

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U.: 544.18:[546.7:546.215](043.2)

**ARSENE ION**

**PARTICULARITĂȚILE CUANTO-CHIMICE ALE  
REAȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC  
DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN CU  
PARTICIPAREA COMPUȘILOR METALELOR DE TRANZIȚIE**

**144.01 – CHIMIE FIZICĂ**

**Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice**

**CHIȘINĂU, 2017**

**Teza a fost elaborată în Laboratorul de Chimie Cuantică, Cataliză și Metode fizice al  
Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei**

**Conducător științific:**

**Ogurțov Ivan**

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei.

**Consultant științific:**

**Gorincioi Natalia**, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei.

**Referenți oficiali:**

1. **POVAR Igor**, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei;
2. **SPĂTARU Tudor**, doctor în științe chimice, Universitatea din Columbia, SUA.

**Componența consiliului științific specializat:**

1. **DUCA Gheorghe, președinte**, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, academician, Academia de Științe a Moldovei;
2. **NASTAS Raisa, secretar științific**, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei;
3. **LUPAȘCU Tudor**, doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător, membru corespondent, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei;
4. **GONȚA Maria**, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, USM;
5. **GORBACIOV Mihail**, doctor în științe chimice, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei;
6. **CLOCHIȘNER Sofia**, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

Susținerea va avea loc la 17 martie 2017, ora 14:00, în ședința Consiliului Științific Specializat D05.144.01-03 din cadrul Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 3 (sala mică), Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „A. Lupan” a Academiei de Științe a Moldovei și pe pagina web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 15.02.2017.

**Secretar științific** al Consiliului Științific Specializat, dr. în științe chimice




**Nastas Raisa**

**Conducător științific** dr. hab. în științe fizico-matematice, prof. univ

**Ogurțov Ivan**

**Consultant științific**  
Dr. în științe chimice



**Gorincioi Natalia**

**Autor**



**Arsene Ion**

© Arsene Ion, 2017

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea și importanța problemei abordate.** Studiile efectuate pe complexii metalelor de tranziție, obținuți în bază de liganzi biologic activi, au scos în evidență activitatea sporită a acestora în comparație cu liganzii puri. Aceasta se datorează și specificului structural local din jurul ionilor metalici, precum și de tipul și tăria legăturilor chimice.

Studierea proceselor ce decurg cu participarea peroxidului de hidrogen au o importanță deosebită atât din punct de vedere teoretic (pentru a înțelege mecanismele proceselor, ce decurg în sistemele biologice – procesele de fotoliză, transformările redox ale diverselor substanțe organice în prezența enzimelor, care ulterior ar putea fi folosite și în alte domenii), cât și din punct de vedere practic – prin folosirea acestor compuși în procesele de oxidare. Întrucât sistemele biologice sunt foarte complicate și studierea lor este foarte dificilă, au fost sintetizați compuși-numiți compuși de sinteză, care descompun peroxidul de hidrogen și care pot servi ca modele de centre active în sistemele biologice. Cunoașterea mecanismului de descompunere poate servi la crearea unor sisteme catalitice noi pentru oxidarea selectivă a diferitor substanțe organice.

Studierea mecanismelor de reacție catalizate de enzime prin modelarea cuanto-chimică a avansat foarte mult în ultimii ani. Metodele de modelare teoretică oferă posibilitatea de a studia multe întrebări importante ce țin de mecanismul și cataliza enzimatică, întrebări care nu pot fi studiate ușor prin experiment.

**Scopul tezei** constă în identificarea teoretică a mecanismelor care controlează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea compușilor metalelor de tranziție în numeroase reacții chimice intermediare importante în biologie, medicină și mediul ambiant.

**Obiectivele cercetării:** Modelarea cuanto-chimică a reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Studiul teoretic al proprietăților catalitice ale complexilor de mangan și fier. Studiul teoretic al diferitor reacții cu participarea peroxidului de hidrogen și a radicalilor  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ . Stabilirea mecanismelor reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen. Pentru realizarea obiectivelor propuse au fost aplicate metodele teoretice *ab initio* și teoria funcționalei de densitate (DFT).

**Noutatea și originalitatea științifică.** A fost elaborat modelul teoretic a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența catalizatorilor biochimici  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  și  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ , investigându-se profilul energetic al reacțiilor, localizând stările de tranziție ale reacțiilor studiate și calculându-se energia de activare a legăturii O-O din molecula peroxidului de hidrogen. A fost studiat modul

de interacțiune (prin apropiere directă) a speciilor participante la reacțiile intermediare cu generarea radicalilor liberi ( $\text{HO}^\bullet$  și  $\text{HO}_2^\bullet$ ), care pe parcurs participă activ la procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**Problema științifică soluționată** constă în *elaborarea unor procedee originale* de calcul pentru diverse sisteme cuantice la interacțiunea chimică a unor complecși ai manganului și fierului (enzime) cu molecule mici, *care au permis identificarea* unui șir de mecanisme de reacții, utile din punct de vedere practic. Verificarea procedeeelor s-a realizat prin calcule cuantochimice *ab initio* și DFT pentru unii complecși activi ai Fe(II), Mn(II) și Mn<sub>2</sub>(III), cât și pentru reacțiile intermediare care au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**Semnificația teoretică.** Rezultatele obținute în lucrare oferă o cunoaștere teoretică aprofundată a mecanismelor reacțiilor chimice studiate, fapt care permite explicarea schemei generale a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența complecșilor Fe(II), Mn(II) și Mn<sub>2</sub>(III) cu un șir de liganzi. Au fost identificate și elaborate scheme originale ale mecanismului reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen. A fost determinată energia de activare a peroxidului de hidrogen în conformitate cu modelele elaborate.

**Valoarea aplicativă a lucrării.** În baza cunoașterii mai profunde a mecanismelor cercetate de formare a oxigenului molecular la nivel celular, devine posibilă sinteza dirijată a materialelor cu proprietăți prestabilite. Complecșii metalici (catalizatori biochimici) studiați în lucrare pot fi aplicați în diverse domenii științifice și arii de activitate umană, cum sunt medicina, protecția mediului, în special pentru purificarea apelor reziduale, industria chimică, cataliza, ținându-se cont de înalta activitate catalitică în procesul de descompunere a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Baza metodologică a cercetărilor științifice.** În prezenta teză de doctorat sunt incluse o serie de metode de cercetare (*ab initio* și DFT) și caracterizare structurală a compușilor complecși studiați, precum modelarea moleculară, metoda coordonatei interne de reacție (IRC) pentru identificarea coordonatelor interne de reacție, metoda Hessianului pentru determinarea stării de tranziție și a frecvențelor imaginare. Pentru realizarea obiectivelor propuse s-a utilizat un set de programe moderne de calcul: PC GAMESS, GAUSSIAN 09 și PRIRODA 06.

**Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:**

- Studiul structurii electronice a unui șir de complecși ai fierului și manganului și a teoriei vibronice pentru molecula de peroxid de hidrogen.
- Demonstrarea geometriilor liniare și planare ale peroxidului de hidrogen, care sunt instabile referitor la deformările de simetrie joasă, iar forma de echilibru de “carte deschisă” se datorează *pseudo-efectului Jahn-Teller*.

- Stabilirea teoretică a diferitor mecanisme de reacție cu participarea moleculei  $\text{H}_2\text{O}_2$  și a radicalilor  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ .
- Modelarea teoretică a mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența reagentului *Fenton* ( $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ).
- Identificarea teoretică a schemelor de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor manganului  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .
- Folosirea metodelor de simulare cuanto-chimică în procesul de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența complexilor binucleari ai manganului  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ .

**Implementarea rezultatelor științifice.** Modelarea procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen a fost inclusă în curricula cursurilor de „Modelare chimică” și „Tehnologii informaționale în chimie” și se utilizează în activități practice în cadrul Facultății Biologie și Chimie a Universității de Stat din Tiraspol.

**Publicații.** Rezultatele prezentate în lucrare au constituit obiectul a 3 articole științifice și 10 rezumate la conferințe internaționale.

**Aprobarea rezultatelor lucrării.** Rezultatele obținute au fost prezentate la 10 conferințe științifice naționale și internaționale: The International Conference: Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (Chișinău 2006, 2012 și 2015); XXIX Romanian Chemistry Conference (Căciulata 2006); International Conference on Physical Chemistry (Bucharest 2006, 2008, 2010 și 2013); The II<sup>nd</sup> International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova (Chișinău 2007); The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the ASM (Chisinau 2014).

**Sumarul compartimentelor tezei.** Teza constă din introducere, 3 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie, care include 235 referințe. Materialul a fost expus în total pe 135 pagini (115 de bază) și conține 65 figuri, 17 tabele și 43 de ecuații. Prezenta teză a fost realizată în laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice al Institutului de Chimie al AȘM în conformitate cu planurile de cercetare ale laboratorului.

**Cuvinte-cheie:** descompunerea peroxidului de hidrogen, radicali liberi, complecși ai metalelor de tranziție, calcule *ab initio* și DFT, stare de tranziție.

**Domeniu de studiu:** 144.01 - Chimie fizică.

## CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** este argumentată actualitatea temei abordate, obiectivele tezei și noutatea științifică a rezultatelor obținute. Este scoasă în evidență importanța atât teoretică, cât și practică

a cercetărilor realizate. Totodată, sunt prezentate rezultatele cercetărilor tezei de doctorat pe plan național și internațional.

## 1. PROCESE DE OXIDO-REDUCERE, ACTIVAREA PEROXIDULUI DE HIDROGEN ȘI METODE CUANTO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Acest capitol este dedicat analizei datelor din literatura de specialitate. O atenție deosebită este acordată activării moleculei peroxidului de hidrogen și, îndeosebi, procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor coordinativi ai unor metale de tranziție. În compartimentul, **Radicali liberi ai oxigenului**, sunt descriși succint principalii radicali liberi ai oxigenului [1, 2] (radicalul superoxid, radicalul hidroxil, radicalul peroxid de hidrogen), care participă într-un șir de reacții intermediare în procesul descompunerii peroxidului de hidrogen. În unele cercetări [3-5] se analizează că în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen, la anumite etape intermediare au loc următoarele reacții:



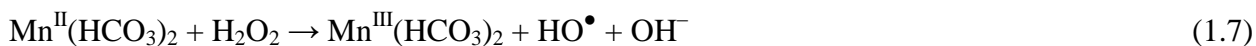
În paragraful, **Procese de activare a peroxidului de hidrogen**, se studiază factorii ce duc la activarea peroxidului de hidrogen, dar o atenție deosebită se acordă activării sub influența metalelor de tranziție. Cataliza moleculară asistată de ioni ai metalelor de tranziție în prezent este un domeniu ce se dezvoltă intens. Oxidarea substraturilor organice cu fier(II) și peroxid de hidrogen se mai numește și „chimia *Fenton*”. Deși natura speciilor oxidante obținute în reacția *Fenton* este încă un subiect de discuție, concluzia general acceptată este că în sistemele biologice, cel mai probabil, se generează radicali hidroxil ( $\text{HO}^\bullet$ ) foarte reactivi, care la rândul lor de asemenea sunt capabili să genereze stări de oxidare superioare ale fierului [6-10]. Pentru prima etapă a proceselor chimice în prezența reactivului *Fenton* au fost avansate două ipoteze:

- care consideră producerea radicalilor  $\text{HO}^\bullet$  [11-13];
- bazată pe producerea ionilor feril, adică o cale non-radicalică [11, 14-16].

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în mediu neutru cu aqua-ioni ai  $\text{Mn}^{2+}$  practic nu are loc. Descompunerea efectivă a peroxidului de hidrogen are loc atunci când la sistemul  $\text{Mn-H}_2\text{O}_2$  se adaugă liganzi suplimentari (compuși organici cu azot, oxigen sau azot-

oxigen). S-a demonstrat că liganzii în procesul de descompunere a peroxidului în mediu neutru și slab bazic joacă un rol important pentru combinațiile complexe ale Mn(II).

Se cunosc lucrări teoretice efectuate și asupra sistemelor Mn<sup>II</sup>-L-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3]. Unul dintre cei mai eficienți catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu neutru este hidrogenocarbonatul de mangan. În sistemul Mn<sup>II</sup>-HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen are loc conform ecuației reacției [3, 17-19]:



Structura și activitatea catalitică a complecșilor de Mn<sup>2+</sup> cu hidrogenocarbonat au fost investigate cu metode voltametrice și cinetice (prin randamentul de obținere a O<sub>2</sub> din H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [20]. Raportul concentrațiilor de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> și Mn<sup>2+</sup> influențează asupra activității catalitice, datele electrochimice arată că doar complexul neutru de Mn<sup>2+</sup>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> catalizează descompunerea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, în timp ce ionii pozitivi ai complexului [Mn<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> și [Mn<sup>2+</sup>(HCO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> nu sunt activi.

Catalazele sunt metaloenzime care protejează celula de pericolele oxidative produse de peroxidul de hidrogen în exces format în timpul metabolismului oxigenului [21]. Peroxidul de hidrogen este distrus, formând oxigen și apă într-o reacție de disproporționare:



Această reacție este exotermă (cu entalpia experimentală de 52 kcal/mol; teoretic 51 kcal/mol) [22], ceea ce înseamnă că una sau mai multe etape din ciclul catalitic al enzimei poate avea o forță energetică mare.

## 2. STUDIUL TEORETIC AL REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN

În acest capitol au fost studiate prin calcule cuanto-chimice structurile electronice ale speciilor ce participă în reacțiile intermediare a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen.

### 1.1. Studiul structurii electronice și al teoriei vibronice a peroxidului de hidrogen

În prezenta lucrare, investigațiile au început de la cea mai înaltă posibilă simetrie D<sub>∞h</sub> a moleculei de peroxid de hidrogen, s-au analizat distorsiunile planare ale stărilor de tranziție *cis*-(C<sub>2v</sub>) și *trans*-(C<sub>2h</sub>) și apoi la echilibru forma „carte deschisă” (C<sub>2</sub>) s-a demonstrat că la fiecare pas denaturarea moleculei, însoțită de o scădere a simetriei configurației nucleare, este cauzată de *pseudo-efectului Jahn-Teller*. [23, 24]. În configurația D<sub>∞h</sub>, sistemul molecular H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> format din patru atomi are șapte grade de libertate vibraționale, care se transformă conform

reprezențărilor ireductibile  $2\sigma_g^+ + \sigma_u^+ + \pi_g + \pi_u$ . Avem două distorsiuni de tip  $\pi_u$  și  $\pi_g$ , care corespund cu deplasarea și transformarea liniară a configurației nucleare  $D_{\infty h}$  în stare de tranziție *cis*-( $C_{2v}$ ) și *trans*-( $C_{2h}$ ), rămânând cu toate acestea în plan. Schematic aceste două distorsiuni sunt prezentate în Figura 2.1, *a* și *b*.

În geometria planară optimizată  $C_{2v}$  și  $C_{2h}$  există o vibrație care tinde să iasă din plan (distorsiunea de tip  $a_2$  pentru simetria  $C_{2v}$  și  $a_u$  pentru simetria  $C_{2h}$ ), care în final ia forma de „carte deschisă” cu simetria  $C_2$  (Figura 2.1, *c*, *d*).

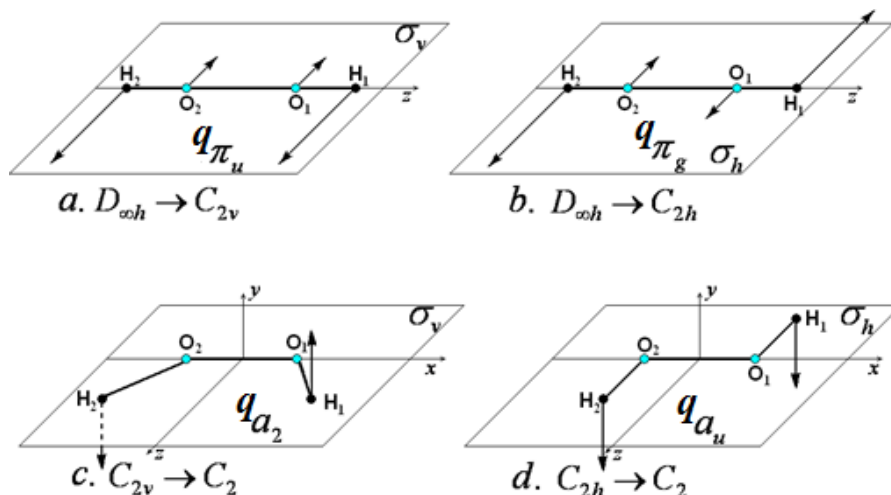


Fig. 2.1. Axele de coordonate și atomii numerotați pentru molecula de peroxid de hidrogen [23].

În Figura 2.2 sunt prezentate secțiunile corespunzătoare ale coordonatelor  $q_{\bar{\Gamma}}$  de-a lungul suprafeței energiei potențiale. Energia de stabilizare este egală cu 0,17 kcal/mol în cazul distorsiunilor de tip  $C_{2h} \rightarrow C_2$  și 0,27 kcal/mol în cazul  $C_{2v} \rightarrow C_2$ .

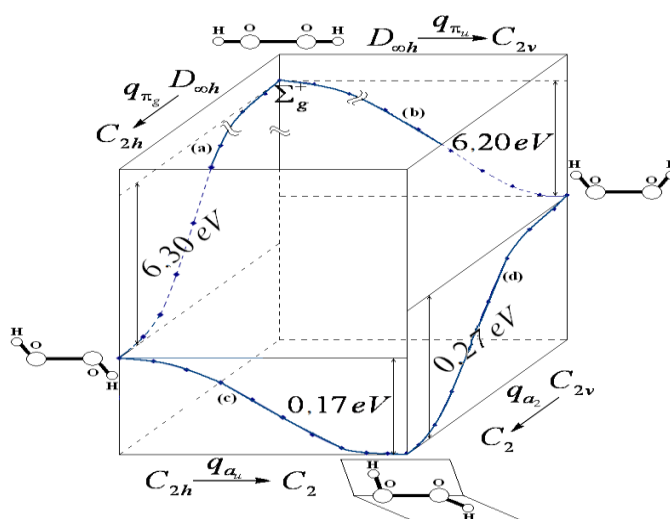


Fig. 2.2. Patru secțiuni transversale pe suprafața energiei potențiale, a moleculei de  $H_2O_2$  de-a lungul coordonatelor:  $q_{\pi_u}$  ( $D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$ ),  $q_{\pi_g}$  ( $D_{\infty h} \rightarrow C_{2h}$ ),  $q_{a_2}$  ( $C_{2v} \rightarrow C_2$ ) și  $q_{a_u}$  ( $C_{2h} \rightarrow C_2$ ) [23].



## 1.2. Studiul teoretic al unor reacții intermediare cu participarea radicalilor activi ai oxigenului

Cu ajutorul calculelor cuanto-chimice se studiază reacțiile intermediare ce au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen cu participarea radicalilor liberi HO<sup>•</sup> și HO<sub>2</sub><sup>•</sup> [25, 26].

**I. Reacția H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HO<sup>•</sup>.** A fost analizată interacțiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul HO<sup>•</sup> conform ecuației reacției:



În Figura 2.3 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Calculele arată că complexul pre-reacție are o energie de legătură de -24,79 kcal/mol, energia stării de tranziție este de -24,16 kcal/mol, iar complexul post-reacție are o energie de stabilizare de -40,66 kcal/mol. Energia de activare a acestei reacții are o valoare de 0,63 kcal/mol.

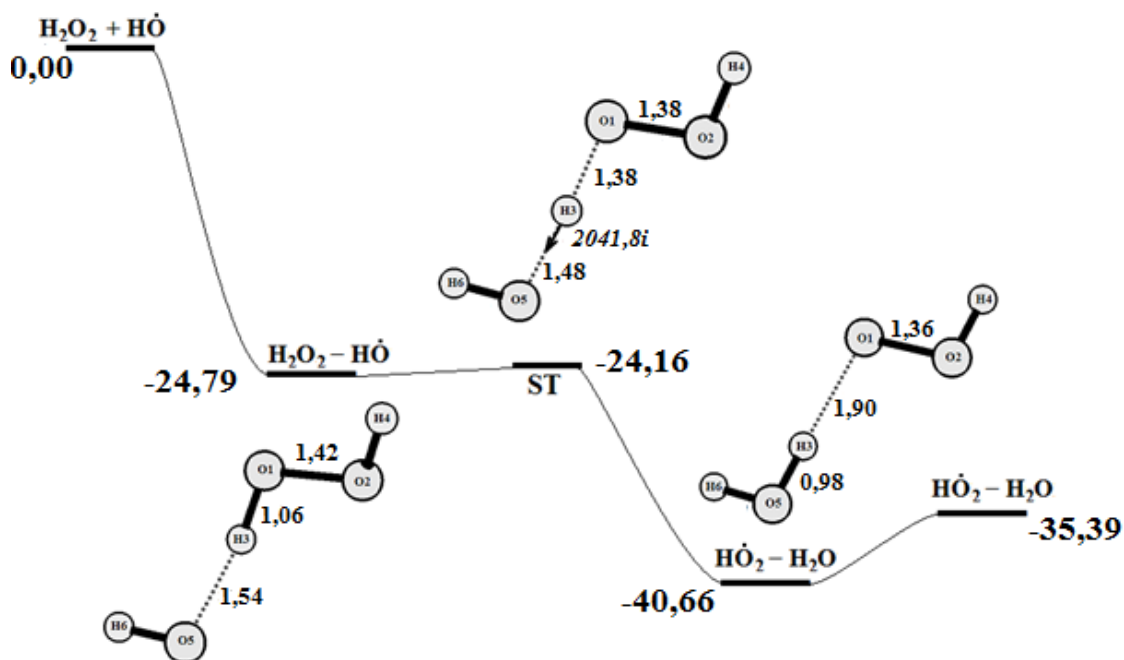


Fig. 2.3. Profilul energetic de formare a radicalului HO<sub>2</sub><sup>•</sup> prin interacțiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul HO<sup>•</sup>.

**II. Reacția H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.** În ultimii ani, mai multe studii au contribuit la calculul teoretic al legăturii de hidrogen cu formarea unor complecși dintre radicalii HO<sub>x</sub> (HO<sup>•</sup> și HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) și molecule, cum sunt H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [27-31]. Ecuația reacției propuse pentru analiza teoretică este:



În Figura 2.4 se prezintă schematic profilul energetic al acestei reacții. Calculele arată că complexul pre-reacție are o energie de legătură de -17,19 kcal/mol, starea de tranziție are o

energie de -0,56 kcal/mol și complexul post-reacție posedă o energie de stabilizare de -19,77 kcal/mol. Energia de activare a acestei reacții are valoarea de 16,63 kcal/mol.

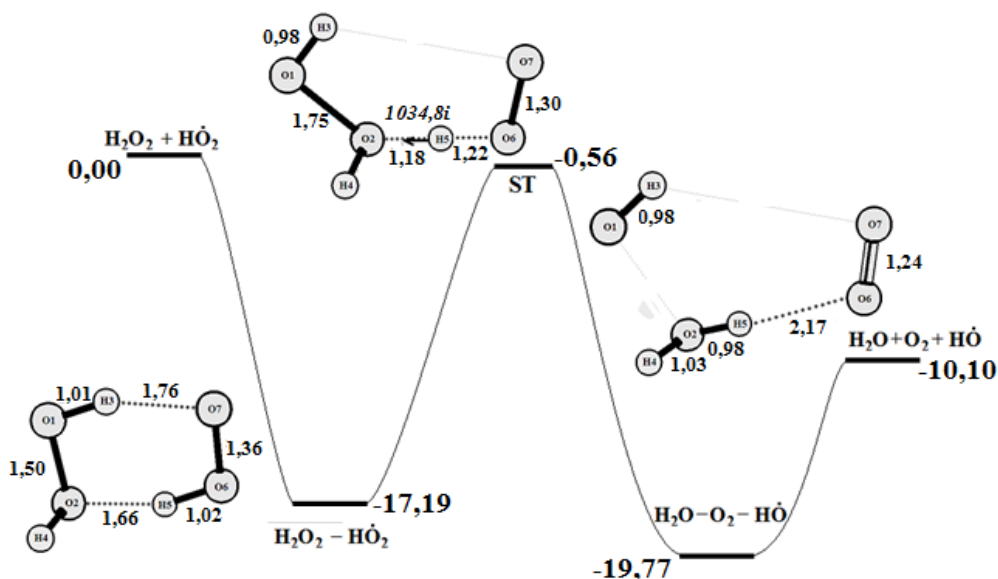


Fig. 2.4. Modul optim de interacțiune a radicalului  $\text{HO}_2^\bullet$  și  $\text{H}_2\text{O}_2$  cu obținerea radicalului  $\text{HO}^\bullet$ .

**III. Reacția  $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ .** Interacțiunea dintre doi radicali  $\text{HO}_2^\bullet$  poate fi considerată un proces de întrerupere a reacțiilor radicalice, conform ecuației reacției:



În Figura 2.5 este evidentă localizarea stării de tranziție de la reactanți spre produși [32]. Energia de activare a acestei reacții este foarte mică având valoarea de 1,07 kcal/mol. Câștigul total de energie al acestei reacții este de 35,14 kcal/mol.

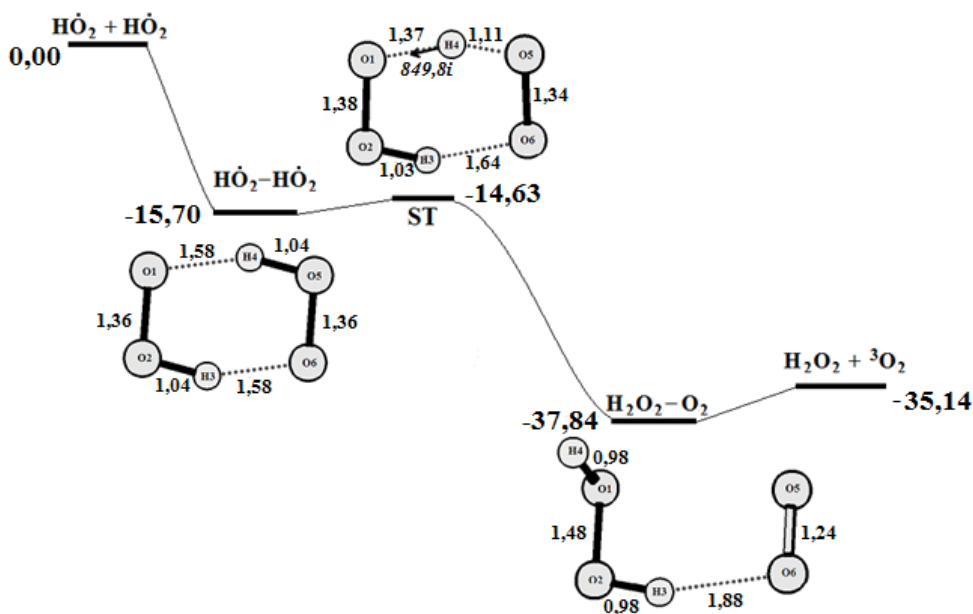


Fig. 2.5. Reacția de combinare a doi radicali  $\text{HO}_2^\bullet$  cu obținerea moleculei de oxigen și peroxid de hidrogen [32].

IV. **Reacția  $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$**  [33]. A fost investigat teoretic mecanismul reacției:



În Figura 2.6 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Calculele arată că complexul până la reacție are o energie de legătură de -16,62 kcal/mol, pentru starea de tranziție energia este de -13,87 kcal/mol, energia de stabilizare a complexului de după reacție fiind de -71,91 kcal/mol. Rezultatul obținut confirmă că complexul stării de tranziție este mai puțin stabil decât reactanții și energia de activare a acestei reacții are o valoare de 1,75 kcal/mol.

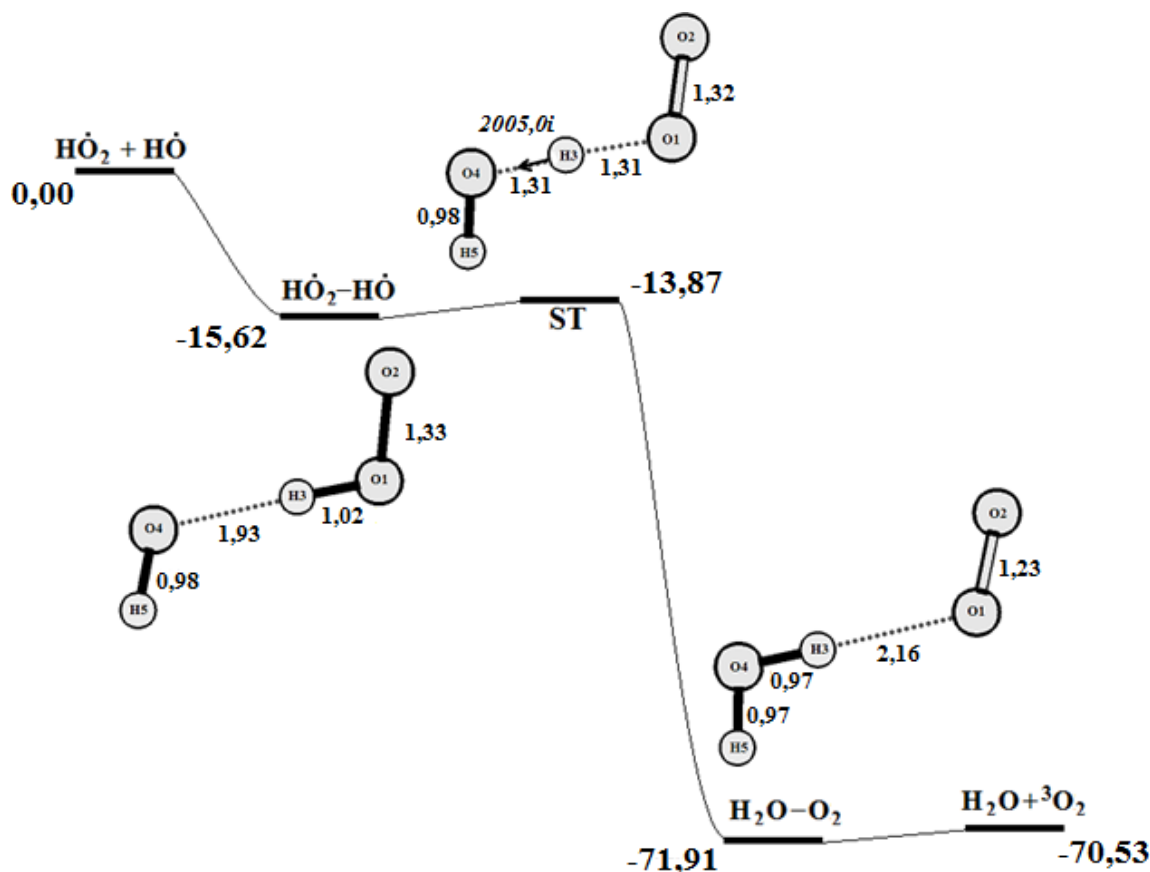
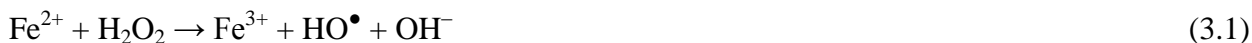


Fig. 2.6. Combinarea radicalilor  $\text{HO}^\bullet$  și  $\text{HO}_2^\bullet$ .

### 3. MODELAREA REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN SUB ACȚIUNEA COMPUȘILOR METALELOR DE TRANZIȚIE

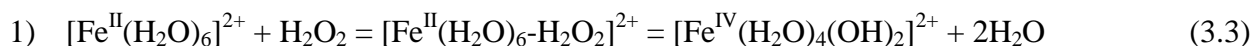
#### 3.1. Investigații teoretice ale reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența reagentului *Fenton*

În cazul sistemului *Fenton* clasic sunt propuse două alternative pentru speciile oxidante formate: radicali hidroxil liberi sau intermediari, precum complecși ai fierului(IV) (în stare de oxidare înaltă), spre exemplu ionul feril,  $\text{FeO}^{2+}$ :



Pentru studiul mecanismului de influență a reactivului *Fenton* asupra procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen, care decurge după un mecanism de reacții radicalice înlanțuite, s-a modelat schema reacției de descompunere [34-36], analizându-se și reacțiile intermediare ale lor.

Acest proces se desfășoară în 4 etape:



Reacția totală:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  cu regenerarea complexului  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

**I etapă  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(1) + \text{H}_2\text{O}_2$ .** Ca rezultat al reacției are loc scindarea homolitică a legăturii O1-O2, cu obținerea a două molecule de  $\text{H}_2\text{O}$  legate de compusul complex prin intermediul a două legături de hidrogen (Figura 3.1).

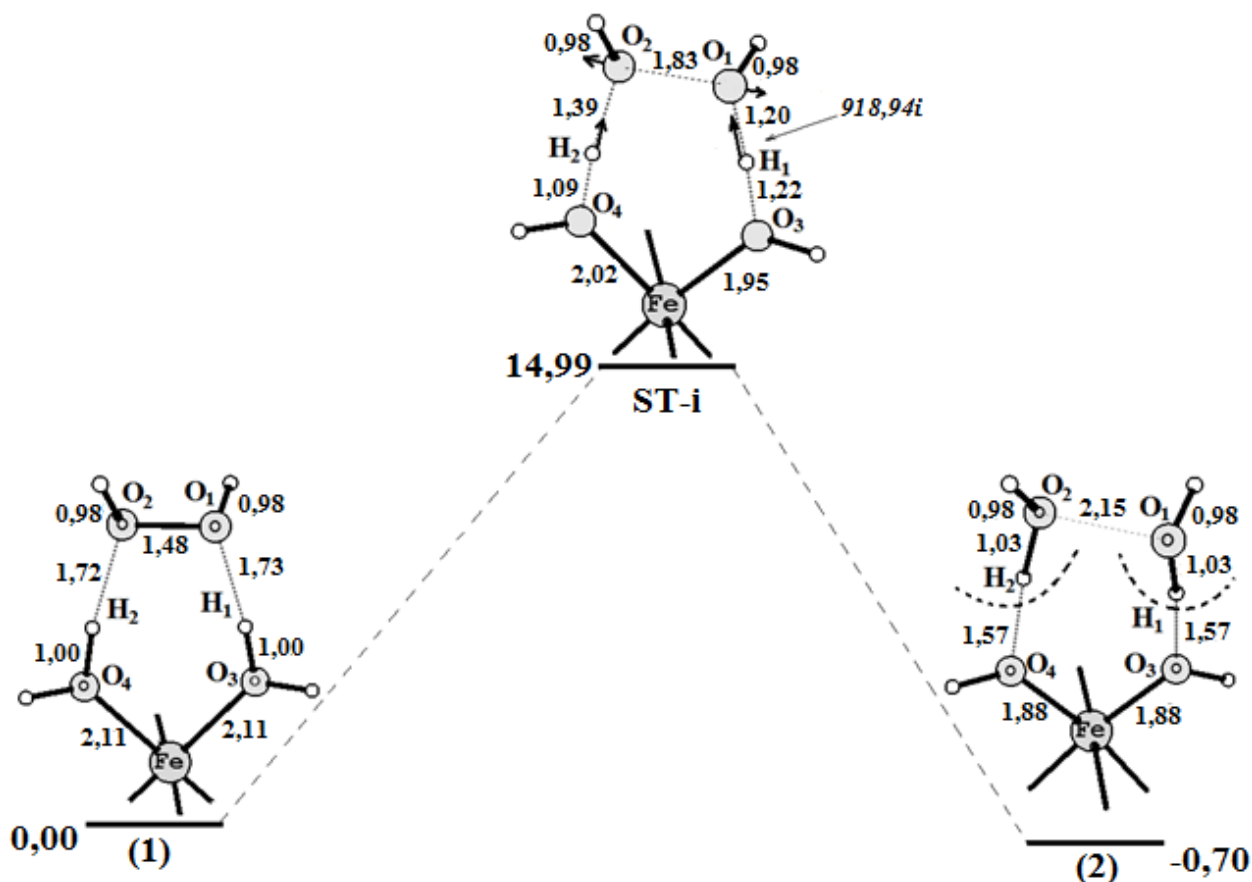


Fig. 3.1. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (1) în (2) prin starea de tranziție ST-i [35].

Energia de activare a acestei reacții este de 14,99 kcal/mol, iar câștigul energetic este de 0,70 kcal/mol, această etapă a reacției fiind una exotermă (Figura 3.1). Analizând complexul activ (ST-i) se observă migrarea atomilor de hidrogen H1 și H2, cu scindarea legăturii O1-O2 în molecula peroxidului de hidrogen și mărirea lungimii legăturii O1-O2 de la 1,48 până la 1,83 Å.

**A II-a etapă  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ .** Această etapă începe cu complexarea peroxidului de hidrogen la compusul  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  prin intermediul legăturii de hidrogen O3-H1 cu o lungime a legăturii de 1,55 Å, așa cum este reprezentat în Figura 3.2. De asemenea legătura O1-H1 în intermediarul (3) este de 1,04 Å, fiind mai lungă decât legătura simplă din peroxidul de hidrogen care este de 0,99 Å. Profilul energetic al reacției este arătat în Figura 3.2 cu câteva configurații intermediare pe parcursul reacției.

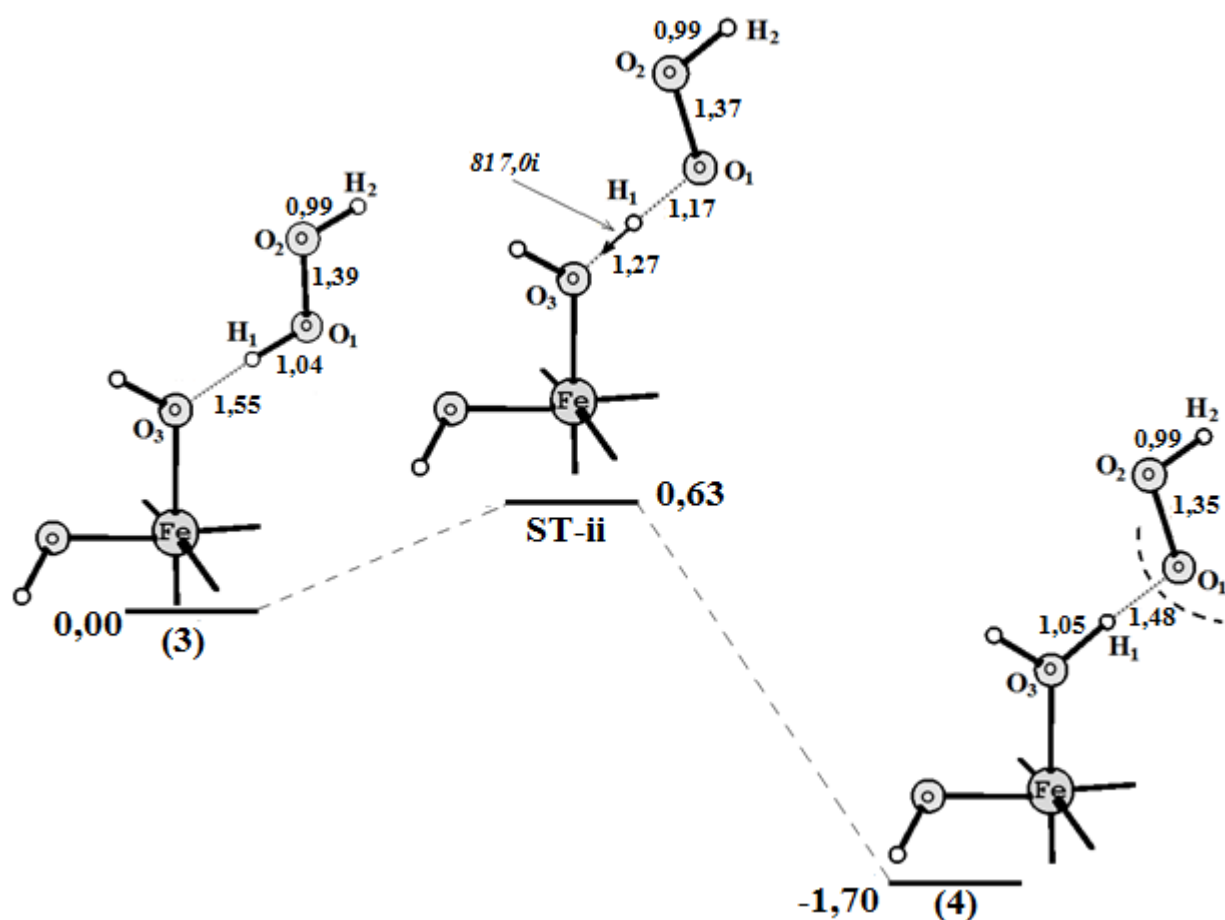
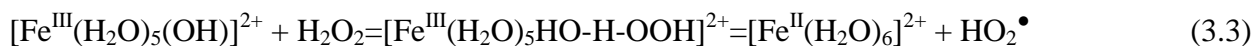


Fig. 3.2. Transferul protonului, profilul energetic și modul de transformare a complexului (3) în (4) prin starea de tranziție ST-ii [36].

Configurația stării de tranziție (ST-ii) (Figura 3.2) este caracterizată prin transferul protonului și are o singură frecvență imaginară cu valoarea de 817,0i  $\text{cm}^{-1}$ , care corespunde mișcării atomului de hidrogen H1 între compusul complex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  și molecula

peroxidului de hidrogen (ST-ii). Energia de activare a acestei reacții este de 0,63 kcal/mol, iar profitul energetic de 1,7 kcal/mol, aceasta fiind o reacție exotermă.

**A III-a etapă  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ .** La această etapă, ca și în etapa a 2-a, are loc transferul intermolecular al hidrogenului de la molecula de peroxid de hidrogen la complexul (5) conform schemei din Figura 3.3 după ecuația reacției:



Molecula de peroxid de hidrogen în configurația (5) (Figura 3.3) este legată prin intermediul legăturii de hidrogen O3-H1, care are valoarea de 1,52 Å. Legătura O1-O2 este de 1,41 Å, iar O2-H2 de 0,98 Å.

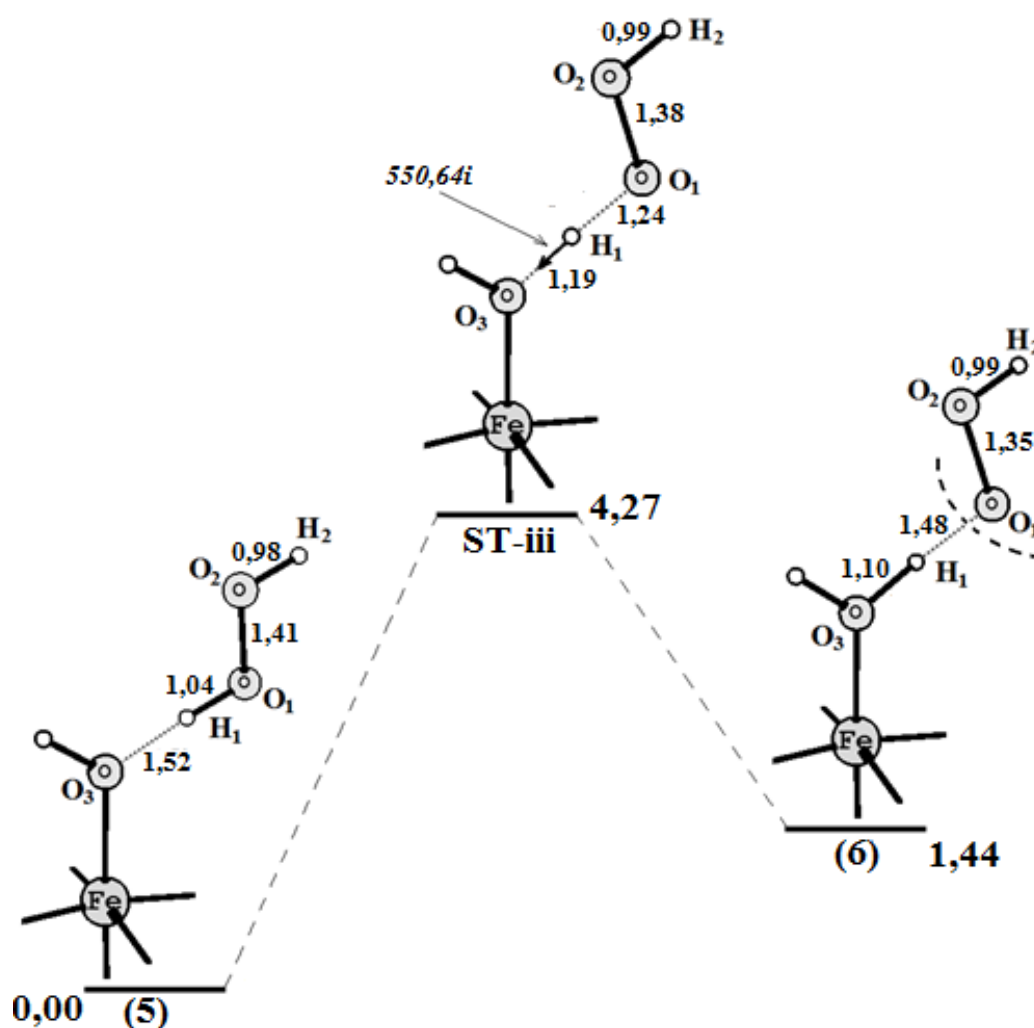


Fig. 3.3. Profilul energetic al reacției cu punerea în libertate a radicalului  $\text{HO}_2^\bullet$  [36].

Energia de activare a acestei reacții are valoarea de 4,27 kcal/mol. Reacția este una endotermă cu valoare energetică totală egală cu 1,44 kcal/mol.

**A IV-a etapă.** Interacțiunea dintre doi radicali hidroperoxil  $\text{HO}_2^\bullet$  este un proces de întrerupere a reacțiilor radicalice:  $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ . Această reacție a fost analizată și descrisă în **Capitolul 2** și poate fi exprimată prin ecuația:



ca rezultat obținându-se peroxidul de hidrogen și oxigenul molecular.

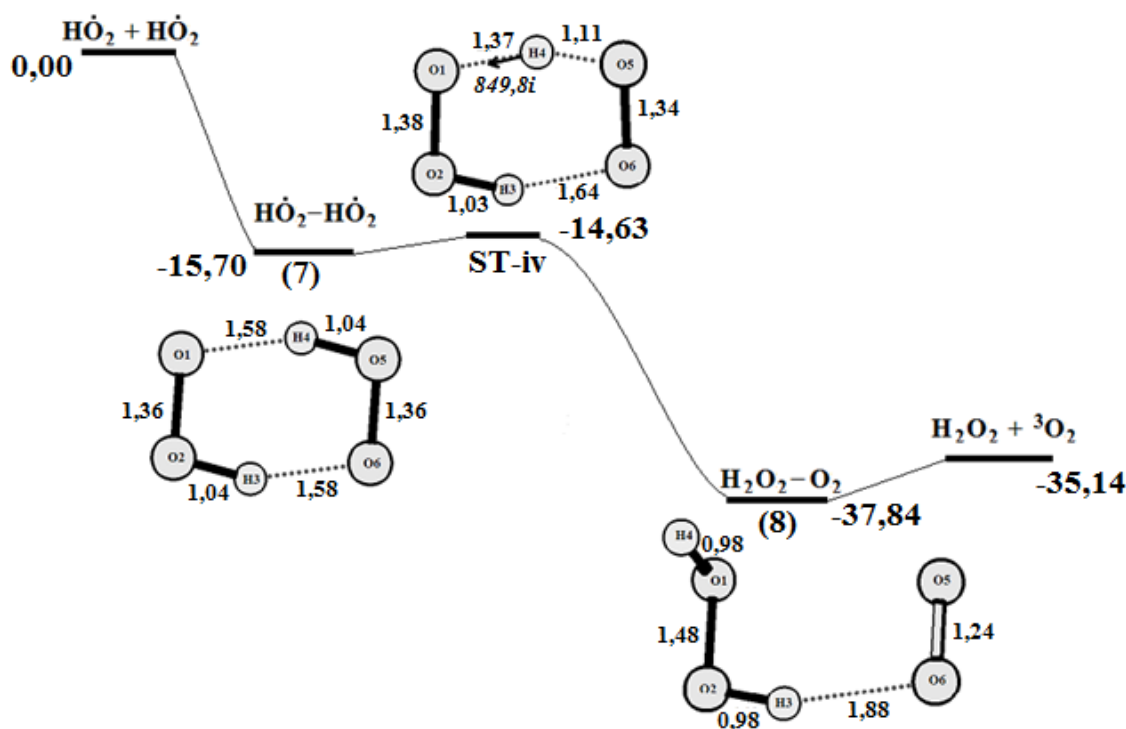


Fig. 3.4. Reacția de combinare a doi radicali  $\text{HO}_2^\bullet$  cu obținerea moleculei de oxigen și a peroxidului de hidrogen [36].

În Figura 3.4 este arătată localizarea stării de tranziție (ST-iv). Calculele frecvenței armonice vibraționale dovedesc că starea de tranziție obținută este într-un adevărat punct de „șă” de ordinul unu, caracterizată printr-o frecvență imaginară egală cu  $849,78i \text{ cm}^{-1}$  care corespunde mișcării atomului de hidrogen H4 între radicalii  $\text{HO}_2^\bullet$ .

Rezultatul reacției (1.4) este obținerea complexului  $\text{H}_2\text{O}_2-\text{O}_2$  legat prin legătură de hidrogen care are valoarea energetică cu -22,14 kcal/mol mai mică decât cea a substanțelor reactante. Câștigul de energie total al acestei reacții (1.4) este de 35,14 kcal/mol față de valoarea experimentală care are valoarea de 38,28 kcal/mol. Din acest motiv, reacția descrisă este caracterizată ca una exotermă din punct de vedere termodinamic [33].

Profilul energetic calculat pentru întregul ciclu de reacție (toate valorile sunt în kcal/mol) este prezentat în Figura 3.5.

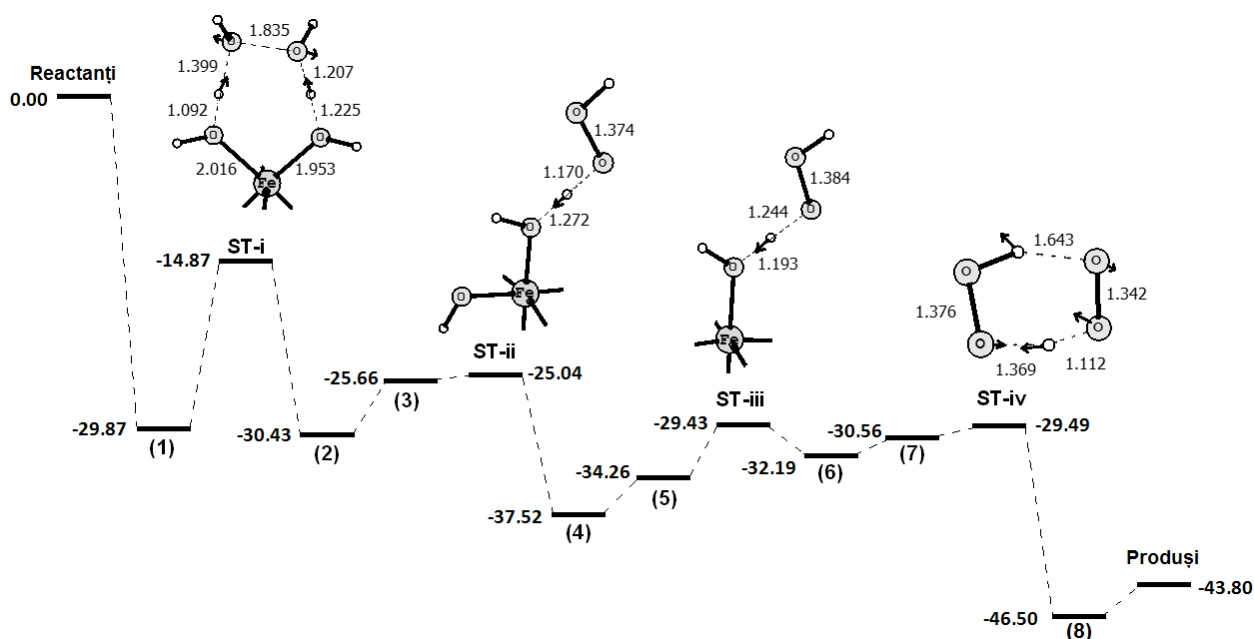


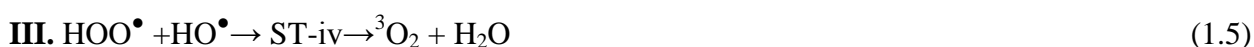
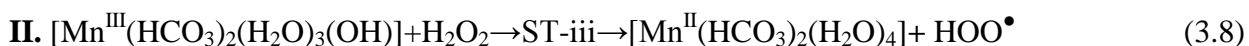
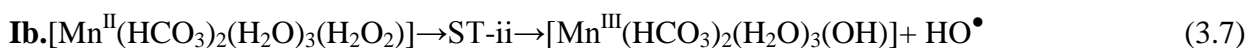
Fig. 3.5. Profilul energetic calculat al întregului ciclu de reacție (valorile sunt în kcal/mol) [36].

În Figura 3.5 este ilustrat procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Acest proces este constituit din 4 etape, fiecare având câte o stare de tranziție. Pentru toate configurațiile intermediare (ST-i, ST-ii, ST-iii și ST-iv), au fost calculate frecvențele vibraționale pentru a se asigura că există doar o singură frecvență imaginară și a confirma că aceasta corespunde unui minim local pe suprafața energiei potențiale.

### 3.2. Studii cuanto-chimice ale reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența compușilor coordinativi ai manganului

Combinările coordinative ale manganului au fost cercetate foarte puțin în calitate de catalizatori ai reacțiilor de oxido-reducere din cauza dificultății studierii manganului la general. [37, 38].

Scopul principal al acestei cercetări este de a studia teoretic etapa de inițiere a reacției, cu punerea în libertate a radicalului  $\text{HO}^\bullet$ . Procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen constă din trei etape:





**Etapa Ia**  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Compusul Mn(II) se oxidează cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  până la complexul  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^{2+}$ , unde are loc scindarea homolitică a legăturii O1-O2 și generarea unei molecule de apă și a radicalului hidroxil  $\text{HO}^\bullet$  cu ruperea unui atom de hidrogen H1 de la molecula de apă respectivă și obținerea unui ion OH cu sarcină negativă legat de ionul central al manganului. Lungimea legăturii O1-O2 în molecula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la începutul reacției era egală cu 1,48 Å, iar în urma scindării aceasta crește până la 2,24 Å (Figura 3.6).

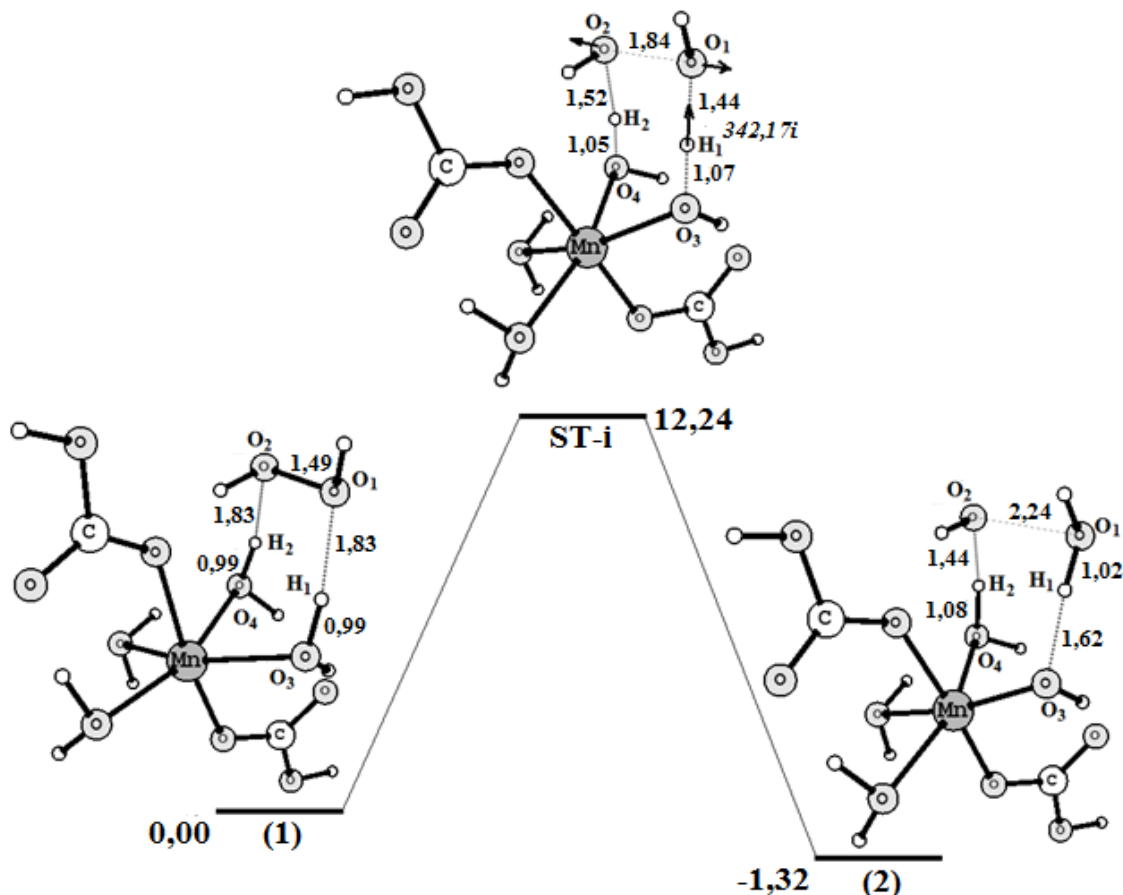
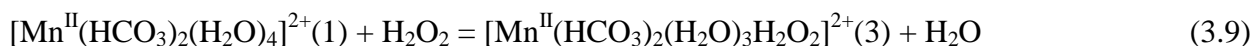


Fig. 3.6. Profilul energetic și transformarea complexului (1) în (3) prin starea de tranziție ST-i.

Energia de activare a acestei reacții este  $E_a = 12,21$  kcal/mol, cu un câștig total al reacției de 1,31 kcal/mol, deci este o reacție exotermă.

**Etapa Ib**  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  (3). Se presupune că la prima etapă a reacției are loc înlocuirea unei molecule de apă cu peroxidul de hidrogen în complexul studiat  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  (3), conform reacției:



Prin urmare, au fost caracterizate proprietățile structurale și electronice ale complexului  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  (3). Calculele au arătat că presupusul schimb între  $\text{H}_2\text{O}$  cu un ligand

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> este termodinamic ușor favorizat, cu o valoare a energiei de 5,08 kcal/mol. Această etapă are loc conform reacției:



Energia de activare a acestui proces este de 6,65 kcal/mol. Această reacție este una endotermă cu valoarea energiei de 3,76 kcal/mol (Figura 3.7). Ca rezultat al reacției are loc punerea în libertate a radicalului HO<sup>•</sup> care ulterior participă în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. În ambele cazuri (Ia și Ib) prioritară este scindarea legăturii O-O din molecula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mai exact energia de rupere a acestei legături. Energiile de scindare a legăturii O-O sunt egale cu 12,24 kcal/mol și 6,65 kcal/mol, respectiv.

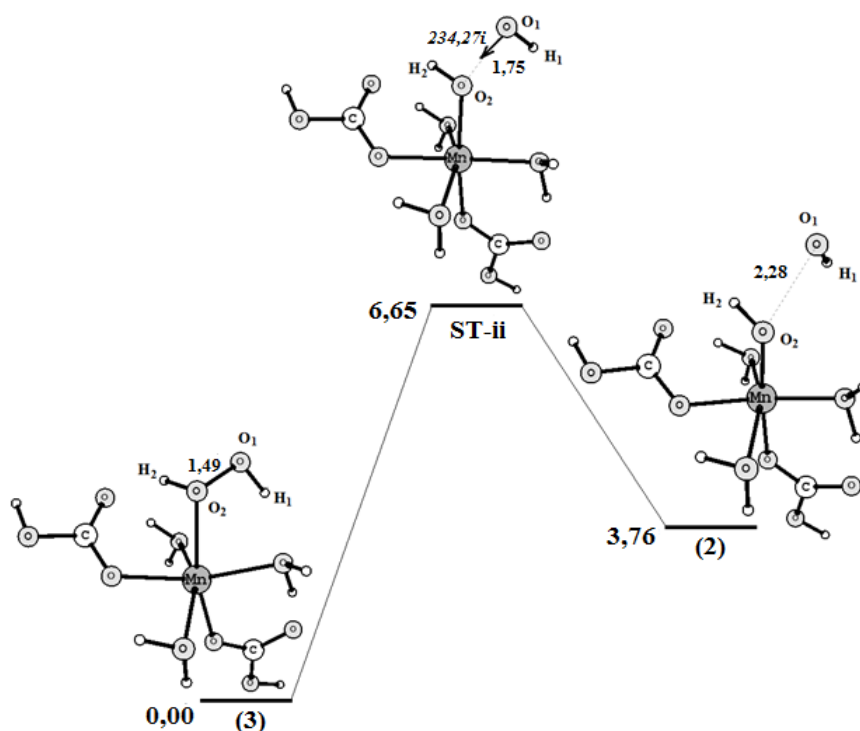


Fig. 3.7. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (3) în (4) cu (S=5/2) prin starea de tranziție ST-ii.

**A II-a etapă**  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ . La această etapă are loc transferul intermolecular a protonului de la molecula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la complexul  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$ . Ca rezultat se obține intermediarul (6) cu generarea radicalului hidroperoxil HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (Figura 3.8).

Inițial o moleculă de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interacționează cu complexul  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$  obținându-se intermediarul  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{HO-H-OOH}]$  (5).

La ultima etapă are loc generarea complexului inițial  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  și punerea în libertate a radicalului hidroperoxil HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (Figura 3.8) conform ecuației:



Din punct de vedere termodinamic această reacție este endotermă, cu valoarea energiei de 17,68 kcal/mol. Energia de activare a reacției este de 24,85 kcal/mol.

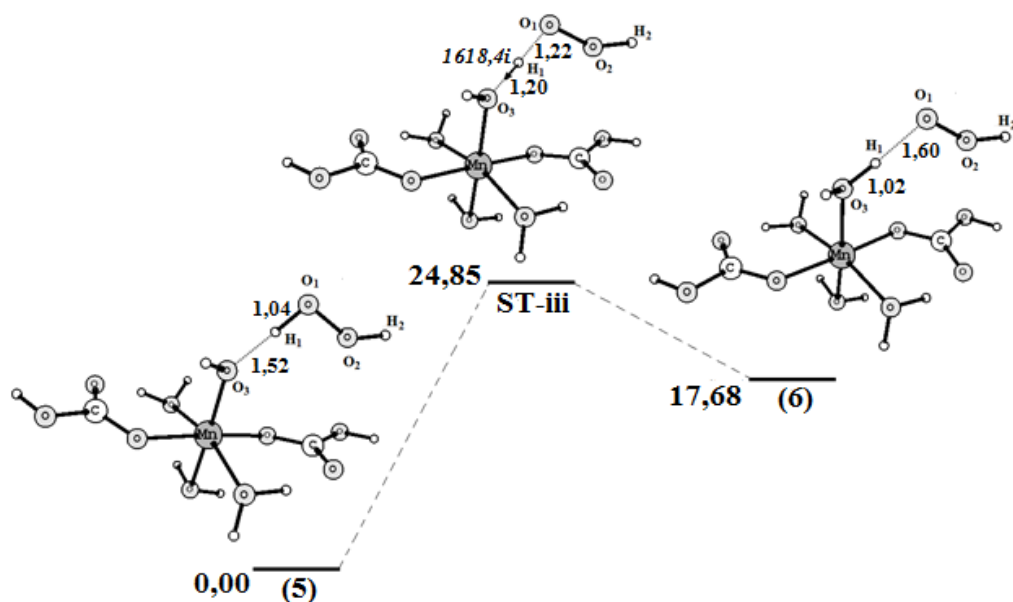


Fig. 3.8. Profilul energetic al reacției cu generarea complexului inițial și a radicalului  $\text{HO}_2^\bullet$ .

**A III-a etapă.** Atât radicalul  $\text{HO}^\bullet$ , cât și radicalul  $\text{HO}_2^\bullet$  sunt foarte activi și reacționează energetic. Energia de activare a acestei reacții este de 1,75 kcal/mol. Ca rezultat se obține molecula de apă și oxigenul molecular  $^3\text{O}_2$  conform ecuației reacției:

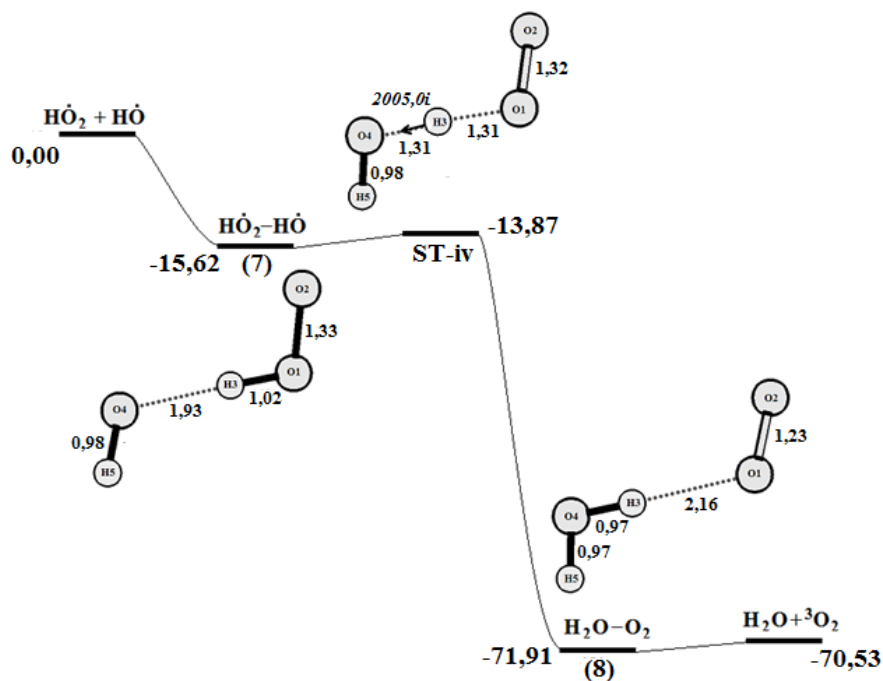


Fig. 3.9. Interacțiunea radicalului  $\text{HO}^\bullet$  cu  $\text{HO}_2^\bullet$  și obținerea moleculei de  $\text{O}_2$  (triplet) și a unei molecule de apă.

În Figura 3.10 sunt prezentate structurile geometrice ale stărilor de tranziție ale reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența complexelor Mn(II). Pentru toți complexii intermediari (ST-i, ST-ii, ST-iii și ST-iv) au fost calculate frecvențele vibraționale pentru a ne asigura că există doar o singură frecvență imaginară, care corespunde unui minim local pe suprafața de energie potențială.

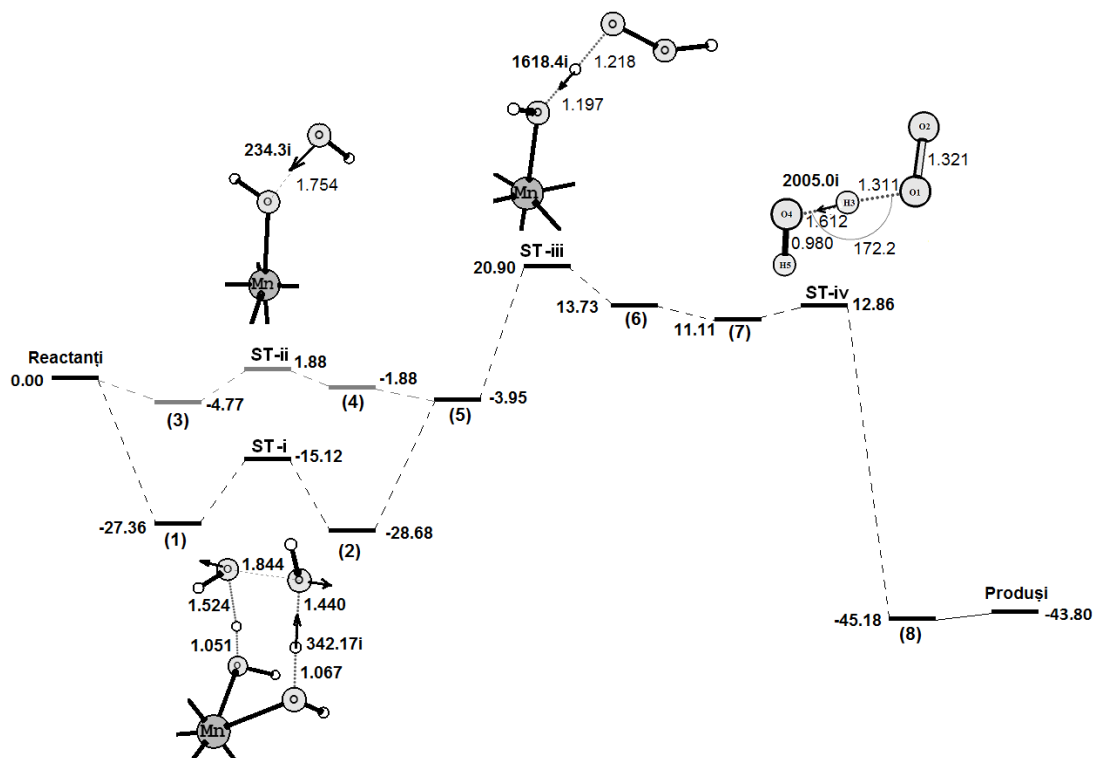
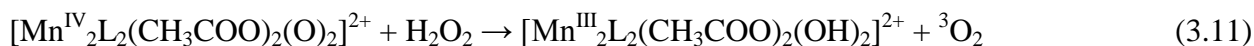
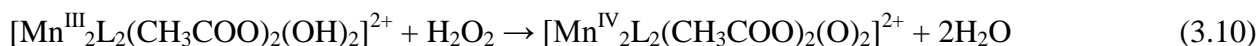


Fig. 3.10. Profilul energetic calculat al întregului ciclu de reacție (toate valorile sunt în kcal/mol).

### 3.3. Analiza teoretică a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu complecși binucleari ai manganului

Catalazele sunt metaloenzime care protejează celula de daunele oxidative produse de excesul de peroxid de hidrogen format în urma proceselor metabolice și sunt o parte importantă a mecanismelor care au loc în organismele vii [21, 39-41].

Așa cum a fost menționat anterior, obiectul de studiu a fost mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor complecși ai manganului  $[\text{Mn}_2(\text{L})(\text{RCOO})_2]^{2+}$ , unde este  $\text{L}=\text{N},\text{N}'$ -bis(2-piridilmetil)-etilamina, care decurge în două etape:



Reacția totală a mecanismului cercetat este:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow {}^3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

La I etapă o moleculă de peroxid de hidrogen se apropie simetric de complex cu atomii de oxigen orientați spre atomii de hidrogen ai liganzilor hidroxilici (OH) legați de complexul redus  $Mn_2(III)$ . Inițial se formează două legături de hidrogen O3-H1 și O4-H2 cu o lungime egală cu 2,36 Å. Acest lucru a fost anterior sugerat pe baza experimentelor [42]. În cazul dat se obține un complex stabil  $[Mn^{III}_2L_2(CH_3COO)_2(H_2O)_2-H_2O_2]^{2+}$ , energia de stabilizare fiind de 16,69 kcal/mol. Apoi în starea de tranziție legăturile de hidrogen se micșorează până la 1,36 Å, iar energia totală a sistemului până la 25,04 kcal/mol.

După calculele teoretice, această reacție se dovedește a fi endotermă, iar profilul energetic al mecanismului elaborat este prezentat în Figura 3.11.

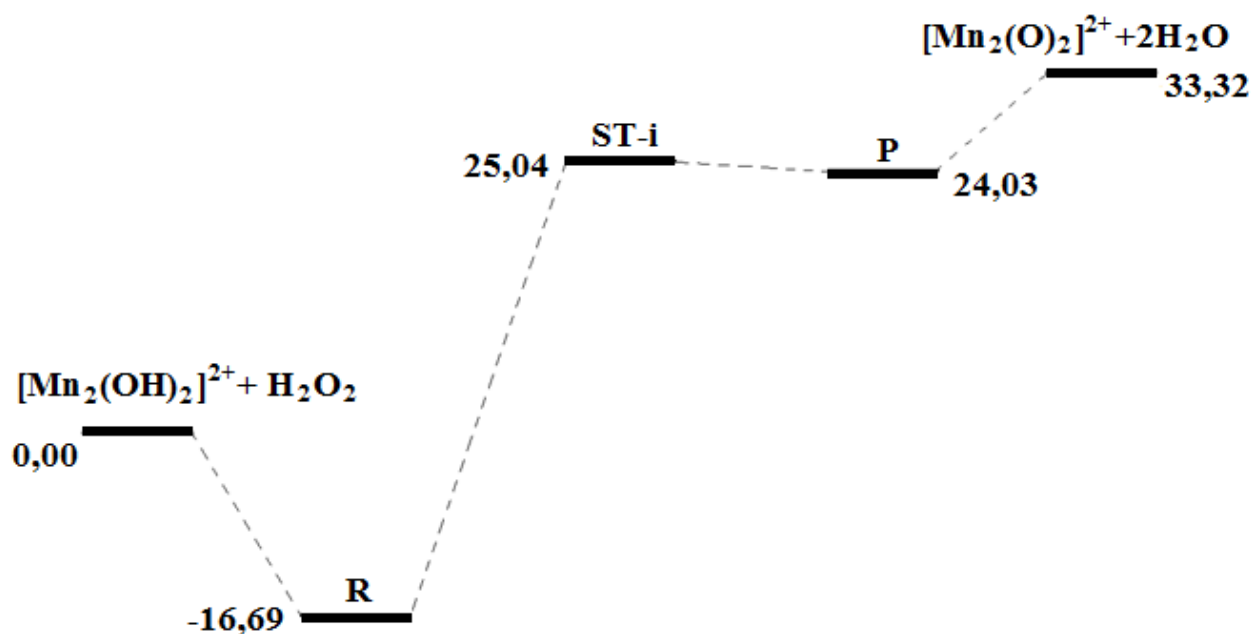


Fig. 3.11. Profilul energetic al I etapei a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen cu  $Mn_2(III)$  [39].

La etapa următoare se formează o moleculă de oxigen prin apropierea peroxidului de hidrogen de liganzii oxo-formați la prima etapă. Profilul energetic al acestui proces este prezentat în Figura 3.12. Această etapă poate fi descrisă ca un transfer de electroni de la atomii de oxigen ai peroxidului de hidrogen pe centrele de Mn-catalază, cuplat cu un transfer de protoni de la peroxid la liganzii oxo, cu obținerea liganzilor hidroxil.

Bariera de energie calculată pentru această etapă este de 4,58 kcal/mol, reacția se dovedește a fi exotermă cu o valoare a energiei de 70,72 kcal/mol (Figura 3.12).

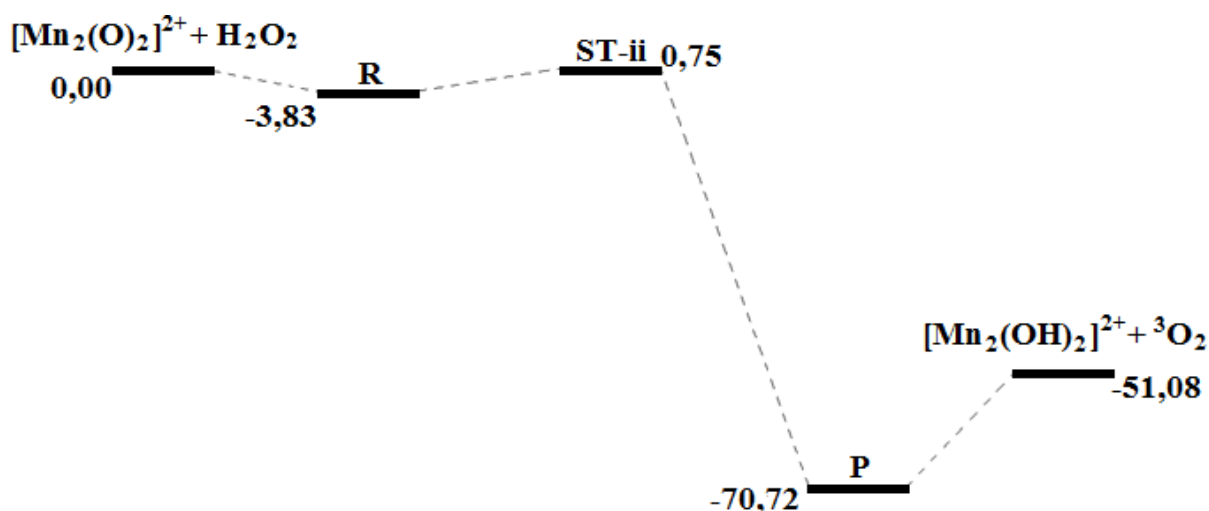


Fig. 3.12. Profilul energetic al etapei a II-a a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen cu  $\text{Mn}_2(\text{IV})$  [39].

Mecanismul general al reacției și profilul energetic este prezentat în Figura 3.13:

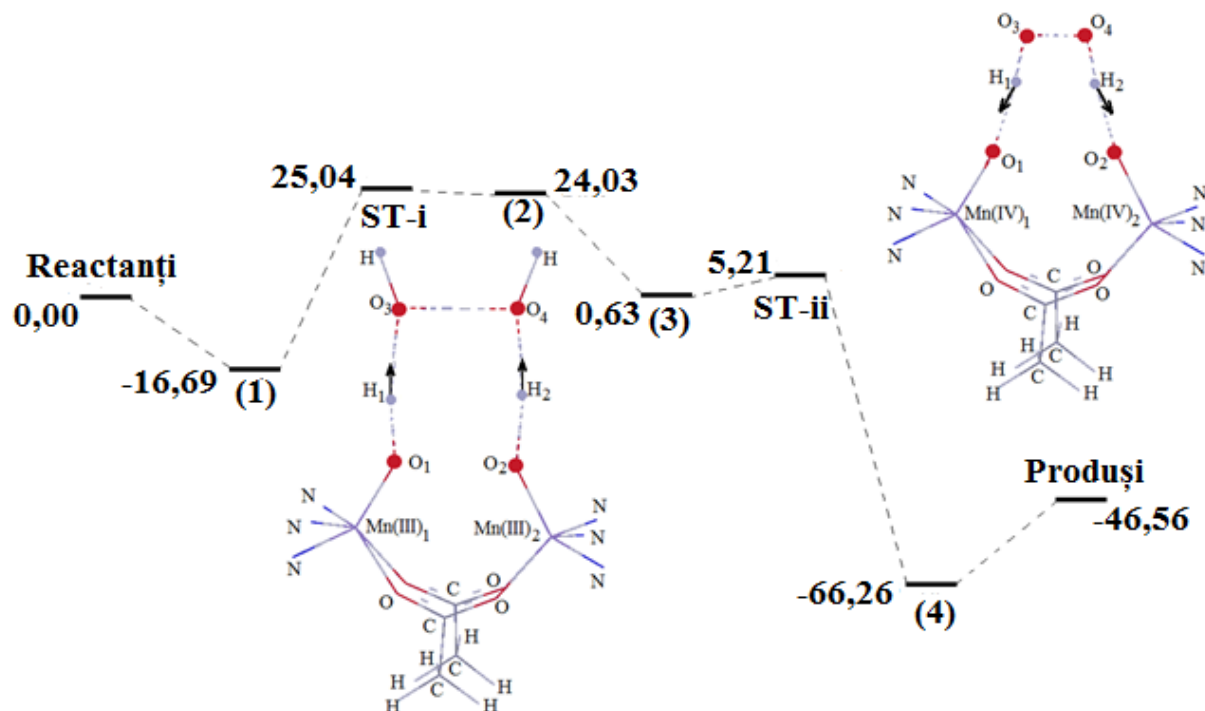


Fig. 3.13. Profilul energetic calculat pentru întregul ciclu catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen (toate valorile sunt în kcal/mol) [39].

În Figura 3.13 sunt prezentate structurile geometrice ale stărilor de tranziție ale reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen. Prima stare de tranziție (ST-i) are o energie de activare de 41,73 kcal/mol, fiind destul de mare față de cea de-a doua (ST-ii) care are o energie de activare de 4,58 kcal/mol. Studiul profilului energetic al mecanismului în întregime a confirmat că aceasta este o reacție exotermă cu un câștig de energie egal cu 46,56 kcal/mol.

#### 4. CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Au fost investigate trei sisteme catalitice, care includ compuși coordinativi ai Fe(II), Mn(II) și complecși binucleari ai Mn<sub>2</sub>(III), precum și reacțiile intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen, aplicând calcule cuanto-chimice *ab initio* și DFT:

1. S-a elaborat mecanismul de obținere a oxigenului și de regenerare a complexului inițial în reacția *Fenton*, care constă din patru etape. S-a demonstrat că scindarea legăturii O-O în molecula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, coordonată la prima etapă a reacției nu conduce la obținerea radicalului liber HO<sup>•</sup>, dar la formarea unui intermediar activ [Fe<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cu două grupe OH legate nemijlocit de ionul central [34-36].
2. S-a scos în evidență faptul că în cazul compusului complex [Mn<sup>II</sup>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], obținut la prima etapă, se pune în libertate radicalul HO<sup>•</sup>. Reacția globală decurge în trei etape. Au fost analizate două modalități de interacțiune a peroxidului cu complexul inițial. În primul caz molecula interacționează cu complexul în mod direct, iar în al doilea caz o moleculă de peroxid de hidrogen intră în compoziția complexului. În ambele cazuri s-a stabilit că ruperea legăturii O-O în molecula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, coordonată la prima etapă a reacției, conduce la generarea radicalului liber HO<sup>•</sup> [37, 38].
3. A fost demonstrat mecanismul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu complexul binuclear al manganului, Mn-catalaza, care constă din două etape [39-41].
4. Calculele cuanto-chimice efectuate au dovedit că în toate reacțiile studiate scindarea legăturii O-O din molecula de peroxid de hidrogen este cea mai dificilă din punct de vedere termodinamic, având energia de activare maximă.
5. S-a dovedit că geometriile liniare și planare ale peroxidului de hidrogen sunt instabile, totodată forma de echilibru mai stabilă, de “carte deschisă”, se datorează *pseudo-efectului Jahn-Teller* [23, 24].
6. S-a confirmat că reacțiile intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt convenabile din punct de vedere energetic. Au fost stabilite stările de tranziție ale reacțiilor cu participarea speciilor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sup>•</sup> și HO<sub>2</sub><sup>•</sup> [25, 26, 32].

**Problema științifică soluționată** constă în *elaborarea unor procedee originale* de calcul pentru diverse sisteme cuantice la interacțiunea chimică a unor complecși (enzime) cu molecule mici, care au permis identificarea unui șir de mecanisme de reacții, utile din punct de vedere practic. Verificarea procedeelelor s-a realizat prin calcule cuanto-chimice *ab initio* și DFT pentru

unii complecși activi ai Fe(II), Mn(II) și Mn<sub>2</sub>(III), cât și pentru reacțiile intermediare care au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

Cunoașterea mecanismelor elaborate este extrem de importantă pentru crearea și optimizarea unor scheme tehnologice eficiente într-un șir de domenii, cum sunt medicina (tratamentul cancerului de piele), protecția mediului (tratarea apelor reziduale), industria alimentară, industria textilă, cosmetologia etc.

***Recomandări:***

- Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor realizate sunt originale și contribuie la înțelegerea proceselor de descompunere a peroxidului de hidrogen și pot fi utilizate nemijlocit în designul sistemelor noi pentru activarea, stocarea sau transportul oxigenului molecular.
- Rezultatele obținute pot fi implementate pentru optimizarea proceselor catalitice utilizate în protecția mediului, industria alimentară, industria textilă, medicină etc.
- Metodologiile de calcul elaborate pot fi aplicate în domeniul științei și educației în scopul modelării inteligente a proceselor chimice și biochimice pentru simularea energetică și a mecanismelor interacțiunii substrat-enzimă.



## BIBLIOGRAFIE

1. Halliwell B., Gutteridge J. In: Free radicals in biology and medicine. 4th Edition: Oxford UK, 2007, 888 p.
2. Duca G. Free radicals in natural water. In: Free Radicals in Biology and Environment. Dordrecht. 1997, 27, p. 475-489.
3. Duca G. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications - Berlin, Heidelberg, Springer, 2012, 102, 478 p.
4. Stadman E., Berlett B. and Chock P. Manganese-dependent disproportionation of hydrogen peroxide in bicarbonate buffer. In: Proc. Natl. Acad. Sci. USA. January, 1990, 87, p. 384-388.
5. Сычев А., Исак В. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации  $O_2$ ,  $H_2O_2$  и окисление органических субстратов. В: Успехи химии. 1995, 64 (12), с. 1183-1208.
6. Strlič M., Kolar J., Pihlar B. The Effect of Metal Ion, pH and Temperature on the Yield of Oxidising Species in a Fenton-like System Determined by Aromatic Hydroxylation. In: Acta Chim Slov. 1999, 46 (4), p. 555-566.
7. Prousek J. Fenton Reaction after a Century. In: Chemické listy. 1995, 89 (1), p. 11-21.
8. Siedlecka E., Stepnowski P. Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and sulfates. In: Polish J. Environ. Studies. 2005, 14 (6), p. 823-828.
9. Deguillaume L., Leriche M., Chaumerliac N. Impact of radical versus non-radical pathway in the fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. In: Chemosphere. 2005, 60 (5), p. 718-724.
10. Sychev A., Isak V. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of  $O_2$  and  $H_2O_2$  and of the oxidation of organic substrates. In: Russian Chemical Reviews. 1995, 64, p. 1105-1129.
11. Hofer T. Method development for analysis of 8-oxodG as a biomarker for oxidative stress. In: Biosciences and Nutrition. 2001, 46 p.
12. Haber F., Weiss J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. In: Naturwissenschaften. 1932, 20, p. 948-950.
13. Haber F., Weiss J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. In: Proc. Roy. Soc. London, A. 1934, 147, p. 332-351.
14. Deguillaume L., Leriche M., Chaumerliac N. Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. In: Chemosphere. 2005, 60, p. 718-724.
15. George P. Some experiments on the reactions of potassium superoxide in aqueous solutions. In: Disc. Faraday Soc. 1947, 2, p. 196-205.
16. Koppenol W. The Haber-Weiss cycle – 70 years later. In: Redox Report. 2001, 6, p. 229-234.
17. Sychev A., Isak V. The catalase, peroxidase, and oxidase properties of the coordination compounds of manganese. In: Russian Chemical Reviews. 1993, 62 (3), p. 279-290.
18. Сычёв А., Исак В., Дао Ван Лап. Механизм реакции каталитического разложения перекиси водорода карбонатами Mn (II). В: Журн. Физ. Химии. 1978, 52, с. 107-112.
19. Сычёв А., Исак В., Дао, Ван Лап. Каталитические свойства карбонатных комплексов Mn (II) и Co(II) в реакциях разложения  $H_2O_2$ . В: Журн. Физ. Химии. 1977, 51, с. 363-366.
20. Tikhonov K. et al. Composition and CatalaseLike Activity of Mn(II)–Bicarbonate Complexes. In: Biochemistry (Moscow). 2006, 71 (11), p. 1270-1277.
21. Voet D.E., Voet J.G. Enzymatic Catalysis In: Biochemistry. New York: Wiley, 1995, p. 506-522.
22. Curtiss L. et al. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. In: J. Chem. Phys. 1991, 94, p. 7221-7230.
23. **Arsene I.**, Gorinchoy N., Ogurtsov I. Why hydrogen peroxide has a „skewed” shape. The II-nd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova. 2007, p. 72.
24. Gorinchoy N., Ogurtsov I., **Arsene I.** Vibronic origin of the “skewed” anticline configuration of the hydrogen peroxide molecule. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2008, 3(1), p. 105-111.
25. Ogurtsov I., **Arsene I.** Studiul teoretic a unor reacții cu participarea radicalilor  $HO_2^\bullet$  și  $HO^\bullet$  în reacțiile de descompunere a  $H_2O_2$ . XXIX-th Romanian Chemistry Conference. Căciulata. 2006, p. 169.

26. **Arsene I.** The theoretical study of some reactions with the participation of HO<sup>•</sup> and HO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2008, 3(2), p. 109-113.
27. Kim K. et al. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical (H<sub>2</sub>O·OH): The 2 A' and 2 A' minima. In: J. Chem. Phys. 1991, 94, p. 2057-2062.
28. Xie, Y., Schaefer, H.F. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical (H<sub>2</sub>O·HO): The global minimum. In: J. Chem. Phys. 1993, 98, p. 8829-8833.
29. Wang B., Hou H., Gu Y. Density functional study of the hydrogen bonding: H<sub>2</sub>O·HO. In: Chem. Phys. Lett. 1999, 303, p. 96-100.
30. Aloisio S., Francisco J. Existence of a Hydroperoxy and Water (HO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) Radical Complex. In: J. Phys. Chem. A. 1998, 102, p. 1899-1902.
31. Nelander B. The Peroxy Radical as Hydrogen Bond Donor and Hydrogen Bond Acceptor. A Matrix Isolation Study. In: J. Phys. Chem. A. 1997, 101, p. 9092-9096.
32. **Arsene I.** and Gorinchoy N. Dft study of transition states and products of radical reaction HO<sub>2</sub><sup>•</sup> + HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, Republica Moldova. 8-9 octombrie 2015, p. 37.
33. Tyndall G. et al. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. In: J. Geophys. Res. 2001, 106, p. 12157-12182.
34. Ogurtsov I., **Arsene I.** Theoretical study of HO<sup>•</sup> radical generation in hydrogen peroxide disproportionation by Fenton reagent. The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" Chişinău. 2006, p. 159.
35. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT Study of hydrogen peroxide decomposition by Fenton reagent. The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, Moldova. October 24 – 26, 2012, p. 57.
36. **Arsene I.** and Gorinchoy N. Dft study of the entire reaction cycle of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and O<sub>2</sub> generation catalyzed by fenton reagent. The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy, Chişinău, Republic Moldova. May 28-30, 2014, p. 52.
37. Ogurtsov I., **Arsene I.** Ab initio study of some intermediate complexes in disproportionation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Mn(II) buffer. 12-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. 2006, p. 28.
38. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of some intermediate complexes in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Mn(II) buffer. The 15-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. 2013, p. 26.
39. **Arsene I.** Studiul teoretic al descompunerii peroxidului de hidrogen cu complecşi dinucleari ai manganului. In: Studia universitatis moldaviae. Ştiinţe reale şi ale naturii. 2015, 6(86), p. 168-175.
40. **Arsene I.** Theoretical study of the decomposition of the hydrogen peroxide under the action of dinuclear manganese complexes. 13-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. 2008, p. 27.
41. **Arsene I.** and Gorinchoy N. Ab initio study of hydrogen peroxide decomposition by dinuclear manganese complex [(bpea)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. The 14-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. 2010, p. 22.
42. Romero I. et al. A Dinuclear Manganese(II) Complex with the {Mn<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> Core: Synthesis, Structure, Characterization, Electroinduced Transformation, and Catalase-like Activity. In: J. Inorg.Chem. 2002, 41, p. 1795-1806.

## PUBLICAȚII LA TEMA TEZEI

- **Articole în culegeri naționale:**
  1. Gorinchoy N., Ogurtsov I., **Arsene I.** Vibronic origin of the “skewed” anticline configuration of the hydrogen peroxide molecule. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2008, 3(1), p.105-111.
  2. **Arsene I.** The theoretical study of some reactions with the participation of HO• and HO<sub>2</sub>• radicals. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2008, 3(2), p.109-113.
  3. **Arsene I.** Studiul teoretic al descompunerii peroxidului de hidrogen cu complecși dinucleari ai manganului. In: Studia Universitatis Moldaviae. Științe reale și ale naturii. 2015, 6(86), p.168-175.
- **Teze ale comunicărilor științifice:**
  1. Ogurtsov I., **Arsene I.** Ab initio study of some intermediate complexes in disproportionation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Mn(II) buffer. In: 12-th International Conference on Physical Chemistry, București, România, September 6-8, 2006, p. 28.
  2. Ogurtsov I., **Arsene I.** Theoretical study of HO• radical generation in hydrogen peroxide disproportionation by *Fenton* reagent. In: The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" Chișinău, September 27 – October 1, 2006, p. 159.
  3. Ogurtsov I., **Arsene I.** Studiul teoretic a unor reacții cu participarea radicalilor HO<sub>2</sub>• și HO• în reacțiile de descompunere a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: XXIX-th Romanian Chemistry Conference. Căciulata, October 4-6, 2006, p. 169.
  4. **Arsene I.**, Gorinchoy N., Ogurtsov I. Why hydrogen peroxide has a „skewed” shape. In: The II-nd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova, Chișinău, October 1-3, 2007, p. 72.
  5. **Arsene I.** Theoretical study of the decomposition of the hydrogen peroxide under the action of dinuclear manganese complexes. In: 13-th International Conference on Physical Chemistry, București, România, September 3-5, 2008, p. 27.
  6. **Arsene I.** and Gorinchoy N. Ab initio study of hydrogen peroxide decomposition by dinuclear manganese complex [(bpea)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. In: The 14-th International Conference on Physical Chemistry, București, România, June 2-4, 2010, p. 22.
  7. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT Study of hydrogen peroxide decomposition by *Fenton* reagent. In: The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chișinău, Moldova, October 24 – 26, 2012, p. 57.
  8. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of some intermediate complexes in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Mn(II) buffer. In: The 15-th International Conference on Physical Chemistry, București, România, September 11-13, 2013, p. 26.
  9. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of the entire reaction cycle of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and O<sub>2</sub> generation catalyzed by *Fenton* reagent. In: The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy, Chișinău, Moldova, May 28-30, 2014, p. 52.
  10. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of transition states and products of radical reaction HO<sub>2</sub>• + HO<sub>2</sub>• In: The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chișinău, Moldova, October 8-9, 2015, p. 37.

## ADNOTARE

**Arsene Ion, „Particularitățile cuanto-chimice ale reacțiilor intermediare în procesul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu participarea compușilor metalelor de tranziție”,** teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2017. Teza este expusă pe 115 pagini text de bază, inclusiv introducere, trei capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 235 referințe, o anexă, 65 figuri, 17 tabele și 43 de ecuații. Rezultatele obținute sunt publicate în 13 lucrări științifice.

**Cuvinte-cheie:** descompunerea peroxidului de hidrogen, radicali liberi, complecși ai metalelor de tranziție, calcule *ab initio* și DFT, stare de tranziție.

**Domeniu de studiu:** 144.01 – Chimie fizică

**Scopul lucrării.** Identificarea teoretică a mecanismelor care controlează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea compușilor metalelor de tranziție în numeroase reacții chimice intermediare importante în biologie, medicină și mediul ambiant.

**Obiectivele cercetării:** Modelarea cuanto-chimică a reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Studiul teoretic al proprietăților catalitice ale complecșilor de mangan și fier. Studiul teoretic al diferitor reacții cu participarea  $\text{H}_2\text{O}_2$  și a radicalilor  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ . Stabilirea mecanismelor reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen. Pentru realizarea obiectivelor propuse au fost aplicate metodele teoretice *ab initio* și teoria funcționalei de densitate (DFT).

**Noutatea și originalitatea științifică.** A fost elaborat modelul teoretic a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența catalizatorilor biochimici  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  și  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ , investigându-se profilul energetic al reacțiilor, localizând stările de tranziție ale reacțiilor studiate și calculându-se energia de activare a legăturii O-O din molecula peroxidului de hidrogen. A fost studiat modul de interacțiune (prin apropiere directă) a speciilor participante la reacțiile intermediare cu generarea radicalilor liberi ( $\text{HO}^\bullet$  și  $\text{HO}_2^\bullet$ ), care pe parcurs participă activ la procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**Problema științifică soluționată** constă în *elaborarea unor procedee originale* de calcul pentru diverse sisteme cuantice la interacțiunea chimică a unor complecși ai manganului și fierului (enzime) cu molecule mici, *care au permis identificarea* unui șir de mecanisme de reacții, utile din punct de vedere practic. Verificarea procedeelelor s-a realizat prin calcule cuanto-chimice *ab initio* și DFT pentru unii complecși activi ai Fe(II), Mn(II) și  $\text{Mn}_2(\text{III})$ , cât și pentru reacțiile intermediare care au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**Semnificația teoretică.** Rezultatele obținute în lucrare oferă o cunoaștere teoretică aprofundată a mecanismelor reacțiilor chimice studiate, fapt care permite explicarea schemei generale a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența complecșilor Fe(II), Mn(II) și  $\text{Mn}_2(\text{III})$  cu un șir de liganzi. Au fost identificate și elaborate scheme originale ale mecanismului reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen. A fost determinată energia de activare a peroxidului de hidrogen în conformitate cu modelele elaborate.

**Valoarea aplicativă a lucrării.** În baza cunoașterii mai profunde a mecanismelor cercetate de formare a oxigenului molecular la nivel celular, devine posibilă sinteza dirijată a materialelor cu proprietăți prestabilite. Complecșii metalici (catalizatori biochimici) studiați în lucrare pot fi aplicați în diverse domenii științifice și arii de activitate umană, cum sunt medicina, protecția mediului, în special pentru purificarea apelor reziduale, industria chimică, cataliza, ținându-se cont de înalta activitate catalitică în procesul de descompunere a  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Implementarea rezultatelor științifice.** Modelarea procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen a fost inclusă în curricula cursurilor de „Modelare chimică” și „Tehnologii informaționale în chimie” și se utilizează în activități practice în cadrul Facultății Biologie și Chimie a Universității de Stat din Tiraspol.

## АННОТАЦИЯ

**Арсене Ион „Квантово-химические особенности промежуточных реакций в процессе каталитического разложения перекиси водорода с участием соединений переходных металлов”**, диссертация доктора химических наук, Кишинёв, 2017. Диссертация изложена на 115 страницах основного текста, включающего введение, три главы, общие выводы и рекомендации, библиографический список из 235 ссылок, приложение, 65 фигур, 17 таблиц и 43 уравнения. Полученные результаты опубликованы в 13 научных работах.

**Ключевые слова:** разложение перекиси водорода, свободные радикалы, комплексы переходных металлов, *ab initio* и DFT-расчеты, переходное состояние.

**Область исследования:** 144.01 – Физическая химия

**Цель данной работы.** Целью исследования является теоретическое выявление механизмов, контролирующих процесс разложения перекиси водорода под действием соединений переходных металлов в ряде промежуточных химических реакций, важных в биологии, медицине и окружающей среде.

**Задачи исследования.** Квантово-химическое моделирование и определение механизмов реакций при разложении  $H_2O_2$  с образованием воды и кислорода. Теоретическое исследование каталитических свойств изучаемых комплексов марганца и железа. Теоретическое изучение различных реакций с участием молекул  $H_2O_2$  и радикалов  $HO_2^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ . Установление механизма реакции каталитического разложения перекиси водорода. Для решения предложенных задач были использованы теоретические методы *ab initio* и DFT.

**Научная новизна и оригинальность.** Была разработана теоретическая модель процесса разложения перекиси водорода под действием биохимических катализаторов  $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ ,  $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Mn^{III}_2(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2]^{2+}$ , путем исследования энергетического профиля реакций, локализации переходных состояний исследованных реакций и расчёта энергии активации O-O связи в молекуле перекиси водорода. Был изучен путь взаимодействия (прямое сближение) различных молекулярных соединений, участвующих в промежуточных реакциях с образованием свободных радикалов ( $HO^\bullet$  и  $HO_2^\bullet$ ), которые активно участвуют в общем процессе разложения  $H_2O_2$ .

**Решенная научная проблема** состоит в разработке оригинальных методик расчета различных квантовых систем при химическом взаимодействии комплексов марганца и железа (ферментов) с малыми молекулами и выявлении механизмов ряда реакций, активных в практическом плане. Проверка методик была произведена путем квантово-химических расчетов *ab initio* и DFT для некоторых активных комплексов Fe(II), Mn(II) и Mn<sub>2</sub>(III) и для промежуточных реакции, которые имеют место в процессе разложения  $H_2O_2$ .

**Теоретическое значение.** Полученные результаты дают возможность понять механизмы изучаемых химических реакций, позволяя объяснить общую схему процесса разложения  $H_2O_2$  в присутствии комплексов Fe(II), Mn(II) и Mn<sub>2</sub>(III), с разными лигандами. Были идентифицированы и разработаны оригинальные схемы механизма реакции разложения  $H_2O_2$ . Определена энергия активации  $H_2O_2$  в соответствии с разработанными моделями.

**Практическая значимость работы.** На основе углубленных знаний исследуемых механизмов образования молекулярного кислорода на клеточном уровне может быть проведен направленный синтез материалов с заданными свойствами. Металлические комплексы (биохимические катализаторы), исследуемые в работе, могут быть использованы в различных областях научной и человеческой деятельности, таких как медицина, охрана окружающей среды, в особенности для очистки сточных вод, химической промышленности, катализе, принимая во внимание их высокую каталитическую активность в процессе разложения  $H_2O_2$ .

**Использование результатов исследований.** Моделирование каталитического разложения перекиси водорода было включено в учебные программы курсов „Химическое моделирование” и „Информационные технологии в химии” и используется в практической деятельности факультета Биологии и химии Тираспольского Государственного Университета.

## ANNOTATION

**Arsene Ion „The quantum chemical peculiarities of the intermediate reactions in the catalytic process of hydrogen peroxide decomposition with the participation of transition metal compounds”**, thesis for Ph.D. in chemical sciences, Chisinau, 2017. The present thesis is exposed on 115 pages of basic text, inclusively introduction, three chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 235 references, an annex, 65 figures, 17 tables and 43 equations. The results have been published in 13 scientific papers.

**Keywords:** hydrogen peroxide decomposition, free radicals, transition metal complexes, *ab initio* and DFT calculations, transition state.

**The field of study:** 144.01 – Physical Chemistry

**The aim of scientific work.** This dissertation is dedicated to the theoretic identification of mechanisms controlling the process of hydrogen peroxide decomposition under action of transition metal compounds in several intermediate chemical reactions, which are of great significance in biology, medicine and environment.

**The research objectives.** Quantum chemical modeling of reaction mechanisms in the process of  $H_2O_2$  decomposition which leads to water and oxygen. Theoretic investigation of catalytic properties of the studied manganese and iron complexes. Theoretic study of different reactions with participation of  $H_2O_2$  and  $HO_2^\bullet$ ,  $HO^\bullet$  radicals. Identification of mechanisms for  $H_2O_2$  catalytic decomposition reaction. In order to achieve the proposed objectives, *ab initio* and DFT theoretical methods have been applied.

**Scientific originality and novelty.** The theoretic model of hydrogen peroxide decomposition process under the influence of biochemical catalysts  $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ ,  $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Mn^{III}_2(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2]^{2+}$  has been elaborated by investigation of reaction energy profiles, localization of corresponding transition states and calculation of the hydrogen peroxide O-O bond activation energy. The interaction modality (by direct approach) of species participating in intermediate reactions with free radicals generation ( $HO^\bullet$  and  $HO_2^\bullet$ ), which are active in the general process of hydrogen peroxide decomposition, has been studied.

**Scientific problem solved** consists in developing original calculation procedures for different quantum systems participating in chemical interactions of complexes of manganese and iron (enzyme) with small molecules and identifying mechanisms of reactions, practical importance. The verification of the methods has been achieved by *ab initio* and DFT quantum-chemical calculations for some active complexes of Fe(II), Mn(II) and  $Mn_2$ (III) and also for intermediate reactions which occur during the hydrogen peroxide decomposition process.

**Theoretical significance.** The results of the thesis provide a profound theoretical knowledge of the mechanisms of studied chemical reactions, which allows to explain the general scheme of the  $H_2O_2$  decomposition process in the presence of Fe(II), Mn(II) and  $Mn_2$ (III) complexes with a number of ligands. The original schemes of the mechanism of hydrogen peroxide decomposition have been identified and developed. The hydrogen peroxide activation energy was determined according to developed models.

**Applicative value of the present work.** On the basis of profound knowledge of investigated mechanisms of the molecular oxygen formation at the cellular level (living cells) a controlled synthesis of materials with desired properties becomes achievable. The studied metal complexes (biochemical catalysts) can be applied in various fields of scientific research and in other areas of human activity such as medicine, environment protection, especially for waste water purification, chemical industry, catalysis, taking into account the high catalytic activity in the process of  $H_2O_2$  decomposition.

**Implementation of scientific results.** Modeling of the catalytic hydrogen peroxide decomposition process was included in the curriculum courses „Chemical modeling” and „Information technology in chemistry” and it is used in practical activities at the Biology and Chemistry Faculty of the Tiraspol State University.

**ARSENE ION**

**PARTICULARITĂȚILE CUANTO-CHIMICE ALE  
REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC  
DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN CU  
PARTICIPAREA COMPUȘILOR METALELOR DE TRANZIȚIE**

**144.01 – CHIMIE FIZICĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

---

Aprobat spre tipar: 07.02.17

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 60 ex.

Coli de tipar.: 1,9

Comanda nr. 12

---

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Tiraspol  
str. Iablocikin 5, Chișinău, MD 2069