитический цикл $Cr(III) \leftrightarrow Cr(VI)$ с промежуточным образованием $Cr(IV)$ и $Cr(V)$ и генерированием HO^\bullet на каждой из трех ступеней окисления трехвалентного хрома до шестивалентного состояния:



Регенерация $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$ возможна, по мнению авторов [41], при участии самого же пероксида водорода. И хотя конкретных уравнений не приводится, по-видимому, подразумеваются механизмы, подобные реакциям (6)–(8), (25), (30), (31), (37).

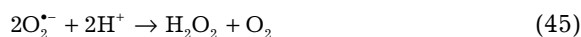
Наконец, для *f*-элемента церия принимается [85] механизм фентоноподобной активности, абсолютно идентичный традиционным представлениям:



Активность *p*-элементов. Как отмечалось, авторы не всегда обсуждают механизмы активности исследуемых ими катализаторов. Например, остается неясна природа интермедиатов в системах Al^{3+}/H_2O_2 и Ga^{3+}/H_2O_2 [13].

Нуль-валентный алюминий (т. е. просто металлический алюминий) отнесен к фенто-

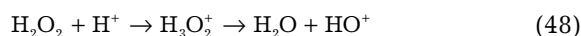
ноподобным катализаторам в системах $Al^0/O_2/H^+$ при $pH \leq 4$ [41]:



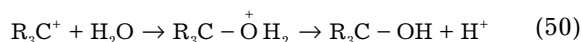
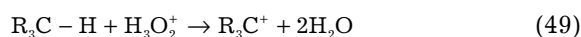
Суммарно:



В завершение подразд. 3.3 коснемся активации H_2O_2 под действием уже упоминавшихся в разд. 2 сверхкислот. Исследователи [6–9] обосновывают протонирование пероксида водорода с образованием катиона гидропероксония $H_3O_2^+$, который и считается авторами интермедиатом электрофильного гидроксирования углеводородов. В работах George A. Olah и соавт. [6–8] не исключается протолитическое расщепление пероксида водорода с генерированием катиона гидроксидия HO^+ :



Авторы [9] иначе интерпретируют окислительную активность $H_3O_2^+$ в отношении C–H-связей алканов, обосновывая гидридный перенос с образованием карбокатиона:



3.4. Формулировка проблем

Анализируя литературные данные о природе интермедиатов в реакционных системах Фентона, можно сформулировать следующие проблемы.

Не верифицирован механизм даже для классической реакции Фентона, конкурируют две альтернативные концепции взаимодействий в системах Fe^{2+}/H_2O_2 .

Распространенные представления о кинетике взаимодействий в системах Fe^{3+}/H_2O_2 либо не поддерживаются с позиций электрохимии (окисление H_2O_2 с восстановлением $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), либо применимы к ограниченному кругу лигандов для Fe^{3+} (в частности, к протопорфириновым лигандам).

Ключевая идея фентоновской химии меди (II) – предварительное восстановление $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ с окислением H_2O_2 – еще в боль-

шей степени не поддерживается с электрохимических позиций.

Для остальных металлов переменной валентности адаптируются, главным образом, неverified концепции из фентоновской химии железа.

Совершенно неясны механизмы активации гидропероксидов катализаторами на основе *p*-элементов. К этим системам практически неприменимы концепции генерирования свободных радикалов или оксокомплексов гипервалентных форм элементов, так как эти концепции опираются на представления об активных электронных переходах между элементом и гидропероксидом.

Далее мы излагаем собственный вариант решения сформулированных проблем и предлагаем гипотезу в качестве возможной универсальной концепции механизмов окисления в реакционных системах Фентона.

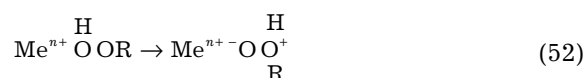
4. ГИПОТЕЗА ПЕРВИЧНОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ГИДРОПЕРОКСИДОВ В РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ФЕНТОНА

4.1. Возможность поляризации гидропероксидов в системах Фентона

Генерированию активных интермедиатов в системах Фентона $Me^{n+}/ROOH$ предшествует связывание иона металла Me^{n+} как кислоты Льюиса с молекулой гидропероксида $ROOH$ как основанием Льюиса:



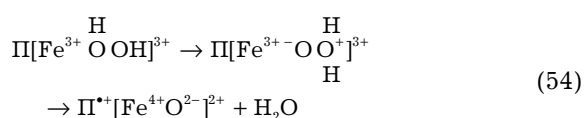
Мы предположили, что электростатическое поле положительно заряженного иона металла может вызывать поляризацию – цвиттер-ионизацию – гидропероксидной молекулы в результате внутримолекулярного переноса протона:



Мы провели литературный поиск и нашли несколько публикаций, подтверждающих возможность поляризации гидропероксидов в льюисовских комплексах с ионами металлов фентоновских катализаторов. В 1990-х годах Н. F. Schaefer III с коллегами [86, 87] обсуждали возможность изомеризации пероксида водорода:



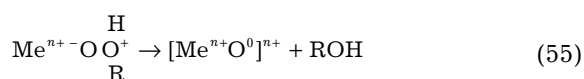
Изомер назвали “оксиводой”. Встречаются как ранние [88], так и современные [89] работы, посвященные квантово-химическим расчетам изомеризации. Авторы [90–93] предполагают, что оксивоода образуется в активных центрах каталаза-пероксидазных ферментов перед генерированием оксожелеза (IV):



Согласно квантово-химическим расчетам авторов [90], оксивоода в комплексах с катионами металлов стабилизируется в степени, прямо пропорциональной величине заряда иона металла. Эти результаты свидетельствуют в пользу поляризации (цвиттер-ионизации) гидропероксидов в льюисовских комплексах с ионами металлов фентоновских катализаторов.

4.2. Молекулярная кинетика диссоциации поляризованных гидропероксидов

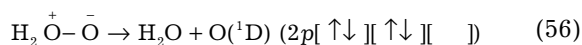
Появление на непосредственно связанных друг с другом кислородных атомах зарядов противоположных знаков создает условия для гетеролитической диссоциации межкислородной связи поляризованных гидропероксидов в результате смещения электронной плотности от отрицательно заряженного атома к положительно заряженному:



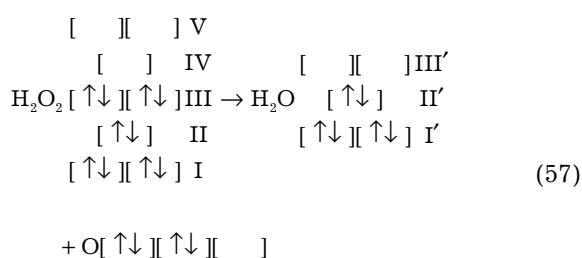
Таким образом, обосновывается генерирование атомарного кислорода (оксена), остающегося в комплексе с ионом металла. Этот подход согласуется с идеей, представленной в работе [48], об образовании оксена на безводном кристаллическом хлориде железа (III).

Возникает вопрос, отличается ли квантовое состояние генерируемого атома кислорода от основного триплетного состояния ($2p[\uparrow\downarrow][\uparrow\uparrow]$ или $2p[\uparrow\downarrow][\downarrow\downarrow]$). Те же авторы [48] изображают оксен $\cdot O$, т. е. подразумевают как раз основное триплетное состояние. Однако, согласно [90, 94], при диссоциации ок-

сиводы образуется атом кислорода в 1D -синглетном квантовом состоянии:



В пользу именно 1D -состояния свидетельствует моделирование с применением простейших квантово-химических графиков и соблюдением при изображении молекулярных перестроек закона сохранения электронного спина [95]:



Римскими цифрами обозначены энергетические уровни (молекулярные орбитали МО) молекул H_2O_2 и H_2O .

Для H_2O_2 (как $HOOH$, так и $H_2O^+-O^-$): I – две связывающие σ_{py} -МО и σ_{pz} -МО (связи O–H), II – связывающая σ_{px} -МО (связь O–O), III – две несвязывающие π_{py}^0 -МО и π_{pz}^0 -МО (неподеленные электронные пары – по одной у двух кислородных атомов в $HOOH$ или обе – у одного отрицательно заряженного атома в молекуле оксидов), IV – разрыхляющая σ_{px}^* -МО (связь O–O), V – две разрыхляющие σ_{py}^* -МО и σ_{pz}^* -МО (связи O–H).

Для H_2O : I' – две связывающие σ_{px} -МО и σ_{py} -МО (связи O–H), II' – несвязывающая π_{pz}^0 -МО (неподеленная электронная пара кислородного атома), III' – две разрыхляющие σ_{px}^* -МО и σ_{py}^* -МО (связи O–H).

Таким образом, в результате поляризации и диссоциации гидропероксидов в льюисовских комплексах с фентоновскими катализаторами (уравнения (52) и (55)) может генерироваться комплекс иона металла (в прежней степени окисления) с атомом кислорода (оксеном) в 1D -синглетном квантовом состоянии: $[Me^{n+}O(^1D)]^{n+}$.

4.3. Гипотеза универсальной первичности поляризации и диссоциации гидропероксидов в системах Фентона

На правах гипотезы мы хотим сформулировать несколько общих положений:

1. Независимо от природы катализатора в системах Фентона на начальных этапах окислительной активации и разложения гидропероксидов имеет место поляризация (д्वиттер-ионизация) гидропероксидов с последующей диссоциацией, генерирующей атом кислорода (оксен) в 1D -синглетном квантовом состоянии; степень окисления катиона Me^{n+} на данном этапе не изменяется.

2. 1D -оксен может выступать в качестве окислителя органических субстратов.

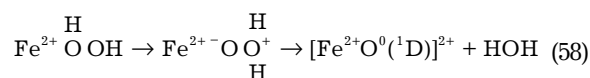
3. В зависимости от конкретной природы катализатора (главным образом, от способности иона Me^{n+} передавать оксену 1 или 2 электрона) возможны электронные переходы внутри комплексов $[Me^{n+}O(^1D)]^{n+}$ с образованием монокислородных интермедиатов последующих порядков: $[Me^{(n+1)+}O^-]^{n+}$ и $[Me^{(n+2)+}O^{2-}]^{n+}$; эти интермедиаты также могут становиться окислителями органических субстратов.

4. При кислых значениях pH в реакционных системах возможны реакции образования протонированных форм указанных интермедиатов, например $[Me^{(n+1)+}(OH)]^{(n+1)+}$; гидроксильный радикал может высвобождаться из комплекса; и в связанном, и в свободном состоянии радикал HO^\bullet тоже может окислять органические субстраты.

5. В результате взаимодействий монокислородных интермедиатов с молекулами гидропероксидов и между собой образуются дикислородные интермедиаты (HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, $O_2(^1\Delta_g)$ из H_2O_2) и конечные продукты разложения (H_2O и $O_2(^3\Sigma_g^-)$ из H_2O_2).

4.4. Адаптация гипотезы к классической системе Фентона

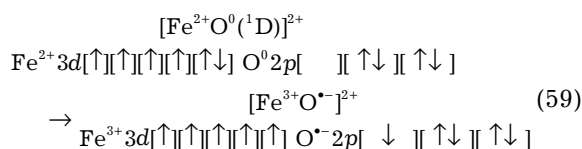
Поляризация пероксида водорода с последующей диссоциацией оксидов в комплексе дигидропероксожелеза (II) приводит на начальном этапе к генерированию комплекса железа (II)- 1D -оксена:



В литературе никогда не обсуждалась возможность образования таких комплексов в системах Fe^{2+}/H_2O_2 . Более того, идея участия синглетных атомов кислорода в каких-либо при-

родных или антропогенных окислительных системах к настоящему времени представлена единичными работами. Нам удалось найти публикацию [96], авторы которой обосновывают генерирование именно синглетного оксена при окислении кислородом O₂ связей С–С и С–Н в присутствии триядерных комплексов меди.

Несомненно, что ¹D-оксен обладает высочайшим окислительным потенциалом. Однако именно в системах с двухвалентным железом, легко отдающим один электрон, оксен, скорее всего, не успевает взаимодействовать с органическими субстратами и другими молекулами гидропероксидов, так как неизбежно и очень быстро отнимает электрон у связанного с ним иона Fe²⁺:



Представление об образовании комплекса оксильного радикал-аниона с ионом железа (III), или железа (III)-оксила, является новой интерпретацией классической реакции Фентона. В то же время в 1990-х годах российскими учеными под руководством Г. И. Панова (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск) были открыты оригинальные системы селективного окисления органи-

ческих соединений, включающие оксид азота (I) N₂O в качестве окислителя и железосодержащие цеолиты ZSM-5 в качестве катализаторов [97]. Эти системы воспроизводились как биомиметические – имитирующие окисление органических субстратов бактериальной метанмонооксигеназой [98, 99]. Исследования новосибирской группы продолжают уже более 20 лет [100–103]. Изучению систем Fe–ZSM-5/N₂O посвящены также работы швейцарской группы под руководством Gerhard D. Pirngruber [104–106] и других авторов [107]. Уникальность этих систем состоит в генерировании именно железо (III)-оксильных комплексов, названных α-кислородными: ZSM-5[Fe²⁺] + N₂O → ZSM-5[Fe³⁺O^{•-}]²⁺ + N₂ (60)

Даже при комнатной температуре α-кислород очень активно и при этом селективно осуществляет окислительную функционализацию углеводородов, в частности, гидроксилирование алканов и аренов и эпоксидирование алкенов [97–103].

Таким образом, доказано существование железо (III)-оксильных комплексов. Чуть ниже после демонстрации их возможных дополнительных преобразований мы аргументируем доминирование [Fe³⁺O^{•-}]²⁺ в классических системах Фентона Fe²⁺/H₂O₂.

Если реакция Фентона протекает в кислой среде, то кислоты Бренстеда (доноры прото-

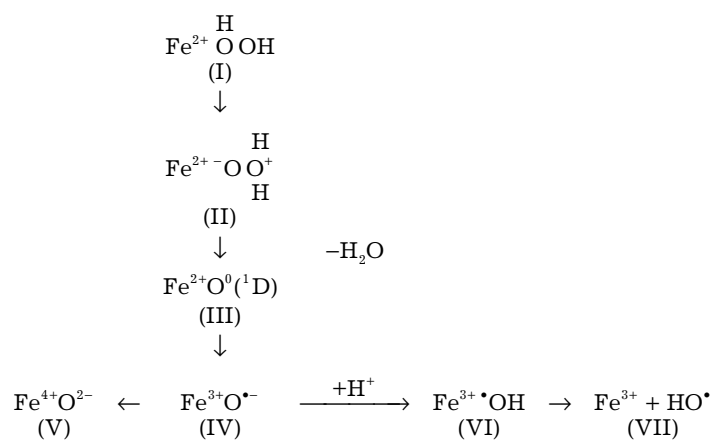
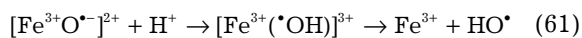


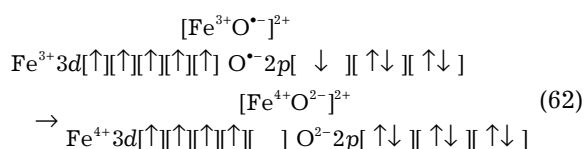
Рис. 2. Профиль возможных монокислородных интермедиатов в системе Fe²⁺/H₂O₂: I – дигидропероксожелезо (II); II – комплекс железа (II) с оксидовой; III – железо (II)-¹D-оксен; IV – железо (III)-оксильный (α-кислородный) комплекс; V – оксоферрил (IV); VI – железо (III)-гидроксил (крипто-гидроксил); VII – свободный гидроксильный радикал.

нов) могут передавать протон α -кислородному комплексу:



В подразд. 3.1 мы приводили мнение ряда исследователей о преобладании в кислых средах свободного гидроксильного радикала. Наша трактовка (уравнение (61)) может рассматриваться как обоснование такой точки зрения. Следует отметить, что связанную форму гидроксильного радикала $[\text{Fe}^{3+}(\bullet\text{OH})]^{3+}$ не обошли вниманием в литературных дискуссиях и тоже предполагают в качестве возможного активного интермедиата под названием крипто-формы (crypto- $\bullet\text{OH}$) [30, 35].

Наконец, генерирование оксожелеза (IV) в рамках нашей трактовки возможно в результате передачи второго электрона от иона Fe^{3+} в α -кислородном комплексе:



Профиль всех возможных моноокислородных интермедиатов в классической системе Фентона представлен на рис. 2.

Мы хотим привести несколько аргументов в пользу доминирования α -кислородных комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^{\bullet-}]^{2+}$ в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$:

1) железо (III)-оксил быстро и неизбежно генерируется из предшествующего железо (II)- ^1D -оксена в результате внутреннего электронного перехода (уравнение (59));

2) образование связанного и свободного гидроксильного радикала ограничено кислыми значениями pH (уравнение (61)), даже при которых окисляемые органические субстраты составляют конкуренцию кислотам Бренстеда в реакциях с α -кислородом $\text{O}^{\bullet-}$ (т. е. реакции окисления оксидом конкурируют с реакциями протонирования оксида);

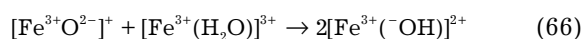
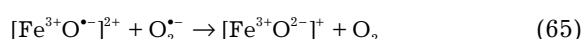
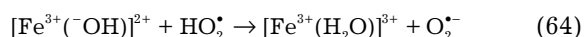
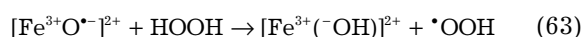
3) образование оксоферрилла (IV) сопряжено с нарушением энергетически выгодного относительно стабильного состояния полузаполненного $3d$ -подуровня иона Fe^{3+} (уравнение (62)).

В дополнение к аргументу 2): α -кислород $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^{\bullet-}]^{2+}$, крипто-гидроксил $[\text{Fe}^{3+}(\bullet\text{OH})]^{3+}$ и свободный гидроксил HO^{\bullet} , отличаясь степенью связанности и протонирования (уравнение (61)), не должны значительно различать-

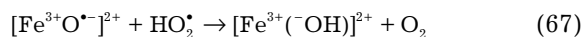
ся по специфике окислительных способностей, так как все основаны на одной и той же $2p^5$ -радикальной моноокислородной форме $\text{O}^{\bullet-}$ ($[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]$ или $[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\downarrow]$). Концепция свободного гидроксильного радикала занимает лидирующие позиции в химии фентоновского окисления. Наша трактовка аргументирует, что в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ образуется с большей вероятностью не свободная и протонированная форма $\text{O}^{\bullet-}$ (т. е. HO^{\bullet}), а связанная депротонированная форма $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^{\bullet-}]^{2+}$ (α -кислородный комплекс).

В дополнение к аргументу 3): в работе [106] методом резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) показано, что ион железа в комплексе $\text{ZSM-5}[\text{Fe}^{3+}\text{O}^{\bullet-}]^{2+}$ сохраняет $3d^5$ -конфигурацию, т. е. образования оксожелеза (IV) по уравнению (62) не происходит.

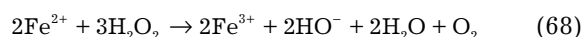
В соответствии с положением 5 нашей общей трактовки (см. подразд. 4.3), диоксидородные интермедиаты и молекулярный кислород O_2 в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ образуются в результате окисления нативных молекул H_2O_2 α -кислородом и последующих реакций, например:



Альтернативно, гидропероксильный радикал (уравнение (63)) сразу окисляется вторым α -кислородом:



Суммарно, диспропорционирование пероксида водорода в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ описывается следующим уравнением (упрощенно):



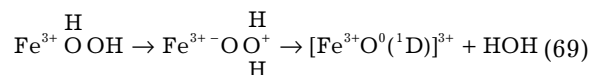
И еще два момента для систем $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$:

1) образующийся молекулярный кислород (уравнения (65), (67), (68)) может находиться в синглетном квантовом состоянии, и ниже мы это обсудим;

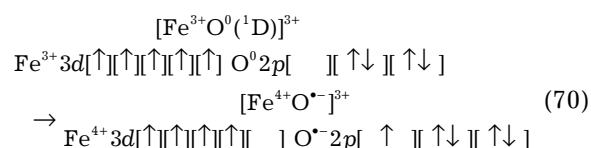
2) образующаяся трехвалентная форма железа способна продолжать катализ в системе, поэтому к системам $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ применимы также аргументы из подразд. 4.5.

4.5. Применение трактовки к системам на основе трехвалентного железа

В результате поляризации и диссоциации молекулы H_2O_2 в комплексе дигидропероксожелеза (III) генерируется железо (III)- 1D -оксен:

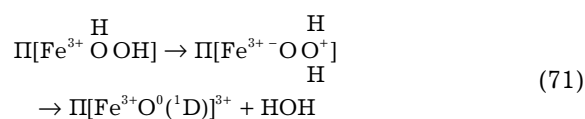


Еще раз отметим работу [48], аргументирующую образование оксена в системе Fe^{3+}/H_2O_2 . Повторим, что, по мнению авторов, внутренние переходы электронов в комплексе не происходят, и гипервалентные состояния железа не формируются. Мы склоняемся к такой же точке зрения. Генерирование железа (IV)-оксила $[Fe^{4+}O^-]^{3+}$, как и оксоферрилла (IV), сопряжено с нарушением $3d^5$ -конфигурации иона Fe^{3+} :



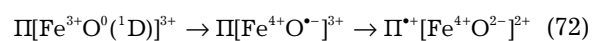
Хотя и нельзя исключить такой вариант. Однако, как видно (уравнение (70)), точно исключается образование оксожелеза (V) $[Fe^{5+}O^{2-}]^{3+}$: по общеизвестному принципу Паули и закону сохранения электронного спина [95] ни один из электронов Fe^{4+} не может спариться с одиночным электроном O^- . Такой спиновый запрет согласуется с необходимостью наличия в системах Fe^{3+}/H_2O_2 доноров второго электрона для генерирования $[Fe^{4+}O^{2-}]^{2+}$ (уравнения (9) и (12)).

В рамках нашей трактовки можно смело допустить неизменность степени окисления трехвалентного железа и доминирование среди возможных интермедиатов комплекса железа (III)- 1D -оксена. Мы хотим с этих позиций интерпретировать ферментативную активность железа (III)-гемопротеинов. Для каталаза-пероксидазных ферментов механизм активации H_2O_2 соответствует уравнению (69) (с уточнением природы лиганда):



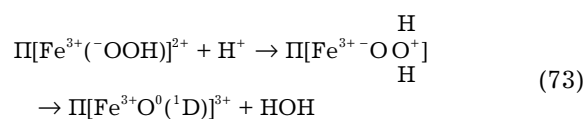
Конечно, мы не можем отрицать внутренние электронные переходы в комплексе

$\Pi[Fe^{3+}O^0(^1D)]^{3+}$ с образованием общепринятой (см. подразд. 3.2) формы $\Pi^{*+}[Fe^{4+}O^{2-}]^{2+}$:



Однако мы допускаем, по крайней мере, необязательность генерирования форм с четырехвалентным железом.

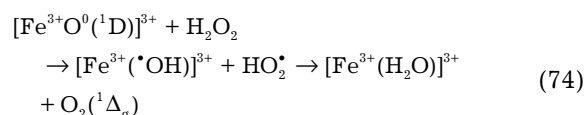
Исходя из такой аргументации, окислителем субстратов каталаза-пероксидазных ферментов является 1D -оксен, связанный с ионом Fe^{3+} . Эта же частица образуется и в активных центрах ферментов монооксигеназной системы Р-450 в результате протонирования гидропероксожелеза (III):



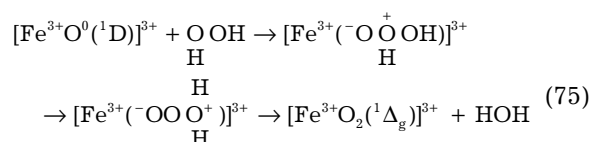
(Для сравнения см. уравнение (21)). Таким образом, наша трактовка позволяет возобновить использование в отношении системы цитохрома Р-450 понятий “оксен-трансфераза” и “оксеноидное окисление”.

Еще раз подчеркнем, что мы аргументируем 1D -оксен в качестве доминирующего окислителя органических субстратов в биохимических пероксигеназных и монооксигеназных железу (III)-гемовых ферментативных системах, а также в антропогенных системах органического синтеза на основе Fe^{3+}/H_2O_2 . Кроме того, синглетный атом кислорода наряду с α -кислородом будет активным интермедиатом классического фентоновского окисления вследствие образования трехвалентной формы железа в системах Fe^{2+}/H_2O_2 (см. подразд. 4.4).

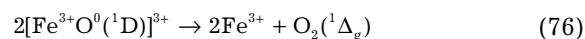
Остановимся подробнее на ферментативной активности каталазы и на общем механизме диспропорционирования пероксида водорода в системах Fe^{3+}/H_2O_2 . Первая молекула воды образуется в результате диссоциации оксидов (уравнения (69) и (71)). Далее комплекс $[Fe^{3+}O^0(^1D)]^{3+}$ ($\Pi[Fe^{3+}O^0(^1D)]^{3+}$ для каталазы) окисляет вторую молекулу H_2O_2 . При этом можно предположить несколько кинетических вариантов. Возможно промежуточное образование гидроксила в крипто-форме и гидропероксила:



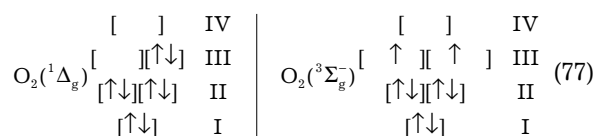
Учитывая наличие вакантной орбитали у атома 1D -оксена (см. уравнение (56)) и неподделенных электронных пар в молекуле пероксида водорода, можно допустить образование продуктов разложения без промежуточного генерирования свободных радикалов, но с формированием триоксидной группировки:



Наконец, существует вероятность образования $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в результате рекомбинации двух атомов оксена:

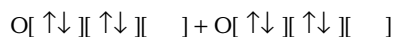
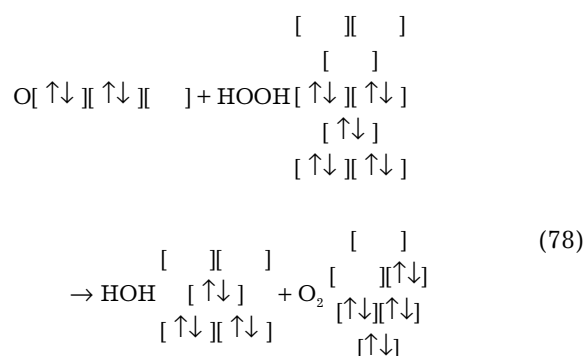


При любом кинетическом варианте молекула дикислорода образуется в синглетном квантовом состоянии $^1\Delta_g$, которое отличается от основного триплетного состояния $^3\Sigma_g^-$ спиновыми и орбитальными параметрами двух внешних электронов на двух разрыхляющих π_{py}^* -МО и π_{pz}^* -МО [108]:



где I – связывающая σ_{px} -МО; II – две связывающие π_{py} -МО и π_{pz} -МО; III – две разрыхляющие π_{py}^* -МО и π_{pz}^* -МО; IV – разрыхляющая σ_{px}^* -МО.

Доказательство именно $^1\Delta_g$ -состояния O_2 можно получить моделированием с применением простейших квантово-химических графиков и соблюдением закона сохранения электронного спина. Покажем для уравнений (74)–(76) (опустим ионы железа, промежуточные радикалы в (74) и триоксидный интермедиат в (75)):



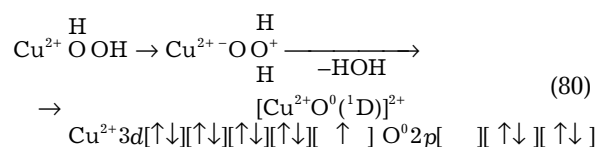
Природа орбиталей всех реагентов и продуктов охарактеризована в комментариях к схемам (57) и (77).

Экспериментальные подтверждения $^1\Delta_g$ -состояния дикислорода, образующегося в системах $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, были получены при исследовании разложения H_2O_2 железа (III)-гемовыми пероксидазами с применением хемилюминесцентного анализа [109–111]. Важно отметить, что синглетный дикислород имеет реальное препаративное значение в органическом синтезе гидропероксидов и циклических пероксидов по реакциям циклоприсоединения с участием алкенов и сопряженных алкадиенов [112–114]. Иными словами, возможности систем Фентона включают не только монокислородную окислительную функционализацию (см. рис. 1), но и введение в молекулы субстратов дикислородной группировки.

4.6. Безжелезистые катализаторы: устранение неясностей

Преимуществом концепции универсальной первичности внутримолекулярных перестроек гидропероксидов является ее независимость от окислительно-восстановительных (редокс) свойств элемента, непосредственно взаимодействующего с молекулой гидропероксида. Главной детерминантой фентоновской активности становится наличие на атоме элемента E положительного заряда n^+ – поляризующего фактора. Конечно, уже после образования комплекса $[\text{E}^{n+}\text{O}^0(^1D)]^{n+}$ редокс-активность иона E^{n+} будет определять преимущественную природу монокислородного интермедиата в данной конкретной системе Фентона: собственно $[\text{E}^{n+}\text{O}^0(^1D)]^{n+}$ при отсутствии электронодонорного потенциала у иона E^{n+} , $[\text{E}^{(n+1)+}\text{O}^-]^{n+}$ или $[\text{E}^{(n+2)+}\text{O}^{2-}]^{n+}$ при возможности у иона E^{n+} быть донором одного или двух электронов для 1D -атома кислорода.

Важно, что концепция дает возможность решения проблем, сформулированных в подразд. 3.4. Так, для катализаторов на основе меди (II) трактовка фентоновской активности исходит из уже понятной схемы:

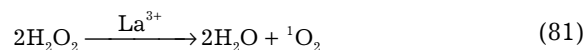


Мы даже не будем дискутировать степень вероятности последующего генерирования интермедиатов $[\text{Cu}^{3+}\text{O}^-]^{2+}$ и $[\text{Cu}^{4+}\text{O}^{2-}]^{2+}$. Отметим только, что их образование в принципе допустимо. Главное, что дано объяснение механизма первичной ступени окислительной активации H_2O_2 ионом Cu^{2+} .

По причине уже достаточной демонстрации общих и частных схем нашей концепции мы не станем перегружать статью уравнениями генерирования возможных интермедиатов в системах Фентона на основе иных металлов переменной валентности.

Однако не будет все же избыточным отметить, что концепция весьма удачно объясняет каталитическую активность нитратов алюминия (III) и галлия (III) [13] через аналогичное образование комплексов $[\text{Al}^{3+}\text{O}^0(1\text{D})]^{3+}$ и $[\text{Ga}^{3+}\text{O}^0(1\text{D})]^{3+}$.

С этих же позиций, по нашему мнению, можно объяснить способность соединений лантана (III) катализировать диспропорционирование пероксида водорода с генерированием $^1\Delta_g$ -синглетного дикислорода (или просто $^1\text{O}_2$), используемого с указанными выше синтетическими целями [115–118]:



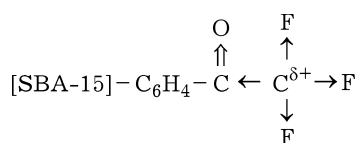
По-видимому, в системе $\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ первоначально генерируется комплекс $[\text{La}^{3+}\text{O}^0(1\text{D})]^{3+}$, а образование $^1\text{O}_2$ происходит по механизму, идентичному хотя бы одной из схем (74)–(76) для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Наконец, концепция применима и к названным в разд. 2 полифторсодержащим сверкислотам [6–8], и к станносиликатам [27], и даже к 2,2,2-трифторацетофенону [12].

В сверкислотах, в частности HF/BF_3 и HF/SbF_5 , образуются анионы тетрафторобората BF_4^- и гексафтороантимоната SbF_6^- , в

которых за счет огромной электроотрицательности соседних атомов фтора (как известно, максимальной среди всех химических элементов) атомы бора и сурьмы становятся электронодефицитными сильно электрофильными центрами, несущими хотя бы частичный положительный заряд, электростатическое поле которого способно поляризовать молекулу H_2O_2 с генерированием ^1D -оксена. Такая трактовка даже не противоречит интерпретации самих авторов [6–8], поскольку предполагаемый ими катион гидроксилья HO^+ (уравнение (48)) является протонированной формой синглетного атома кислорода.

Поляризуемыми центрами станносиликатов [27] являются атомы олова (IV), а в молекуле органического катализатора [12] – атом углерода трифторметильной группы, испытывающий, как атомы В и Sb в сверкислотах, значительное электроноакцепторное влияние и трех атомов фтора, и соседней карбонильной группы:



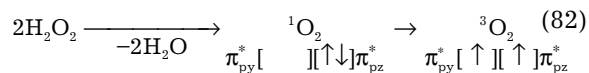
4.7. Гипотеза о механизме синглет-триплетного перехода дикислорода

Перед итоговым заключением всей работы мы решили включить данный небольшой раздел, обсуждающий вопрос квантовых состояний дикислорода, образующегося в системах Фентона при диспропорционировании гидропероксидов.

Давно установлено [108], что атмосферный молекулярный кислород, или дикислород O_2 , является парамагнитным веществом. Этот факт объясняется параллельным расположением спинов двух электронов (схема (77)) на антисвязывающих π_{py}^* -МО и π_{pz}^* -МО в основном триплетном ($^3\Sigma_g^-$, или просто $^3\text{O}_2$) состоянии, обладающем наименьшей энергией. Синглетный дикислород $^1\text{O}_2$ (возбужденное состояние) характеризуется антипараллельным расположением спинов этих двух электронов. При этом выделяют [108] дважды вырожденное $^1\Delta_g$ -состояние, в котором электроны спарены (схема (77)) и находятся либо на π_{py}^* -МО, либо на π_{pz}^* -МО (поэтому дважды вырожденное).

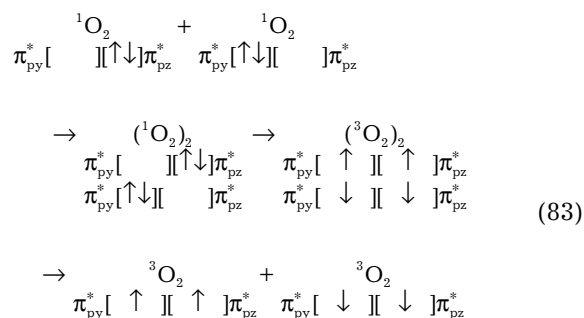
Существует еще $^1\Sigma_g^+$ -синглетное состояние с наибольшей энергией [108], в котором эти два электрона с антипараллельными спинами распарены ($\pi_{py}^* - MO[\uparrow][\downarrow] \pi_{pz}^* - MO$), но синглет-синглетные переходы $^1\Delta_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ не запрещены по спину. А вот синглет-триплетные (S-T) и триплет-синглетные (T-S) переходы $^1O_2 \leftrightarrow ^3O_2$, будучи реальными, каким-то образом преодолевают запрет на обращение электронного спина [95, 108].

Время жизни синглетного дикислорода измеряется долями секунды, при этом в водных растворах оно минимальное – несколько микросекунд [108]. Поэтому тушение кислорода 1O_2 , образующегося при фентоновском диспропорционировании H_2O_2 в водных растворах, происходит практически моментально:



Механизмы запрещенных переходов квантовых состояний дикислорода являются, в принципе, отдельной большой проблемой химической науки, до настоящего времени нерешенной и активно дискутируемой [108]. Для S-T-перехода (тушения синглетного состояния) нет окончательного ответа на два вопроса: 1) как преодолевается энергетический барьер распаривания двух электронов $^1\Delta_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+$; 2) как преодолевается запрет на обращение электронного спина $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$.

Мы хотим аргументировать предполагаемый нами механизм S-T-перехода. Следующая схема иллюстрирует нашу гипотезу:



Две молекулы синглетного дикислорода – антиподы по орбитальному моменту – образуют короткоживущий ассоциат $(^1O_2)_2$ за счет двух донорно-акцепторных взаимодействий между электронной парой и вакансией одноименных

МО. В ассоциате одновременно протекают две редокс-реакции с образованием двух молекул триплетного кислорода – антиподов по спиновым моментам неспаренных электронов. У одной молекулы 3O_2 суммарный спин равен +1, у второй равен –1. Наиболее вероятно, что в природе (в масштабе всех сфер нашей планеты – атмосферы, гидросферы, литосферы, биосферы, и Вселенной в целом) количество молекул 3O_2 одного спинового знака равно числу молекул 3O_2 противоположного спинового знака, и суммарный спин всех природных молекул 3O_2 (включая молекулы, генерируемые фотосинтетически в биосфере и антропогенно в искусственных химических системах) равен нулю.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы хотим подчеркнуть, что предлагаемая здесь концепция, аргументируемая на правах гипотезы, не претендует на роль альтернативы, исключаяющей природу давно дискутируемых интермедиатов в системах Фентона.

Предполагая универсальную первичную поляризацию (цвиттер-ионизацию) и гетеролитическую диссоциацию гидропероксидов в фентоновских комплексах с начальным генерированием 1D -оксена, наша трактовка показывает возможности последующих внутрикомплексных электронных переходов, реакций протонирования и распада комплексов с образованием других, в том числе широко признаваемых моноокислородных частиц. Так, для классических систем Фентона Fe^{2+}/H_2O_2 обоснован как обязательный интермедиат α -кислородный комплекс $[Fe^{3+}O^-]^{2+}$, который в результате последующих превращений может дать и катион оксожелеза (IV), и свободный гидроксильный радикал.

Нельзя в то же время не отметить удачность применения предлагаемой трактовки в случаях, для которых либо сомнительны имеющиеся представления (окисление H_2O_2 ионами Fe^{3+} и Cu^{2+}), либо вовсе не ясны механизмы взаимодействий катализаторов с гидропероксидами (системы Al^{3+}/H_2O_2 , Ga^{3+}/H_2O_2 , La^{3+}/H_2O_2 , HBF_4/H_2O_2 , $HSbF_6/H_2O_2$, $Sn(IV)/H_2O_2$; 2,2,2-трифторацетофенон/ H_2O_2). Для перечисленных систем синглетный атом кислорода предполагается в качестве преобладающего интермедиата.

Надеемся, что выполненная обзорно-аналитическая работа окажется полезной исследователям, занимающимся проблемами окисления веществ в системах Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mitra M., Nimir H., Hrovat D. A., Shteinman A. A., Richmond M. G., Costas M., Nordlander E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. Vol. 426, Part B. P. 350–356.
- Nesterova O. V., Nesterov D. S., Krogul-Sobczak A., Guedes da Silva M. F. C., Pombeiro A. J. L. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. Vol. 426, Part B. P. 506–515.
- Silva G. C., Carvalho N. M. F., Horn Jr. A., Lachter E. R., Antunes O. A. C. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. Vol. 426, Part B. P. 564–571.
- Wang Y., Wen X., Rong C., Tang S., Wu W., Zhang C., Liu Y., Fu Z. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 411. P. 103–109.
- Velusamy S., Punniyamurthy T. // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44, No. 50. P. 8955–8957.
- Olah G. A., Yoneda N., Parker D. G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, No. 2. P. 483–488.
- Olah G. A., Fung A. P., Keumi T. // *J. Organ. Chem.* 1981. Vol. 46, No. 21. P. 4305–4306.
- Olah G. A., Keumi T., Lecoq J. C., Fung A. P., Olah J. A. // *J. Organ. Chem.* 1991. Vol. 56, No. 21. P. 6148–6151.
- Shi H., Wang Y., Zhang Zh. // *J. Molecular Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 258, No. 1–2. P. 35–45.
- Ghorbanloo M., Jafari S., Bikas R., Krawczyk M. S., Lis T. // *Inorgan. Chim. Acta* 2017. Vol. 455, Part 1. P. 15–24.
- Ottenbacher R. V., Talsi E. P., Bryliakov K. P. // *Catal. Today* 2016. Vol. 278, Part 1. P. 30–39.
- Tyablikov I., Romanovsky B. // *Catal. Today* 2016. Vol. 278, Part 1. P. 40–44.
- Mandelli D., Kozlov Y. N., da Silva C. A. R., Carvalho W. A., Pescarmona P. P., de A.Cella D., de Paiva P. T., Shul'pin G. B. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 422. P. 216–220.
- Talsi E. P., Rybalova T. V., Bryliakov K. P. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 421. P. 131–137.
- Dutta A. K., Samanta S., Dutta S., Lucas C.R., Dawe L.N., Biswas P., Adhikary B. // *J. Mol. Structure* 2016. Vol. 1115. P. 207–213.
- Song X., Lim M. H., Mohamed D. K. B., Wong S. M., Zhao J., Andy Hor T. S. // *J. Organometallic Chem.* 2016. Vol. 814. P. 1–7.
- Song X., Zhu W., Yan Y., Gao H., Gao W., Zhang W., Jia M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 413. P. 32–39.
- Kejriwal A., Biswas S., Biswas A. N., Bandyopadhyay P. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 413. P. 77–84.
- Huang J., Wang Y., Hao Z., Peng X. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2016. In Press.
- Halder S., Mukherjee A., Ghosh K., Dey S., Nandi M., Roy P. // *J. Mol. Structure* 2015. Vol. 1101. P. 1–7.
- Gao H., Yan Y., Xu X., Yu J., Niu H., Gao W., Zhang W., Jia M. // *Chinese J. Catal.* 2015. Vol. 36, No. 11. P. 1811–1817.
- Ashouri F., Zare M., Bagherzadeh M. // *Inorgan. Chem. Commun.* 2015. Vol. 61. P. 73–76.
- Silvestre-Albery J., Domine M. E., Jordá J. L., Navarro M. T., Rey F., Rodríguez-Reinoso F., Corma A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. Vol. 507. P. 14–25.
- Hosseini-Monfared H., Parchegani F., Alavi S. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2015. Vol. 437. P. 1–9.
- Sharbatdaran M., Farzaneh F., Larijani M. M. // *J. Molecular Catal. A: Chem.* 2014. Vol. 382. P. 79–85.
- Mehta J. P., Parmar D. K., Godhani D. R., Nakum H. D., Desai N. C. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 421. P. 178–188.
- Zhu Z., Xu H., Jiang J., Liu X., Ding J., Wu P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. Vol. 519. P. 155–164.
- Nikbakht F., Heydari A. // *Comptes Rendus Chimie.* 2015. Vol. 18, No. 2. P.132–136.
- Fraile J. M., Gil C., Mayoral J. A., Muel B., Roldán L., Vispe E., Calderyn S., Puente F. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. Vol. 180. P. 680–686.
- Freinbichler W., Colivicchi M. A., Stefanini C., Bianchi L., Ballini C., Misini B., Weinberger P., Linert W., Varešlija D., Tipton K. F., Della Corte L. // *Cellular and Molecular Life Sci.* 2011. Vol. 68, No. 12. P. 2067–2079.
- Fenton H. J. H. // *J. Chem. Soc., Transact.* 1894. Vol. 65. P. 899–910.
- Haber F., Weiss J. // *Naturwissenschaften (The Science of Nature)* 1932. Vol. 20, No. 51. P. 948–950.
- Bray W. C., Gorin M. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54, No. 5. P. 2124–2125.
- Uri N. // *Chem. Rev.* 1952. Vol. 50, No. 3. P. 375–454.
- Rush J. D., Maskos Z., Koppenol W. H. // *Methods in Enzymology.* 1990. Vol. 186. P. 148–156.
- Dunford H. B. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. Vol. 233–234. P. 311–318.
- Gonzalez-Olmos R., Holzer F., Kopinke F.-D., Georgi A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 398, No. 1–2. P. 44–53.
- Yamamoto N., Koga N., Nagaoka M. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 116, No. 48. P. 14178–14182.
- Lee H., Lee H.-J., Sedlak D. L., Lee C. // *Chemosphere.* 2013. Vol. 92, No. 6. P. 652–658.
- Wang Z., Bush R. T., Liu J. // *Chemosphere.* 2013. Vol. 93, No. 9. P. 1936–1941.
- Bokare A.D., Choi W. // *J. Hazardous Mater.* 2014. Vol. 275. P. 121–135.
- Позин М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения. М., Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1951. 475 с.
- Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. Москва: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
- Kawabata T., Awai M., Kohno M. // *Acta Medica Okayama.* 1986. Vol. 40, No. 3. P. 163–173.
- Inoue S., Kawanishi S. // *Cancer Res.* 1987. Vol. 47, No. 24. Part 1. P. 6522–6527.
- Dao Y. H., De Laat J. // *Water Res.* 2011. Vol. 45, No. 11. P. 3309–3317.
- De Laat J., Dao Y. H., El Najjar N. H., Daou C. // *Water Res.* 2011. Vol. 45, No. 17. P. 5654–5664.
- Sugimoto H., Spencer L., Sawyer D. T. // *PNAS USA.* 1987. Vol. 84, No. 7. P. 1731–1733.
- Shah V., Verma P., Stopka P., Gabriel J., Baldrian P., Nerud F. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. Vol. 46, No. 2. P. 287–292.
- Perez-Benito J. F. // *J. Inorgan. Biochem.* 2004. Vol. 98, No. 3. P. 430–438.
- Juan Manuel Lázaro Martínez, María Florencia Leal Denis, Lidia Leonor Piehl, Emilio Rubín de Celis, Graciela Yolanda Buldain, Viviana Campo Dall'Orto. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2008. Vol. 82, No. 3–4. P. 273–283.
- Pham A. N., Xing G., Miller C. J., Waite T. D. // *J. Catal.* 2013. Vol. 301. P. 54–64.

- 53 Šuláková R., Hrdina R., Soares G. M. B. // *Dyes and Pigments*. 2007. Vol. 73, No. 1. P. 19–24.
- 54 Прайер У. Свободные радикалы. Москва: Атомиздат, 1970. 336 с.
- 55 Barbusieski K. // *Ecol. Chem. Eng. S* 2009. Vol. 16, No. 3. P. 347–358.
- 56 Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Совр. шк., 2005. 608 с.
- 57 Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. Москва: Дрофа 2006.686с.
- 58 Koppenol W. H., Stanbury D. M., Bounds P. L. // *Free Radical Biology and Medicine* 2010. Vol. 49, No. 3. P. 317–322.
- 59 High-valent Iron Intermediates in Biology // *J. Inorgan. Biochem.* 2006. Vol. 100, Issue 4. P. 419–880.
- 60 Chiste R. C., Freitas M., Mercadante A. Z., Fernandes E. // *Current Med. Chem.* 2015. Vol. 22, No. 37. P. 4234–4256.
- 61 Buettner G. R. // *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* 2011. Vol. 11, No. 4. P. 341–346.
- 62 Sies H. // *Redox Biol.* 2017. Vol. 11. P. 613–619.
- 63 Kettenhofen N. J., Wood M. J. // *Chem. Res. in Toxicol.* 2010. Vol. 23, No. 11. P. 1633–1646.
- 64 García-Santamarina S., Boronat S., Hidalgo E. // *Biochem.* 2014. Vol. 53, No. 16. P. 2560–2580.
- 65 Margis R., Dunand C., Teixeira F. K., Margis-Pinheiro M. // *The FEBS J.* 2008. Vol. 275, No. 15. P. 3959–3970.
- 66 Rhee S. G. // *Molecules and Cells* 2016. Vol. 39, No. 1. P. 1–5.
- 67 Kodydková J., Vávrová L., Kocnk M., Žák A. // *Folia Biol.* 2014. Vol. 60, No. 4. P. 153–167.
- 68 Jomova K., Valko M. // *Toxicol.* 2011. Vol. 283, No. 2–3. P. 65–87.
- 69 Valko M., Jomova K., Rhodes C.J., Kuèa K., Musilek K. // *Archives of Toxicol.* 2016. Vol. 90, No. 1. P.1–37.
- 70 Kato Y. // *J. Clinic. Biochem. and Nutrition.* 2016. Vol. 58, No. 2. P. 99–104.
- 71 Veitch N. C. // *Phytochem.* 2004. Vol. 65, No. 3. P. 249–259.
- 72 Anjum N. A., Sharma P., Gill S. S., Hasanuzzaman M., Khan E. A., Kachhap K., Mohamed A. A., Thangavel P., Devi G. D., Vasudhevan P., Sofo A., Khan N. A., Misra A. N., Lukatkin A. S., Singh H. P., Pereira E., Tuteja N. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016. Vol. 23, No. 19. P. 19002–19029.
- 73 Ni Y., Fernández-Fueyo E., Gomez Baraibar A., Ullrich R., Hofrichter M., Yanase H., Alcalde M., van Berkel W. J., Hollmann F. // *Angewandte Chemie.* 2016. Vol. 55, No. 2. P. 798–801.
- 74 McDonald A. G., Boyce S., Moss G. P., Dixon H. B., Tipton K. F. // *BMC Biochem.* 2007. Vol. 8. Article 14.
- 75 LARGERON M., Fleury M. B. // *Science.* 2013. Vol. 339, No. 6115. P. 43–44.
- 76 Lichtenberger F., Nastainczyk W., Ullrich V. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1976. Vol. 70, No. 3. P. 939–946.
- 77 Sligar S. G., Kennedy K. A., Pearson D. C. // *PNAS USA.* 1980. Vol. 77, No. 3. P. 1240–1244.
- 78 Cadenas E., Sies H., Graf H., Ullrich V. // *Europ. J. Biochem.* 1983. Vol. 130, No. 1. P. 117–121.
- 79 Dolphin D. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences.* 1985. Vol. 311, No. 1152. P. 579–591.
- 80 Coon M. J., Vaz A. D., McGinnity D. F., Peng H. M. // *Drug Metabolism and Disposition: the Biological Fate of Chemicals* 1998. Vol. 26, No. 12. P. 1190–1193.
- 81 Hlavica P. // *Europ. J. Biochem.* 2004. Vol. 271, No. 22. P. 4335–4360.
- 82 Dowers T. S., Rock D. A., Rock D. A., Jones J. P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, No. 29. P. 8868–8869.
- 83 Xu A., Li X., Ye S., Yin G., Zeng Q. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. Vol. 102, No. 1–2. P. 37–43.
- 84 Li X., Xiong Z., Ruan X., Xia D., Zeng Q., Xu A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. Vol. 411–412. P. 24–30.
- 85 Heckert E. G., Seal S., Self W. T. // *Environ. Sci. & Technol.* 2008. Vol. 42, No. 13. P. 5014–5019.
- 86 Meredith C., Hamilton T. P., Schaefer H. F. III. // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96, No. 23. P. 9250–9254.
- 87 Huang H. H., Xie Y., Schaefer H. F. III. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, No. 15. P. 6076–6080.
- 88 Jursic B. S. // *J. Mol. Structure: THEOCHEM.* 1997. Vol. 417, No. 1–2. P. 81–88.
- 89 Schwerdtfeger C. A., DePrince A. E. III, Mazziotti D. A. // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134, No. 17. Article 174102.
- 90 Woon D. E., Loew G. H. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. Vol. 102, No. 50. P. 10380–10384.
- 91 Filizola M., Loew G. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, No. 1. P. 18–25.
- 92 Filizola M., Loew G. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, No. 15. P. 3599–3605.
- 93 Liang A., Liang Y., Jiang H., Jiang H. // *J. Fluorescence.* 2009. Vol. 19, No. 6. P. 1009–1015.
- 94 Franz J., Francisco J. S., Peyerimhoff S. D. // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130, No. 8. Article 084304.
- 95 Унгер Ф. Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию: Курс лекций. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 312 с.
- 96 Chen P. P., Yang R. B., Lee J. C., Chan S. I. // *PNAS USA.* 2007. Vol. 104, No. 37. P. 14570–14575.
- 97 Sobolev V. I., Panov G. I., Kharitonov A. S., Romannikov V. N., Volodin A. M., Ione K. G. // *J. Catal.* 1993. Vol. 139, No. 2. P. 435–443.
- 98 Panov G. I., Sobolev V. I., Dubkov K. A., Kharitonov A. S. // *Studies in Surf. Sci. Catal.* 1996. Vol. 101. P. 493–502.
- 99 Dubkov K. A., Sobolev V. I., Talsi E. P., Rodkin M. A., Watkins N. H., Shteinman A. A., Panov G. I. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. Vol. 123, No. 2–3. P. 155–161.
- 100 Pirutko L. V., Chernyavsky V. S., Uriarte A. K., Panov G. I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. Vol. 227, No. 1–2. P. 143–157.
- 101 Dubkov K. A., Ovanesyan N. S., Shteinman A. A., Starokon E. V., Panov G. I. // *J. Catal.* 2002. Vol. 207, No. 2. P. 341–352.
- 102 Starokon E. V., Parfenov M. V., Pirutko L. V., Abornov S. I., Panov G. I. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, No. 5. P. 2155–2161.
- 103 Panov G. I., Starokon E. V., Parfenov M. V., Pirutko L. V. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, No. 6. P. 3875–3879.
- 104 Roy P.K., Pirngruber G.D. // *J. Catal.* 2004. Vol. 227, No. 1. P. 164–174.
- 105 Pirngruber G. D., Roy P. K. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 110, No. 3–4. P. 199–210.
- 106 Pirngruber G. D., Grunwaldt J. D., Roy P. K., van Bokhoven J. A., Safonova O., Glatzel P. // *Catal. Today.* 2007. Vol. 126, No. 1–2. P. 127–134.
- 107 Berrier E., Ovsitser O., Kondratenko E. V., Schwidder M., Grünert W., Brückner A. // *J. Catal.* 2007. Vol. 249, No. 1. P. 67–78.
- 108 Минаев Б.Ф. // *Усп. химии* 2007. Т. 76, № 11. С. 1059–1083.
- 109 Piatt J. F., Cheema J. S., O'Brien P. J. // *FEBS Lett.* 1977. Vol. 74, No. 2. P. 251–254.
- 110 Kanofsky J. R. // *J. Biol. Chem.* 1984. Vol. 259, No. 9. P. 5596–5600.
- 111 Takahama U. // *Photochemistry and Photobiology* 1993.V.57.N.2.P.376–379.
- 112 Wahlen J., De Vos D. E., Jacobs P. A., Alsters P. L. // *Adv. Synth. & Catal.* 2004. Vol. 346, No. 2–3. P. 152–164.

- 113 Malek B., Fang W., Abramova I., Walalawela N., Ghogare A. A., Greer A. // *J. Organ. Chem.* 2016. Vol. 81, No. 15. P. 6395–6401.
- 114 Eske A., Goldfuss B., Griesbeck A. G., de Kiff A., Kleczka M., Leven M., Neudürfl J. M., Vollmer M. // *J. Organ. Chem.* 2014. Vol. 79, No. 4. P. 1818–1829.
- 115 Nardello V., Barbillat J., Marko J., Witte P. T., Alsters P. L., Aubry J. M. // *Chem.* 2003. Vol. 9, No. 2. P. 435–441.
- 116 Wahlen J., De Vos D. E., De Hertogh S., Nardello V., Aubry J. M., Alsters P., Jacobs P. // *Chem. Commun. (Cambridge, England)* 2005. No. 7. P. 927–929.
- 117 Wahlen J., De Vos D. E., Groothaert M. H., Nardello V., Aubry J. M., Alsters P. L., Jacobs P. A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, No. 49. P. 17166–17167.
- 118 Pierlot C., Barbillat J., Nardello-Rataj V., Mathieu D., Sergent M., Marko J., Aubry J. M. // *Photochem. & Photobiol. Sci.* 2009. Vol. 8, No. 7. P. 1024–1031.