

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА



БОНДАРЧУК СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 544.15 + 544.182+544.163.3

СПІН-ЗАЛЕЖНА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Черкаському національному університеті імені Богдана Хмельницького Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Мінаєв Борис Пилипович,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького,
професор, завідувач кафедри хімії та
наноматеріалознавства

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Баб'юк Дмитро Петрович,
Чернівецький національний університет імені Юрія
Федьковича,
доцент кафедри органічної і фізичної хімії та екології
хімічних виробництв

доктор хімічних наук, професор
Фокін Андрій Артурович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
професор, завідувач кафедри органічної хімії та
технології органічних речовин

Захист відбудеться “21” квітня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, аудиторія 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий “2” березня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук



О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Арильні катіони (Ar^+) відіграють важливу роль в хімії як високореакційноздатні інтермедіати, що відкривають шлях до утворення нових зв'язків C–C для широкої низки π -нуклеофілів та C–X (де X = O, N, S тощо) у випадку n -нуклеофілів. Це дає можливість уникнути застосування коштовних каталізаторів (як в реакціях Гека, Сузукі, Негіші або Соногашири), а також утворення значної кількості смолоподібних продуктів (як в реакції Мервейна). З іншого боку, при генеруванні *in vivo*, іони Ar^+ здатні руйнувати молекулу ДНК і, таким чином, використовуватись як цитотоксичні препарати. Катіони Ar^+ поліциклічних ароматичних вуглеводнів знайдені також у міжзоряному середовищі як одні з найбільш розповсюджених органічних компонентів космічного пилу та позаземної вуглеводневої плазми. Висока реакційна здатність катіонів Ar^+ дає можливість зв'язати молекулярний азот у нітрогеновмісні органічні молекули. Такі реакції перебігають на Титані (супутнику Сатурна), а також могли мати місце при формуванні ранніх форм життя на Землі. Дикатіони бензидинів, що за структурою відповідають продуктам рекомбінації триплетних іонів Ar^+ використовуються при візуальному колориметричному експрес-визначенні гіпохлориту, який застосовується як багатотоннажний реагент для боротьби з мікробіологічним забрудненням стічних, а також промислових циркуляційних вод.

Аналіз літератури показав, що уявлення про спін-залежну реакційну здатність іонів Ar^+ не є повністю сформованим (*Synlett* // 2015. – N 26. – P. 471; 2008. – N 6. – P. 787; *Acc. Chem. Res.* // 2005. – Vol. 38, N 9. – P. 713). Тому актуальними залишаються питання кількісної оцінки реакційної здатності катіонів Ar^+ , зокрема, у рамках концептуальної теорії функціоналу густини, а також встановлення механізму реакцій A_E π -нуклеофілів за участю катіонів Ar^+ , що потребує розгляду триплетних станів даних частинок. Крім того, актуальною є проблема дослідження спектрів поглинання та шляхів подальших хімічних перетворень окиснених дикатіонних форм бензидинів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького у рамках наступних проєктів: «Діазореакції з ненасиченими сполуками. Дослідження взаємодії n -карбоксіфенілсульфонілбутадієну-1,3 з хлоридами арендіазонію і з диметиларилтриазенами та вінілбутилового ефіру з диметиларилтриазенами в безводному середовищі» (№ держреєстрації 0106U004025), «Метод синтезу n -карбоксі- і n -сульфофенілсульфоніл-бутадієнів і арилсульфонілізопренів та дослідження деяких їх перетворень. Метод добування 1-алкокси-2-арилетилацетатів» (№ держреєстрації 0109U0002547), «Синтез і властивості арилсульфурвмісних 1,3-бутадієнів як мономерів модифікованих каучуків та алк(ар)оксиетенів як оксигенатних додатків бензинів» (№ держреєстрації 0113U001694), які входять у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у встановленні залежності між параметрами реакційної здатності та спіновим станом катіонів Ar^+ , а також у визначенні залежностей між структурними, топологічними, спектраль-

ними та енергетичними параметрами біфенілоподібних систем та їх ступенем окиснення.

Завдання роботи полягало в тому, щоб:

- визначити надійний метод передбачення індексів глобальної та локальної електрофільності і одержати відповідні значення для серії синглетних і триплетних іонів Ar^+ у рамках вертикального та адіабатичного наближення;
- дослідити кінетичні та термодинамічні характеристики, а також механізм внутрішньомолекулярної циклізації *орто*-заміщених катіонів Ar^+ ;
- встановити залежність між енергією синглет-триплетного розщеплення ($\Delta_{\text{T-S}}$) π -нуклеофілів та швидкістю реакцій типу A_E до зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у рамках схеми Майра-Патца;
- з'ясувати механізм формування триплетних станів π -нуклеофілів під дією парамагнітних каталізаторів на прикладі міді;
- дослідити реакцію рекомбінації триплетних катіонів C_6H_5^+ та *n*- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ з утворенням дикатіонів біфенілоподібних систем та проаналізувати вплив аніонів F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- та H_2PO_4^- на спектр поглинання окисненої дикатіонної форми бензидину, а також встановити можливі шляхи її перетворення.

Об'єкт дослідження: спін-залежна електронна будова та параметри реакційної здатності іонів Ar^+ та дикатіонів біфенілоподібних систем.

Предмет дослідження: електрофільність катіонів Ar^+ та механізм їх внутрішньомолекулярної циклізації, бар'єр активації їх реакцій з π -нуклеофілами, Cu -каталізовані триплетні збудження π -нуклеофілів, механізм рекомбінації іонів Ar^+ , залежність параметрів електронної структури та спектрів поглинання біфенілоподібних систем від ступеня окиснення.

Методи дослідження: більшість розрахунків проводилась на рівні теорії функціоналу густини (DFT) у рамках узагальненого градієнтного наближення (GGA) та нестационарної теорії функціоналу густини (TDDFT) з використанням ряду гібридних, негібридних, а також мета-гібридних функціоналів та наборів базисних функцій. У деяких випадках використовувалась квантова теорія «Атоми в молекулах» (QTAIM), напівемпіричний метод PM7, методи квадратичного синхронного транзиту (QST) та внутрішньої координати реакції (IRC), а також метод псевдопотенціалу у базисі плоских хвиль. Для систем з закритими та відкритими електронними оболонками застосовувався формалізм обмеженого та необмеженого за спіном наближення Кона-Шема відповідно. Для розрахунків використовувались програмні пакети GAUSSIAN09, ORCA 2.8.0, Materials Studio 5.5, MORAC2012 та Multiwfn.

Наукова новизна одержаних результатів. Показано, що глобальна електрофільність основного стану катіонів Ar^+ зростає, а першого збудженого стану – спадає, коли енергія синглет-триплетного розщеплення прямує до нуля. Одержано нові результати стосовно внутрішньомолекулярної циклізації 2-заміщених катіонів Ar^+ з утворенням чотири-, п'яти- та шестичленних циклів. Утворення зв'язку та циклу в ході реакції доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) та показано значну екзотермічність даних реакцій.

У роботі вперше розкрито термохімічний зміст принципу «максимальної жорсткості» та «мінімальної електрофільності», оскільки у випадку коли ентальпія реакції $\Delta_r H^\circ < 0$, тоді зміна хімічної жорсткості $\Delta\eta > 0$, а зміна глобальної електрофільності $\Delta\omega_{ad} < 0$ і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{ad} > 0$.

У роботі вперше показана кореляція ($R = 0.9229$) величин Δ_{T-S} з індексом нуклеофільності π -нуклеофілів (N), одержана при об'єднанні основного рівняння теорії перехідного стану (ПС) з рівнянням Майра-Патца. При цьому було прийнято, що енергія активації (E_a) пропорційна енергії ${}^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеофілів, оскільки приєднання електрофілу вимагає розімкнення кратного зв'язку $C=C$ або $C\equiv C$, який у стані ${}^3(\pi\pi^*)$ є повністю розірваним. Таким чином, чим меншою є енергія стану ${}^3(\pi\pi^*)$ π -нуклеофілу, тим меншим очікується значення E_a . Оскільки при зближенні реагентів енергія синглетної конфігурації, що відповідає взаємодії двох триплетних молекул знижується, це свідчить про її значний вклад у області ПС реакцій π -нуклеофілів з електрофілами. На основі описаної вище залежності розроблена проста графічна схема для кількісної оцінки величини E_a .

У роботі вперше доведено існування низьколежачого (0.47 eV) збудженого стану (2B_2) комплексу триплетного етилену з атомом Купруму. Така мала енергія $S_0 \rightsquigarrow T_1$ збудження етилену в даному комплексі робить стан 2B_2 доступним в умовах термічної активації та за наявності сильного вібронного зв'язку між ним та основним електронним станом (\tilde{X}^2A').

У роботі вперше встановлено, що завдяки своїй дистонічній природі, а саме зміщенню центру маси позитивного заряду від *inco*-атома Карбону у напрямку центру кільця на 1.85 Å, триплетні катіони $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ здатні до рекомбінації з утворенням нестійкої окисненої дикатіонної форми бензидину. При цьому для подолання електростатичного відштовхування необхідною є затрата до ~28 ккал/моль енергії за розрахунками у наближенні B3LYP/6-311+G(d, p). Подальше ж перетворення даного дикатіону проходить за рахунок розщеплення зв'язку C(1)–C(1') при приєднанні нуклеофілів за цими положеннями.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в роботі параметри реакційної здатності катіонів Ag^+ можуть бути використані для апріорної оцінки швидкості реакцій за їх участю, як у рамках схеми Майра-Патца, так і за рахунок оцінки бар'єру активації. Строга лінійна залежність між рядом структурних, топологічних, спектральних та інших параметрів бензидину та його окиснених форм дає можливість ідентифікації ступеня його окиснення в комплексах з клітинними макромолекулами, який пов'язаний з канцерогенною активністю.

Одержані у роботі результати стосовно поведінки окисно-відновної пари Cu^{2+}/Cu^+ у присутності нітрогеновмісних органічних речовин були використані для встановлення структури новосинтезованих комплексів $Cu(I)$ з лігандом на основі скелету біс(тіосемікарбазону), який проявляє високу здатність до хелатування йонів Купруму, що у випадку ізотопу ${}^{64}Cu$ є перспективним радіотерапевтичним препаратом (*E. Bodio et al. // ChemPlusChem. – 2014. – Vol. 79, N 9. – P. 1284*). На основі передбаченої у роботі внутрішньомолекулярної циклізації 2-форміл- та 2-гідроксиметилфенільного катіонів з утворенням чотиричленних оксигеновмісних гетероциклів, було пояснено шляхи фрагментації похідних 2-

ариліден-1-інданону (сучасних препаратів для лікування хвороби Альцгеймера), що корисно для подальшої модифікації даних лікарських засобів (*J. Menezes et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2013. – Vol. 27, N 21. – P. 2461*).

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до курсів: «Сучасні проблеми хімічної науки», «Теоретичні основи органічної хімії», «Кінетика хімічних реакцій» Навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, основний обсяг квантово-хімічних розрахунків, обробка, аналіз та систематизація одержаних результатів виконані особисто автором. Постановка задач дослідження, обговорення основних результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Б. П. Мінаєвим. Експериментальне спектральне дослідження дикатіону N,N,N',N' -тетраетилбензидину виконано спільно з д.х.н., проф. О. А. Запорожець (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка). Обговорення окремих результатів проведено спільно з проф. М. Гірту (університет Овідія, Констанца, Румунія) та із співробітниками відділу теоретичної хімії та біології Вищої Королівської Технічної Школи (проф. Х. Огрен, Стокгольм, Швеція), викладачами та аспірантами кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися на міжнародних конференціях: 6th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, Франція, 2011), «Vedecky pokrok na rozmezi millennium-2009» (Прага, Чехія, 2009), «Dny Vedy-2009» (Прага, Чехія, 2009), I Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених (Ніжин, 2014), «Актуальні питання біологічної фізики та хімії» (Севастополь, 2013), «Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics» (Черкаси, 2010), «Львівські хімічні читання-2013» (Львів, 2013), «Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та використання природних ресурсів» (Черкаси, 2009), I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2008), «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (Черкаси, 2008), «Physics of liquid matter: modern problems» (Київ, 2008) та міжнародних симпозіумах: «Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics» (Констанца, Румунія, 2008), «Methods and Applications of Computational Chemistry» (Харків, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 29 наукових праць: 16 статей, з яких 12 – у міжнародних виданнях з імпаکت-фактором та 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних першоджерел (224 найменування), викладена на 212 сторінках машинописного тексту, містить 90 рисунків та 52 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача, наведено дані щодо апробації результатів роботи.

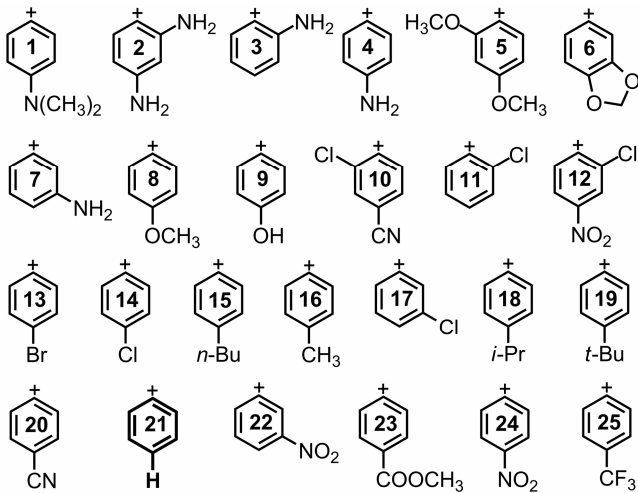


Рис 1. Іони Ar^+ , що обрані для дослідження. Нумерація відповідає збільшенню $\Delta_{\text{T-S}}$. Ar^+ 1-7 мають триплетний основний стан, а сполуки 9-25 – синглетний. Для Ar^+ 8 $\Delta_{\text{T-S}} \approx 0$

но результати розрахунків глобальних та локальних параметрів реакційної здатності іонів Ar^+ , зображених на рис. 1. Зокрема застосована розрахункова схема Парра для одержання значень індексів електрофільності ω , конденсованих функцій Фукуї f_A^+ , а також подвійного дескриптора Морелла $\Delta f(\vec{r})$. Розрахунки індексів ω проведені в рамках вертикального (ω_{vert}) та адіабатичного (ω_{ad}) наближення. Знайдено, що застосування базису 6-311++G(2d, 2p) є необхідним мінімумом для коректної оцінки величин ω . Також показано, що значення індексів ω іонів Ar^+ сильно залежить від їх спінового стану. На основі порівняння розрахованих індексів ω_{ad} для іону Ar^+ 1 із експериментальними значеннями незалежного від нуклеофілу параметру E , що становить 8.11 для триплету та більше ніж 20 для синглету, встановлено надійність адіабатичного наближення для дослідження індексів ω катіонів Ar^+ . Відповідно до розрахунків, індекси ω_{ad} становлять 9.25 eV для $^3\text{Ar}^+$ 1 і 21.26 eV для $^1\text{Ar}^+$ 1. Результати розрахунків значень $\Delta_{\text{T-S}}$ та ω_{ad} для решти катіонів наведені у таблиці 1, а графік їх взаємної залежності – на рис. 2.

У першому розділі подано огляд літератури за темою дисертаційної роботи. У ньому систематизовані дані щодо методів генерування, фізико-хімічних властивостей, електронної будови та реакційної здатності катіонів Ar^+ . Також розкрито суть теорії спін-каталізу та концепції термічних електронних збуджень у хімічних реакціях. Особлива увага приділена особливостям формування бар'єру активації у реакціях з розкриттям подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та впливом на нього парамагнітних каталізаторів.

У другому розділі представлено

Таблиця 1

Параметри, розраховані у схемі DFT : $\Delta_{\text{T-S}}$ (ккал/моль) та індекси глобальної електрофільності (eV) для синглетних ($^1\omega_{\text{ad}}$) та триплетних ($^3\omega_{\text{ad}}$) станів катіонів Ar^+

№	$\Delta_{\text{T-S}}$	$^1\omega_{\text{ad}}$	$^3\omega_{\text{ad}}$	№	$\Delta_{\text{T-S}}$	$^1\omega_{\text{ad}}$	$^3\omega_{\text{ad}}$	№	$\Delta_{\text{T-S}}$	$^1\omega_{\text{ad}}$	$^3\omega_{\text{ad}}$
1	-13.7	21.26	9.25	10	7.2	17.13	26.04	19	13.9	11.99	28.88
2	-12.6	22.90	9.78	11	7.5	15.19	23.38	20	19.8	11.98	37.45
3	-10.7	19.14	10.60	12	7.7	17.47	27.59	21	20.7	10.11	29.11
4	-10.2	20.86	11.04	13	10.3	14.34	27.85	22	20.9	12.20	41.12
5	-9.6	19.76	11.68	14	11.2	13.33	25.35	23	21.0	11.52	43.97
6	-7.7	19.60	12.47	15	12.8	12.45	28.55	24	22.6	12.20	51.54
7	-1.9	14.49	13.03	16	13.3	11.22	22.46	25	23.3	10.97	39.59
8	0.0	15.56	15.58	17	13.7	13.21	31.00				
9	2.1	14.23	15.91	18	13.8	11.77	26.88				

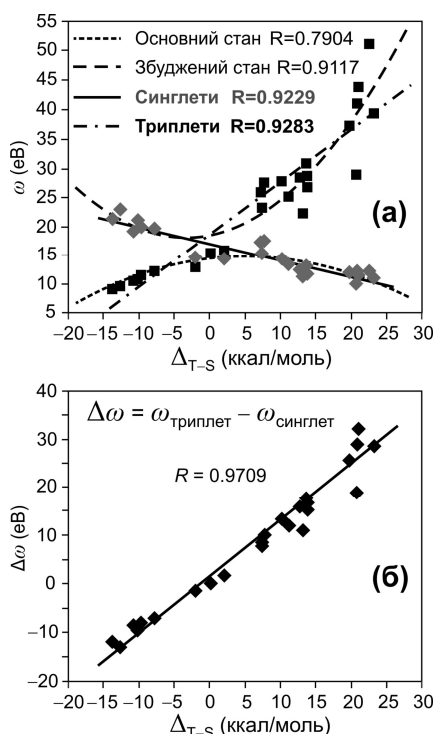


Рис 2. Графік залежності індексів глобальної електрофільності ω (а) та різниці між значеннями ω для серії $^3\text{Ag}^+$ та $^1\text{Ag}^+$ (б) від енергії Δ_{T-S}

Як видно з рис. 2 індекси ω_{ad} корелюють із значеннями Δ_{T-S} іонів Ag^+ . При зростанні різниці енергій Δ_{T-S} значення індексів ω_{ad} знижуються для $^1\text{Ag}^+$ 1-25, в той час як для $^3\text{Ag}^+$ вони зростають. Крім того, якщо відсортувати індекси ω_{ad} окремо для синглетних і триплетних станів, вони утворюють графіки гіперболоподібної форми, які досить добре апроксимуються поліномами другого ступеня. Основний стан катіонів характеризується меншою ω , ніж збуджений, що узгоджується з принципом «максимальної жорсткості». Таким чином, можна дійти висновку, що глобальна електрофільність (ω) іонів Ag^+ в основному стані зростає, а у першому збудженому стані спадає, коли різниця Δ_{T-S} прямує до нуля. Варто відмітити, що межа між ω_{ad} основних та перших збуджених станів катіонів Ag^+ 1-25 знаходиться біля 15.6 eV, що відповідає *n*-метоксифенільному катіону. Кореляція між різницями у індексах ω_{ad} та значеннями Δ_{T-S} наведена на рис. 2 б, який показує досить хорошу лінійну залежність між даними величинами ($R = 0.9709$). За умови введення поправочних множників, які базуються на значеннях функції f_{ipso}^+ на *inco*-атомі Карбону, локальна електрофільність ω_{ipso}^+ краще корелює з енергією Δ_{T-S} , ніж індекси ω_{ad} . Криві основного та збудженого станів дають коефіцієнти Пірсона 0.9238 та 0.9730 відповідно.

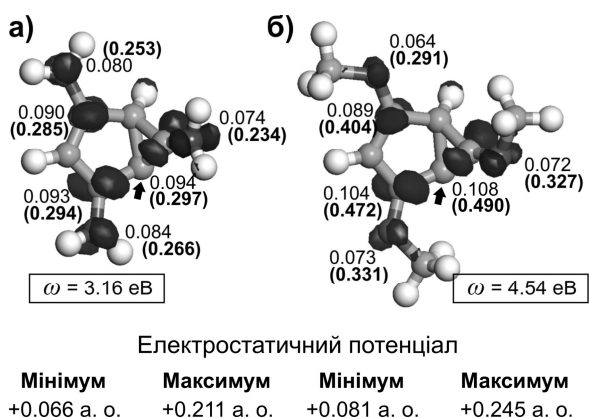


Рис 3. Основні вклади функції Фукуї (f^+) та відповідні значення ω^+ (в дужках) катіонів **26** (а) та **27** (б), а також граничні значення молекулярного ЕСП (а. о.)

За рахунок наявності трьох електронодонорних груп, що сильно дестабілізують синглетний стан 2,4,6-триаміно- та 2,4,6-триметоксифенільних катіонів завдяки зростанню внеску конфігурації $\pi^4\sigma^2$, оптимізація геометрії у даному електронному стані веде до внутрішньомолекулярного перегрупування і утворення біциклічних катіонів **26** та **27** відповідно, що характеризуються значною делокалізацією позитивного заряду (рис. 3). Їхні індекси ω_{ad} є в 3-5 разів нижчими, ніж типові значення для $^1\text{Ag}^+$ 1-7 і становлять 3.16 eV (**26**) та $\omega_{ad} = 4.54$ eV (**27**). Крім того, глобальна електрофільність практично рівномірно розподілена в катіонах **26** та **27**, що впливає з розподілу функції Фукуї (f_A^+) (рис. 3). Розрахунки розподілу молекулярного електростатичного потенціалу (ЕСП) свідчать, що атом Карбону, який в неперегрупованій структурі

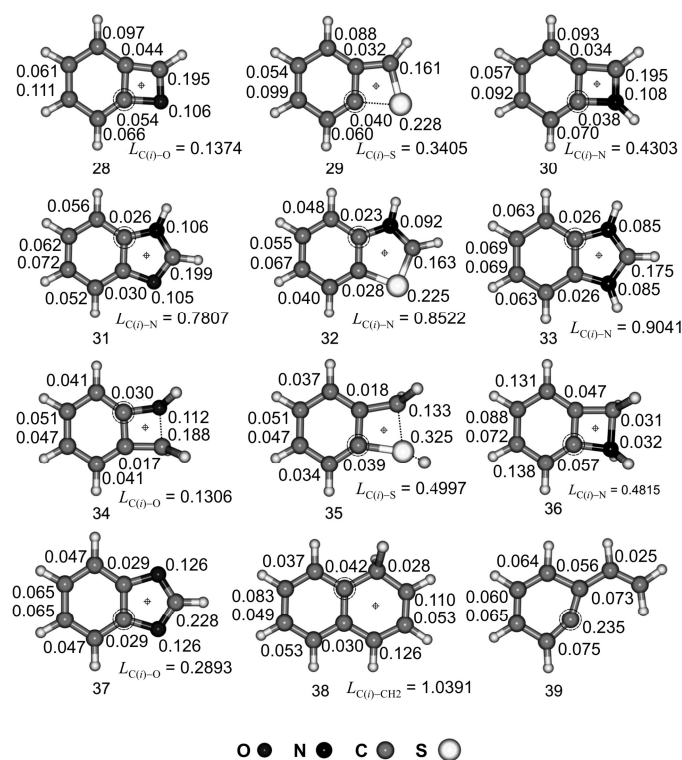


Рис. 4. Структури *орто*-заміщених катіонів Ag^+ **28-39**, оптимізовані у газовій фазі методом DFT(B3LYP)/6-311++G(2d, 2p); числа біля атомів відповідають значенням функції Фукуї (f_A^+); пунктирним колом показаний *inco*-атом Карбону; перехрестя вказує на критичну точку утвореного циклу

Для вихідних іонів Ag^+ та циклізованих катіонів оцінені глобальні та локальні параметри реакційної здатності, такі як адіабатичні енергії іонізації (IE_{ad}) та спорідненості до електрону (EA_{ad}), індекси ω_{ad} та конденсовані функції Фукуї (f^+). Розрахункові дані наведені в табл. 2. Топологічний аналіз нових

відповідає *inco*-атому C(4) (вказаний стрілкою), має найнижче значення потенціалу: катіон **26** (+0.066 а. о.), катіон **27** (+0.081 а. о.).

У третьому розділі наведені результати квантово-хімічних досліджень ряду *орто*-заміщених іонів Ag^+ у газовій фазі та у середовищі MeCN, структури яких зображені на рис. 4. Показано, що для даних катіонів характерною є внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням чотири-, п'яти- та шестичленних циклів. Утворення зв'язку та циклу в ході реакції доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) у рамках квантової теорії «Атоми в молекулах» (QTAIM). Реакції циклізації були досліджені з термодинамічної та кінетичної точки зору. Зокрема оцінені такі параметри реакції як ентальпія ($\Delta_r H^\circ$), енергія Гіббса ($\Delta_r G^\circ$) та бар'єр активації ($\Delta^\ddagger G^\circ$), а на основі останнього – логарифми констант швидкості ($\log k$).

Таблиця 2

Енергії Δ_{T-S} (ккал/моль), індекси ω_{ad} (eV) і енергії сольватації в MeCN (ккал/моль) синглетних станів іонів Ag^+ **28-39** та продуктів їх циклізації, а також термодинамічні (ккал/моль) і кінетичні дані реакції за розрахунками DFT(B3LYP)/6-311++G(2d, 2p)

Катіон	Арильні катіони			Циклізовані катіони			Параметри реакції			
	Δ_{T-S}	ω_{ad}	ΔG_{solv}	Δ_{T-S}	ω_{ad}	ΔG_{solv}	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta^\ddagger G^\circ$	$\log k$
28	21.1	10.33	-51.4	24.6	8.00	-49.3	-12.3	-10.6	6.83	7.785
29	-0.2	11.65	-49.1	18.9	8.21	-47.5	-38.2	-36.8	5.60	8.688
30	13.9	10.24	-49.0	20.5	7.18	-49.5	-29.0	-27.5	3.23	10.430
31	-0.8	10.76	-46.9	65.5	5.12	-50.7	-96.5	-92.9	0.73	12.258
32	-1.2	10.66	-46.0	64.4	5.16	-49.0	-102.1	-98.5	0.73	12.260
33	-9.8	10.84	-48.3	72.5	4.38	-51.2	-103.7	-100.8	5.26	8.934
34	13.5	9.51	-49.6	–	–	-52.0	-19.9	-17.0	0.76	12.233
35	7.1	10.42	-48.4	–	–	-49.9	-41.5	-39.4	2.46	10.988
36	9.8	9.45	-46.3	–	–	-52.6	-45.7	-43.5	3.23	10.430
37	1.5	–	-49.8	58.6	6.12	-48.8	-65.5	-61.9	1.31	11.833
38	-5.6	10.87	-44.5	45.1	6.77	-44.3	-90.3	-87.0	3.18	10.462
39	2.1	10.12	-47.1	–	–	–	–	–	–	–

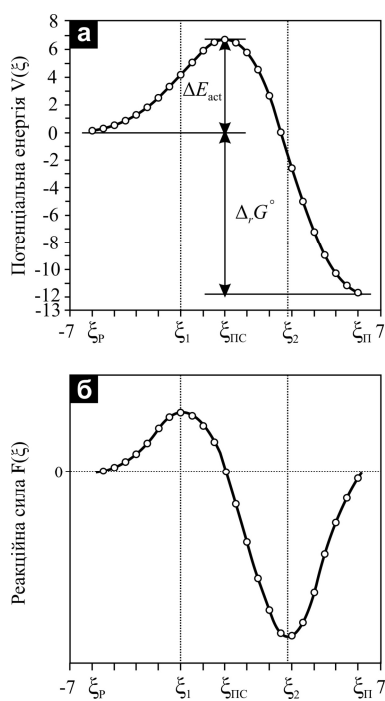


Рис. 5. Профіль IRC (а) та реакційної сили (б) циклізації катіону **28**

зв'язків та циклів проведено за допомогою QТАІМ, а ароматичність циклізованих катіонів оцінена за допомогою критеріїв NICS (незалежний від ядра хімічний зсув), НОМА (модель ароматичності гармонічного осцилятора) та Бьорда. Розраховані термодинамічні характеристики реакції, такі як $\Delta_r H^\circ$ та $\Delta_r G^\circ$ вказують на значну екзотермічність процесу, особливо для катіонів **31-33**, для яких $\Delta_r H^\circ$ становить біля -100 ккал/моль. Бар'єри ж активації є незначними і варіюються від 0.73 до 6.83 ккал/моль для каті-

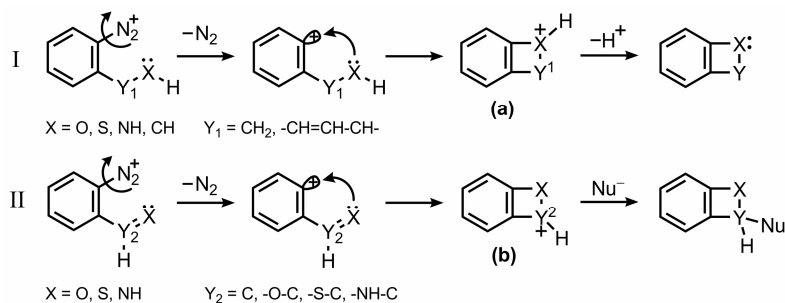


Рис 6. Загальна схема циклізації іонів Ag^+ **28-38** та шляхи утворення кінцевих продуктів; (а) онієві катіони, (б) катіони з sp^2 атомом Карбону

онів **28-38**. Профілі внутрішньої координати реакції (IRC) та реакційної сили $F(\xi)$ для катіонів **28**, **30**, **31** та **32** вказують на широку область існування ПС (обмежена значеннями ξ_1 та ξ_2) у газовій фазі та її звуження у середовищі MeCN, симуляція якого проводилась у рамках моделі поляризованого континууму (рис. 5). Для екзотермічних реакцій оптимізація геометрії з будь-якої точки в межах даної області зходить до циклічного продукту. Загальний механізм циклізації арильних катіонів **28-38** з утворенням проміжних циклічних іонів онієвого типу, а також з sp^2 -гібридним атомом Карбону наведений на рис. 6.

Застосовуючи адіабатичне наближення для розрахунків зміни хімічної жорсткості $\Delta\eta$ та електрофільності $\Delta\omega_{ad}$, знайдено вирази, що пов'язують дані різниці з величиною ентальпії реакції $\Delta_r H^\circ$ (рівняння 1). Зокрема показано, що:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_P^{n+1} + \mathcal{E}_P^{n-1} - \mathcal{E}_R^{n+1} - \mathcal{E}_R^{n-1} - \Delta\eta), \quad (1)$$

де \mathcal{E}_P^{n+1} та \mathcal{E}_P^{n-1} – повні енергії окисненої та відновленої форм даної системи. Індеси P та R вказують на продукти та реагенти відповідно. З даного рівняння випливає, що $\Delta_r H^\circ \propto -\Delta\eta$, тобто у випадку екзотермічної реакції хімічна жорсткість зростає ($\Delta\eta > 0$), а для ендотермічних – навпаки. З іншого боку, виразивши повний диференціал ω_{ad} ($\omega_{ad} = \mu^2/2\eta$), маємо:

$$d\omega_{ad} = \frac{\mu}{\eta} d\mu - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{\eta} \right)^2 d\eta, \quad (2)$$

де μ – електронний хімічний потенціал.

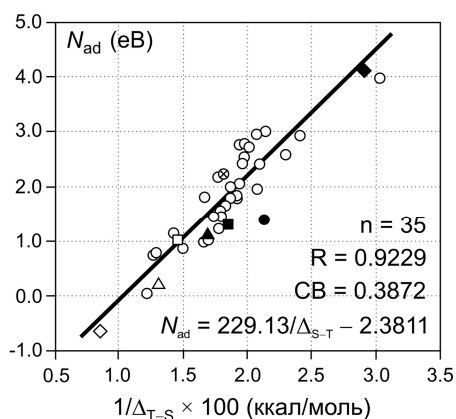


Рис. 7. Залежність між індексом N_{ad} π -нуклеofilів (eV) та значеннями $1/\Delta_{T-S}$ (ккал/моль); Заповнені маркери відповідають значенням, одержаним за енергіями перших триплетних збуджень та основних станів катіон-радикалів 1,4-бензохінону (●), акролеїну (■), малеїміду (▲) та фероцену (◆). СВ – стандартне відхилення, n – число точок

π -нуклеofilів впливає на висоту бар'єру активації реакцій A_E , оскільки приєднання електрофілу вимагає розмикання π -компонент кратного зв'язку $C=C$ або $C\equiv C$, який у стані $^3(\pi\pi^*)$ є повністю розірваним. Тому, об'єднавши основне рівняння теорії ПС з рівнянням Майра-Патца і прийнявши, що E_a пропорційна енергії $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеofilів, одержана проста залежність (рівняння 3):

$$N_{ad} \propto \frac{1}{\Delta_{T-S}} \quad (3)$$

Дана кореляція відповідає саме енергіям стану $^3(\pi\pi^*)$, що утворюється при переході електрона із зв'язуючої на розпушуючу молекулярну орбіталь (МО); для етилену таким переходом є $b_{3u} \rightarrow b_{2g}$. У випадку, коли даний стан не є першим збудженим (заповнені маркери на рис. 7), кореляція не спостерігається. Для таких молекул положення станів $^3(\pi\pi^*)$ було знайдене за допомогою нестационарної теорії функціоналу густини (TDDFT), а їх енергії одержані на основі повної оптимізації геометрії. Аналогічна процедура була проведена і для катіон-радикальних станів, що застосовувались при розрахунках індексів N_{ad} .

Приймаючи до уваги описану залежність, була розроблена проста графічна схема для напівкількісної оцінки величини E_a для реакцій типу A_E (рис. 8). Дана схема включає три ключові енергетичні параметри: суму енергій Δ_{T-S} реагентів (h_1), продуктів (h_3-h_2) та тепловий ефект реакції (h_2). Виходячи із даних параметрів, значення E_a може бути оцінене відповідно до рівняння 4.

$$E_a(\text{теор}) = \frac{h_1 h_3}{h_1 - h_2 + h_3} \quad (4)$$

Як показують розрахунки за рівнянням 4 атаки π -нуклеofilів синглетними іонами Ag^+ , значення $E_a < 0$. Це пов'язано з тим, що енергія катіонних аддуктів, які

Якщо реакція перебігає при сталому хімічному потенціалі ($d\mu = 0$), то, при переході до кінцевих різниць, $\Delta\omega_{ad} \propto -\Delta\eta \propto \Delta_r H^\circ$. Отже, у випадку екзотермічної реакції при сталому хімічному потенціалі глобальна електрофільність зменшується ($\Delta\omega_{ad} < 0$) і навпаки. Таким чином, розкрито термохімічний зміст принципу «максимальної жорсткості» та «мінімальної електрофільності», які визначають умови реалізації найбільш енергетично вигідних напрямків реакцій, оскільки у випадку екзотермічної реакції ($\Delta_r H^\circ < 0$) хімічна жорсткість продуктів зростає ($\Delta\eta > 0$), а глобальна електрофільність спадає ($\Delta\omega_{ad} < 0$) і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{ad} > 0$.

У четвертому розділі наведено результати розрахунків 35 π -нуклеofilів, що включають алкени, алкіни та алкадієни. Показано, що їх індекси нуклеofilності (N_{ad}) корелюють з енергіями Δ_{T-S} ($R = 0.9229$) (рис. 7). Дана залежність ґрунтується на припущенні, що енергія $^3(\pi\pi^*)$ стану π -

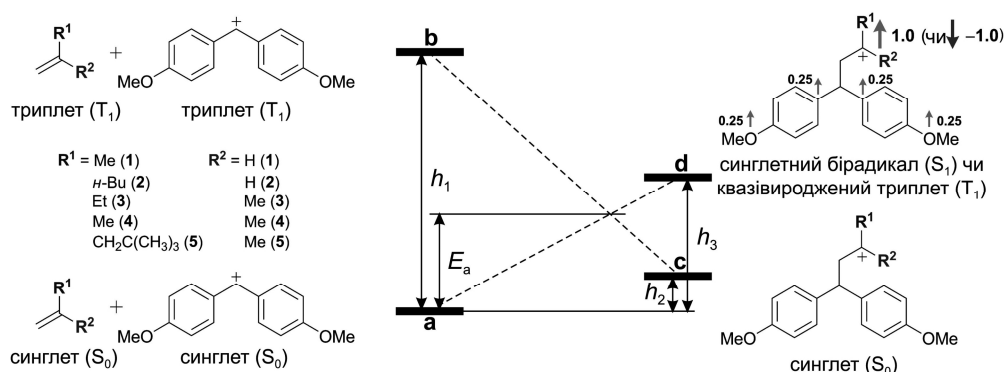


Рис. 8. Енергетична діаграма, що ілюструє як значення Δ_{T-S} π -нуклеofilів впливає на величину E_a реакції n -метоксибензгидрильного катіону з алкенами. З геометричної точки зору величина E_a є проекцією енергії точки перетину прямих **ad** та **bc** по відношенні до рівня енергії **a**

утворюються при атаці (фенонієві катіони) є дуже низькою і тепловий ефект даної реакції вказує на значну екзотермічність. Дана проблема ще потребує вирішення. Тому у схемі на рис. 8 використана реакція атаки алкенів n -метоксибензгидрильним катіоном, що характеризується значно нижчою електрофільністю. Розраховані за схемою (рис. 8), методом DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) у середовищі CH_2Cl_2 та напівемпіричним методом PM7, значення $E_a(\text{теор})$ були порівняні із відповідними значеннями $E_a(\text{експер})$, одержаними із застосуванням рівняння теорії ПС та ряду відомих з експерименту значень $\log k$ (табл. 3). Хоча у випадку застосування методу DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) величини $E_a(\text{теор})$ є дещо вищими за відповідні значення $E_a(\text{експер})$ (30-32 ккал/моль) (табл. 3), у якісному відношенні вони досить добре корелюють ($R = 0.9737$). Проте метод PM7 все ж є точнішим в даному випадку, оскільки коефіцієнт Пірсона становить 0.9944.

Таблиця 3

Рівні енергії в геометричній схемі на рис. 8. (h_1 , h_2 та h_3) (ккал/моль) та відповідні значення $E_a(\text{теор})$ і $E_a(\text{експер})$ (ккал/моль), розраховані методом PM7 та DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) у середовищі CH_2Cl_2

Параметр		Алкен 1	Алкен 2	Алкен 3	Алкен 4	Алкен 5
PM7	h_1	59.9	59.6	59.6	59.1	57.1
	h_2	5.6	3.7	-6.7	-5.9	-6.0
	h_3	16.0	16.4	13.8	13.2	11.2
	$E_a(\text{теор})$	13.6	13.5	10.3	10.0	8.6
B3LYP	h_1	99.1	99.1	99.2	99.5	95.7
	h_2	20.2	20.0	10.7	12.7	13.4
	h_3	37.6	37.4	38.8	38.9	37.6
	$E_a(\text{теор})$	32.0	31.8	30.2	30.8	30.0
$E_a(\text{експер})$		14.7	14.4	10.7	10.6	9.6
$\log k$		-3.027	-2.733	1.265	1.367	2.456

Із даної схеми випливає, що ПС реакцій π -нуклеofilів з електрофiлами має багатоконфігураційну природу із значним вкладом синглетної конфігурації, що відповідає взаємодії двох триплетних молекул із протилежними спінами. Дана конфігурація є лише способом представлення хвильової функції відкритої оболонки.

У п'ятому розділі наведено результати розрахунків комплексів етилену, як типового π -нуклеofilу, з атомом Купруму, кластерами Cu_n (де $n = 2, 3, 7, 11, 15$,

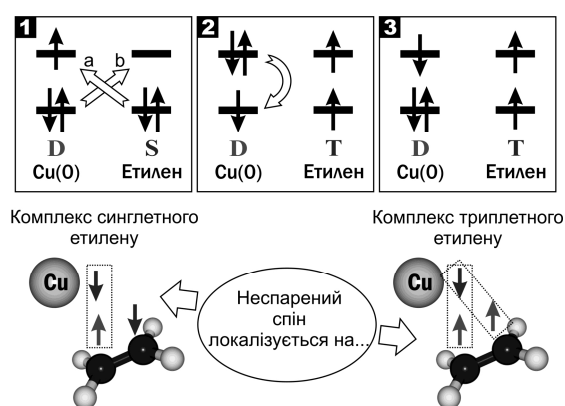


Рис. 9. «Пряме σ -донування» (а) та «зворотне π^* -донування» (б) електрону як ініціювання $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу в молекулі етилену; **D**, **S** і **T** позначають дублетний, синглетний та триплетний спінові стани фрагментів Купруму та етилену у всій реагуючій системі

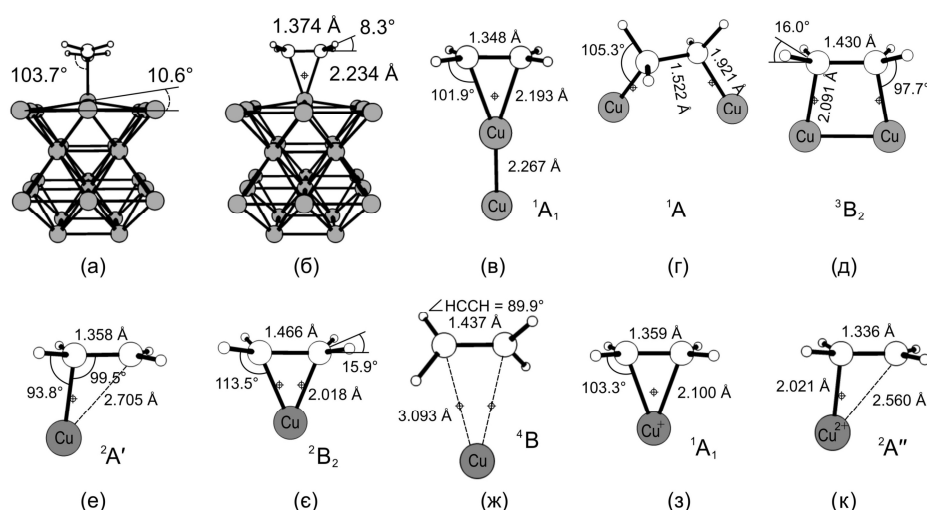


Рис. 10. Оптимізована структура та деякі геометричні параметри комплексів $C_2H_4/Cu(100)$ (а, б); синглетного моно- π (в), синглетного ди- σ (г) та триплетного ди- σ (д) комплексу C_2H_4/Cu_2 ; комплексів C_2H_4/Cu^0 (е-ж), C_2H_4/Cu^+ (з) і C_2H_4/Cu^{2+} (к)

Оптимізація геометрії комплексів C_2H_4/Cu та C_2H_4/Cu_n була виконана методом DFT(M06) з використанням базису LANL2DZ (атоми Cu) та 6-311+G(d, p) і 6-311++G(2d, 2p) (атоми C та H). Як можна бачити з рис. 10, утворення триплетного етилену в комплексах з атомом Купруму (рис. 10 а, б, д, е) призводить до викривлення його геометрії з видовженням зв'язку C=C та частковою регібридизацією атомів Карбону із стану sp^2 у стан sp^3 . Водночас комплексам синглетного етилену (рис. 10 в, е, з, к) не властиві подібні структурні зміни.

Оскільки у процесі оптимізації геометрії основного стану одержується комплекс синглетного етилену \tilde{X}^2A' (рис. 10 е), для отримання комплексу триплетного етилену 2B_2 (рис. 10 є) була розроблена розрахункова процедура, що включала змішування граничних МО: однозаселеної (ОЗМО) та нижчої вакантної МО (НВМО), стартуючи з оптимізованої геометрії квартетного стану 4B (рис. 10 ж).

17, 19, 21, 25 та 27) та з поверхнею Cu(100) з точки зору можливості утворення $^3(\pi\pi^*)$ стану етилену. Схема на рис. 8 не передбачає утворення даних станів у явному вигляді уздовж координати реакції, а є лише шляхом представлення деформації хвильової функції відкритої оболонки. Проте у випадку вищезгаданих комплексів з міддю таке формування є можливим, приймаючи до уваги механізм обмінного змішування синглетного та триплетного станів, яке є індуковане зовнішнім спіном. Даний механізм може бути описаний в рамках моделі «прямого σ -донування» та «зворотного π^* -донування» Дьюара-Чата-Дункансона (ДЧД) (рис. 9). Деякі оптимізовані структури досліджуваних комплексів етилену зображені на рис. 10.

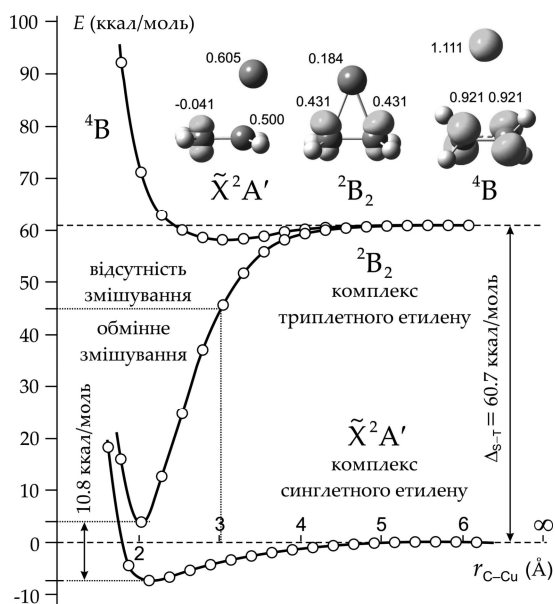


Рис. 11. Релаксоване сканування профілю поверхні потенціальної енергії утворення комплексу C_2H_4/Cu у станах \tilde{X}^2A' , 2B_2 та 4V (розмір кроку 0.25 \AA) та 3D контури спінової густини (0.015 а. о.)

та сильного вібронного зв'язку. Відповідно до розподілу Больцмана, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ співвідношення молекул у збудженому (2B_2) та основному (\tilde{X}^2A') стані комплексу становить близько 10^{-9} .

У шостому розділі показано, що за рахунок сильного зміщення центру маси позитивного заряду, триплетні іони Ag^+ здатні до рекомбінації, незважаючи на електростатичне відштовхування, що робить основний внесок у відповідний бар'єр активації. У випадку застосування QTAIM зарядів, одержаних для ПС реакції рекомбінації катіонів $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ (стан 3B_1), енергія кулонівського відштовхування становить 43 ккал/моль . Водночас, якщо уявити дані катіони як точкові заряди, то при енергії взаємодії 43 ккал/моль , відстань між ними повинна складати 7.7 \AA (замість 4.0 \AA). З цього слідує, що центр маси позитивного заряду в триплетному катіоні $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ зміщений від *inco*-атома Карбону до центру кільця на 1.85 \AA . Повна оптимізація геометрії ПС методом QST3 на рівні теорії $V3LYP/6\text{-}311\text{+G(d, p)}$ дає енергію активації $\sim 28 \text{ ккал/моль}$. Водночас застосування наближення $V3LYP/au\text{-}g\text{-}cc\text{-}p\text{-}v\text{TZ//}V3LYP/6\text{-}311\text{+G(d, p)}$ для ПС реакції показує дещо вище значення ($\sim 39 \text{ ккал/моль}$), що ближче до величин, одержаних в ході релаксованого сканування профілю ППЕ (рис. 12).

Рекомбінація триплетних катіонів Ag^+ приводить до утворення дикатіонів біфенілоподібних систем. У випадку іонів $^3Ag^+$ **4** та **21** утворюються дикатіони біфенілу (Bph^{2+}) та бензидину (Bzd^{2+}). Такі забарвлені дикатіони утворюються також як проміжні інтермедіати у реакції окисного сполучення анілінів, яка нещодавно була покладена в основу метода колориметричного визначення сильних окисників, таких як ClO_2^- , BrO_3^- та IO_3^- .

Відповідно до статистичного аналізу, найбільш точним функціоналом для передбачення електронних спектрів утворених окиснених дикатіонних форм бен-

Розподіл неспареного спіну в даних комплексах (рис. 11) узгоджується із схемою ДЧД на рис. 9.

Для встановлення механізму утворення триплетного стану етилену було проведено розрахунки релаксованого сканування профілю поверхні потенціальної енергії (ППЕ), що відповідають процесам утворення комплексу C_2H_4/Cu у станах \tilde{X}^2A' , 2B_2 та 4V (рис. 11). Як можна бачити з рис. 11, стан \tilde{X}^2A' комплексу характеризується досить неглибоким мінімумом (-7.2 ккал/моль), тоді як стан 2B_2 комплексу має глибокий мінімум, що лежить на 10.8 ккал/моль вище за енергією, ніж основний стан \tilde{X}^2A' . Останнє значення може бути оцінене як енергія *синглет-триплетного* розщеплення етилену в комплексі з міддю. Оскільки це число є більш ніж удвічі меншим 1 eV , збуджений стан 2B_2 комплексу може бути досягнутий за умов термічної активації

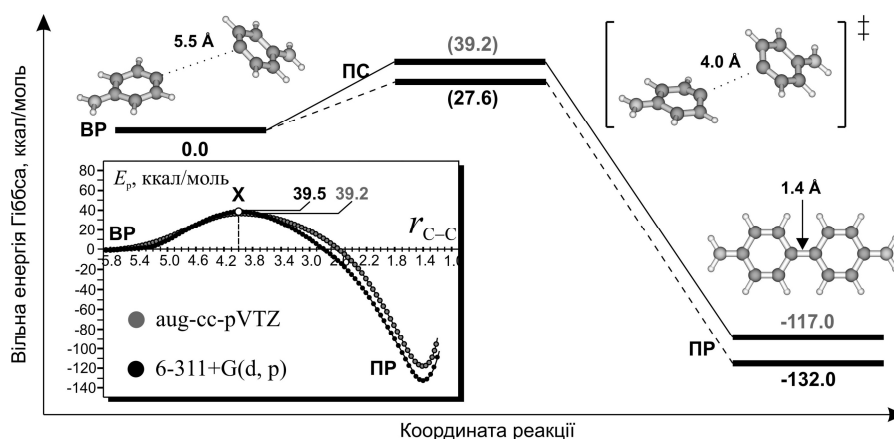


Рис. 12. Енергія Гіббса реакції рекомбінації ${}^3\text{Ag}^+$ 4. Пунктирні лінії вказують на відстані між *inco*-атомами Карбону (Å); ВР, ПС та ПР відповідають енергетичним рівням вихідних реагентів, перехідного стану та продукту реакції. Всередині прямокутника зображений профіль релаксованого сканування ППЕ

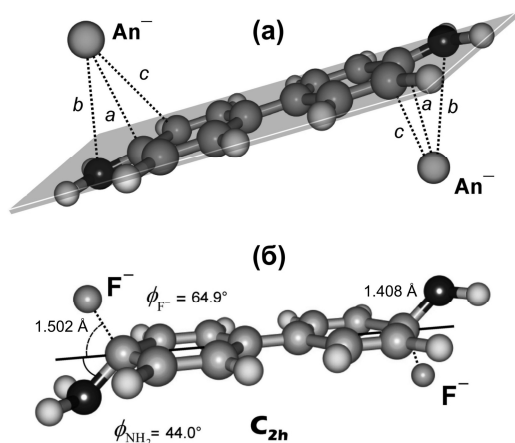


Рис. 13. Загальна схема будови нейтральних комплексів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$, де $\text{An}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-$ та H_2PO_4^- (а) та оптимізована структура комплексу $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^-$ (б)

зидинів є САМ-В3LYP. У поєднанні з базисом 6-311++G(3df, 3pd) він дає точне співпадіння значення λ_{max} з експериментом (429 нм). Дана ж смуга відповідає локальному збудженню у бензенових ядрах без внеску перенесення заряду, а її положення сильно корелює з числом відщеплених електронів і проявляє батохромний зсув від 274 нм (в Bzd^0) до 378 нм (в Bzd^{2+}) та до 429 нм (в Bzd^{2+}) під час окиснення. Тут Bzd^0 та Bzd^{2+} відповідають нейтральному бензидину та його катіон-радикалу. Даний батохромний зсув спричинений сплюсненням бензенових ядер та утворенням єдиної π -спряженої системи (хромофору). Це також дає можливість для делокалізації позитивного заряду і додаткової стабілізації дикатіону Bzd^{2+} .

Окрім самого дикатіону Bzd^{2+} були розраховані його асоціати з одновалентними аніонами, такими як $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-$ та H_2PO_4^- (рис. 13). Деякі структурні та топологічні (QTAIM) параметри даних комплексів наведені в таблиці 4. Як видно з величин $\rho(\mathbf{r})$ та $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ асоціати $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$ є йонними. Це підтверджується також розподілом зарядів в окремих молекулярних фрагментах (заряди аніонів близькі до -1). Крім того, розташування аніонів відбувається на суто йонних відстанях ($\sim 3\text{-}4$ Å). Водночас асоціат $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^-$ має ковалентні зв'язки С-Ф ($\rho(\mathbf{r}) = 0.19$, а $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -0.218$). Заряди на F-атомах становлять -0.571, а N-атоми мають пірамідальну конфігурацію, що свідчить про наявність неподілених пар електронів.

Вплив аніонів на електронний спектр дикатіону Bzd^{2+} проявляється у появі широкої смуги з перенесенням заряду (λ_{CT}). Окрім аніону HSO_4^- (333 нм), λ_{CT} демонструє батохромний зсув у діапазоні 489-1048 нм, залежно від аніону (рис. 14). Положення λ_{CT} добре корелює із значенням електронегативності (χ) та IE_{ad} відповідного аніону. Наявність малоінтенсивної смуги при 325 нм в експериментальному спектрі дикатіону N,N,N',N' -тетраетилбензидину з аніонами HSO_4^- підтверджує

Оптимізовані структурні параметри a , b та c (Å) асоціатів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$ та значення $\rho(\mathbf{r})$ і $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ у критичних точках зв'язків між іоном Bzd^{2+} та наведеними аніонами, окрім F^-

An^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	HSO_4^-	H_2PO_4^-
a	3.144	3.325	3.435	2.786	2.967	2.838
b	3.479	3.646	3.831	3.130	3.207	3.124
c	3.471	3.637	3.704	3.135	3.322	3.215
$\rho(\mathbf{r})$	0.011	0.010	0.017	0.013	0.009	0.011
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	0.032	0.026	0.029	0.043	0.032	0.038

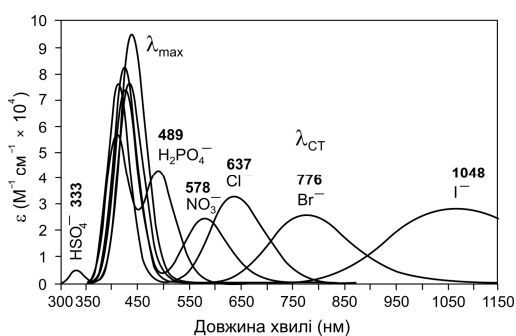


Рис. 14. Розраховані спектри поглинання нейтральних асоціатів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$

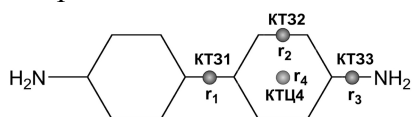


Рис. 15. Критичні точки зв'язків (КТЗ) та циклу (КТЦ), у яких були оцінені локальні дескриптори

значення коефіцієнта кореляції $R^2 = 0.9863$. Локальні ж характеристики у точці \mathbf{r}_4 демонструють схоже середнє значення ($R^2 = 0.9872$), тоді як у точці \mathbf{r}_2 дана величина складає 0.9998. Розподіл функцій f_A^+ показує найвищі значення (0.054) на атомах $\text{C}(1)$ та $\text{C}(1')$. Це свідчить, що стабілізація дикатіону за рахунок нуклеофільного приєднання, очевидно, відбувається за цими положеннями, що одночасно призводить до розриву зв'язку $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(1')$ і наступної втрати кольору. При цьому, кінцевим продуктом хімічного перетворення дикатіону Bzd^{2+} у водному середовищі ($\text{pH} > 6$) є відповідне 4-хлоропохідне.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний аналіз параметрів реакційної здатності катіонів Ag^+ у різних спінових станах, а також π -нуклеофілів та їх комплексів з міддю забезпечує теоретичне обґрунтування їх спін-залежної реакційної здатності у реакціях A_E , внутрішньомолекулярної циклізації та рекомбінації. Зокрема, за результатами квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що:

1. Існує залежність значень $\Delta_{\text{T-S}}$ іонів Ag^+ , як з індексами ω_{ad} , так і з ω_{ipso} так, що глобальна електрофільність основного стану катіонів Ag^+ зростає, а першого збудженого стану – спадає, коли значення $\Delta_{\text{T-S}}$ прямує до нуля. При цьому основний стан Ag^+ проявляє меншу електрофільність, ніж збуджений, що узгоджується з принципом «максимальної жорсткості». Це дає можливість проводити

коректність даних розрахунків, що може свідчити про зміщення рівноваги у бік контактних йонних пар, тоді як у випадку решти досліджуваних аніонів, менші значення χ та IE_{ad} можуть бути причиною зміщення рівноваги у бік сольватованих йонних пар, для коректного опису яких необхідним є застосування метода Monte Carlo або молекулярної динаміки.

Проведений QTAİM аналіз локальних молекулярних характеристик у критичних точках, зображених на рис. 15, показав наявність низки потенційних дескрипторів (більше 20), що можуть бути застосовані в методології QSAR для ідентифікації ступеня окиснення Bzd^0 та його похідних у комплексах з клітинними макромолекулами. Окрім значень ω , глобальні молекулярні параметри дають середнє

апріорну оцінку швидкості реакцій катіонів Ag^+ з π -нуклеофілами в рамках схеми Майра-Патца.

2. *Орто*-заміщені іони Ag^+ піддаються внутрішньомолекулярній циклізації з утворенням чотири-, п'яти- та шестичленних циклів, що доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) та показано значну екзотермічність даних реакцій. Порівняння значень глобальної електрофільності та хімічної жорсткості вихідних катіонів та циклізованих продуктів дало змогу розкрити термохімічний зміст принципу максимальної жорсткості та мінімальної електрофільності, які полягають у тому, що якщо $\Delta_r H^\circ < 0$, тоді $\Delta \eta > 0$, а $\Delta \omega_{\text{ad}} < 0$ і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta \eta < 0$, а $\Delta \omega_{\text{ad}} > 0$.

3. Об'єднавши основне рівняння теорії ПС з рівнянням Майра-Патца і прийнявши, що E_a пропорційна енергії $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеофілів знайдена кореляція ($R = 0.9229$) величин $\Delta_{\text{T-S}}$ з індексом N_{ad} π -нуклеофілів. Це свідчить про те, що ПС реакцій π -нуклеофілів з електрофілами має багатоконфігураційну природу із значним вкладом синглетної конфігурації, що відповідає взаємодії двох триплетних молекул. На основі даної залежності була розроблена графічна схема оцінки бар'єру активації реакцій A_E π -нуклеофілів.

4. При комплексоутворенні з атомом Cu значення $\Delta_{\text{T-S}}$ етилену знижується до 0.47 еВ. Така мала енергія $\Delta_{\text{T-S}}$ робить $^2\text{B}_2$ стан комплексу, який відповідає триплетному етилену, доступним в умовах термічної активації за наявності сильного вібронного зв'язку між ним та основним електронним станом. Це дало змогу пояснити механізм спін-каталізу парамагнітними частинками реакцій, що супроводжуються розривом кратних зв'язків Карбон-Карбон.

5. Будучи сильно дистонічними інтермедіатами, триплетні катіони $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ здатні до рекомбінації з утворенням окисненої дикатіонної форми бензидину Bzd^{2+} . Подальше перетворення даного дикатіону відбувається за рахунок атаки нуклеофілами положень $\text{C}(1)$ та $\text{C}(1')$ і послідує розщеплення даного зв'язку. У спектрі поглинання бензидину λ_{max} проявляє батохромний зсув у послідовності $\text{Bzd}^0 \rightarrow \text{Bzd}^{+} \rightarrow \text{Bzd}^{2+}$ і її положення сильно корелює із ступенем окиснення системи. Відповідні ж кореляції локальних молекулярних параметрів у КТЗ $\text{C}(2)\text{--}\text{C}(3)$ дають середнє значення $R^2 = 0.9998$. Знайдені потенційні дескриптори (більше 20) можуть бути застосовані в методології QSAR для ідентифікації ступеня окиснення Bzd^0 та його похідних у комплексах з клітинними макромолекулами.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Bondarchuk S. V.** Thermally accessible triplet state of π -nucleophiles does exist. Evidence from first principles study of ethylene interaction with copper species / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 15. – P. 11558-11569. (*Особистий внесок здобувача*: розрахунки комплексів етилену з об'ємною, субнанорозмірною та атомарною міддю, участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

2. **Bondarchuk S. V.** State-dependent global and local electrophilicity of the aryl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 17. – P. 3201-3210. (*Особистий внесок здобувача*: розрахунки індексів ω та ω_k^+ для $^1\text{Ag}^+$ та $^3\text{Ag}^+$, участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

3. **Bondarchuk S. V.** The singlet-triplet energy splitting of π -nucleophiles as a measure of their reaction rate with electrophilic partners / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 607. – P. 75-80. (*Особистий внесок здобувача*:

розрахунки індексів N_{ad} та Δ_{T-S} для π -нуклеофілів, розробка схеми визначення E_a реакцій A_E π -нуклеофілів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

4. **Bondarchuk S. V.** Theoretical study of relationships between structural, optical, energetic, and magnetic properties and reactivity parameters of benzidine and its oxidized forms / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 38. – P. 8872-8882. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структурних та спектральних властивостей дикатіону бензидину та його комплексів з неорганічними аніонами, топологічних параметрів бензидину та його окиснених форм, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

5. **Bondarchuk S. V.** Theoretical study of the triplet state aryl cations recombination: A possible route to unusually stable doubly charged biphenyl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, A. Yu. Fesak // Int. J. Quant. Chem. – 2013. – Vol. 113, N 24. – P. 2580-2588. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки профілів ППЕ рекомбінації $^3Ar^+ C_6H_5^+$ та $n-H_2NC_6H_4^+$, індексів NICS в дикатіонах дифенілу та бензидину, їх QTAİM аналіз, а також участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

6. **Bondarchuk S. V.** Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. Minaev // Chem. Phys. – 2011. – Vol. 389. – P. 68-74. (*Особистий внесок здобувача: оптимізація геометрії циклізованих катіонів, ПС та профілів IRC, розрахунки матричних елементів спінобітільної взаємодії, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

7. **Бондарчук С. В.** Синглет-триплетное расщепление этилена при взаимодействии с поверхностью Cu(100) и малыми кластерами меди / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев // Фізика, хімія та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, №1. – С. 42-55. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки комплексів етилену з кластерами та атомом міді, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

8. **Bondarchuk S. V.** A combined experimental and density functional study of 1-(arylsulfonyl)-2-*R*-4-chloro-2-butenes reactivity towards the allylic chlorine / S. V. Bondarchuk, V. V. Smalius, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2015. – Vol. 28, N 6. – P. 403-413. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки глобальних та локальних молекулярних параметрів катіонів алільного типу та дієнів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

9. **Bondarchuk S. V.** About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2010. – Vol. 952. – P. 1-7. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки енергії Δ_{T-S} для π -нуклеофілів, запропонував механізм реакції Меєрвейна, що включає триплетні стани π -нуклеофілів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

10. **Bondarchuk S. V.** Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, N 8. – P. 640-651. (*Особистий внесок здобувача: знаходження надійного методу передбачення електронних спектрів дикатіонів бензидину та їх віднесення, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

11. Minaev B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Gıṙtu // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2009. – Vol. 904. – P. 14-20. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структур, МО та ІЧ-спектрів катіонів арилдіазонію та фенілдіазенільного радикалу, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

12. Минаев Б. Ф. Роль триплетных состояний катионов арилдиазония в реакции Меєрвейна / Б. Ф. Минаев, С. В. Бондарчук // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, Вып. 5. – С. 786-791. (*Особистий внесок здобувача: моделювання розпаду катіону фенілдіазонію у різних електронних станах, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

13. Минаев Б. Ф. Структура и спектральные свойства фенилдиазоний тетра-хлоркупрата(II) / Б. Ф. Минаев, **С. В. Бондарчук**, А. Ю. Фесак // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 1. – С. 39-46. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структури та віднесення ІЧ-спектрів тетрахлоркупрату(II) фенілдіазонію, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

14. **Бондарчук С. В.** Кантово-хімічне дослідження перегрупування орто-нітрофенільного катіону у газовій фазі та середовищі ацетонітрилу / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 174. – С. 92-95. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки 2-нітрофенільного катіону у різних спінових станах та середовищах, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

15. Аналіз ароматичності та функції розподілу електронної густини за методом Бейдера для заміщених катіонів арендіазонію / Г. В. Баришніков, **С. В. Бондарчук**, Б. Ф. Мінаєв [та ін.] // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2013. – Вип. 267. – С. 11-19. (*Особистий внесок здобувача: участь у обговоренні результатів стосовно індексів NICS та написанні статті.*)

16. Теоретичне дослідження взаємодії вінілетилового етеру з хлоридом пара-бромфенілдіазонію в умовах реакції Меєрвейна / **С. В. Бондарчук**, А. В. Пархомець, О. Ю. Фесак, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С. 94-100. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структури та параметрів реакційної здатності реагентів, продуктів та проміжних інтермедіатів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)

17. **Bondarchuk S. V.** Formation of benzidine dication via self-recombination of triplet state *p*-aminophenyl cations. A DFT and QTAIM study / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Methods and Applications of Computational Chemistry : 5th international symposium, 1–5 July 2013 : abstracts. – Kharkiv, 2013. – P. 91.

18. Pogrebniak O. N,N-Diethylaniline – the selective reagent for ClO⁻, BrO₃⁻ and IO₃⁻ determination in water and foods / O. Pogrebniak, **S. Bondarchuk**, O. Zaporozhets // 6th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, May 30th – June 1st 2011 : abstracts. – Toulouse, 2011. – P. 68.

19. Смалиус В. В. Реакційна здатність хлору в 1-[*n*-(тіазоліл-2'-амідосульфоніл)фенілсульфоніл]-4-хлоро-2-бутені / В. В. Смалиус, **С. В. Бондарчук** // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: I Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, 11 квітня 2014 р.: тези доповіді. – м. Ніжин, 2014. – С. 167-171.

20. **Бондарчук С. В.** Квантово-хімічне дослідження газофазного перегрупування орто-заміщених арильних катіонів / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв, О. В. Шевченко // Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та використання природних ресурсів : VI Міжнародна науково-практична конференція, 15-16 жовтня 2009 : тези допов. – Черкаси, 2009. – С. 331-332.

21. **Бондарчук С. В.** Зависимость между электронным строением ненасыщенных соединений и их активностью в реакции Меєрвейна / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Vedecky pokrok na rozmezi millennium-2009 : V Mezinarodni vedecko-prakticka conference, 27 травня-5 червня 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 13-17.

22. **Bondarchuk S.** Spin-orbit coupling effects in the aryl cations reactivity / S. Bondarchuk // Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics : Міжнародна конференція, 23-25 квітня 2010 : тези допов. – Черкаси, 2010. – С. 24-26.

23. Квантово-хімічне дослідження катіон-радикального механізму реакції Меєрвейна / **С. В. Бондарчук**, О. Б. Мінаєв, В. С. Волкова [та ін.] // I Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 : тези допов. – Київ, 2008. – С. 331.

24. **Бондарчук С. В.** Исследование методом функционала плотности равновесной геометрии и колебательных спектров тетрахлоркупратов(II) арилдiazония / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Dny Vědy-2009 : V Mezinárodní vědecko-praktická konference, 27 března-5 května 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 49-52.

25. Баришніков Г. В. Квантово-хімічне дослідження будови комплексної солі фенілдіазоній тетрахлоркупрату (II) / Г. В. Баришніков, Б. П. Минаєв, **С. В. Бондарчук** // Актуальні питання біологічної фізики та хімії: IX Міжнародна науково-технічна конференція, 22-26 квітня 2013 р.: тези доповіді. – Севастополь, 2013. – С. 60-61.

26. **Bondarchuk S.** Quantum chemical modeling of Meerwein reactions. The role of the triplet state of arenediazonium salts and spin catalysis / S. Bondarchuk, B. Minaev, A. Minaev // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях : I Міжнародна науково-практична конференція, 12-16 червня 2008 : тези допов. – Черкаси, 2008. – С. 53.

27. Minaev B. Diazonium salts as cationic photoinitiators. Structure and spectra calculations of diazonium cations, radicals and salts / B. Minaev, **S. Bondarchuk**, A. Minaev // Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics : The Nano-Sol-Net International Symposium, 12-14 June 2008 : abstracts. – Constanța, 2008. – P. 54-59.

28. Minaev B. Structure of solvents of arenediazonium salts and the role of triplet state in photo-induced cationic polymerization / B. Minaev, **S. Bondarchuk**, A. Minaev // Physics of liquid matter: modern problems : IV International Conference, 23-26 May 2008 : abstracts. – Kyiv, 2008. – P. 69.

29. **Bondarchuk S. V.** Spin-catalysis in the copper(0)-catalyzed arylation of styrene with para-nitrophenyldiazonium tosylate / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, Ya. A. Tyn-da // Львівські хімічні читання – 2013 : XIV наукова конференція, 27-31 травня 2013 р. : тези допов. – Львів, 2013. – С. Ф47.

АНОТАЦІЯ

Бондарчук С. В. Спін-залежна реакційна здатність арильних катіонів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню електронної будови та параметрів реакційної здатності арильних катіонів у контексті її кількісного описання зокрема у реакціях з π -нуклеофілами, внутрішньомолекулярної циклізації деяких *орто*-похідних та рекомбінації. У роботі показано, що електрофільність синглетних іонів Ag^+ є значно вищою у порівнянні з триплетними катіонами. На основі порівняння індексів електрофільності реагентів та продуктів, а також ентальпій реакцій циклізації деяких *орто*-заміщених катіонів Ag^+ у синглетному стані розкрито термохімічний зміст принципу максимальної жорсткості та мінімальної електрофільності, що визначають найбільш енергетично вигідний напрямок реакції. Особливу увагу у роботі було приділено механізму реакцій арильних катіонів з π -нуклеофілами і знайдено, що енергія синглет-триплетного розщеплення останніх корелює із бар'єром активації. Існування даної кореляції стає зрозумілим при об'єднанні рівняння Майра-Патца та основного рівняння теорії перехідного стану. Цей факт розкриває багатоконфігураційну природу перехідного стану реакцій A_E π -нуклеофілів. У роботі показано, що при взаємодії з парамагнітними каталізаторами, зокрема атомом Купруму, енергія синглет-триплетного розщеплення етилену зменшується до 0.47 eV. Це можливо за рахунок механізму обмінного змішування в рамках моделі Дьюара-Чата-Дункансона на відстанях, що не перевищують 3 Å між частинками, що взаємодіють.

Особлива увага була приділена структурі, спектрам та індексам реакційної здатності дикатіонів, що утворюються при рекомбінації триплетних катіонів Ag^+ .

Розкрито вплив аніонів на їх УФ-спектри, запропоновано шляхи подальших хімічних перетворень дикатионів у нейтральних та слабколужних розчинах, а також знайдено ряд потенційних дескрипторів «структура-активність» канцерогенної дії бензидину.

Ключові слова: арильні катіони, π -нуклеофіли, синглет-триплетні переходи, спин-каталіз, реакції A_E , електрофільність, дикатиони бензидинів.

АННОТАЦІЯ

Бондарчук С. В. Спин-зависимая реакционная способность арильных катионов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию электронного строения и параметров реакционной способности арильных катионов в контексте ее количественного описания в частности в реакциях с π -нуклеофилами, внутримолекулярной циклизации некоторых *орто*-производных и рекомбинации. В работе показано, что, на основании результатов исследования 25 различных ионов Ag^+ , электрофильность синглетных катионов Ag^+ значительно выше по сравнению с триплетными ионами. Значение индексов электрофильности катионов Ag^+ зависит от энергии синглет-триплетного расщепления (Δ_{T-S}). При этом электрофильность основного состояния Ag^+ возрастает, а первого возбужденного состояния – снижается, когда значение энергии Δ_{T-S} стремится к нулю. Оптимизация геометрии 2,4,6-триамино- и 2,4,6-триметоксифенильного катиона в синглетном состоянии дает бициклические катионные структуры, обладающие значительно более низкой электрофильностью. Подобная циклизация была найдена и для 11 *орто*-замещенных катионов Ag^+ в синглетном состоянии за счет взаимодействия *инсо*-атома углерода с крайним атомом заместителя. Исследование кинетики и термодинамики данных реакций показало их сильную экзотермичность и значительное снижение электрофильности циклизированных продуктов. Таким образом, выражая значение энтальпии реакции из уравнения, описывающего изменение химической жесткости, показано, что экзотермические реакции характеризуются увеличением химической жесткости и уменьшением электрофильности в случае постоянства электронного химического потенциала.

Объединяя уравнение теории переходного состояния с уравнением Майра-Патца, показано обратно пропорциональную зависимость между энергией Δ_{T-S} и индексом нуклеофильности. Справедливость данной зависимости показана для 35 различных π -нуклеофилов, включая алкены, алкины и алкадиены. Это свидетельствует о том, что переходное состояние реакций π -нуклеофилов с электрофилами имеет многоконфигурационную природу со значительным вкладом синглетной конфигурации, соответствующей взаимодействию двух триплетных молекул. На основании данной зависимости, в диссертационной работе была разработана графическая схема оценки барьера активации реакций A_E π -нуклеофилов. Данная схема включает три ключевые энергетические параметры: сумма энергий Δ_{T-S} реагентов, продуктов и тепловой эффект реакции. Расчеты же комплексов этилена с поверхностью $Cu(100)$, медными кластерами и атомом меди указывают на существование низколежащего возбужденного состояния комплекса (2B_2 – в случае системы C_2H_4/Cu), который характеризуется триплетным спиновым состоянием этиленового фрагмента. Основное же электронное состояние комплекса C_2H_4/Cu (\tilde{X}^2A'), в состав которого входит синглетный этиленовый фрагмент, лежит на 10.8 ккал/моль (0.47 эВ) ниже по энергии. Столь малая энергия $S_0 \rightsquigarrow T_1$ возбуждения этилена в комплексе C_2H_4/Cu делает состояние 2B_2 доступным в условиях термической активации при наличии сильной вибронной связи между ним и основным состоянием. Это также означает, что состо-

яние 2B_2 должно играть важную роль в реакциях A_E π -нуклеофилов. В работе разработана процедура оптимизации состояния 2B_2 комплекса C_2H_4/Cu , которая основывается на смешивании однократно занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Данное состояние комплекса существует в пределах межатомного расстояния $C\cdots Cu$, не превышающего 3 Å, и именно в этом интервале этилен сохраняет триплетную природу и связан с атомом Cu (группа C_{2v}).

В работе также показано, что за счет сильного смещения центра массы положительного заряда, триплетные катионы Ar^+ способны к рекомбинации. Для катиона Ar^+ 4 (3B_1) барьер активации составляет 27.6 ккал/моль. Наиболее точным функционалом для предсказания электронных спектров образованных окисленных дикатионов является CAM-B3LYP, который дает точное совпадение значения λ_{max} с экспериментом. Данная же полоса проявляет батохромный сдвиг в последовательности $Bzd^0 \rightarrow Bzd^{*+} \rightarrow Bzd^{2+}$. Образование единой π -сопряженной системы при этом дает возможность делокализации положительного заряда и сильной стабилизации дикатиона. Влияние ионов на электронный спектр дикатиона Bzd^{2+} проявляется в появлении широкой полосы с переносом заряда. QTAIM анализ указывает на наличие ряда потенциальных дескрипторов, которые могут быть применены в методологии QSAR для идентификации степени окисления Bzd^0 и его производных в комплексах с клеточными макромолекулами.

Ключевые слова: арильные катионы, π -нуклеофилы, синглет-триплетные переходы, спин-катализ, реакции A_E , электрофильность, дикатионы бензидинов.

SUMMARY

Bondarchuk S. V. Spin-dependent reactivity of the aryl cations. – Manuscript.

Thesis for the Candidate of Science degree in chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

The thesis is devoted to study of the electronic structure and reactivity parameters for the aryl cations in context of its quantification, especially in the reactions with π -nucleophiles, in the intramolecular cyclization of some ortho-substituted derivatives, and the recombination reaction. It is shown in the thesis, that the electrophilicity of the singlet Ar^+ ions is much higher compared to the triplet ones. Based on the comparison of the electrophilicity indexes of the reagents and products as well as the cyclization reaction enthalpies of the singlet ortho-substituted Ar^+ cations, the thermochemical sense of both the ‘maximum hardness’ and ‘minimum electrophilicity’ principles, which specify the most favorable reaction path was determined. The particular attention was paid to the mechanism of the reaction of the Ar^+ cations with π -nucleophiles. It has been found that the singlet-triplet splitting of the Ar^+ cations correlates with the activation barrier height. The existence of such correlation is clear when combine the Mayr-Patz equation and the transition state theory equation. This fact reveals a multi-configuration nature of the transition state of the A_E reactions with π -nucleophiles. It has been shown in the thesis, that the ethylene interaction with a paramagnetic catalyst, in particular with the copper atom, leads to a decrease in the singlet-triplet splitting energy down to 0.47 eV. It becomes possible due to the exchange mixing mechanism in terms of the Dewar-Chatt-Duncanson model at the distances between the interacting species being not higher than 3 Å.

Special attention has been paid to the structure, spectra and reactivity parameters of the dications formed upon recombination of the triplet Ar^+ cations. The influence of the anions on the UV-spectra of the dications as well as the degradation paths of the dications in neutral and weak alkaline media has been determined. Also, a number of potential «structure-activity» descriptors of carcinogenic activity of benzidine have been found.

Keywords: the aryl cations, π -nucleophiles, the singlet-triplet transitions, spin-catalysis, the A_E reactions, electrophilicity, benzidine dications.