

**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

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Ogurțov Ivan doctor habilitat în științe
fizico-matematice, profesor universitar

Consultant științific: _____

Gorincioi Natalia, doctor în științe
chimice

Autor: _____

CHIȘINĂU, 2017

© Arsene Ion, 2017

MULȚUMIRI

Cu o deosebită stimă și respect, aduc mulțumiri tuturor celor care au contribuit la derularea cercetărilor și elaborarea acestei teze, în special:

- dlui Ogurțov Ivan, prof. univ. dr. hab. - conducătorul științific al tezei de doctor, pentru îndrumarea activității mele științifice. **Această lucrare o dedic în totalitate dlui Ogurțov Ivan, „Dumnezeu să-l odihnească în pace”;**
- dnei Gorincioi Natalia, dr. în chimie, pentru îndrumările și permanentul suport acordat pe întreaga perioadă de pregătire a tezei de doctor în calitate de consultant științific la lucrare;
- dlui Povar Igor, prof. univ., dr. hab. în științe chimice, și dlui Spătaru Tudor, prof. univ., dr. în științe chimice, pentru observațiile utile și pertinente formulate;
- conducerii Institutului de Chimie din cadrul Academiei de Științe a Moldovei, pentru asigurarea cadrului academic științific în care mi-am desfășurat activitatea pe parcursul anilor de studiu de doctorat;
- cercetătorilor științifici ai Institutului de Chimie pentru consultațiile științifice oferite, fiecare în parte a contribuit cu careva sugestii;
- colegilor mei din cadrul Laboratorului de Chimie Cuantică și CINETICĂ Chimică unde mi-am desfășurat cercetările, cărora le spun că sunt cei mai buni;
- colegilor din cadrul Catedrei de Chimie a Universității de Stat din Tiraspol pentru contribuția și pentru sprijinul acordat, pentru atmosfera și spiritul de echipă, fără de care nu ar fi fost posibilă finalizarea cu succes a proiectelor comune de cercetare.

De asemenea, cu această ocazie țin să mulțumesc și familiei pentru sprijinul, susținerea și înțelegerea pe care mi-a acordat-o pe parcursul acestor ani de cercetare continuă.

CUPRINS

| | |
|---|-----------|
| ADNOTARE | 6 |
| LISTA ABREVIERILOR..... | 9 |
| INTRODUCERE | 11 |
| 1. PROCESE DE OXIDO-REDUCERE, ACTIVAREA PEROXIDULUI DE HIDROGEN ȘI METODE CUANTO-CHIMICE DE ANALIZĂ | 21 |
| 1.1. RADICALI LIBERI AI OXIGENULUI..... | 21 |
| 1.2. PROCESE DE ACTIVARE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN | 25 |
| 1.3. IMPLEMENTAREA METODELOR RHF, ROHF, UHF, CI, DFT ÎN REALIZAREA CALCULELOR..... | 45 |
| 1.4. CONCLUZII LA CAPITOLUL 1 | 49 |
| 2. STUDIUL TEORETIC AL REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN..... | 52 |
| 2.1. STUDIUL STRUCTURII ELECTRONICE ȘI AL TEORIEI VIBRONICE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN | 52 |
| 2.2. STUDIUL TEORETIC AL UNOR REACȚII INTERMEDIARE CU PARTICIPAREA RADICALILOR ACTIVAI OXIGENULUI | 61 |
| 2.3. CONCLUZII LA CAPITOLUL 2 | 77 |
| 3. MODELAREA REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL CATALITIC DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN SUB ACȚIUNEA COMPUȘILOR METALELOR DE TRANZIȚIE..... | 79 |
| 3.1. INVESTIGAȚII TEORETICE ALE REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN ÎN PREZENȚA REAGENTULUI <i>FENTON</i> | 79 |
| 3.2. STUDII CUANTO-CHIMICE ALE REACȚIILOR INTERMEDIARE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN ÎN PREZENȚA COMPUȘILOR COORDINATIVI AI MANGANULUI..... | 91 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. ANALIZA TEORETICĂ A PROCESULUI CATALITIC DE DESCOMPUNERE A PEROXIDULUI DE HIDROGEN CU COMPLECȘI BINUCLEARI AI MANGANULUI..... | 102 |
| 3.4. CONCLUZII LA CAPITOLUL 3 | 112 |
| CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI | 114 |
| BIBLIOGRAFIE | 116 |
| ANEXĂ. ACTE DE IMPLEMENTARE..... | 131 |
| DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII | 133 |
| CV-UL AUTORULUI..... | 134 |

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 H_2O_2 și a radicalilor HO_2^\bullet , 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 $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$, $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Mn^{III}_2(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2]^{2+}$, 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 (HO^\bullet și 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 Mn₂(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 Mn₂(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_2O_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 Mn₂(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 Mn₂(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.

LISTA ABREVIERILOR

| | | | |
|-----------------|--|--------------------|--|
| (1,2,...n) | Numărul de electroni | MP | Teoria perturbației Møller-Plesset |
| (A,B,...,N) | Numărul de nuclee | | |
| B3LYP | Becke cu corelația funcțională a trei parametri: Lee, Yang și Parr | O ₂ bpy | 2,2'-bipiridil-1,1'-dioxid |
| Bpy | Bipiridil | OA | Orbital atomic |
| cc-Pvtz | Corelație consecvență split-valența triplu zeta | OM | Orbital molecular |
| CCSD | Metoda excitației simple și duble a clusterilor cuplați | OPPh ₃ | Oxidtrifenilfosfină |
| CI | Metoda Configurației Interacționale | PA | Picolinat |
| IRC | Coordonatele interne de reacție | PBE | Perdue Burke Ernzerhof |
| DFT | Teoria funcționalei de densitate | PEJT | Pseudo-efectul Jahn-Teller |
| DPA | Dipicolinat | Phen | Fenantrolină |
| DTPA | Acidul dietilentriaminpentaacetic | PS II | Fotosistemului II |
| E _a | Energie de activare | QA | Chinona primară acceptoare de electroni |
| ECP | Potențial de bază efectiv | QB | Chinona secundară acceptoare de electroni |
| EDTA | Acidul etilendiamintetraacetic | r _{μA} | Distanța electron-nucleu |
| GAMESS | Sistem structural electronic general atomic și molecular | r _{μν} | Distanța electron-electron |
| H | Hamiltonianul | r _{AB} | Distanța nucleu-nucleu |
| HEDTA | Acidul hidroxetilendiamintriacetic | REP | Rezonanța electronică paramagnetică |
| HF | Hartree-Fock | RHF | Metoda restrictivă Hartree-Fock |
| IR | Infraroșu | RMN | Rezonanța magnetică nucleară |
| J _{ij} | Integralele Bielectronice Coulombiene | ROHF | Metoda restrictivă deschisă Hartree-Fock |
| K _{ij} | Integrală de Schimb | SCF | Metoda câmpului self-consistent |
| LANL2DZ | Laboratorul Național Los Alamos 2 (dublu zeta) | SRO | Specii reactive ale oxigenului |
| M _A | Masa Nucleului | ST | Stare de tranziție |
| | | TETA | Trietilentetraamină |
| | | TZV | Valența triplu zeta |
| | | UB3LYP | Metoda nerrestrictivă Becke cu corelația funcțională a trei parametri: Lee, Yang și Parr |

| | | | |
|-----------------|--|---------------------|-------------------------|
| UHF | Metoda nerestrictivă Hartree-Fock | Z_A | Sarcina nucleului |
| | | Δ | Operatorul Laplace |
| UMP2 | Metoda nerestrictivă a teoriei perturbației Møller-Plesset | ρ_{tot} | Densitatea totală |
| | | Φ | Funcția monoelectronică |
| UV | Ultraviolet | Ψ | Funcția de undă |
| UV-Vis | Ultraviolet-Vizibil | | |
| V_{ef} | Potențialul efectiv | | |

INTRODUCERE

Pe parcursul secolului XX au fost fondate mai multe școli științifice care au avut ca obiect de studiu compușii coordinativi. Interesul deosebit față de această clasă de substanțe este unul științifico-practic, deoarece implică studii teoretice ale compușilor coordinativi, precum și găsirea unor modalități noi de utilizare a acestora în tehnologiile moderne. Studiul combinațiilor complexe a contribuit esențial la lărgirea cunoștințelor despre natura legăturilor chimice, despre proprietățile magnetice și caracteristica spectrală ale substanțelor. Privitor la aspectul practic al acestor studii este suficient de a menționa optimizarea unor procese tehnologice, obținerea catalizatorilor noi utilizați în sinteza compușilor organici, a materialelor noi pentru microelectronică și electronica cuantică. În ultimele decenii tot mai mult se încearcă folosirea compușilor coordinativi în calitate de substanțe medicamentoase și ca modele de centre active ale metaloproteinelor [1]. Studiind proprietățile fizico-chimice ale acestora a devenit posibilă explicarea mecanismelor de funcționare a metaloproteinelor implicate în procesele vitale ale organismelor vii, deoarece numărul de reacții biochimice cu participarea unor fermenți ce conțin microelemente, de ex. Fe, Co, Cu, Mo, Zn și altele este foarte mare.

Rolul oxigenului molecular în sistemele biologice este foarte important. Acesta poate fi activat și utilizat într-un număr mare de reacții biochimice. O caracteristică comună a acestor reacții cu participarea oxigenului molecular, inclusiv transportul lui la locul de utilizare, este participarea atomilor de metal la formarea complexului și activarea oxigenului.

Transportarea oxigenului de către hemoglobină a fost studiată intens, cu toate acestea natura interacțiunii dioxigenului cu metalul din compoziția hemoglobinei și a altor proteine transportatoare rămâne a fi o problemă discutabilă pentru cercetători. Compușii de sinteză ai metalelor de tranziție pot servi ca modele de studiu pentru investigarea proceselor biologice, în care compușii simpli ce participă la descompunerea peroxidului de hidrogen au fost sintetizați și studiați printr-un șir de metode fizice pentru a obține informație cu privire la legătura chimică a oxigenului: modele pentru metaloproteine, pentru transportatorii naturali ai oxigenului etc.

Cercetarea unui spectru larg de enzime va permite stabilirea principiilor de bază ce pot controla descompunerea peroxidului de hidrogen. Este foarte important de a cunoaște mecanismul decurgerii reacțiilor cu participarea peroxidului, eliberarea produsului, schimbarea conformațională a complexului, structura electronică (starea de spin, repartizarea densității electronice pe OM, sarcina atomilor etc.), configurația electronică a combinațiilor coordinative și factorii ce o influențează.

În lucrare sunt expuse rezultatele cercetării unor aspecte teoretice de descompunere a peroxidului de hidrogen cu ajutorul unor complecși ai metalelor de tranziție și reacțiilor intermediare care au loc.

Actualitatea și importanța problemei abordate. Studiile efectuate pe complecși 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 principale ale tezei. Studiul detaliat al etapelor principale de descompunere a peroxidului de hidrogen în baza sistemelor catalitice model ale manganului(II) și fierului(II) cu ajutorul metodelor și programelor cuanto-chimice moderne, în concordanță cu scopul propus. Realizarea lucrării se rezumă la rezolvarea următoarelor obiective:

- 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.

- Calculul teoretic al structurii electronice corespunzătoare stării fundamentale și excitate a moleculelor (*ab initio* (Hartree-Fock) și DFT), dezvoltarea metodelor cuanto-chimice pentru calculul structurii moleculelor, modelarea moleculară.
- Analiza rezultatelor experimentale referitoare la caracteristicile structurale și electronice ale sistemelor moleculare investigate, precum și ale mecanismelor de reacție studiate.
- Studiul structurii electronice și a teoriei vibronice pentru molecula peroxidului de hidrogen.
- Studiul teoretic al diferitor reacții cu participarea peroxidului de hidrogen și a radicalilor HO_2^\bullet , HO^\bullet .
- Descompunerea peroxidului de hidrogen în prezența reagentului *Fenton*.
- Cercetarea compușilor manganului cu HCO_3^- în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Studiarea mai aprofundată a mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen.
- Stabilirea mecanismelor reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen.
- Compararea datelor și a mecanismelor de reacție cu alte cercetări din domeniul cuanto-chimic.
- Studiarea teoretică a profilului energetic al reacțiilor intermediare care au loc în decursul proceselor de descompunere a peroxidului de hidrogen.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute. 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 (HO^\bullet și HO_2^\bullet), care pe parcurs participă activ la procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen. Utilizând unele programe computerizate moderne de calcul a structurii electronice (GAMESS, GAUSIAN09, PRIRODA) s-au modelat structurile moleculelor ce participă în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen și au fost stabilite stările de tranziție ale reacțiilor ce implică H_2O_2 , HO^\bullet și HO_2^\bullet .

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 procedeeelor s-a realizat prin calcule cuanto-chimice *ab initio* și DFT pentru unii complecși activi ai Fe(II), Mn(II) și Mn₂(III), cât și pentru reacțiile intermediare care au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

Cunoașterea acestor mecanisme este extrem de importantă pentru elaborarea unor scheme tehnologice eficiente în astfel de domenii, cum sunt medicina (tratarea cancerului de piele), la protecția mediului (epurarea apelor reziduale), activarea unor molecule mici etc. Totodată înțelegerea proceselor de descompunere a peroxidului de hidrogen poate fi folosită nemijlocit în designul sistemelor noi pentru activarea, stocarea sau transportul oxigenului molecular.

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 Mn₂(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 peroxidului de hidrogen.

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 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.

Programele PC GAMESS versiunea 7.1.F și GAUSSIAN 09, fiind ultima versiune din șirul de programe GAUSSIAN, au fost utilizate pentru calculul structurii electronice a moleculelor. Aceste programe sunt extrem de utile la investigarea proprietăților structurale, determinate de structura electronică a moleculelor sau a sistemelor moleculare complexe.

PRIRODA 06 conține un set de programe cuanto-chimice, create de către Laikov D. N. și concepute pentru studiul sistemelor moleculare complexe cu ajutorul teoriei funcționalei de

densitate (DFT) și teoriei perturbațiilor multiparticulă la nivelurile MP2, MP3 și MP4 cu aplicarea calculului paralel.

Aceste programe includ diferite metode de calcul, inclusiv cele de dinamică și mecanică moleculară, metode semiempirice, metode *ab initio* bazate pe teoria Hartree-Fock sau metode bazate pe teoria funcționalei de densitate, și pot fi folosite pentru calculul unei game foarte largi de proprietăți moleculare.

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 H₂O₂ și a radicalilor HO₂[•], HO[•].
- Modelarea teoretică a mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența reagentului *Fenton* ([Fe^{II}(H₂O)₆]²⁺).
- Identificarea teoretică a schemelor de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor manganului [Mn^{II}(HCO₃)₂(H₂O)₄].
- Folosirea metodelor de simulare cuanto-chimică în procesul de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența complecșilor binucleari ai manganului [Mn^{III}₂(L)₂(CH₃COO)₂(OH)₂]²⁺.

Implementarea rezultatelor științifice. Procesele fizico-chimice cunoscute sub denumirea generică de „Procese de oxidare avansată”, constituie un domeniu actual de cercetare științifică interdisciplinară, fapt ce permite degradarea oxidativă, neselectivă și energetică a substanțelor organice și anorganice din mediul apos în prezența speciilor de radicali HO[•] înalt reactive.

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 (Anexă). Abordările sunt de natură teoretico-aplicativă, incluzând elaborarea și implementarea unor aspecte metodologice interpretate prin valori numerice, investigații experimentale, proiectarea, realizarea și implementarea unor sisteme specifice de oxidare avansată la scară reală.

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

Aprobarea rezultatelor lucrării. Rezultatele principale ale lucrării au fost prezentate și discutate la diferite conferințe internaționale: The XV-th International Conference: Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (September 27 – October 1, Chișinău, Moldova, 2006); XXIX Romanian Chemistry Conference, (October 4-6, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, România, 2006); 12th International Conference on Physical Chemistry (September 6-8, Bucharest, Romania, 2006); The IInd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova, (October 1-3, Chișinău, Moldova, 2007); 13th International Conference on Physical Chemistry (September 3-5, Bucharest, Romania, 2008); 14th International Conference on Physical Chemistry (June 2-4, Bucharest, Romania, 2010); The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", (October 24-26, Chișinău, Moldova, 2012); 15th International Conference on Physical Chemistry (September 11-13, Bucharest, Romania, 2013); The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, (May 28-30, Chisinau, Moldova, 2014); The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", (October 8-9, Chișinău, Moldova, 2015).

Rezumatele prezentate la conferințele enumerate sunt:

1. Ogurtsov I., **Arsene I.** Ab initio study of some intermediate complexes in disproportionation of H₂O₂ 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 HO₂[•] și HO[•] în reacțiile de descompunere a H₂O₂. 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 $[(bpea)_2Mn_2(CH_3COO)_2]^{2+}$. 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_2O_2 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_2O_2 decomposition and O_2 generation catalyzed by *Fenton* reagent. In: The International Conference dedicated to the 55th 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 $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet$. In: The XVIII-th International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”, Chișinău, Moldova, October 8-9, 2015, p. 37.

Articolele au fost publicate în:

- Chemistry Journal of Moldova, cat. A;
 - Studia Universitatis Moldaviae, cat. B.
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^\bullet and HO_2^\bullet 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.

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.

Teza este structurată în introducere, trei capitole, concluzii generale, bibliografie. Urmează o descriere succintă a capitolelor acestei teze.

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.

În **Capitolul 1** se face o trecere în revistă a surselor bibliografice curente în domeniul de cercetare ale tezei, precum și o descriere a modelelor folosite până în prezent în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Acest capitol al lucrării este consacrat sistematizării și generalizării datelor, prezentate în literatura de specialitate, despre reacțiile de descompunere a peroxidului de hidrogen, îndeosebi sub acțiunea compușilor metalelor de tranziție 3d-: modul de coordonare a peroxidului, legarea cu compusul complex, mecanismul reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen etc. O atenție deosebită este acordată activării moleculei peroxidului de hidrogen și, îndeosebi, procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor coordonativi ai unor metale de tranziție.

În **Capitolul 2** sunt prezentate studiile cuanto-chimice ale structurilor electronice ale sistemelor ce participă în reacțiile intermediare ale procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen. În paragraful „*Studiul structurii electronice și al teoriei vibronice a peroxidului de hidrogen*”, se prezintă posibilă structură spațială a unui sistem care ar trebui să înceapă cu cea mai ridicată simetrie posibilă. În cazul moleculei de peroxid de hidrogen simetria este una liniară $D_{\infty h}$. În această configurație sistemul molecular H_2O_2 format din patru atomi are șapte grade de libertate vibraționale, care se transformă conform reprezentațiilor ireductibile $2\sigma_g^+ + \sigma_u^+ + \pi_g + \pi_u$. Avem două distorsiuni de tip π_u și π_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. S-a demonstrat că geometriile liniare și planare ale peroxidului de hidrogen sunt instabile, iar forma de echilibru de „carte deschisă” se datorează *pseudo-efectului Jahn-Teller*.

În următorul paragraf al capitolului, „*Studiul teoretic al unor reacții intermediare cu participarea radicalilor activi ai oxigenului*”, este prezentat studiul cuanto-chimic al reacțiilor intermediare ce au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen cu participarea radicalilor liberi HO^\bullet și HO_2^\bullet . Reacțiile care au fost studiate sunt: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$; $\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. S-a confirmat că reacțiile intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt convenabile din punct de vedere energetic (termodinamic). Calculele cuanto-chimice au permis stabilirea stărilor de tranziție ale reacțiilor ce implică H_2O_2 , HO^\bullet și HO_2^\bullet .

În **Capitolul 3** al lucrării se pune accentul pe modul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența compușilor coordinativi ai unor metale de tranziție. În paragraful „*Investigații teoretice ale reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența reagentului Fenton*” se relatează despre modul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența reagentului *Fenton*. Sunt avansate două posibilități pentru prima etapă a chimiei *Fenton*:

- 1) care consideră producerea radicalilor OH^\bullet ;
- 2) producerea ionilor feril, considerând-o o cale non-radicalică.

Mecanismele radical (OH^\bullet) și non-radical (ion feril) ale reacției *Fenton* sunt discutate intens în literatură. Mecanismul radical hidroxilic a fost menționat pentru prima dată în 1931 de către Haber într-o lucrare despre mecanismele radicalice în lanț. Bray și Gorin (1932) au fost primii care au propus fierul(IV) ca intermediar activ în chimia *Fenton*. S-a elaborat mecanismul de obținere a oxigenului și regenerarea complexului inițial în reacția *Fenton*, care constă din patru etape de reacție. S-a arătat că scindarea legăturii O-O în molecula de peroxid de hidrogen, care a fost coordonată la prima etapă a reacției, nu implică obținerea radicalului hidroxil HO^\bullet liber. În schimb, s-a obținut un intermediar activ $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ ce conține două grupe OH legate nemijlocit de ionul central.

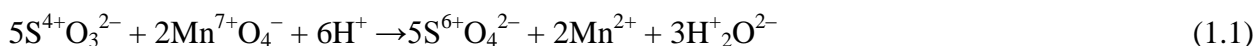
În paragraful „*Studii cuanto-chimice ale reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența compușilor coordinativi ai manganului*” de asemenea se descrie mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen. În cazul compusului complex al manganului(II), $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, s-a confirmat punerea în libertate

a radicalului HO^\bullet . Această reacție constă din trei etape. S-a stabilit că ruperea legăturii O-O în molecula de peroxid de hidrogen coordonată la prima etapă a reacției duce la obținerea radicalului liber HO^\bullet . În ultimul paragraf al acestui capitol, „*Analiza teoretică a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu complecși binucleari ai manganului*”, se propune mecanismul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu complecși binucleari ai manganului, Mn-catalaza, care constă din două etape.

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

Reacțiile de oxido-reducere (redox) sunt unele dintre cele mai importante reacții chimice și sunt responsabile de formarea compușilor din elementele lor, de generarea energiei electrice și de reacțiile de ardere, dintre care unele reacții produc energie la nivel celular. Reacțiile redox pot fi ușor determinate prin identificarea stărilor de oxidare ale atomilor în ionii și moleculele implicate în reacție. Într-o reacție chimică cu transfer de electroni un atom cedează electroni (se oxidează) și un atom acceptă electroni (se reduce). Numărul electronilor cedați în procesul de oxidare este egal cu cel al electronilor acceptați în procesul de reducere. Pentru a analiza reacțiile redox este necesară noțiunea de număr de oxidare, care este o măsură a numărului de sarcini electrice pozitive și negative, reale sau formale, pe care un atom le implică în legăturile chimice cu alți atomi. Numărul de oxidare este un număr întreg, pozitiv, negativ sau egal cu zero.

De exemplu, se consideră că reacția ionilor de sulfite și de permanganat în soluția acidă, o reacție în rezultatul căreia se obține anionul sulfat și cationul de mangan(II), decurge după ecuația:



În acest exemplu, atomul de sulf din ionul de sulfite este în starea de oxidare +4, în rezultatul reacției trece în starea de oxidare +6 ca produs, lucru evident în ecuația (1.1), în urma pierderii a doi electroni, deci acesta este un proces de oxidare. Prin definiție, unei reacții de oxidare îi corespunde o reacție de reducere, deci permanganatul trebuie să câștige electroni. Exact aceasta se întâmplă în exemplul de mai sus, unde manganul până la reacție are starea de oxidare +7, iar în urma acesteia cu un câștig de 5 electroni își modifică numărul de oxidare în +2, așa cum se vede din ecuația reacției.

1.1. Radicali liberi ai oxigenului

Conceptul de radical a fost introdus de către Lavoisier în 1785, care a depășit puterea de înțelegere a acelor ani caracterizată prin cunoștințe puține și nefundamentate. În anul 1956, medicul Denham Harman de la Universitatea din Nebraska, a prezentat pentru prima dată ceea ce astăzi este cunoscut sub numele de "teoria radicalilor liberi în procesul îmbătrânirii" [2]. Radicalii liberi, în concepția lui Denham Harman, sunt molecule înalt reactive cu un electron impar (sau "liber") pe orbitalul extern, ce reprezintă o condiție de dezechilibru care transformă aceste molecule fragmentate în agenți foarte instabili și periculoși din punct de vedere biochimic.

Varietatea radicalilor liberi existenți sau formați în natură ca urmare a multor procese (radiații ultraviolete, gama, acțiunea unor particule specifice etc.) face clasificarea acestora extrem de dificilă. Din punct de vedere al naturii elementului care conține electroni neîmperecheați, radicalii liberi pot fi clasificați în: radicali liberi ai oxigenului, radicali liberi ai azotului; compuși aromatici; compuși de tip chinonic și semichinonic; acizi nucleici. Factorul principal care determină creșterea intensității formării radicalilor liberi este activarea oxigenului. Datorită prezenței acestui element în atmosferă, dar și în majoritatea substanțelor care compun organismul, interacțiunea radicalilor liberi cu oxigenul este inevitabilă. Producția celulară a speciilor reactive ale oxigenului provine din ambele surse: enzimatice și neenzimatice.

Pentru a înțelege mai bine de ce aceste molecule sunt considerate dăunătoare trebuie precizat faptul că toate celelalte molecule din celulele normale ale organismului uman sunt stabile chimic. Intermediarii instabili, așa cum sunt radicalii liberi, tind mereu să se stabilizeze prin sustragerea violentă a unui electron de la o altă moleculă. De fiecare dată când un radical liber atacă o moleculă normală pentru a-i sustrage un electron, molecula își modifică în urma acestui proces proprietățile inițiale, transformându-se la rândul ei într-un radical liber, astfel nu mai poate participa la buna funcționare a organului din care face parte. O celulă ”mutilată” în acest fel la nivel molecular își pierde funcțiile de bază, transformându-se într-o sursă de noi radicali liberi, gata să atace alte celule, denaturându-le funcțiile. Se generează astfel un lanț necontrolat de reacții biochimice dăunătoare pentru organism, cu repercusiuni foarte grave în timp [2].

Acești radicali liberi apar ca produși metabolici intermediari, în condiții normale de viață, la toate organismele aerobe și nu induc modificări patologice decât în situația când nu mai pot fi controlați de antioxidanții specifici endogeni. Însăși viața este un veritabil și autentic proces perpetuu de oxido-reducere, iar radicalii liberi nu sunt decât o formă de manifestare a dualității moleculei de oxigen, care pe de o parte este esențială pentru menținerea metabolismului energetic celular și pentru întreținerea procesului de respirație tisulară, dar în același timp, în anumite condiții, poate pierde un electron nepereche și forma acestei specii chimice intermediare sunt radicalii liberi. Astfel, molecula de oxigen devine prooxidantă, toxică, agresivă pentru organism. Dintre toți radicalii liberi cunoscuți, cel mai blând este anionul superoxid (O_2^-), care poate ajuta la evacuarea radicalilor intracelulari, dar poate determina formarea unor specii reactive incluzând radicalul hidroxil (HO^\bullet), peroxidul de hidrogen (H_2O_2), peroxinitritul ($ONOO^\bullet$) și, cel mai periculos dintre toți, oxigenul singlet (1O_2). Totuși, radicalii liberi nu au fost creați fără rost, din contra aceștia au un rol determinant în organism.

Iată de ce, întâmplător sau nu, radicalii liberi au mai fost denumiți și specii reactive ale oxigenului (SRO) [3]. Ei posedă anumite proprietăți și caracteristici particulare: au unul sau mai mulți electroni nepereche; din punct de vedere al încărcăturii electrostatice, pot fi negativi, pozitivi sau neutri, iar în funcție de concentrație, temperatură, pH-ul mediului, își pot modifica în mod spectaculos reactivitatea chimică; stabilitatea chimică și durata de viață a acestora sunt direct și proporțional dependente de structura lor chimică; ritmul de formare a SRO depinde de numărul de mitocondrii din celulă; SRO pot apărea, de asemenea și în urma unor reacții enzimatice.

Atâta timp cât ei nu se produc în exces, radicalii liberi joacă un rol important în sistemul de apărare natural al organismului, distrugând bacteriile și virușii care atacă corpul, descompunând poluanții chimici și neutralizând toxinele. Efectele dăunătoare ale radicalilor liberi apar atunci când se produce un dezechilibru între ei și antioxidanții din organism.

Antioxidanții sunt o clasă de elemente care au rolul de a împiedica oxidarea altor compuși. Altfel spus, radicalii liberi produși prin oxidare, care au acțiune dăunătoare asupra celulelor organismului sunt neutralizați de antioxidanți. În organismul uman există deci un echilibru permanent între cele două familii chimice, antioxidanții eliminând în continuu radicalii liberi în exces.

Antioxidanții sunt reprezentați prin vitaminele A, C și E, compuși ai seleniului, zincului sau polifenoli. Fiecare dintre ei are modul său de a proteja organismul împotriva radicalilor liberi, totodată, un lucru foarte important, protejează ceilalți antioxidanți împotriva oxidării care ar duce la transformarea unui antioxidant în radical liber.

Este cunoscut faptul că generarea radicalilor hidroxil este favorizată în mediu alcalin. Radicalii hidroxil astfel formați pot iniția mai departe descompunerea peroxidului de hidrogen, conform unui mecanism radicalic în lanț:



De asemenea, doi radicali HO_2^\bullet se pot combina dând naștere unei molecule de ozon:



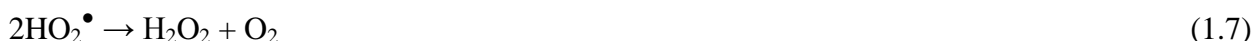
Ultima reacție este susținută de faptul că, în foarte multe cazuri, la descompunerea H_2O_2 s-a observat prezența urmelor de ozon.

Prelucrarea teoretică a unor date a fost realizată de autorii lucrărilor [4, 5], în care s-a studiat teoretic cinetica și starea de tranziție a reacției conform ecuației:



unde se discută starea singlet și triplet, folosindu-se mai multe metode *ab initio* de calcul.

Unii cercetători presupun că, atât la descompunerea directă a peroxidului de hidrogen, cât și în prezența complecșilor metalelor de tranziție, la anumite etape intermediare au loc următoarele reacții [6-8]:



Termenul de specii reactive ale oxigenului este un termen general care se referă nu numai la „radicalul oxigenului central”, dar include și alte specii chimice reactive ale oxigenului-numiți radicali falși [9, 10].

Radicalii liberi ai oxigenului sunt: radicalul superoxid, radicalul hidroxil, radicalul peroxid de hidrogen (apa oxigenată) și oxigenul singlet.

Radicalul superoxid este cel mai cunoscut și mai amplu studiat radical liber al oxigenului, fiind frecvent primul intermediar al activării oxigenului pe calea reducerii univalente. Acest radical al oxigenului este unic prin faptul că poate reacționa cu alte specii chimice ale oxigenului, formându-se radicali liberi secundari dăunători pentru sistemele biologice.

Roth și Droge în anul 1991 [11] au arătat că radicalul superoxid activează celulele-T, care sporesc secreția unor substanțe implicate în creșterea musculară, precum și a interleucinei-2.

La un pH fiziologic, radicalul superoxid are o durată de viață scurtă, de ordinul milisecundelor, dar se caracterizează printr-o capacitate sporită de penetrare a biomembranelor celulare [12].

În organism, radicalii superoxid pot fi generați în numeroase procese și reacții, o parte dintre acestea nu sunt cunoscute suficient.



Radicalul hidroxil - cea mai activă specie reactivă a oxigenului, reacționează cu viteze mari cu absolut orice moleculă organică.

Radicalii hidroxil pot fi generați în sistemele biologice pe mai multe căi:

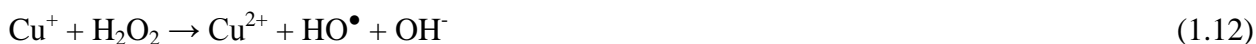
1) prin descompunerea H_2O_2 în conformitate cu reacția *Fenton* [13]:



2) în urma interacțiunii radicalului superoxid cu peroxidul de hidrogen, în conformitate cu *reacția Haber-Weiss* [14]:



3) prin interacțiunea metalelor de tranziție, de exemplu cupru, cu peroxidul de hidrogen [15]:



Radicalul hidroxil are o durată de viață extrem de scurtă. Datorită acestui fapt este cel mai puțin studiat radical, despre care se cunosc foarte puține amănunte moleculare [16].

Radicalul peroxid de hidrogen este cea mai stabilă formă derivată din O_2 , permeabilă pentru membranele celulare și are o durată de viață lungă în celulă. Este citotoxic și considerat un foarte bun agent de oxidare. Peroxidul de hidrogen reacționează cu ioni metalici (*reacția Haber-Weiss* [17]), în rezultatul acestor reacții formându-se radicalul hidroxil.

1.2. Procese de activare a peroxidului de hidrogen

Apa oxigenată, denumită și peroxid de hidrogen, este singurul agent antibacterian compus doar din apă și oxigen. La fel ca și ozonul, peroxidul de hidrogen distruge organismele patogene prin oxidare și este considerat cel mai sigur și mai eficient dezinfectant natural.

Peroxidul de hidrogen este o specie comună a oxigenului reactiv, care este ecologic datorită descompunerii sale în oxigen molecular și două molecule de apă. Peroxidul de hidrogen este utilizat ca agent de înălbire mai bine de un secol, fiind un oxidant slab în condiții blânde. Interesul recent în utilizarea peroxidului de hidrogen ca un agent de oxidare se explică prin necesitatea crescândă a sectorului industrial în reactivi de oxidare ecologici [18, 19]. Din acest motiv, apa oxigenată se folosește tot mai frecvent în industrie la tratarea apelor reziduale, de exemplu, pentru eliminarea cianurii din apele uzate provenite de la stațiile termoelectrice [20]. Peroxidul de hidrogen este, de asemenea, un produs chimic comercial important în producția epoxizilor. În acest caz, peroxidul de hidrogen este utilizat pentru a genera peracizi, care apoi sunt utilizați în epoxidarea alchenelor [21].

Peroxidul de hidrogen are un rol important, și anume este ca o moleculă de semnalizare în reglementarea multor procese biologice [22]. Peroxidul de hidrogen este un factor major implicat în teoria radicalilor liberi în procesul de îmbătrânire a celulelor, în funcție de faptul cât de ușor peroxidul de hidrogen se poate descompune într-un radical hidroxil și cum superoxidul din metabolismul celular poate interacționa cu apa din mediul ambiant pentru a forma peroxid de hidrogen [23]. Acești radicali hidroxili, la rândul lor, ușor reacționează și provoacă daune

componentelor celulare vitale, în special celor din mitocondrii [24]. La moment, există cel puțin un studiu de acest gen ce confirmă rolul peroxidului de hidrogen în producerea cancerului [25]. Cantitatea de peroxid de hidrogen în sistemele biologice poate fi analizată printr-un test fluorimetric [26].

În ultima perioadă, H_2O_2 se obține în urma unui proces de autooxidare a unor compuși organici, cum ar fi, de exemplu, 2-etil-5,10-dihidroxiantracenu [21]. Produsul antrachinonic (în acest caz: 2-etil-antrachinona), ce se formează în paralel cu apa oxigenată, poate fi reciclat fie prin reducere catalitică pe Ni-Raney, fie prin reducere electrochimică (Figura 1.1) [21].

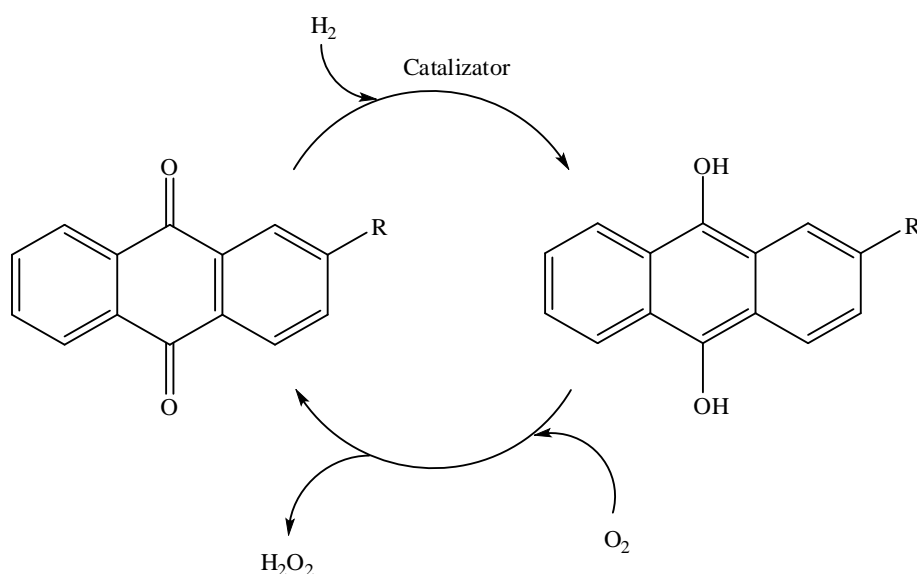


Fig. 1.1. Procesul industrial de obținere a peroxidului de hidrogen [21].

Este cunoscut faptul că moleculele de tipul ABBA au o geometrie diferită în faza gazoasă: acetilena $HC\equiv CH$ este o moleculă cu structură liniară $D_{\infty h}$, $NN=NH$ are o formă zigzag cu simetria C_{2h} , iar peroxidul de hidrogen este o moleculă sub forma „unei cărți deschise” $\angle HOO=94,8^\circ$ și unghiul diedru $\phi_{HOOH}=111,5^\circ$ [27]. În general, problema geometriei moleculare este rezolvată de experiment sau numeric de calculele de echilibru (energie mai mică) al configurației unei molecule. Există o mulțime de programe computerizate moderne care efectuează astfel de calcule de optimizare a geometriei, cel puțin pentru starea fundamentală, rezultatele fiind puternic dependente de metoda de calcul și de tipul bazei utilizate. Cu toate acestea, un astfel de studiu al geometriei moleculare nu oferă nici o explicație fizică a originii formei moleculei. Foarte des configurația cu o simetrie nucleară mai joasă are o energie mai mică decât cea cu simetrie mai înaltă. A fost demonstrat [28] și confirmat de calcule numerice

[29-33] că singurul motiv de instabilitate și denaturare a simetriei înalte a sistemelor energetice cu stările energetice nedegenerate este cauzat de *pseudo-efectul Jahn-Teller (PJTE)*.

Calcululele cuanto-chimice ale moleculei de peroxid de hidrogen, disponibile din literatura de specialitate [34-36], sunt dedicate determinării parametrilor de echilibru geometric și a barierei (*cis-*, *trans-*) pentru rotațiile interne. Analiza întregului potențial adiabatic de energie a moleculei de H_2O_2 și motivele care cauzează destabilizarea echilibrului simetric al configurației nucleare trebuie totuși luate în considerație.

În lucrarea [37], se menționează că, începând de la cea mai înaltă simetrie posibilă $D_{\infty h}$ a moleculei de peroxid de hidrogen, s-au analizat distorsiunile planare ale stărilor de tranziție *cis-* (C_{2v}) și *trans-* (C_{2h}) și totodată forma de echilibru mai stabilă, cea de „carte deschisă” (C_2) și s-a demonstrat că fiecare pas de denaturare a moleculei, însoțit de o scădere a simetriei a configurației nucleare, este provocat de *pseudo-efectului Jahn-Teller*.

Schimbările moleculare sub influența externă încep cu variația ultimelor nivele electronice interne, în timp ce transformările moleculare (și alte multe proprietăți) sunt determinate de schimbările în mișcările nucleare. Legătura mișcărilor electronice cu cele nucleare are loc prin interacțiunea vibronică [38].

Activarea chimică și complecși activați

Caracteristica cantitativă principală a unei reacții chimice este ordinul de reacție. Aceasta depinde de factorii cinetici, cum sunt temperatura și concentrația reactanților, la fel și de mecanismele reacțiilor elementare. În timp ce factorii cinetici în multe reacții au caracteristici similare, pot fi controlate relativ ușor, actul elementar este cea mai importantă etapă ce determină specificul și diversitatea mare a reacțiilor chimice [39].

Profilul energetic al reacțiilor chimice elementare este de obicei dezvăluit de noțiunea de barieră de energie a reacției. Considerăm o reacție elementară începând cu reactanții stabili și formarea unor produși stabili (Figura 1.2) [39].

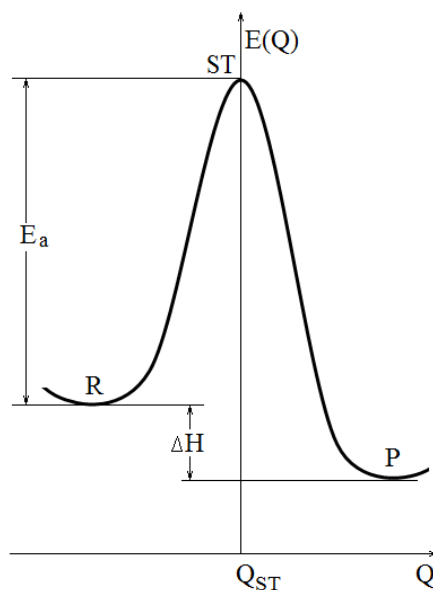


Fig. 1.2. Curba energiei potențiale a reacției chimice de-a lungul coordonatei Q ce descrie calea reacției de la reagenți (R) la produși (P) prin starea de tranziție (ST) [39].

Transformarea moleculelor de reactanți în produși de reacție decurge cu ruperea legăturilor existente și formarea unor legături chimice noi. De obicei, aceasta necesită mai întâi slăbirea sau activarea unor legături și apoi transformarea acestora, ceea ce înseamnă că în procesul reacției chimice energia sistemului mai întâi se mărește (la activare), după care se micșorează (la formarea unei noi legături).

Energia acestui proces este mai joasă în cazul când sunt corelate deplasările atomilor ce realizează ruperea unor legături și formarea altor noi. Coordonata generată de aceste deplasări atomice se numește coordonata reacției sau calea reacției. Configurația pentru care energia sistemului de interacțiune este maximă se numește starea activă a reacției sau complex activat, iar energia se numește energie de activare a reacției chimice E_a (Figura. 1.2). Pentru reacțiile directe sau inverse E_a este aceeași, în timp ce entalpia de reacție ΔH își schimbă semnul de la reacția exotermă la cea endotermă și invers.

Micșorarea valorii de la E la E^* este denumită activarea moleculei, de aceea relația $E_a = E - E^*$ poate fi numită energie de activare chimică.

Activare cu raze UV

Deoarece peroxidul de hidrogen poate fi folosit pentru anumite tipuri de oxidări, activarea este necesară pentru utilizarea peroxidului într-o mai mare varietate de reacții. De exemplu,

soluțiile de peroxid de hidrogen pot fi iradiate cu ajutorul radiațiilor UV pentru a scinda homolitic legătura peroxidică, fapt ce conduce la formarea a doi radicali hidroxil:



Radicalul hidroxil este un oxidant nespecific, cu un singur electron care poate să reacționeze ușor cu alchenele (Figura 1.3) prin adiție la legătura dublă [40]. Radicalul organic obținut poate reacționa cu un alt radical hidroxil și forma un diol, iar în prezența fierului(II) și într-un mediu acid poate forma un alcool. În funcție de modul de scindare a legăturii duble poate, de asemenea, avea loc o polimerizare radicalică, așa cum se vede în Figura 1.4 [40].

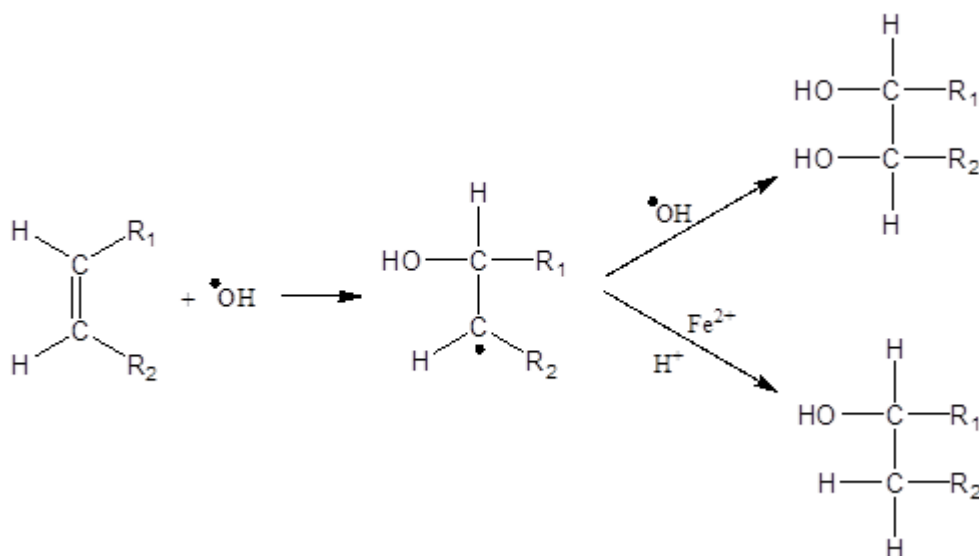


Fig. 1.3. Schema de interacțiune a olefinelor cu radicalii hidroxil [40].

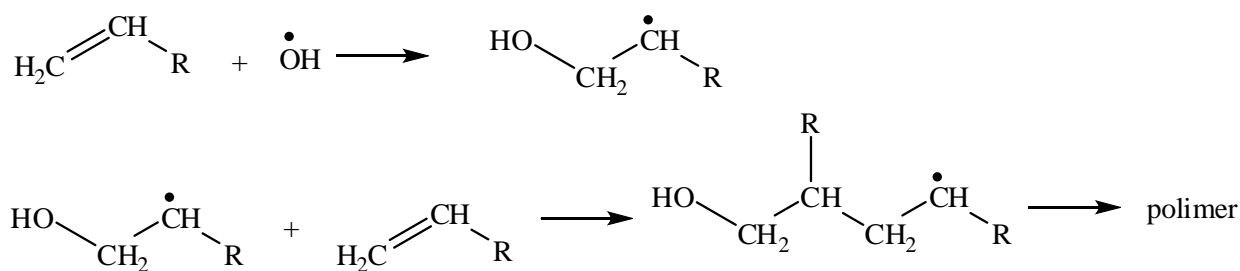


Fig. 1.4. Polimerizarea olefinelor favorizată de radicalii hidroxil [40].

Activare acido-bazică

De asemenea, peroxidul de hidrogen poate fi activat cu acizi puternici. Protonarea unuia dintre atomii de oxigen din molecula peroxidului de hidrogen conduce la polarizarea legăturii

O-O cu generarea unui oxidant puternic electofil de tip OH^+ , care reacționează cu nucleofili, cum ar fi alchenele (Figura 1.5). Un alt produs al reacției este apa (Ecuția 1.14) [40].

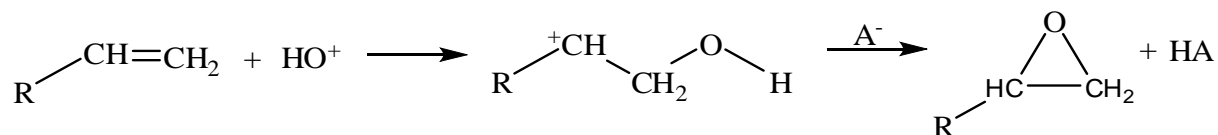


Fig. 1.5. Interacțiunea alchenelor cu electrofili de tip OH^+ cu formare de epoxizi [40].

Sunt cunoscute și alte metode de activare a peroxidului de hidrogen. Reacția peroxidului de hidrogen cu o bază puternică generează anioni hidroperoxizi, așa cum se vede în Ecuția 1.15. Anionul hidroperoxid este un oxidant nucleofil eficient care poate să epoxideze o alchenă electofilă, așa cum se vede în Figura 1.6 [40].

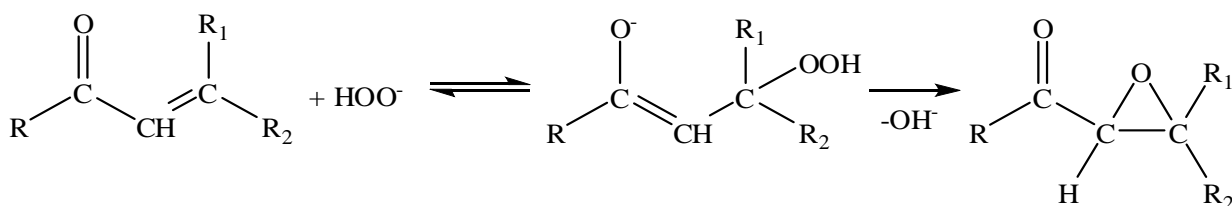


Fig. 1.6. Interacțiunea olefinelor cu oxidanți nucleofili de tip hidroperoxid cu formare de epoxid [40].

Cataliză omogenă cu ioni complecși ai metalelor de tranziție

Cataliza moleculară asistată de ioni ai metalelor de tranziție în prezent este un domeniu ce se dezvoltă intens. Ea își găsește aplicație în explicarea diferitor procese biochimice pentru crearea noilor tehnologii, materiale, metode de analiză etc. Utilizarea compușilor coordinativi în calitate de catalizatori a favorizat soluționarea unor probleme ce țin de activitatea moleculelor mici și a deschis calea spre modelarea funcțională a fermenților – biocatalizatorilor.

Studiul prezenței aqua-ionilor și combinațiilor coordinative în procesul de cataliză este un punct de plecare pentru multe cercetări. Prin anii 70-80 ai secolului trecut, au apărut mai multe publicații care au descris principiile de folosire a complecșilor metalelor de tranziție în calitate de

catalizatori ai multor procese redox [7, 8]. În acest scop au fost analizate combinațiile metalelor Cu, Fe, Co, Ni, Pt etc.

Chimia metalelor de tranziție de tip *d* este dominată de proprietatea atomilor sau ionilor acestora de a forma numeroase combinații complexe cu o mare varietate de structuri. Reactivitatea chimică a metalelor de tranziție *d* depinde nu numai de natura lor, dar și de starea în care se află (compactă sau fin divizată), de temperatură, presiune, compoziția atmosferei sau de prezența unor agenți poluanți.

Cercetarea detaliată a proprietăților catalitice ale compușilor coordinativi implică necesitatea formării unor sisteme catalitice noi cu eficacitate înaltă și cu proprietăți oxidante bine pronunțate, care pot fi folosite în practică (spre exemplu la purificarea apelor de diferiți poluanți organici). Deoarece compușii coordinativi sunt destul de caracteristici pentru ionii metalelor de tranziție cu un grad de oxidare ce poate varia în limitele câtorva unități, devine clar interesul cercetătorilor față de acești compuși [7, 8].

În prezent interesul deosebit pentru studierea proprietăților catalitice ale compușilor coordinativi ai metalelor de tranziție are la bază și alte motive. Unii dintre cei mai eficienți catalizatori sunt combinațiile complexe ale Mn(II) cu diferiți liganzi. Se cunoaște că manganul (la fel ca și Fe, Zn, Cu) face parte din grupul „biometalelor”, care intră în calitate de cofactori în componența catalizatorilor biologici și iau parte în procesele de schimb al substanțelor în organismele vii [15]. De aici apare necesitatea stabilirii principiilor de funcționare a fermenților. Construirea modelului de funcționare a fermenților și utilizarea sistemelor modificate în tehnologia chimică deja s-au „bucurat” de anumite succese, iar în viitorul apropiat pot să joace un rol important în rezolvarea problemelor ce țin-de utilizarea materiei prime și, în consecință, a problemei energetice.

Folosirea complecșilor metalelor de tranziție cu diferiți liganzi prezintă reale perspective în depistarea unor complecși oxigenați noi, care ar permite de a regla mai bine puterea câmpului ligandului și potențialul redox al complexului.

Deci, toți compușii metalelor de tranziție *3d*- în stările de oxidare joase formează compuși coordinativi capabili să descompună catalitic H_2O_2 . Această capacitate depinde de natura ligandului sferei interioare a ionilor de metal. În componența mediului ionului de metal intră în special atomii de azot, dar și atomii de oxigen, fosfor sau mai rar de sulf. Sistemele catalitice omogene care utilizează săruri de fier sau de cupru au fost cel mai intens studiate, nu trebuie însă neglijat rolul pe care îl pot avea alte metale într-un astfel de proces de oxidare. Pe de altă parte, totuși trebuie luat în calcul efectul toxic pe care îl pot exercita unele dintre aceste

metale. Aici putem menționa, cobaltul și cromul, care prezintă activitate în procesele de oxidare cu peroxid de hidrogen, prin intermediul speciilor Co(I)–Co(II) și Cr(II)–Cr(III), însă au un caracter toxic și cancerigen dovedit [7].

Compuși coordinativi ai cuprului

Ionul de cupru intră în componența multor compuși coordinativi și joacă un rol important în legarea și descompunerea peroxidului de hidrogen în sistemele biologice. Compuși coordinativi ai Cu(I) ce descompun peroxidul de hidrogen au fost foarte intens studiați în ultimul timp. Mulți complecși ai cuprului: [Cu(Phen)₂]⁺; [Cu(bis(1,10-fenantrolina))]⁺; [Cu(Bpy)]⁺ [15, 41, 42] etc., se oxidează ușor în prezența peroxidului de hidrogen cu formarea compușilor de Cu(II). Mecanismul general al descompunerii catalitice omogene a peroxidului de hidrogen sub acțiunea complecșilor de cupru(I) decurge astfel:



De asemenea se cunosc și complecși ai ionului de Cu(II) cu liganzi, cum ar fi: NH₃, etilentetraamina, trietilendiamina, EDTA, acidul oxalic, piridina, bipyridina etc., care au o activitate catalitică înaltă față de procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen [43, 44].

Compuși coordinativi ai fierului

Fierul este unul dintre cele mai interesante metale utilizate în calitate de ion central pentru obținerea modelelor naturale de descompunere a peroxidului de hidrogen și generare a radicalului HO[•]. Activarea oxigenului și peroxidului de hidrogen cu aqua-ioni și complecși ai fierului prin procesul de oxido-reducere prezintă un interes special. El intră în centrul activ al enzimelor ce catalizează procesele de oxido-reducere din organism cu participarea peroxidului de hidrogen. Oxidarea peroxidului de hidrogen cu complecși ai fierului se consideră o sursă de radicali hidroxil, care pot provoca daune în celule vii [45].

Reacția Fenton. Oxidarea substraturilor organice în prezența fierului(II) și a peroxidului de hidrogen este numită „reacție 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 (HO[•]) foarte reactivi, care la rândul lor de asemenea sunt capabili să genereze stări de oxidare superioare ale fierului [46-50].

Procesele de tip Fenton Fe²⁺(aq)-H₂O₂ își găsesc aplicații într-o varietate de sisteme reacționale utilizate în domenii, precum: biologia, chimia mediului sau chimia alimentară. Un sistem de tip Fenton presupune existența unui cuplu metal tranzițional–peroxid de hidrogen sau

alți peroxizi, sau acizi hipohalogenai, care să conducă la formarea de specii cu potențial oxidant ridicat, a căror identitate face încă subiectul multor dezbateri [7].

În cazul sistemului *Fenton* clasic sunt elaborate două alternative pentru speciile oxidante formate: radicali hidroxil liberi (1.10) sau intermediari, precum complecși ai fierului(IV) (cu gradul de oxidare maxim), de exemplu ionul feril, FeO^{2+} (1.16):



Oxidarea substraturilor organice cu fier(II) și peroxid de hidrogen se mai numește și „chimia *Fenton*”, descrisă pentru prima dată de *H.J.H. Fenton*, care a observat oxidarea acidului tartric cu H_2O_2 în prezența ionilor de fier [13]. În prezent această reacție este acceptată ca una dintre cele mai eficiente metode de oxidare a poluanților organici din apele reziduale.

Reactivul *Fenton* este cunoscut de mai bine de un secol, dar aplicarea lui ca un proces de oxidare pentru distrugerea substanțelor organice periculoase nu sa întâmplat aplicarea până la sfârșitul anilor 1960 [51, 52]. După această perioadă, mai multe investigații cuprinzătoare au arătat că reactivul *Fenton* este eficient în tratarea/descompunerea diferitor componente din apele reziduale industriale, inclusiv amine aromatice [53], o mare varietate de vopsele/coloranți [54-56], pesticide [57-59], surfactanți [60-62], substanțe explozibile [63], precum și multe altele. Ca rezultat, reactivul *Fenton* a fost aplicat pentru a trata o varietate de deșeuri, cum ar fi cele asociate cu industria textilă, industria petrolului, industria metalurgică pentru curățarea metalului etc. [56, 64]. Reactivul *Fenton* poate fi, de asemenea, utilizat în mod eficient pentru distrugerea deșeurilor toxice și a efluenților bionedegradabili pentru a le face mai potrivite pentru tratarea biologică secundară [17]. Mai mult decât atât, importanța reactivului *Fenton* este recunoscută, printre altele, și în chimia alimentară pentru degradarea materiei [65]. În prezent, se știe că eficiența reactivului *Fenton* depinde în primul rând de: concentrația H_2O_2 , raportul $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH-ul și timpul de reacție. Concentrația inițială a poluantului, caracterul acestuia, precum și temperatura, de asemenea, au o influență substanțială asupra eficienței finale. Natura acestor specii este încă în discuții și prezintă un subiect de controversă în literatura de specialitate legat de trecutul și prezentul fenomenului de oxidare *Fenton* [66-70].

Pentru prima etapă a proceselor chimice în prezența reactivului *Fenton* au fost avansate două ipoteze:

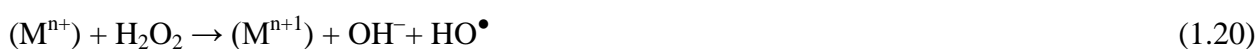
- care consideră producerea radicalilor HO[•];
- bazată pe producerea ionilor feril, adică o cale non-radicalică [71].

În continuare urmează o scurtă prezentare a mecanismelor radicalice și non-radicalice a reacției *Fenton* descrise în literatura de specialitate, analiza și discuția mecanismelor posibile ale reacției și diferite puncte de vedere ale specialiștilor din acest domeniu.

Deși reactivul *Fenton* este cunoscut de mai bine de un secol și a fost dovedit de mult timp că acesta este un oxidant puternic, mecanismul reacției *Fenton* este încă în discuții intense și controversate [66]. Mecanismele radicalice (HO[•]) și non-radicalice (ion feril) ale reacției *Fenton* sunt discutate în literatură. La doi ani de la moartea lui *Fenton*, mecanismul radical hidroxil ionic a fost menționat pentru prima dată în 1931 de către Haber și Willstätter [72] într-o lucrare despre mecanismele radicalice înlănțuite [73]. Ei au sugerat că radicalul hidroxil HO[•] ar putea fi obținut prin reducerea unui electron de la peroxidul de hidrogen cu radicalul hidroperoxil HO₂[•] (azi cunoscută ca o reacție foarte lentă în absența catalizatorilor metalici în ciclul redox) și că radicalul hidroxil HO[•] poate să rupă un atom de hidrogen de la carbon, inițiind reacții radicalice înlănțuite [72]. Mai târziu, în 1932, Haber și Weiss au sugerat că radicalul hidroxil HO[•] poate fi obținut prin reducerea unui electron de la peroxidul de hidrogen cu ionii fierului Fe²⁺ [14, 74, 75]. În conformitate cu interpretarea clasică a lui Haber și Weiss [75], reacția fierului(II) cu peroxidul de hidrogen în soluție apoasă conduce la formarea radicalilor hidroxil HO[•] și hidroperoxil HO₂[•] ca intermediari activi în reacțiile descrise mai jos (1.10 și 1.2) [66, 73]. Reacția (1.10) se numește reacția *Fenton* (sau reacția clasică *Fenton*), deși nu aparține acestui autor [74]. În 1946, Baxendale, Evans și Park [77] au propus ca radicalul hidroxil HO[•] obținut în prima reacție să fie adăugat la legăturile duble carbon-carbon, astfel inițiindu-se reacții de polimerizare. Mecanismul inițial elaborat de Haber și Weiss a fost modificat ulterior în 1951 de către Barb ș. a. [78] și în 2002 de către Dunford [79]. Mecanismul radicalilor liberi întocmit include următoarele etape:



Aceasta reprezintă o reacție în lanț, unde etapa (1.10) este de inițiere a lanțului, iar etapele (1.19) și (1.17)-de întrerupere a lanțului, ciclul (1.10) - (1.2) - (1.18) formează lanțul unde are loc formarea oxigenului [80]. Mai târziu, după două decenii Walling [81] a prezentat dovezi suplimentare ale implicării radicalilor hidroxil, obținuți cu reactivul *Fenton*, în oxidarea diferitor compuși organici [66]. Conform teoriei prezentate mai sus chimia legată de utilizarea reactivului *Fenton* este chimia acestor radicali în reacții radicalice. Prin urmare, luând în considerare faptul că reacția *Fenton* poate implica de asemenea și alți cationi de metale (M^{n+}), procesele legate de reacțiile similare cu reacția *Fenton* pot fi caracterizate după cum urmează [47]:



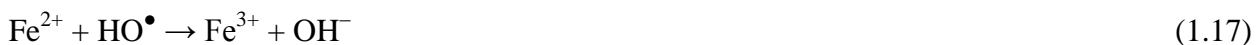
Pentru o lungă perioadă de timp, importanța reacției *Fenton* pentru obținerea radicalilor hidroxil HO^\bullet în soluție a fost un subiect de controversă [71]. Radicalii hidroxil din reacția *Fenton* au fost ignorați și mai multe cercetări sugerează că reacția dintre peroxidul de hidrogen și fier(II) produce ionul feril (FeO^{2+}), care și este apoi compusul intermediar activ în chimia *Fenton*. Bray și Gorin (1932) [82] au fost primii care au propus fierul(IV) ca intermediar activ în chimia *Fenton* și au spus că ionii de fier(II) și (III) se află în echilibru. Bray și Gorin au propus reacțiile (1.16) și (1.21) [71, 74].

La fel ca și Bray și Gorin, în anul 1999, Kremer a publicat rezultatele unei noi investigații a reacției ionului de fier Fe^{2+} cu peroxidul de hidrogen la un pH scăzut, având în vedere formarea unui oxidant intermediar, adică ionul feril, FeO^{2+} [76]:



Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen elaborat de Haber și Weiss a fost, de asemenea, criticat de George [83], iar la sfârșitul anilor 1940 de Koppenol [84]. Intermediarul feril în soluții apoase $Fe^{IV}O^{2+}$ s-a dovedit a fi un oxidant cu reactivitate înaltă, participând în procesul de oxidare a alcoolilor în cetone [85]. Dovezile acumulate arată că intermediarii feril $[Fe^{IV}O]^{2+}$ pot fi formați într-o varietate de condiții, inclusiv cele legate de sistemul de ioni de fier-peroxid de hidrogen, cunoscut ca reactivul *Fenton* [86]. Kremer [80] a concluzionat că este dificil de a accepta existența mecanismului de obținere a radicalilor liberi, pentru că în acest mecanism, fie în formularea lui Haber și Weiss, fie în cea a lui Barb și colaboratorii săi [78], sunt recunoscute doar formele Fe^{2+} și Fe^{3+} din sistem. În mecanismul radicalilor liberi, reacția (1.2) devine ne semnificativă la nivelul H_2O_2 , ca un mod de interacțiune

cu HO•. Radicalii hidroxil ar putea reacționa apoi cu ionii de Fe²⁺, obținându-se în calitate de produși de reacție ionii de Fe³⁺ (1.17). Ca o alternativă, radicalul hidroxil HO• ar putea reacționa și cu ionii de Fe³⁺ (reacția (1.22)):



În cazul în care această reacție ar avea loc, mai plauzibil ar fi să presupunem că perechea Fe³⁺ + HO• (ca produși ai reacției 1.10) nu ar fi separată, în schimb ar apărea intermediarii FeOH³⁺. Se poate afirma că specia FeOH³⁺ este doar forma protonată a ionului feril FeO²⁺ (FeO²⁺ + H⁺ → FeOH³⁺) [80].

Cei mai studiați compuși complecși ai Fe(II) ce descompun H₂O₂ sunt: Fe^{II}EDTA, Fe^{II}DTPA, Fe^{II}HEDTA etc. [87-91].

Sunt mai multe lucrări [92-94] care descriu transformări chimice non-*Fenton*, în care se discută activarea catalitică a H₂O₂ și oxidarea selectivă a substraturilor de hidrocarburi cu complecși ai fierului(II). Catalizatorii aceștia sunt: [Fe^{II}(PA)₂] (PA=picolinat), [Fe^{II}(DPA)₂]²⁻ (DPA=dipicolinat), [Fe^{II}(OPPh₃)₄]²⁺ (OPPh₃=oxidtrifenilfosfină), [Fe^{II}(bpy)₂]²⁺ (bpy=bipiridil), [Fe^{II}(H₂O)₆]²⁺, [Fe^{II}(MeCN)₄]²⁺ și [Fe^{II}(O₂bpy)₂]²⁺ (O₂bpy=2,2'-bipiridil-1,1'-dioxid).

Studii teoretice. Recent, folosind teoria funcționalei de densitate (DFT) și *ab initio*, s-a calculat dinamica moleculară, pentru a investiga etapa de inițiere în reacția *Fenton* atât în vid [95], cât și în prezența apei ca solvent [96-98]. Principala concluzie a acestei etape este faptul că complexul intermediar feril-oxo poate fi obținut începând de la înlocuirea apei prin peroxidul de hidrogen coordonat la ionul de fier central. Modelul alternativ, în care se obține un radical HO• liber, prin disocierea apei oxigenate în soluții apoase pare puțin probabil din punct de vedere energetic. Astfel, rezultatele obținute mai sus susțin cu tărie că mecanismul de obținere a complexului intermediar activ Fe^{IV}=O servește drept cheie în acest proces. Experimental, un exces de H₂O₂, în raport cu o cantitate catalitică de ioni de Fe²⁺, se va descompune în apă și oxigen, procesul fiind însoțit de oxidarea ionilor de Fe²⁺, conform ecuației (1.6) [76].



Evident, o condiție pentru ca FeO²⁺ să fie un intermediar viabil activ ar trebui să fie, de asemenea, în măsură să ducă la obținerea oxigenului în prezența unui exces de peroxid de hidrogen. Acesta și a fost scopul prezentei cercetări, de a investiga posibilele mecanisme de reacție cu formarea oxigenului și cu FeO²⁺ în calitate de intermediar. În cadrul mecanismului hidroxil radicalic acceptat, formarea oxigenului a fost explicată prin absența altor reactivi, cum ar fi un substrat organic, obținându-se radicalul hidroxil în conformitate cu mecanismul:

- *inițierea reacției în conformitate cu ecuația (1.10):*



- *obținerea oxigenului după ecuațiile următoare (1.2, 1.3 și 1.18):*



- *întreruperea procesului conform ecuației reacției (1.17):*



La etapa de inițiere, ecuația (1.10), produce radicalul hidroxil HO^\bullet -un intermediar activ, și ionul Fe^{3+} , reacțiile (1.2, 1.3 și 1.18) descriu consumul de H_2O_2 și evoluția concomitentă a O_2 ; al treilea pas este cel de întrerupere reprezentat în ecuația (1.17), în care catalizatorul este consumat prin producere de Fe^{3+} și OH^- . Ambele reacții (1.2) și (1.3) descriu așa-numitul ciclu Haber-Weiss, o reacție în lanț, care consumă reactivul H_2O_2 cu obținerea oxigenului. Există dovezi convingătoare împotriva acestui mecanism Haber-Weiss (revizuit de către Koppenol [84]), iar acum este considerat mult mai probabil că reacția (1.18), care regenerează catalizatorul Fe^{2+} , este responsabilă pentru producerea oxigenului, deși raportul de concentrații $[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_2\text{O}_2]$ este în defavoarea acestei reacții (1.18). Deci, unul din scopurile acestor cercetări constă în găsirea unui mod corect de explicare a mecanismului de obținere a oxigenului, în care nu radicalul HO^\bullet , dar complexul ionului feril $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ este substanța activă.

Conform modelului întocmit inițial de Bray și Gorin [82], următoarea secvență de reacție poate descrie ciclul catalitic. Mecanismul complex $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$:

- *reacția de inițiere conform ecuației de reacție (1.16):*



- *obținerea oxigenului descrisă de ecuația de reacție:*



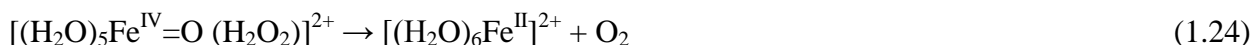
- *întreruperea procesului este reprezentată prin ecuația reacției (1.23):*



Ecuația (1.16), este primul pas, adică etapa de inițiere, care produce ionul feril FeO^{2+} - un intermediar activ. Pasul doi, ecuația (1.21), descrie consumul peroxidului de hidrogen și

obținerea concomitentă a oxigenului, precum și regenerarea catalizatorului Fe^{2+} ; al treilea pas, ecuația (1.23), reprezintă o posibilă reacție de terminare a catalizatorului.

O înțelegere deplină a mecanismului de reacție *Fenton* necesită nu doar o explicație a etapei de inițiere și a naturii intermediarilor activi, dar și producerea oxigenului și regenerarea catalizatorului. În lucrările teoretice anterioare [95-98], s-a relatat despre formarea intermediarului activ (etapa de inițiere, ecuația (1.16), în secvența de reacție de mai sus). În lucrarea [95], se extind investigațiile DFT pentru producerea oxigenului, plus regenerarea catalizatorului Fe^{2+} în reacția *Fenton*, presupunând că complexul Fe^{IV} -oxo este intermediarul activ format. Mai exact, se studiază mecanismul reacției (1.24) (al doilea pas în ecuația (1.21) din secvența de reacții de mai sus):



În cele din urmă, în cadrul modelului feril-oxo, cu concentrații mari de peroxid de hidrogen, obținerea oxigenului acționează la fel de eficient în reacția de oxidare a substratului, așa cum ar face-o și în cazul mecanismului radicalic în reacția Haber-Weiss. De fapt, o parte din peroxidul de hidrogen se va consuma la formarea oxigenului și nu va lua parte în procesele de oxidare, ce participă la etapa de inițiere a reacției, în care se produc intermediari feril-oxo activi.

Multe eforturi au fost făcute pentru a înțelege proprietățile catalitice înalte în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu apos a compușilor complecși ai ionilor de Fe^{3+} [91, 99-107] incluzând modele de compuși și sisteme biologice [101-105]. Reacția Fe-mioglobină cu peroxid de hidrogen se poate considera un model al catalazei [108]. Reacția peroxidului de hidrogen cu complexul Fe-porfirină în mediu hidroxilic este bine descrisă în lucrarea [102]. Alte sisteme bine studiate sunt: tetraarilporfirina [102, 103], clorura de tetrakis (pentafluorofiril) porfirina [104] etc.

Complexul cu cele mai pronunțate proprietăți catalitice în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen este Fe^{III} TETA. Wong a demonstrat că complexul Fe(III) cu trietilentetraamină posedă o activitate catalitică foarte înaltă în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen [109, 110], iar mecanismul molecular de descompunere a peroxidului de hidrogen are loc conform următoarelor reacții:



Procesele descrise mai sus au loc după mecanismul reacției în lanț: la prima etapă (1.25) are loc interacțiunea complexului $[\text{TETA-Fe-(OH)}_2]^+$ cu anionul de hidroperoxid, apoi, la a

doua etapă (1.26), se realizează interacțiunea hidroxidului cu complexul format [TETA-Fe-(OH)O]²⁺, cu eliminarea oxigenului și generarea complexului inițial.

De asemenea a fost studiată reacția dintre peroxidul de hidrogen și Fe^{III}trietanolamină, folosind așa tehnici, ca manometrul și spectrofotometrul [111].

Compuși coordinativi ai cobaltului

După capacitatea de formare a compușilor coordinativi și reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen cobaltul ocupă un loc deosebit printre metalele de tranziție. Sunt cunoscute câteva tipuri de liganzi care, coordinând la Co(II) formează condiții pentru descompunerea peroxidului de hidrogen. Complecșii cobaltului cu o activitate catalitică mai înaltă, ce participă în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt: Co^{II}citrat [112], Co^{II}(bpy)₂ [113, 114], Co^{III}isotiocianatpentaamina [115], Co^{III}hematoporfirina [116] etc.

Se cunosc compuși coordinativi mononucleari și binucleari ai cobaltului ce descompun peroxidul de hidrogen. În lucrarea [112], a fost studiată descompunerea peroxidului de hidrogen în prezența unor amestecuri de Co(II) și ioni de citrat. Complexul citratului de cobalt și-a modificat culoarea roșie caracteristică în verde. Ionii de cobalt au rămas în stare bivalentă și au fost considerați drept catalizatori activi în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

A fost studiată reacția eficientă și produșii selectivi pentru sistemul Co^{II}(bpy)₂, (bpy=bipiridil)/H₂O₂/substrat/(MeCN)₄Py [113, 114]. Sigel și Waldmeier [116] au investigat disproporționarea H₂O₂ catalizată de complexul Co^{III}-hematoporfirina, măsurându-se viteza de reacție în intervalul pH-ului 5,5-10. Autorii au sugerat că liganzii peroxidici (HO₂⁻ și H₂O₂) trebuie să fie legați în poziția *trans*-, iar transferul de electroni se produce în sfera de coordonare a ionului de metal central.

Compușii coordinativi ai manganului

Combi-națiunile coordinative ale manganului, folosite în calitate de catalizatori ai reacțiilor de oxido-reducere, au fost studiate foarte puțin din cauza dificultăților de studiere a manganului în general. Situația s-a schimbat în anii 60 ai secolului trecut, când a fost studiată importanța acestor combinații: în reacțiile de oxidare a apei în procesul de fotoliză în plante; în activitatea diferitor fermenți; pentru a înțelege rolul acestor combinații în medicină; gospodării agricole și în alte ramuri ale economiei.

Un alt interes pentru studiul proprietăților catalitice ale compușilor manganului în ultimii douăzeci de ani este legat de descoperirea rolului acestuia în procesul oxidării H₂O₂ până la O₂ în

reacția dismutației radicalului superoxidat în celula vie, participarea în transformările catalitice de oxido-reducere ale compușilor organici în așa-numitul ciclu Krebs.

Una din cele mai studiate reacții în laboratoarele catedrei „Chimie fizică” a USM (fiind cea mai comodă din punct de vedere al tehnicii experimentului), care permite modelarea principiilor generale al catalizei de oxido-reducere cu complecșii Mn(II) s-a dovedit a fi reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Produsele descompunerii (O_2 și H_2O) sunt simple și nu influențează decurgerea de mai departe a reacției, iar consumul de H_2O_2 poate fi determinat cantitativ [6-8, 39].

Manganul joacă un rol important în procesele biologice ce decurg în organismele vii. Un interes deosebit prezintă obținerea compușilor sintetici ai manganului ce descompun peroxidul de hidrogen, și anume piridina, alchilfosfinele, etilendiamina, 1,10-fenantrolina, aminopiridina, trietilentetraamina etc. care posedă activitate catalitică [117]. Complecșii manganului cu HCO_3^- prezintă cea mai înaltă activitate catalitică [7, 8].

Este cunoscut faptul că atât compușii complecși ai manganului(II) cât și cei ai manganului(III) catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen. Efecte catalitice mai pronunțate au compușii Mn(II), dacă în reacție sunt prezenți și alți liganzi organici.

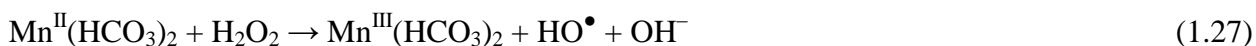
Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în mediu neutru cu aqua-ioni ai Mn^{2+} practic nu are loc. Descompunerea efectivă a peroxidului de hidrogen are loc atunci când la sistemul Mn- H_2O_2 se adaugă liganzi suplimentari (compuși organici cu azot, oxigen sau azot-oxigen). S-a demonstrat că liganzii în procesul de descompunere a peroxidului în mediu neutru și slab bazic joacă un rol important pentru combinațiile complexe ale Mn(II).

A fost studiat efectul termic al complecșilor de Mn(II) cu amine alifatice și heterociclice în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen [117], s-a dovedit că cel mai activ complex este Mn^{II} -1,10-fenantrolina. De asemenea, pentru descompunerea peroxidului de hidrogen au fost utilizați complecșii de Mn(II) cu hidrazina, pirocatecol-3, sarea de sodiu a acidului 5-disulfonic, trietilentetraamina [118]. Activitatea catalitică a acestor complecși este proporțională cu constantele de formare a lor. La fel, potrivit pentru descompunerea peroxidului de hidrogen a fost găsit complexul de Mn^{II} hidroxonitrioltri(metilenefosfonat) în mediu alcalin [119].

A fost investigat efectul activității catalitice a complecșilor binucleari ai manganului(II), cu base Schiff macrociclice [120]. În general, acești complecși au formula generală $[Mn_2(X-L^n)(Z)]ClO_4$. ($H_2(X-L^n)$ = base Schiff macrociclice formate la condensarea 4-X-2,6-diformilfenolului cu bis(ω -aminoalchil) metil amina într-un raport de 2:2, (X = alchil, Z = ligand

anion). Activitatea catalitică a acestor complecși depinde puternic de natura ligandului și anionului Z.

Se cunosc lucrări teoretice efectuate și asupra sistemelor $Mn^{II}-L-H_2O_2$ [6, 7]. Unul dintre cei mai eficienți catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu neutru este hidrogenocarbonatul de mangan. În sistemul $Mn^{II}-HCO_3-H_2O_2$ descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen are loc conform ecuației reacției [121-123]:



Ionii de hidrogenocarbonat HCO_3^- sunt necesari pentru activitatea maximă a fotosistemului II (PS II) [124]. Efectul stimulator al HCO_3^- în PS II a fost descris în detalii pentru procesele care au loc în partea acceptoare a PS II, unde HCO_3^- se leagă de non hem Fe situat între QA și QB (chinonă primară și secundară acceptoare de electroni în fotosistemul II) și accelerează transferul de electroni QA și QB și, probabil, servește ca donator de protoni pentru QB redus [125-127].

Hidrogenocarbonatul este necesar, de asemenea, pentru stabilizarea și funcționarea complexului de oxidare a apei din PS II [124]. După îndepărtarea celor patru ioni de mangan, incluși în complexul de oxidare a apei din componentele de membrană, subcloroplaste, ale fotosistemului PS II, o fotooxidare exogenă eficientă a cationilor Mn^{2+} [128-134] și reactivitatea degajării oxigenului [133, 135, 136] au fost observate numai când cantități stoechiometrice de Mn^{2+} (doi-patru atomi de Mn^{2+} pe centrul de reacție a PS II) s-au adăugat împreună cu hidrogenocarbonatul. În același timp, anionii acizilor carboxilici (acetat, formiat) nu au avut același efect. S-a sugerat că efectul stimulator al hidrogenocarbonatului de reactivare a transferului de electroni pe partea donor a PS II este legat de formarea complecșilor ușor oxidabili electro-neutri Mn-bicarbonat [134], precum și de faptul că ionii de hidrogenocarbonat împreună cu Mn^{2+} se pot lega de PS II, neavând Mn-claster (apa oxidată în PS II) pentru a forma complexul ternar $[Mn-HCO_3^- \text{-apa oxidată}]$ capabil să oxideze alți ioni de Mn^{2+} în timpul reconstituirii centrului Mn_4OX -apă de oxidare [134, 137]. Ipoteza că hidrogenocarbonatul poate fi un substrat de oxidare în loc de apă în PS II a fost combătută în lucrările recente [138, 139], deși participarea hidrogenocarbonatului ca un cofactor al complexului la oxidarea apei nu este exclusă.

Ipoteza că HCO_3^- se leagă cu Mn^{2+} în soluții apoase are un interes în investigațiile de excitare a complecșilor de Mn^{2+} și Mn^{3+} cu hidrogenocarbonat în sistemele model. În lucrările [134, 140-142], potențialul de oxidare al ionilor de Mn^{2+} în ionii de Mn^{3+} în soluții apoase de

hidrogenocarbonat, pentru formiat, acetat și oxalat este prezentat în funcție de concentrația ligandului și este comparat cu capacitatea acestor liganzi de a stimula foto-oxidarea Mn^{2+} cu componente din PS II, epuizând Mn-ul. Deși toți anionii acizilor carboxilici reduc considerabil potențialul de oxidare al Mn^{2+} , numai hidrogenocarbonatul accelerează transferul de electroni de la Mn^{2+} la complexul de oxidare a apei din PS II [134].

Este de asemenea cunoscut faptul că ionii Mn^{2+} în prezența HCO_3^- catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen:



[123, 143-146]. Această catalază după activitate este aparent legată de formarea compușilor complecși Mn^{2+} -hidrogenocarbonat [144-147] cu compoziția presupusă $Mn^{2+}(HCO_3^-)_2$ [148] sau $[Mn^{2+}(HCO_3^-)_3]^-$ [144]. Este cunoscut faptul că cationii de $[Mn^{2+}$ -aqua] practic nu catalizează descompunerea redox a peroxidului de hidrogen în mediu neutru [143]. Nu este încă clar dacă cationii de Mn^{2+} posedă activitate catalitică în procesul de oxidare a apei [149, 150].

Structura și activitatea catalitică a complecșilor de Mn^{2+} cu hidrogenocarbonat au fost investigate cu metode voltametrice și cinetice (prin randamentul de obținere a O_2 din H_2O_2) [151]. Raportul concentrațiilor de HCO_3^- și Mn^{2+} influențează asupra activității catalitice, datele electrochimice arată că doar complexul neutru de $Mn^{2+}(HCO_3^-)_2$ catalizează descompunerea H_2O_2 , în timp ce ionii pozitivi ai complexului $[Mn^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Mn^{2+}(HCO_3)]^+$ nu sunt activi. Randamentul de obținere a O_2 în sistemul Mn^{2+} - HCO_3^- - H_2O_2 (pH=7,4) este proporțional cu concentrația $[Mn^{2+}]^2$ la puterea a doua și cu concentrația de $[HCO_3^-]^4$ la puterea a patra, care indică implicarea simultană a doi moli de complex $Mn^{2+}(HCO_3^-)_2$ în reacția de descompunere a H_2O_2 [151] conform schemei din Figura 1.7:

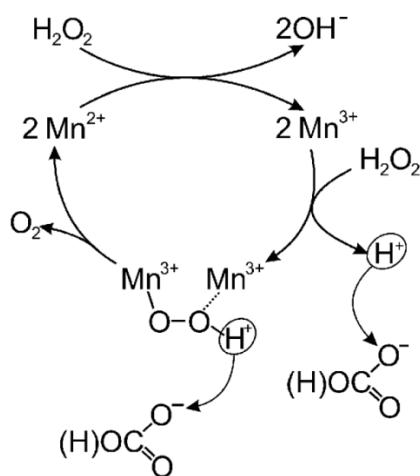


Fig. 1.7. Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen cu implicarea simultană a doi moli de complex ai manganului(II) [151].

Complecși binucleari ai manganului(II)

Catalazele sunt metaloenzime care protejează celula de pericolele oxidative produse de peroxidul de hidrogen în exces format în timpul metabolismului oxigenului [152]. 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) [153], ceea ce înseamnă că una sau mai multe etape din ciclul catalitic al enzimei poate avea o forță energetică mare. Catalaza există pentru a preveni chimia periculoasă, numită chimia *Fenton* [81], care conduce la formarea radicalilor hidroxil, aceștia din urmă pot fi foarte toxici pentru celule. Există două clase majore de catalaze. Cel mai des întâlnită este Fe protoporfirina IX cofactor cu un ligand tirosinat proximal în poziția *trans*- la care se leagă substratul. În prima etapă a mecanismului decurge o reacție între substratul fieric și peroxidul de hidrogen, rezultând o scindare a legăturii O-O cu formarea unei structuri noi $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ și a unui radical suplimentar fie pe hemul unui sistem organic π , fie pe un aminoacid vecin [154].

Acest pas a fost recent studiat în detaliu, folosind metode chimice cuantice [155] pentru cazul unui ligand imidazolic proximal prezent în peroxidaze, cum ar fi în citocromul C-peroxidaza și în ascorbat-peroxidaza. Pe baza rezultatelor acestor studii pasul menționat ar trebui să aibă o barieră destul de mică și o forță motrice mică. În etapa următoare a mecanismului sugerat pentru hem-catalază, molecula de O_2 ar trebui să fie obținută prin interacțiunea moleculei de peroxid de hidrogen cu complexul activ, în urma legării hidrogenului cu ligandul oxo. Astfel reacția de disproporționare generală reprezentată în ecuația (1.6) este cercetată ca rezultat a două reacții separate. Mecanismele hem-catalază au fost revizuite destul de recent, în contextul general al sitelor de metal în biologie [156].

În a doua clasă majoră de catalaze există în schimb un complex activ binuclear al manganului. Acest tip de catalază a fost izolat din speciile de eubacterii termofile, de exemplu, *Thermus thermophilus* [157, 158] și *Thermoleophilium album* [159], precum și din bacteriile de fermentație lactică, de exemplu, *Lactobacillus plantarum* [160]. Structurile cristaline au fost determinate în cazurile speciilor *T. thermophilus* [161] și *L. plantarum*. Aceste structuri arată că ambele enzime au un cluster de mangan binuclear ca punte (Figura 1.8).

În timpul proceselor care au loc, ciclurile binucleare de clusteri au diferite stări de oxidare, forma redusă $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$ și forma oxidată $\text{Mn}_2(\text{III},\text{III})$, ambele fiind instabile. Studiile

rezonanței electronice paramagnetice (REP) au arătat că forma redusă este slab cuplată antiferomagnetic. Cu toate acestea, pot fi observate două semnale REP ale stărilor excitate, de la triplet și un cvintet [162]. Forma oxidată este mai puternic cuplată antiferomagnetic și nu are un semnal REP [162, 163]. Enzime binucleare ale manganului, inclusiv mangan-catalaza, au fost revizuite recent [162], deși structura cristalină reală a catalazei a fost disponibilă.

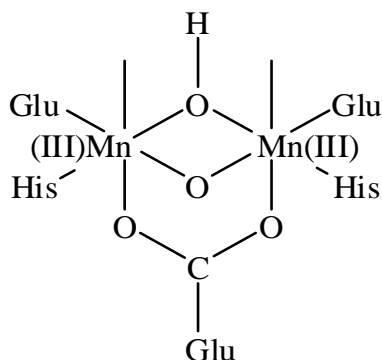


Fig. 1.8. Structura geometrică generală a enzimei [161].

În studiul prezentat în [164], mecanismul activității mangan-catalazei este cercetat cu ajutorul metodei teoriei funcționalei de densitate (DFT). Pe baza experimentelor, anterior au fost elaborate mai multe mecanisme ale reacțiilor ce au loc. Într-unul dintre aceste mecanisme, resturile proteice interne joacă un rol-cheie, ca acceptori și donatori de protoni [162]. La prima etapă, substratul trebuie să se lege direct de un ligand terminal al complexului Mn(II) prin înlocuirea unei molecule de apă. Resturile de sarcină din interior ar trebui apoi să funcționeze ca un acceptor de protoni de la peroxidul de hidrogen. Scindarea legăturii O-O este sugerată să decurgă după o etapă critică, în care peroxidul este legat de substrat în formă de carte deschisă. La această etapă legătura O-O se rupe într-un proces în care protonul din exterior participă în reacția de formare a apei. Protonarea μ -oxo- și ruperea produsului se presupune că se produc după ce are loc legarea de al doilea substrat terminal al Mn(III).

Transferul intramolecular a doi electroni din hidroxid la reducerea ionilor de Mn(III), cuplați la transferul de protoni, la acceptori de protoni externi completează ciclul prin generarea oxigenului. Într-un alt mecanism cercetat [163], ruperea grupei de legătură este propusă pentru a permite introducerea prin substituție a peroxidului de hidrogen în această poziție. Prin izomerizarea peroxidului, la izomerul gem-protonat se sugerează polarizarea suficientă a legăturii O-O printr-o rupere homolitică. Al doilea substrat se leagă apoi de forma

oxidată ca un ligand terminal și reduce clusterul într-o etapă cu doi electroni, până la produși finali ai complexului și a moleculei de oxigen slab coordonate. Un mecanism de interconversie a $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\mu\text{-OH})_2$ în $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\mu\text{-O})_2$, care formează baza ciclului catalitic, a fost de asemenea sugerat în lucrarea [165].

S-a constatat că manganul cu gradul de oxidare +3 este foarte eficient în procesul de descompunere catalitică a H_2O_2 [166-169]. Reacția $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ cu H_2O_2 a fost studiată utilizând aparatul stopped-flow [166, 167].

1.3. Implementarea metodelor RHF, ROHF, UHF, CI, DFT în realizarea calculelor

RHF (metoda restrictivă Hartree–Fock)

Determinantul, alcătuit din orbitali dublu ocupați, poate fi utilizat la prezentarea stărilor de bază singlet ale atomilor sau moleculelor. Starea ce poate fi astfel descrisă deseori este numită stare cu „înveliș închis” [170].

Să presupunem că starea de bază singlet a unui sistem multielectronic poate fi descrisă cu ajutorul unei funcții de undă monodeterminantă ce conține $n = 1/2N$ orbitali A, B, ..., R, ..., X, care posedă energii minime. Orbitalii sunt dublu ocupați și sunt aranjați în ordinea creșterii energiei. Atunci, avem:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_A(x_1)\bar{\psi}_A(x_2)\psi_B(x_3)\dots\bar{\psi}_x(x_N)|, \quad (1.28)$$

unde,

$$\psi_R(x) = R(r)\alpha(s), \quad \bar{\psi}_R(x) = R(r)\beta(s) \quad (1.29)$$

Expresia energiei ce corespunde funcției de undă este:

$$E = 2 \sum_R \langle R|h|R \rangle + \sum_{R,S} (2 \langle RS|g|RS \rangle - \langle RS|g|SR \rangle) \quad (1.30)$$

Metoda ROHF (metoda restrictivă deschisă Hartree–Fock)

Atunci când apare necesitatea studiului sistemelor chimice în stările multielectronice cu valorile spinului total diferite de zero, aproximația RHF necesită o perfecționare, în care se va lua în considerație deosebirea dintre orbitalii moleculari mono și dublu populați. Astfel de modificare este efectuată în cadrul aproximației ROHF.

Se va determina starea OM optimali pentru starea multielectronică de tipul (1.28) n_α – orbitalii dublu ocupați, n_β – orbitalii ocupați de un singur electron și ultimii electroni au spin

paralel. Deci, vom numi aici toți orbitalii dublu ocupați „înveliș închis” și, respectiv, orbitalii mono ocupați „înveliș deschis” [170].

Orbitalii moleculari pentru RHF și ROHF pot fi adunați în matricea T_1 și T_2 cu un număr de coloane corespunzător n_1 și n_2 .

În continuare se va determina matricea pentru fiecare înveliș separat:

$$R_1 = T_1 T_1^*, R_2 = T_2 T_2^*$$

Expresia pentru energie va avea forma:

$$\begin{aligned} E = & v_1 \left[\sum_A \langle A|h|A \rangle + \frac{1}{2} v_1 \sum_{A,B} \left(\langle AB|g|AB \rangle - \frac{1}{2} \langle AB|g|BA \rangle \right) \right] + \\ & + v_2 \left[\sum_U \langle U|h|U \rangle + \frac{1}{2} v_2 \sum_{U,V} \left(\langle UV|g|UV \rangle - \langle UV|g|VU \rangle \right) \right] + \\ & + v_1 v_2 \left[\sum_{A,U} \left(\langle AU|g|AU \rangle - \frac{1}{2} \langle AU|g|UA \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (1.31)$$

De menționat că algoritmul aproximației ROHF a fost realizat în pachetul de programe GAMESS.

Metoda UHF (metoda nerestrictivă Hartree–Fock)

Este cunoscut faptul că, starea de bază a oricărui sistem cu număr impar de electroni nu poate fi starea cu „înveliș închis”. Din teoria RHF este clar, că o astfel de stare de bază poate fi reprezentată ca un determinant, în care unii orbitali sunt ocupați numai de un singur electron. În asemenea cazuri se spune că aceasta este starea cu „înveliș deschis” [170]. Mai sus a fost descrisă metoda de calcul ROHF aplicabilă la cercetarea structurii electronice a sistemelor cu „învelișul deschis”, care poate fi însoțită de metoda interacțiunilor configuraționale pentru a îmbunătăți rezultatele. Există o aproximație, care îmbină ambele aceste procedee, numită UHF. În cadrul acestei aproximări funcțiile monoelectronice ale electronilor cu spinii orientați în direcții opuse, spre deosebire de metodele RHF și ROHF, sunt variate independent.

Pentru a descrie starea cu „înveliș deschis”, la multiplicitate maximă, se va utiliza funcția de tipul (1.28).

Această funcție de undă descrie starea cu $S=M$, unde $M = (n_\alpha - n_\beta)/2$, dacă Ψ_R și $\bar{\Psi}_R$ sunt identice.

Pentru a găsi orbitalii care micșorează energia funcției este comod de a exprima energia totală prin două matrice R :

$$h_{\alpha}^F c^{(\alpha)} = \varepsilon^{(\alpha)} c^{(\alpha)} \text{ (OM tip } \alpha) \quad (1.32)$$

$$h_{\beta}^F c^{(\beta)} = \varepsilon^{(\beta)} c^{(\beta)} \text{ (OM tip } \beta) \quad (1.33)$$

unde, matricele vor avea forma:

$$h_{\alpha}^F = h + G_{\alpha} = h + J(R_{\alpha}) - K(R_{\alpha}) + J(R_{\beta}) \quad (1.34)$$

$$h_{\beta}^F = h + G_{\beta} = h + J(R_{\beta}) - K(R_{\beta}) + J(R_{\alpha}) \quad (1.35)$$

Metoda CI (configurației interacționale)

În majoritatea cazurilor, folosirea unei singure funcții de undă excitate nu este suficientă pentru descrierea spectrelor electronice, de aceea se recurge la metoda interacțiunii configuraționale [170]. Dacă limităm interacțiunea configurațională la cazul funcțiilor mono-excite de tip singlet ${}^1\Psi_{i-j}$ sau de tip triplet ${}^3\Psi_{i-j}$, se poate scrie relația:

$${}^{1,3}\Phi = \sum_{i-j} {}^{1,3}a_{i-j} \cdot {}^{1,3}\Psi_{i-j} \quad (1.36)$$

${}^{1,3}a_{i-j}$ - coeficientul funcției de undă excitată ${}^{1,3}\Psi_{i-j}$, și se determină prin procedeul variațional, problema reducându-se la găsirea valorilor proprii ale determinantului secular $|H_{LM} - S_{LM}E| = 0$.

Dacă funcțiile de undă corespunzătoare stărilor excitate (${}^{1,3}\Phi_L$) sunt determinanți Slater construiți din OM selfconsistenți, atunci starea fundamentală de tip singlet (${}^{1,3}\Psi_L$) nu interacționează cu stările excitate de tip singlet.

Dacă OM nu sunt selfcosistenți (ex. OM Hückel), funcția de undă a stării fundamentale va interacționa cu funcțiile monoexcitate de singlet.

Metoda DFT (teoria funcționalei de densitate)

Metoda DFT (density functional theory – teoria funcționalei de densitate) pornește de la premiza că energia unei molecule poate fi determinată după densitatea de electroni și nu de o funcție de undă [171]. Metoda DFT poate fi aplicată doar pentru stările fundamentale ale unui sistem molecular. Calculele teoriei funcționalei de densitate (DFT) pot ajuta într-o măsură foarte mare la determinarea structurii moleculare, la interpretarea spectrelor experimentale, precum și la calculul unor parametri fizico-chimici.

Pentru realizarea obiectivelor propuse s-a utilizat un set de programe moderne de calcul: PC GAMESS, GAUSSIAN 09 și PRIRODA 06.

Programele PC GAMESS versiunea 7.1.F [36] și GAUSSIAN 09 [172], ultima versiune din șirul de programe GAUSSIAN, sunt folosite pentru calculul structurii electronice a moleculelor. Aceste programe sunt extrem de utile pentru chimiști, fizicieni, biochimiști, ingineri, medici etc. la investigarea proprietăților structurale, determinate de structura electronică a moleculelor sau a sistemelor moleculare complexe.

Programele pot fi folosite pentru studiul nu doar a moleculelor propriu-zise, ci și a reacțiilor în care acestea participă, precum și pentru studiul interacțiunilor intermoleculare, fiind extrem de utile în special, în cazul speciilor moleculare reactive care sunt dificil sau chiar imposibil de studiat prin metode experimentale.

Aceste programe includ metode de calcul diferite, inclusiv cele de dinamică și mecanică moleculară, metode semiempirice, metode *ab initio* bazate pe teoria Hartree-Fock sau metode bazate pe teoria funcționalei de densitate și pot fi folosite pentru calculul unei game foarte largi de proprietăți moleculare, precum:

- parametri geometrici (lungimi de legătură, unghiuri de valență, unghiuri diedre);
- energii totale, energii relative între conformeri sau tautomeri moleculari;
- energiile și forma orbitalilor moleculari;
- sarcini atomice parțiale;
- afinități electronice, potențiale de ionizare;
- spectre IR sau Raman (frecvențe de vibrație, intensități IR și activități Raman);
- spectre RMN (tensori de ecranare, deplasări chimice, constante de cuplaj spin-spin);
- spectre RES (tensori de cuplaj hiperfin, factori g);
- potențiale electrostatice moleculare;
- momente de dipol sau multipol, polarizabilități și hiperpolarizabilități;
- spectre UV-Vis;
- analize termochimice.

Toate aceste proprietăți pot fi calculate pentru moleculele în stare fundamentală sau în stare excitată, în fază gazoasă, în soluție sau în stare solidă.

PRIRODA 06 [173] conține un set de programe cuanto-chimice, creat de către Laikov D. N. și conceput pentru studiul sistemelor moleculare complexe cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate (DFT) și teoriei perturbațiilor multiparticulă la nivelele MP2, MP3 și MP4 cu aplicarea calculului paralel.

Programul este proiectat pentru calcul paralel pe sisteme multiprocesoare cu memorie partajată sau divizată, în care sunt utilizate sistemele de operare Unix. În cele mai multe cazuri

aceasta se bazează pe noduri de cluster dublu-procesor conectați printr-o rețea de mare viteză. Codul sursei este scris în limbajul C. Programul poate fi ușor utilizat pentru calcule pe stațiile de lucru cu un singur procesor și calculatoare personale cu sisteme de operare diferite. Toate metodele implementate în program oferă o oportunitate de a optimiza geometria stărilor fundamentale și de tranziție (ST), precum și construcția coordonatelor interne de reacție (CIR). Analiza vibrațională în procesul de aproximare armonică face posibilă calcularea frecvenței și a intensității spectrului IR și Raman. De asemenea acest program cuanto-chimic de calcul este proiectat pentru calcularea sarcinilor după Mulliken și Hirschfeld. Până acum, calculele moleculelor care conțin elemente grele puteau fi efectuate folosind pseudopotențialul. Programul PRIRODA este prevăzut pentru efectuarea calculelor prin metodele teoriei funcționalei de densitate și *ab initio*.

1.4. Concluzii la capitolul 1

A fost realizat un studiu bibliografic detaliat al literaturii de specialitate consacrat proceselor de activare și descompunere a peroxidului de hidrogen, care scoate în evidență și confirmă interesul sporit vis-a-vis de această tematică. În capitolul I au fost expuse rezultatele experimentale și teoretice realizate până în prezent. La baza clasificării cercetărilor teoretice și experimentale sunt utilizate ca indiciu următoarele modalități de activare a peroxidului de hidrogen: chimic, UV-indus, acido-bazic sau cel cu ioni complecși ai metalelor de tranziție. Au fost analizate modelele teoretice de descompunere a peroxidului de hidrogen de rând cu mecanismele de reacție respective, ajungându-se la concluzia privind necesitatea unor investigații suplimentare în scopul elucidării profilului energetic și mecanismului reacției chimice.

O proprietate specifică a compușilor complecși este activitatea catalitică înaltă datorită selectivității ionilor centrali ai metalelor de tranziție și a liganzilor coordinați, care contribuie în mod decisiv la realizarea procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen. În acest context, apare necesitatea studiului mecanismelor procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen și evaluarea rolului compușilor complecși activi în cadrul acestor mecanisme. Modelarea structurii compușilor complecși și a proceselor chimice respective contribuie la o înțelegere mai aprofundată a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în scopul implementării în diferite ramuri ale activității umane, cum ar fi în medicină la tratarea cancerului de piele, la protecția mediului la trararea apelor reziduale, industria textilă la

albirea țesăturilor, industria alimentară la albirea șrotului de nuci, la activarea unor molecule mici, în procesul educațional etc.

Subiectul de cercetare, care reiese din studiul bibliografic efectuat, constă în necesitatea valorificării mai vaste a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen, asigurându-se astfel o implementare adecvată pentru diverse aplicații.

Soluționarea problemei evidențiate constă în elaborarea unei metodologii de implementare a mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen la nivel de laborator, stabilirea căilor de reacție favorabile din punct de vedere energetic și investigarea unor enzime noi implicate în procesul de descompunere a peroxidului.

Ținând cont de cele relatate mai sus a fost formulat **scopul** general al tezei de doctor, care constă în identificarea teoretică a mecanismelor de control al procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea compușilor metalelor de tranziție în numeroase reacții chimice intermediare importante în chimie, biologie, medicină și mediul ambiant.

Pentru realizarea scopului propus, au fost formulate următoarele **obiective generale**:

- modelarea cuanto-chimică a mecanismelor de reacție în procesul descompunerii peroxidului de hidrogen;
- calculul teoretic al structurii electronice corespunzătoare stării fundamentale și excitate a moleculelor (*ab initio* (Hartree-Fock) și DFT), elaborarea metodelor cuanto-chimice pentru calculul structurii moleculelor și modelarea moleculară;
- analiza rezultatelor experimentale privind caracteristicile structurale și electronice ale sistemelor moleculare investigate, precum și ale mecanismelor de reacție respective;
- determinarea structurii electronice și aplicarea teoriei vibronice pentru molecula de peroxid de hidrogen;
- analiza teoretică a diferitor reacții cu participarea peroxidului de hidrogen și a radicalilor HO_2^\bullet , HO^\bullet ;
- investigarea descompunerii peroxidului de hidrogen în prezența reagentului Fenton;
- cercetarea reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența compușilor manganului cu HCO_3^- . Elucidarea mai aprofundată a mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen;
- implementarea rezultatelor obținute în astfel de ramuri ale economiei, ca medicina, cosmetologia, procesul educațional, industria textilă, industria alimentară, protecția mediului etc.

Pentru realizarea scopului tezei de doctor s-au folosit pachete de programe moderne, ca GAMESS, GAUSSIAN, PRIRODA, care includ diverse metode de calcul, inclusiv cele de dinamică și mecanică moleculară, metode semiempirice, metode *ab initio* bazate pe teoria Hartree-Fock sau metode bazate pe teoria funcționalei de densitate și pot fi utilizate pentru studiul teoretic al: (a) parametrilor geometrici (lungimi de legătură, unghiuri de valență, unghiuri diedre); (b) energiei totale; (c) sarcinii atomice parțiale; (d) IRC-lui; (e) Hessianului; (f) stărilor de tranziție.

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

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

Este cunoscut faptul că moleculele de tipul ABBA au o geometrie diferită în faza gazoasă: acetilena $\text{HC}\equiv\text{CH}$ este o moleculă cu structură liniară $D_{\infty h}$, $\text{HN}=\text{NH}$ are forma zigzag cu simetria C_{2h} , iar peroxidul de hidrogen este o moleculă forma „unei cărți deschise” $\angle\text{HOO}=94,8^\circ$ și unghiul diedru $\varphi_{\text{HOOH}}=111,5^\circ$ [27]. În general, problema geometriei moleculare este rezolvată prin experiment sau numeric, prin calculele de echilibru (energie mai mică) a conformației unei molecule. Există o mulțime de pachete moderne de programe computerizate care efectuează astfel de calcule de optimizare a geometriei, cel puțin pentru starea fundamentală, rezultatele fiind puternic dependente de metoda de calcul și de tipul bazei utilizate. Cu toate acestea, un astfel de studiu a geometriei moleculare nu oferă nici o explicație fizică a originii formei moleculei. Foarte des configurația simetriei nucleare mai joasă are o energie mai mică decât cea cu simetrie mai înaltă. A fost demonstrat [28] și confirmat prin calcule numerice [29-33] că singurul motiv de instabilitate și de denaturare a simetriei înalte a sistemelor energetice cu stările energetice nedegenerate este explicat de *pseudo-efectul Jahn-Teller (PEJT)* [37, 174].

Calculele cuanto-chimice ale moleculei de peroxid de hidrogen, descrise în literatura de specialitate [34-36], sunt dedicate determinării parametrilor de echilibru geometric și a barierei (*cis-*, *trans-*) pentru rotațiile interne. Analiza întregului potențial adiabetic de energie a moleculei de H_2O_2 , precum și motivele care cauzează reducerea echilibrului simetric a configurației nucleare trebuie totuși luate în considerație.

În prezenta lucrare, investigațiile au început de la cea mai înaltă posibilă simetrie $D_{\infty h}$ a moleculei de peroxid de hidrogen, s-au analizat distorsiunile planare ale stărilor de tranziție *cis-* (C_{2v}) și *trans-* (C_{2h}) și apoi la echilibru forma de „carte deschisă” (C_2) s-a demonstrat că la fiecare pas denaturarea moleculei, însoțită de o scădere a simetriei configurației nucleare, este cauzată de *pseudo-efectului Jahn-Teller*.

Schimbările moleculare sub influența externă încep cu variația ultimelor nivele electronice interne, în timp ce transformările moleculare (și multe alte proprietăți) sunt determinate de schimbările în mișcările nucleare. Legătura între mișcările electronice și cele nucleare are loc prin interacțiunea vibronică [38].

Conform teoriei *PEJT* [28] curba potențialului adiabatic în spațiul deplasărilor mici $q_{\bar{\Gamma}}$ (citite cu ușurință la $\varepsilon=0$) poate fi reprezentată astfel:

$$\varepsilon_0(q_{\bar{\Gamma}}) = \frac{1}{2} (K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma} + K_{v\bar{\Gamma}}^{\Gamma}) \cdot q_{\bar{\Gamma}}^2, \quad (2.1)$$

în care constanta de forță pură $K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$,

$$K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = \left\langle \Gamma \left| \left(\partial^2 \hat{H}(r, q_{\bar{\Gamma}}) / \partial q_{\bar{\Gamma}}^2 \right)_0 \right| \Gamma \right\rangle, \quad (2.2)$$

descrie contribuția la constanta de forță a distribuției fixate a electronului în starea fundamentală,

în timp ce termenul al doilea, $K_{v\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ (care este întotdeauna negativ),

$$K_{v\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = -2 \sum_{\Gamma'} |F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'}|^2 / (E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}) \quad (2.3)$$

este partea vibronică, ce contribuie la curbura potențialului adiabatic, care apare din cauza amestecării stării fundamentale (Γ) cu starea excitată (Γ') în teoria perturbațiilor de ordinul doi și

$$F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'} = \left\langle \Gamma \left| \left(\partial \hat{H}(r, q_{\bar{\Gamma}}) / \partial q_{\bar{\Gamma}} \right)_0 \right| \Gamma' \right\rangle, \quad (2.4)$$

este constanta vibronică dintre stările amestecate. În ecuațiile (2.2-2.4) \hat{H} este hamiltonianul electronilor din acest sistem unde E_{Γ} și $E_{\Gamma'}$ sunt energiile totale în starea fundamentală și, respectiv, excitată. Derivatele din aceste ecuații sunt luate în referința configurației $q_{\bar{\Gamma}}=0$. Dacă

notăm constantele vibronice prin $F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'}$ și, în consecință, contribuția vibronică prin $K_{v\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$, curba potențialului adiabatic este diferită de zero, cu condiția $\Gamma \otimes \Gamma'$ conține $\bar{\Gamma}$.

A fost dovedit analitic și confirmat printr-o serie de calcule numerice [34-36, 38], că pentru orice sisteme moleculare contribuția stării fundamentale asupra curburii potențialului adiabatic este întotdeauna pozitivă,

$$K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma} \geq 0. \quad (2.5)$$

Aceasta înseamnă că apariția instabilităților și a distorsiunilor structurale pentru configurațiile simetriilor înalte ale oricărui sistem poliatomic în starea nedegenerată este cauzată de PEJT, a stărilor electronice cele cu energia mai mare la deplasarea nucleelor în direcția distorsiunii. Instabilitatea se produce atunci când inegalitatea $|K_{v\bar{\Gamma}}^{\Gamma}| \geq K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ este adevărată, când interacțiunea vibronică este destul de puternică și/sau diferența energetică dintre stările amestecate este relativ mică.

Pentru a răspunde la întrebările dacă sistemul în configurațiile nucleare de referință este stabil sau instabil cu referință la orice coordonată q_{Γ} pentru simetrie joasă, funcțiile de undă, diferențele energiilor $E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}$ și elementul de matrice $F_{\Gamma}^{\Gamma'}$ și $K_{0\Gamma}^{\Gamma}$ trebuie calculate pentru stările amestecate la deplasarea considerată.

Coordonate de instabilitate

Cercetarea posibilei structuri spațiale a unui sistem ar trebui să înceapă cu cea mai ridicată simetrie posibilă. În cazul moleculei de H_2O_2 simetria este una liniară $D_{\infty h}$. În această configurație sistemul molecular H_2O_2 format din patru atomi are șapte grade de libertate vibraționale, care se transformă conform reprezentățiilor ireductibile $2\sigma_g^+ + \sigma_u^+ + \pi_g + \pi_u$. Avem două distorsiuni de tip π_u și π_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*.

După ce a fost separat centrul de masă, în continuare s-au folosit deplasările simetrice de tipul π , care descriu mișcările de distorsiune ale atomilor interni:

$$\begin{aligned} q_{\pi_{g,x}} &= \sqrt{\frac{m}{2(M+m)}}(x_{O_1} - x_{O_2}) - \sqrt{\frac{M}{2(M+m)}}(x_1 - x_2), \\ q_{\pi_{g,y}} &= \sqrt{\frac{m}{2(M+m)}}(y_{O_1} - y_{O_2}) - \sqrt{\frac{M}{2(M+m)}}(y_1 - y_2), \\ q_{\pi_{u,x}} &= \sqrt{\frac{m}{2(M+m)}}(x_{O_1} + x_{O_2}) - \sqrt{\frac{M}{2(M+m)}}(x_1 + x_2), \\ q_{\pi_{u,y}} &= \sqrt{\frac{m}{2(M+m)}}(y_{O_1} + y_{O_2}) - \sqrt{\frac{M}{2(M+m)}}(y_1 + y_2), \end{aligned} \quad (2.6)$$

unde:

$\gamma = x, y$ și $q_{\pi\gamma}$, reprezintă degenerări de tipul π ;

iar x_{O_i}, y_{O_i}, x_j și y_j - deplasările carteziene ale atomilor de oxigen, respectiv de hidrogen.

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*). Coordonatele de simetrie sunt corespunzătoare:

$$q_{a_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 - y_2), \quad q_{a_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 + y_2) \quad (2.7)$$

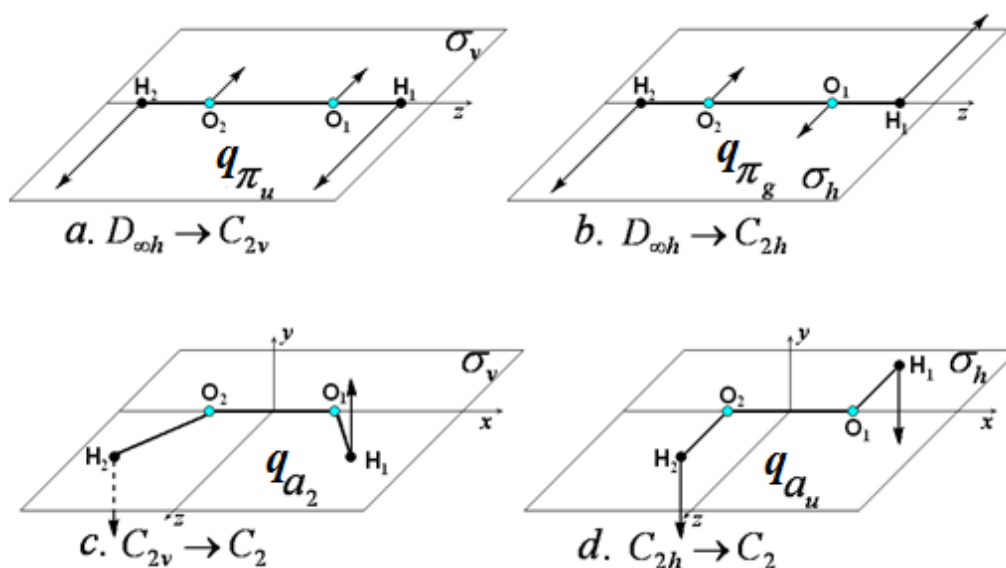


Fig. 2.1. Axele de coordonate și atomii numerotați pentru molecula de peroxid de hidrogen. Săgețile reprezintă schematic deplasările active în *PEJT*: distorsiunile de tipul π_u și π_g în simetria $D_{\infty h}$, a_2 pentru simetria C_{2v} și a_u pentru simetria C_{2h} . [37, 174].

Contribuția vibronică asupra curbei potențialului adiabatic, care poate duce la instabilitatea simetriei nucleare înalte, provine de la amestecul vibronic al configurațiilor stărilor multielectronice, starea fundamentală Γ și cea excitată Γ' pentru $\Gamma \otimes \Gamma'$ care conține Π_u sau Π_g care corespunde simetriei $D_{\infty h}$ (geometrie liniară), A_2 (C_{2v}) și A_u (C_{2h}) care reprezintă configurațiile corespunzătoare.

Structura electronică a peroxidului de hidrogen

Parametrii geometrici ai peroxidului de hidrogen H_2O_2 în configurația nucleară liniară ($D_{\infty h}$), forma planară (C_{2v} și C_{2h}) și forma de „carte deschisă” au fost optimizate *ab initio* folosind metoda *SCF* în aproximația *RHF*, utilizând pentru funcțiile atomice baza *TZV* și mărinđ polaritatea cu funcțiile *d*- și *f*- pentru oxigen și p-funcțiile pentru hidrogen. Pentru a calcula spectrul energetic al electronilor în molecula de peroxid în toate configurațiile geometrice, s-a folosit aproximația configurațiilor interacționale (*CI*). Zona activă în *CI* include șapte orbitali moleculari ocupați și trei neocupați. Toate calculele au fost efectuate folosind *PC GAMESS* [36] și *GAMESS (US) QC* [38].

Parametrii geometrici calculați pentru toate configurațiile simetrice ale moleculei H₂O₂ și valorile energiei totale și relative în starea fundamentală sunt prezentate în Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Parametrii geometrici (Å), energia totală (Hartree), energia relativă (eV) și configurația electronică în starea fundamentală și cea excitată în simetriile configurațiilor nucleare respective.

| Simetria | Geometria | Starea | Energia totală | Energia relativă | Configurația electronică |
|----------------|---|--------------|----------------|------------------|---|
| $D_{\infty h}$ | $R_{O-O}=1,30$ $R_{O-H}=0,94$ | Σ_g^+ | -150,6219 | 0 | $[\dots(\pi_u)^4(\pi_g)^4(\sigma_u)^0(\sigma_g)^0]$ |
| | | Π_u | -150,4905 | 3,57 | $[\dots(\pi_u)^4(\pi_g)^3(\sigma_u)^1(\sigma_g)^0]$ |
| | | Π_g | -150,3415 | 7,63 | $[\dots(\pi_u)^4(\pi_g)^3(\sigma_u)^0(\sigma_g)^1]$ |
| C_{2h} | $R_{O-O}=1,39$ $R_{O-H}=0,94$ $\angle HOO=101,6^\circ$ | A_g | -150,8533 | 0 | $[\dots(a_g)^2(b_g)^2(b_u)^0(a_g)^0]$ |
| | | A_u | -150,5966 | 6,98 | $[\dots(a_g)^2(b_g)^1(b_u)^1(a_g)^0]$ |
| C_{2v} | $R_{O-O}=1,39$ $R_{O-H}=0,94$ $\angle HOO=107,3^\circ$ | A_1 | -150,8496 | 0 | $[\dots(b_2)^2(a_2)^2(a_1)^0(b_2)^0]$ |
| | | A_2 | -150,5872 | 7,14 | $[\dots(b_2)^2(a_2)^1(a_1)^1(b_2)^0]$ |
| C_2^a | $R_{O-O}=1,39$ $R_{O-H}=0,94$ $\angle HOO=103,2^\circ$ $\varphi_{\text{dihedral}}=110,2^\circ$ | A | -150,8595 | 0 | $[\dots(a)^2(b)^2(a)^0(b)^0]$ |

^a valorile experimentale ale unghiurilor: $\angle HOO=94,8^\circ$, $\varphi_{HOOH}=111,5^\circ$ [27]

Notă: Nu sunt prezentate toate stările excitate pentru cazurile enumerate, doar stările care oferă predominant contribuției instabilității PJT a stărilor fundamentale.

În Figura 2.2 sunt prezentate stările electronice, în care liniile întrerupte indică o scindare vibronică a stărilor, Figura 2.1. Se observă că în simetria cea mai înaltă a configurațiilor nucleare ($D_{\infty h}$), sistemul are starea fundamentală nedegenerată $^1\Sigma_g^+$ și două stări excitate $^1\Pi_u$ și $^1\Pi_g$. După cum s-a menționat anterior, numai constantele vibronice de tipul $F_{\pi_u} = \left\langle \Sigma_g^+ \left| \frac{\partial \hat{H}(r, q)}{\partial q_{\pi_u}} \right| \Pi_u \right\rangle$ și $F_{\pi_g} = \left\langle \Sigma_g^+ \left| \frac{\partial \hat{H}(r, q)}{\partial q_{\pi_g}} \right| \Pi_g \right\rangle$ și, prin urmare, numai $K_{\pi_u}^v$ și $K_{\pi_g}^v$ sunt nenule și au o contribuție vibronică asupra curbei potențialului adiabatic. Dacă aceste valori sunt suficient de

mari, configurația liniară este instabilă, cu respectarea deplasării nucleare de tipul π_u și π_g și trece la o configurație mai stabilă *cis*-(C_{2v}) sau *trans*-(C_{2h}). La rândul lor, aceste forme, datorită *pseudo-efectului JT*, conduc la interacțiunea stărilor electronice fundamentale 1A_g (C_{2h}) sau 1A_1 (C_{2v}) și excitate 1A_u (sau 1A_2) (adică constantele vibronice sunt nenule $F_{a_u} = \langle A_g | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_u})_0 | A_u \rangle$ și $F_{a_2} = \langle A_1 | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_2})_0 | A_2 \rangle$), devin instabile cu ieșirea hidrogenului din plan datorită deplasărilor de tipul (a_u sau a_2), trecând în simetria C_2 care are forma unei „cărți deschise”.

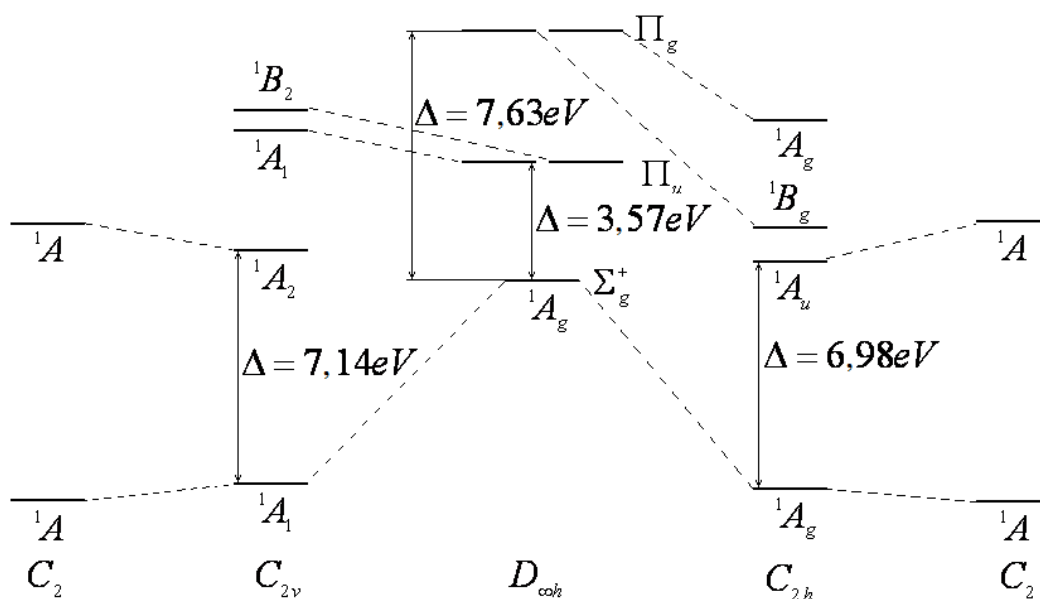


Fig. 2.2. Stările electronice ale moleculei de peroxid de hidrogen pentru simetriile respective [37].

Să luăm în considerație natura stărilor amestecate. În configurația liniară, prima stare excitată Π_u apare la excitarea unui electron de pe orbitalul molecular π_g complet ocupat (format aproape exclusiv din orbitali atomici $2p_\pi$ ai atomului de oxigen) pe nivelul neocupat σ_u al orbitalilor moleculari, care este o combinație liniară antisimetrică a OA $2p_\sigma$ ai atomilor de oxigen și a unui OA $1s$ al hidrogenului. Cea de-a doua stare excitată Π_g este formată la excitarea unui electron de pe orbitalul molecular π_g pe nivelul neocupat σ_g , care este o combinație liniară simetrică a OA $2p_\sigma$ ai atomilor de oxigen și a OA $1s$ al atomilor de hidrogen (Tabelul 2.1 și Figura 2.3). Astfel, determinanții în aproximația CI a stării fundamentale Σ_g^+ și stărilor excitate corespunzătoare Π_u și Π_g diferă de la unul la altul numai printr-un spin-orbital. Ținând cont de hamiltonianul \mathbf{H} din ecuația (2.4), care este o sumă de operatori ai unei particule, și de

constantele vibronice F_{π_u} și F_{π_g} , se pot calcula elementele de matrice monoelectronice $\langle \pi_g x | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{\pi_u, x})_0 | \sigma_u \rangle$ și $\langle \pi_g x | (\partial \hat{H} / \partial q_{\pi_g, x})_0 | \sigma_g \rangle$. Pentru configurațiile C_{2h} și C_{2v} , constantele vibronice corespunzătoare $F_{a_u} = \langle A_g | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_u})_0 | A_u \rangle$ și $F_{a_2} = \langle A_1 | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_2})_0 | A_2 \rangle$ se reduc la elementele de matrice $\langle b_g | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_u})_0 | b_u \rangle$ și $\langle a_2 | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{a_2})_0 | a_1 \rangle$ respective.

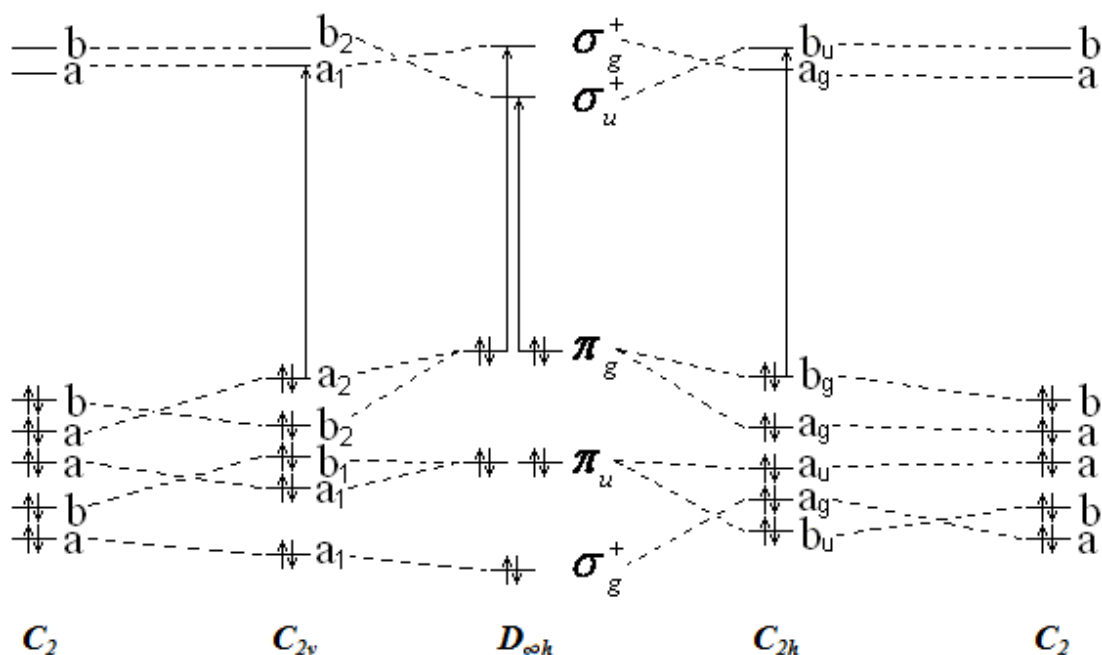


Fig. 2.3. Schema nivelelor energetice ale OM pentru molecula de H_2O_2 în configurația liniară ($D_{\infty h}$), înclinată (*cis*- C_{2v} și *trans*- C_{2h}) și forma de „carte deschisă” (C_2) [37].

Valorile mari ale constantelor vibronice se datorează naturii interacțiunii OM, determinând modificări esențiale cu caracter obligatoriu de distorsiune. Într-adevăr, de exemplu, în configurația liniară de suprapunere a orbitalului ocupat π_g și neocupat σ_u (σ_g) este zero (restricții de simetrie) (Figura 2.4), prin urmare, acești orbitali nu contribuie la formarea legăturii hidrogen-oxigen. Sub acțiunea deplasărilor nucleare de tipul π_g (π_u) are loc despicarea OM de tip π_g și unul din ei devine component al aceleiași simetrii ca amestecare respective a orbitalului virtual.

În acest caz suprapunerea lor este nenulă, de unde rezultă suplimentarea legăturii OA $2p_\pi$ ai atomilor de oxigen cu orbitalii celui mai apropiat atom de hidrogen.

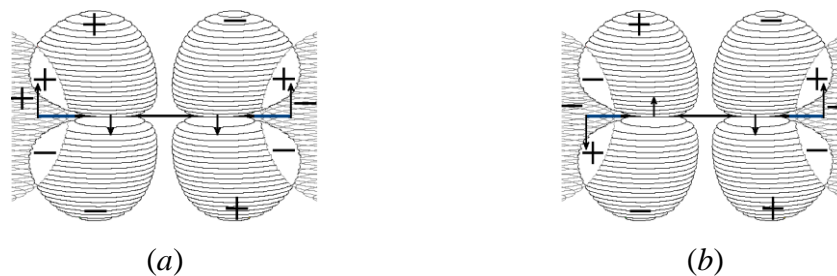


Fig. 2.4. Originea covalentă a instabilității vibronice în configurația liniară a moleculei de H_2O_2 : (a) $\pi_g \otimes \sigma_u$, (b) $\pi_g \otimes \sigma_g$. Integrala de suprapunere a interacțiunii vibronice a orbitalilor moleculari (suprafețele albe) este zero în configurația liniară $D_{\infty h}$ și devine nenulă în stările de tranziție π_g (π_u) cu denaturarea moleculei de H_2O_2 în configurația *cis*- C_{2v} (a) și *trans*- C_{2h} (b) [37].

Calculul numeric al potențialului adiabetic

Curba potențialului de energie a moleculei de H_2O_2 pentru toate deplasările considerate $q_{\bar{\Gamma}}$ ($\bar{\Gamma} = \pi_g, \pi_u, a_u, a_2$) (Figura 2.1) a fost calculată *ab initio* folosind metoda SCF. În Figura 2.5 sunt prezentate secțiunile corespunzătoare ale coordonatelor $q_{\bar{\Gamma}}$ de-a lungul suprafeței energiei potențiale. Inițial în configurația nucleară liniară $D_{\infty h}$ ($q_{\pi_g} = 0, q_{\pi_u} = 0$), după cum s-a menționat mai sus, starea electronică fundamentală este $^1\Sigma_g^+$ totodată există și două stări electronice excitate dublu-degenerate $^1\Pi_u$ (la 3,57 eV deasupra stării fundamentale) și $^1\Pi_g$ (la 7,63 eV deasupra stării fundamentale). Când $q_{\pi_g} \neq 0, q_{\pi_u} \neq 0$ (Figura 2.5 a și b), simetria $D_{\infty h}$ se reduce la C_{2v} (C_{2h}), $^1\Pi_u$ ($^1\Pi_g$) dublu bifurcate, una dintre componentele lor (A_g în configurația C_{2h} și A_u în C_{2v}) având o interacțiune vibronică puternică cu starea fundamentală (datorită constantei vibronice relative), care rezultă din instabilitatea de mai departe cu privire la îndoirea în *cis*- și *trans*-.

Planele (c) și (d) din Figura 2.5 reprezintă secțiunile de-a lungul suprafeței energiei potențiale, ce arată ieșirea atomilor de hidrogen din plan (de tipul a_u și a_2) începând de la configurația C_{2v} sau C_{2h} . În aceste cazuri, interacțiunile dintre stările excitate 1A_u (C_{2h}) sau 1A_2 (C_{2v}) (Figura 2.2) și cele fundamentale 1A_g (sau 1A_1) devin instabile datorită ieșirii atomilor de

hidrogen din plan, cauzată de prezența PEJT. Energia de stabilizare este egală cu 0,17 kcal/mol în cazul distorsiunilor de tipul $C_{2h} \rightarrow C_2$ și 0,27 kcal/mol în cazul $C_{2v} \rightarrow C_2$.

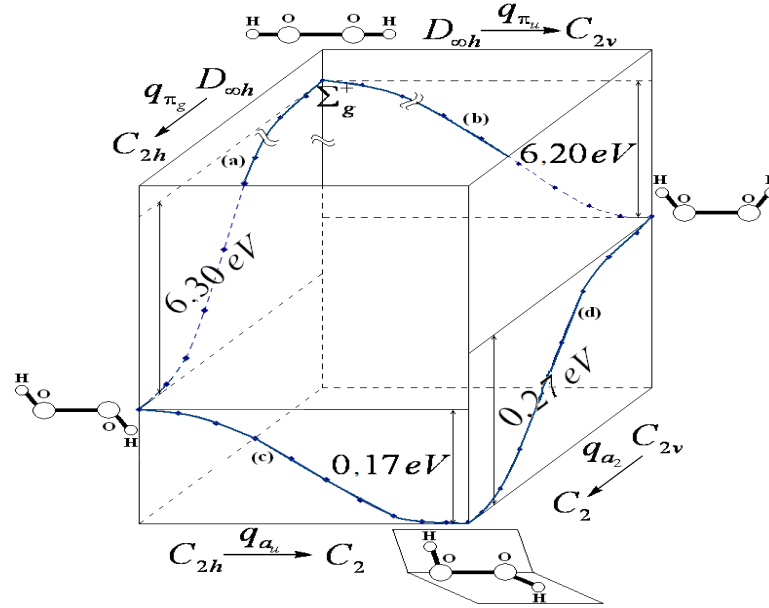


Fig. 2.5. Patru secțiuni transversale pe suprafața energiei potențiale, a moleculei de H_2O_2 de-a lungul coordonatelor: q_{π_u} ($D_{oh} \rightarrow C_{2v}$), q_{π_g} ($D_{oh} \rightarrow C_{2h}$), q_{a_2} ($C_{2v} \rightarrow C_2$) și q_{a_u} ($C_{2h} \rightarrow C_2$) [37].

Folosind ecuația (2.1) s-au calculat parametrii interacțiunilor vibronice pentru suprafața energiei potențiale. În Tabelul 2.2 sunt prezentate valorile parametrilor $PEJT$, K_0 , V și K , obținuți în acest mod.

Tabelul 2.2. Valorile parametrilor interacțiunii $PEJT$, K_0 , V și K .

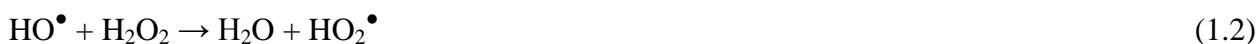
| q_{Γ} | Δ_{Γ} (eV) | ΔE_{PEJT} (eV) | K_0^{Γ} (eV/Å ²) | V_{Γ} (eV/Å) | K_{Γ} (eV/Å ²) |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| q_{π_g} ($D_{oh} \rightarrow C_{2h}$) | 7,63 | 6,30 | 3,05 | 6,83 | -9,18 |
| q_{π_u} ($D_{oh} \rightarrow C_{2v}$) | 3,57 | 6,20 | 2,28 | 6,29 | -19,88 |
| q_{a_u} ($C_{2h} \rightarrow C_2$) | 6,98 | 0,17 | 4,09 | 4,25 | -1,09 |
| q_{a_2} ($C_{2v} \rightarrow C_2$) | 7,14 | 0,27 | 4,26 | 4,43 | -1,24 |

Din Tabelul 2.2 se vede că toate valorile lui $K_{\Gamma} = K_0^{\Gamma} - 2V_{\Gamma}^2/\Delta_{\Gamma}$ (curba potențialului adiabatic) în toate geometriile studiate sunt negative. Aceasta confirmă că toate formele simetrice (D_{oh} , C_{2h} și C_{2v}) ale moleculei de peroxid de hidrogen H_2O_2 sunt energetic instabile datorită *pseudo-efectului JT*. Ambele căi de tranziție de la D_{oh} la C_2 ($D_{oh} \rightarrow C_{2h} \rightarrow C_2$ și $D_{oh} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_2$) au același efect energetic: $\sim 6,47$ eV.

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

Studierea proceselor ce decurg cu participarea peroxidului de hidrogen are o importanță deosebită atât din punct de vedere științific (pentru a înțelege mecanismele numeroaselor procese care au loc în sistemele biologice, procesul de fotoliză, transformările redox ale diverselor substanțe organice în prezența radicalilor formați, care ulterior ar putea fi folosite în alte domenii), cât și din punct de vedere practic (folosirea acestor compuși în procesele de oxidare). Cunoscând mai bine mecanismul acestor reacții ar putea fi create noi sisteme catalitice pentru oxidarea diferitor substanțe organice.

În cercetările citate în revista literaturii [6-8], se presupune că, în prezența complexilor metalelor de tranziție, la anumite etape intermediare au loc următoarele reacții în lanț radicalic:



Determinarea din punct de vedere energetic a posibilității de interacțiune a substanțelor reactante și de formare a produșilor de reacție prezintă interes în cercetare. În *scopul* cercetării acestor sisteme, în prezenta lucrare s-a propus de a studia faptul dacă într-adevăr au loc reacțiile (1.6; 1.2; 1.3; 1.7; 1.5; 1.8) și pe cât de convenabile sunt ele din punct de vedere termodinamic. Pe durata studiilor au fost realizate calcule cuanto-chimice ale geometriilor posibile ale particulelor (H_2O_2 , HO_2^\bullet , HO^\bullet , H_2O și O_2), modalitățile de interacțiune între aceste particule și energiile totale ale tuturor reacțiilor de mai sus [175, 176].

Structura geometrică a tuturor reactanților, intermediarilor, stărilor de tranziție și a posibilitilor produși de reacție au fost optimizate reacțiile studiate folosind metoda DFT (PBE). Ulterior pentru fiecare sistem s-a efectuat calculul frecvențelor armonice (imaginare) pentru a verifica dacă energia corespunde punctului zero de optimizare. În plus, pentru a obține energiile totale mai sigure pentru fiecare sistem s-a calculat Hessian-ul pentru a găsi valoarea energiei singurului punct cu energia cea mai înaltă, unde s-a determinat valoarea numerică a frecvenței imaginare și a energiei în punctul dat (Starea de Tranziție). Pentru a confirma faptul că structura stării de tranziție este un punct de „șă”, care reprezintă un complex activ dintre reactanții și produșii de reacție, s-au efectuat un șir de calcule IRC (Coordonatele interne ale reacției). Toate

calculule au fost efectuate cu ajutorul unor pachete de programe moderne GAUSSIAN [172], PRIRODA [173] și PC GAMESS [36, 38].

Calculul geometriei particulelor studiate

Pentru fiecare particulă din reacțiile menționate (H_2O_2 , HO_2^\bullet , HO^\bullet , H_2O și O_2), s-a determinat geometria optimală și s-au calculat energiile totale. În toate cazurile s-a considerat că configurația nucleară spațială a moleculelor studiate corespunde grupului de simetrie C_1 .

Valorile parametrilor geometrici și energiile totale pentru particulele studiate, obținute ca rezultat al optimizării, sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Valorile parametrilor geometrici și energiile totale (în paranteze sunt indicate datele din literatură).

| Specii | R(O-H), (Å) | <(HOO) | R(O-O), (Å) | E _{tot} , (u.a.e) |
|-------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------|
| H ₂ O ₂ | 1,00 (0,94 [177]) | 100,67 (99,5 [177]) | 1,40 (1,44 [177]) | -151,4428 |
| HO ₂ [•] | 1,00 (0,99 [178]) | 103,89 (104,96 [178]) | 1,35 (1,33 [178]) | -150,8052 |
| H ₂ O | 0,99 (0,96 [178]) | 100 (104,45 [178]) | - | -76,3659 |
| HO [•] | 1,01 (0,97 [178]) | - | - | -75,6719 |
| O ₂ | - | - | 1,22 (1,20 [178]) | -150,2236 |

Menționăm că valorile obținute pentru lungimile de legătură (R) și unghiurile particulelor studiate într-o mare măsură corelează cu cele din literatură (Tabelul 2.3).

În continuare, cunoscând structurile geometrice și energiile totale ale sistemelor studiate, s-a calculat profilul energetic al reacțiilor studiate. În tabelul 2.4 este prezentată energetica proceselor chimice ce au loc, fără starea de tranziție care se va calcula pentru fiecare reacție pe parcurs.

Din datele obținute se observă că toate reacțiile sunt energetic exotermice. Ținând cont de aceasta, în continuare se va realiza un studiu mai detaliat al acestor reacții din punct de vedere teoretic.

Tabelul 2.4. Energiile totale ale reactanților, produșilor de reacție și câștigul energetic al reacției

| Nr | Reacția | E(reactanți) | E(produși) | ΔE | |
|-----|--|--------------|------------|---------|----------|
| | | | | u.a.e. | kcal/mol |
| 1.6 | $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -302,8856 | -302,9554 | -0,0698 | -44,0 |
| 1.2 | $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ | -227,1147 | -227,1711 | -0,0564 | -35,40 |
| 1.3 | $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$ | -302,248 | -302,2641 | -0,0161 | -10,10 |
| 1.7 | $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | -301,6104 | -301,6664 | -0,0560 | -35,10 |
| 1.5 | $\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -226,4771 | -226,5895 | -0,1124 | -70,50 |
| 1.8 | $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | -151,3438 | -151,4428 | -0,099 | -62,10 |

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Produși}} - \Delta E_{\text{Reactanți}}$$

Modelarea reacțiilor intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen

În continuare a fost efectuată optimizarea configurației geometrice a perechilor de molecule participante la reacțiile (1.6; 1.2; 1.3; 1.7; 1.5; 1.8) aflate inițial în apropierea imediată. În toate reacțiile cercetate atomii de oxigen la începutul optimizării sunt într-un plan, tendință care se păstrează și pe parcurs, ceea ce nu se poate spune despre atomii de hidrogen. Privirea generală a acestor reacții, modul de interacțiune a particulelor una cu alta și desfășurarea mecanismelor reacțiilor sunt descrise și analizate în ceea ce urmează.

I. Reacția $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Ținând cont de faptul că această reacție din punct de vedere energetic este exotermă, s-a încercat de a optimiza două molecule de peroxid de hidrogen. Pentru a decurge de la sine această reacție necesită o energie de activare foarte înaltă, de aceea este necesar procesul de cataliză. În capitolul 3 se va studia această reacție, fiind catalizată de unii compuși coordinațivi ai ionilor Mn^{2+} și Fe^{2+} , de aceea la etapa dată rămânem la concluzia că reacția este exotermă și nu se poate calcula teoretic starea de tranziție a ei.

II. Reacția $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$. În continuare a fost analizată interacțiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul HO^\bullet . Reacțiile de obținere a radicalului HO^\bullet sunt printre cele mai importante din chimia atmosferică, una dintre cele mai răspândite fiind reacția de interacțiune cu peroxidul de hidrogen:



Au fost efectuate numeroase măsurători experimentale a constantei de viteză $k(T)$ a reacției (1.2), pe un interval larg de temperatură T [179-183]. În lucrările sale Ravishankar ș. a. [179] și Kaufman ș. a. [180] menționează că energia de activare E_a a reacției (1.2), conform ecuației lui Arrhenius, nu trebuie să depășească 0,5 kcal/mol, iar Wang ș. a. [184] au confirmat existența unui complex stabil $\text{HO}^\bullet\text{-H}_2\text{O}_2$ cu ajutorul calculelor *ab initio* și DFT.

Calculule teoretice ale geometriei optimizate pentru reactanți (H_2O_2 , HO^\bullet) și produșii de reacție (H_2O , HO_2^\bullet) reprezintă o sarcină simplă, principala dificultate într-un astfel de studiu o constituie localizarea complecșilor intermediari HO-HOOH , HOH-OOH (Figura 2.6 a, c) și complexul activat H_3O_3 , ca structură a stării de tranziție (Figura 2.6 b). Din acest motiv, discuțiile se vor concentra în continuare pe rezultatele geometriei HO-HOOH , HOH-OOH și H_3O_2 .

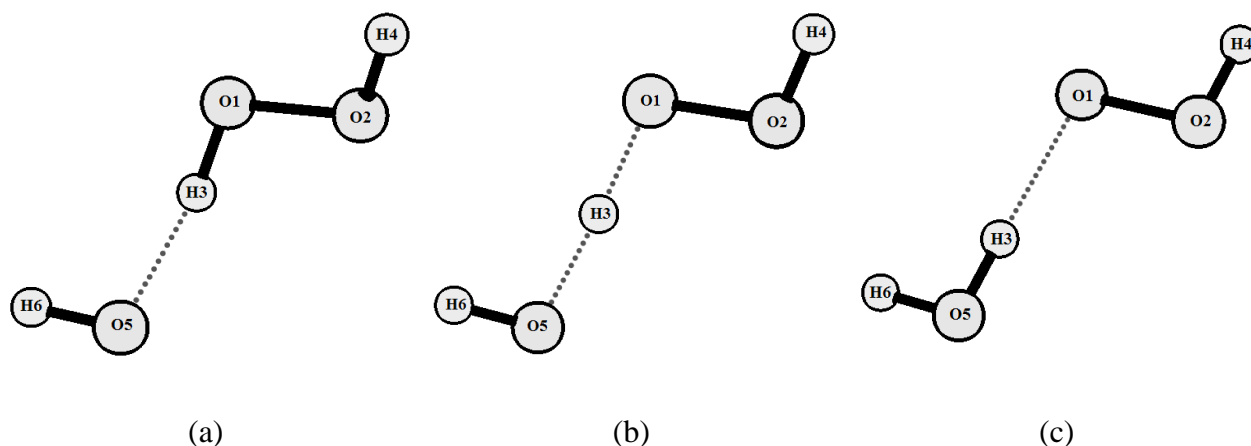


Fig. 2.6. Structurile geometrice ale complecșilor intermediari HO-HOOH (a), HOH-OOH (c) și a stării de tranziție H_3O_3 (b).

În Tabelul 2.5 și Figura 2.6 am raportat parametrii geometrici ai H_3O_3 și HO-HOOH , folosind metoda DFT (PBE), care sunt comparați cu cei determinați de Wang ș. a. [184] DFT-UMP2 (full)/6-311++G(d, p) și de Bahri ș. a. [185] după calculele *ab initio* cu setul de baze cc-pVTZ.

Conform Figurii 2.6,a observăm că complexul intermediar este format din cinci atomi, adică reactanții sunt uniți între ei printr-o legătură de hidrogen. Această legătură de hidrogen este localizată între atomii H3 și O5. Rezultatul lui Wang și colaboratorii săi ne permite să presupunem că legătura de hidrogen este egală cu 2,149 Å, în timp ce calculul lui Bahri ș. a. arată o mică diferență față de cel efectuat de Wang, adică 2,355 Å, iar conform calculelor noastre

aceasta este de 1,952 Å. În cazul stării de tranziție (Figura 2.6, b) se vede că lungimea legăturii O1-H3 este mai scurtă cu 0,106 decât legătura nou formată H3-O5, în timp ce la omologii lor în H₂O₂ și, respectiv, H₂O acestea sunt aproape egale (1,002 și 0,990 Å), fapt ce confirmă că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis și care este în concordanță cu caracterul exoterm al reacției (1.2). Valoarea unghiului de îndoire O5-H3-O1 de 176,1° indică că este preferabil ca legarea moleculei de H₂O₂ și a radicalului HO• să se formeze în așa mod încât atomii O5, H3, O1 să fie aproape coliniari.

Tabelul 2.5. Parametrii geometrici calculați ai complecșilor intermediari HO–HOOH, HOH–OOH și a stării de tranziție H₃O₃.

| Parametrii | HO-HOOH | | | H ₃ O ₃ | | HOH-OOH |
|------------|----------|-------------|------------|-------------------------------|-------------|----------|
| | Calculat | Literatură | | Calculat | Literatură | Calculat |
| | | Bahri [185] | Wang [184] | | Bahri [185] | |
| R(O1-O2) | 1,422 | 1,386 | 1,450 | 1,384 | 1,355 | 1,364 |
| R(O1-H3) | 1,062 | 0,965 | 0,969 | 1,376 | 1,124 | 1,903 |
| R(O2-H4) | 0,980 | 0,963 | 0,964 | 0,976 | 0,965 | 0,987 |
| R(H3-O5) | 1,542 | 2,355 | 2,150 | 1,482 | 1,255 | 0,981 |
| R(O5-H6) | 0,980 | 0,975 | 0,973 | 0,973 | 0,974 | 0,972 |

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de 2041,8 cm⁻¹. Vectorul propriu-zis al stării de tranziție asociat cu frecvența imaginară unică este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H3 între O1 și O5, care reprezintă o structură adecvată stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HO–HOOH, HOH–OOH și ale stării de tranziție H₃O₃ sunt listate în Tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Energia totală (u.a.) a H₂O₂, HO•, H₂O, HO₂•, HO-HOOH, HOH-OOH și H₃O₃

| Speciile | Calculate | Literatură | |
|-------------------------------|-----------|-------------|------------|
| | | Bahri [185] | Wang [184] |
| H ₂ O ₂ | -151,4428 | -151,3622 | -151,2833 |
| HO• | -75,6719 | -75,6419 | -75,6149 |
| HO ₂ • | -150,8052 | -150,7231 | |
| H ₂ O | -76,3659 | -76,3312 | |
| HO-HOOH | -227,1542 | -227,0149 | -226,9308 |
| HOH-OOH | -227,1795 | | |
| H ₃ O ₃ | -227,1532 | -227,0082 | |

În Figura 2.7 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și identificarea structurilor stărilor de tranziție și a complexelor pre- și post-reacție. 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. Rezultatul obținut indică un complex al stării de tranziție mai puțin stabil decât reactanții și o energie de activare a acestei reacții cu o valoare de 0,63 kcal/mol.

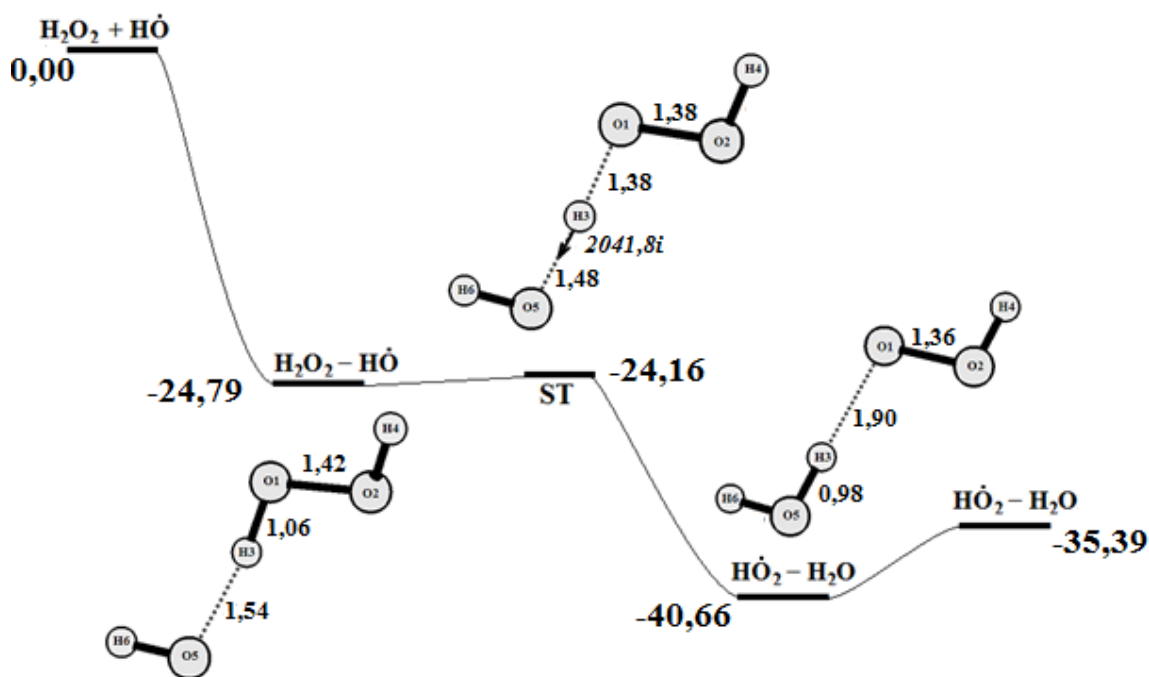


Fig. 2.7. Profilul energetic de formare a radicalului HO_2^\bullet prin interacțiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul HO^\bullet .

III. Reacția $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet$. Clasele de compuși radicalici HO_x joacă un rol destul de important în chimia ozonului stratosferic. În ultimii ani, mai multe studii au contribuit la calculul teoretic al legăturii de hidrogen cu formarea unor complecși dintre radicalii HO_x (HO^\bullet și HO_2^\bullet) și molecule, cum sunt H_2O , H_2O_2 [186-190]. Acești complecși sunt, de asemenea, importanți în procesele de oxidare troposferică. Până în prezent, deși existența unor complecși radicalici $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}_2$ a fost sugerată de studiile de laborator [191-194], nu a fost raportat nici un studiu despre detectarea experimentală a unui complex $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}_2$. Înainte de a începe un set de experimente

dificile, ar fi util să existe un instrument care le poate aprecia teoretic. Prin urmare, este necesar un calcul precis al complexului $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}_2$. Scopul acestei cercetări este de a oferi o predicție teoretică, pentru a ajuta la identificarea experimentală a acestor specii. Autorii lucrărilor [195] au efectuat toate calculele folosind setul de programe GAUSSIAN 98 [196]. Structurile geometrice ale monomerilor complecșilor intermediari și ale stării de tranziție (calculele de frecvență) au fost optimizate fără restricții de simetrie folosind metoda DFT(UB3LYP). În cercetarea efectuată metoda de calcul a fost descrisă anterior.

Ecuția completă a reacției propuse pentru analiza teoretică este:



La interacțiunea acestor molecule are loc formarea a două legături de hidrogen O2-H5 și O7-H3 cu formarea unui complex stabil HOO-HOOH (Figura 2.8, a), apoi transferul atomului H5 de la radicalul hidroperoxil la peroxidul de hidrogen, ce provoacă ruperea legăturii O1-O2 , dând naștere unui radical nou HO^\bullet și a două molecule stabile: oxigen și apă $\text{HO}^\bullet + \text{HOH} + \text{O}_2$ (Figura 2.8, c).

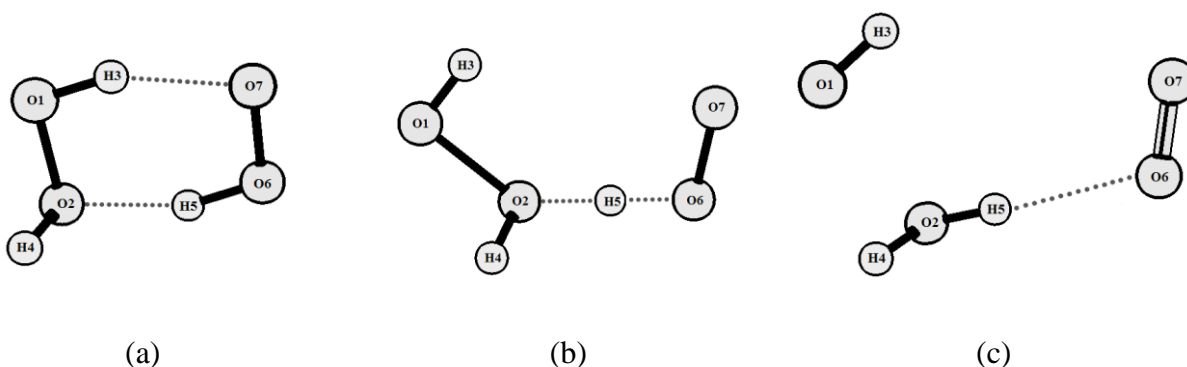


Fig. 2.8. Structurile geometrice ale complecșilor intermediari HOO-HOOH (a), HO-HOH-O_2 (c) și ale stării de tranziție H_3O_4 (b).

Geometriile optimizate ale complecșilor radicalici și ale tuturor intermediarilor sunt ilustrate în Figura 2.8. După cum se observă în Figura 2.8,a, complexul intermediar este format din șase atomi uniți între ei într-un ciclu prin intermediul a două legături de hidrogen: una localizată între hidrogenul moleculei de H_2O_2 și un atom de oxigen terminal al radicalului HO_2^\bullet , (O2-H5) și alta mai mare între hidrogenul radicalului HO_2^\bullet și un atom de oxigen din molecula H_2O_2 (O7-H3) cu formarea unui complex stabil HOO-HOOH . Aceste legături de hidrogen între atomii (O2-H5) și (O7-H3) sunt egale cu 1,661 Å și 1,756 Å. În cazul stării de tranziție (Figura 2.8, b) se vede că lungimea legăturii O6-H5 este de 1,220 Å, mai mare cu 0,039 Å decât legătura nou formată H5-O2 care are lungimea de 1,181 Å. Totodată, legătura O1-O2 se mărește până la

valoarea de 1,750 Å, mai mare cu 0,254 Å decât omologul său H₂O₂ care este de 1,496 Å, fapt ce confirmă că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis. Aceasta este în concordanță cu caracterul exoterm al reacției (1.3). Valoarea unghiului de îndoire O6-H5-O2 egal cu 177,2° indică faptul că legarea moleculei de H₂O₂ și a radicalului HO₂• se face de preferință în așa mod încât atomii O5, H3, O1 să fie aproape coliniari. Cei doi atomi de oxigen ai radicalului HO₂• sunt mai strâns legați unul de altul în complex decât în monomerul izolat HO₂•. În complexul activ (Figura 2.8, b) distanța O6-O7 este de 1,303 Å, iar în radicalul liber este de 1,361 Å.

Tabelul 2.7. Parametrii geometrici (Å) calculați pentru complecșii intermediari HOO-HOOH, HO-HOH-O₂ și starea de tranziție H₃O₄.

| Parametrii | HOO-HOOH | | H ₃ O ₄ | | HO-HOH-O ₂ |
|------------|----------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------|
| | Calculat | Literatură [195] | Calculat | Literatură [195] | Calculat |
| R(O1-O2) | 1,496 | 1,452 | 1,750 | 1,454 | 2,359 |
| R(O1-H3) | 1,005 | 0,973 | 0,982 | 0,978 | 0,983 |
| R(O2-H5) | 1,661 | 1,886 | 1,181 | 1,804 | 2,172 |
| R(O7-H3) | 1,756 | 2,197 | 3,349 | 1,946 | 3,642 |
| R(H5-O6) | 1,020 | 0,988 | 1,220 | 0,990 | 0,977 |
| R(O6-O7) | 1,361 | 1,327 | 1,303 | 1,327 | 1,235 |

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de 1034,8 cm⁻¹. Vectorul propriu al stării de tranziție, asociat cu frecvența imaginară unică, este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H5 între O2 și O6 care reprezintă o structură adecvată a stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HOO-HOOH, HO-HOH-O₂ și ale stării de tranziție H₃O₄ sunt listate în Tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Energia totală (u.a.) a H₂O₂, HO₂•, H₂O, O₂, HO•, HOO-HOOH, HO-HOH-O₂ și H₃O₄

| Speciile | Calculate | Literatură | |
|-------------------------------|-----------|-------------|-------------|
| | | Bahri [185] | Yuhui [195] |
| H ₂ O ₂ | -151,4428 | -151,3622 | |
| HO ₂ • | -150,8052 | -150,7231 | |
| H ₂ O | -76,3659 | -76,3312 | |
| HO• | -75,6719 | -75,6419 | |
| O ₂ | -150,2236 | | |
| HOO-HOOH | -302,2754 | | -302,5852 |
| HO-HOH-O ₂ | -302,2795 | | |
| H ₃ O ₄ | -302,2489 | | -302,5881 |

În Figura 2.9 se prezintă schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și de identificare a structurilor stărilor de tranziție și ale complexelor pre- și post-reacție. 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. Rezultatul obținut indică un complex al stării de tranziție mai puțin stabil decât reactanții și o barieră de activare a acestei reacții cu o valoare de 16,63 kcal/mol.

În Figura 2.9 este prezentată o privire generală a mersului reacției și produșii obținuți.

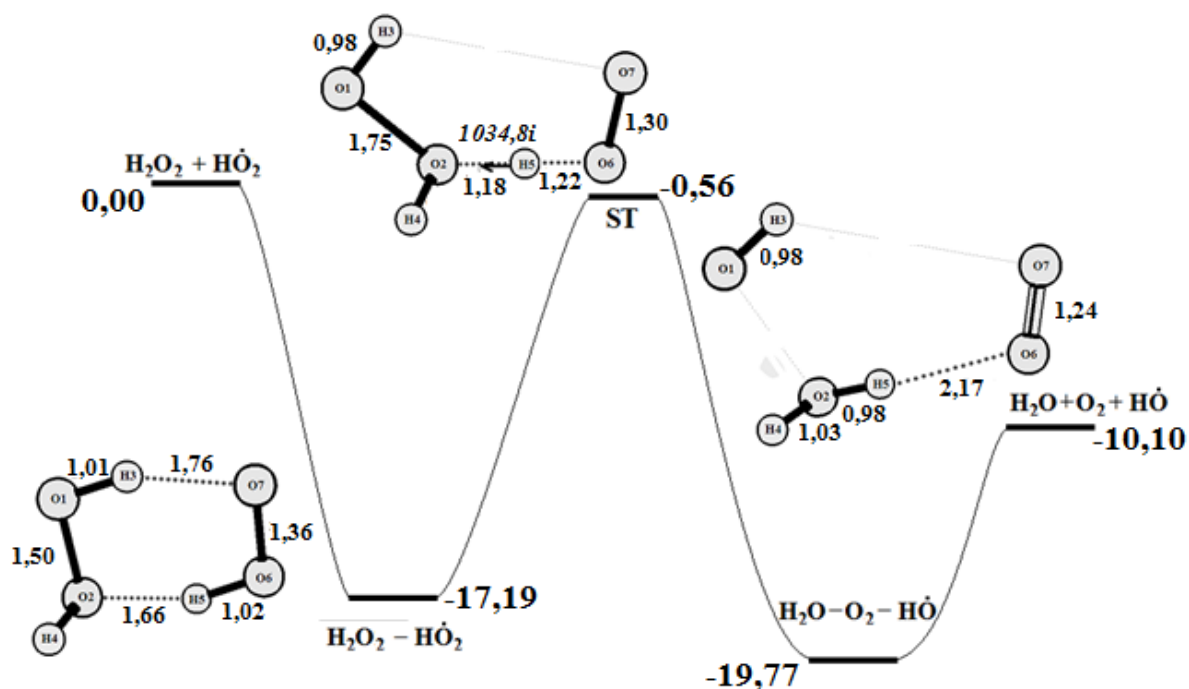


Fig. 2.9. Modul optim de interacțiune a radicalului HO_2^\bullet și peroxidului de hidrogen cu obținerea radicalului HO^\bullet .

IV. Reacția $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$. Interacțiunea dintre doi radicali HO_2^\bullet poate fi considerată un proces de întrerupere a reacțiilor radicalice: $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$. Este o reacție bimoleculară în fază gazoasă care decurge practic de la sine, adică cu energie de activare foarte mică, fiind subiect de cercetare pentru numeroase lucrări științifice experimentale [197-199] și teoretice [200-205], de asemenea joacă un rol important în chimia atmosferică [206, 207]. Această reacție are loc conform ecuației:



obținându-se peroxidul de hidrogen și oxigenul molecular. De asemenea, a fost studiată această reacție prin formarea unui intermediar stabil H_2O_4 , care poate să disocieze în reactanți sau reacționează pentru a forma produși stabili. Singletul, dar și tripletul acestei stări de tranziție H_2O_4 au fost studiați într-un șir de lucrări teoretice [203-205, 208-210].

Tabelul 2.9. Parametrii geometrici (Å) calculați ai complexilor intermediari HOO-HOO, HOOH-O₂ și ai stării de tranziție H₂O₄.

| Parametrii | HOO-HOO | | H ₂ O ₄ | | HOOH-O ₂ |
|------------|----------|------------|-------------------------------|------------|---------------------|
| | Calculat | Literatură | Calculat | Literatură | Calculat |
| R(O1-O2) | 1,360 | 1,324 | 1,376 | 1,350 | 1,476 |
| R(O5-O6) | 1,360 | 1,324 | 1,342 | 1,289 | 1,242 |
| R(O1-H4) | 1,585 | 1,796 | 1,369 | 1,377 | 0,979 |
| R(O5-H4) | 1,043 | 0,995 | 1,112 | 1,075 | 3,249 |
| R(O2-H3) | 1,043 | 0,995 | 1,029 | 0,977 | 0,986 |
| R(O6-H3) | 1,585 | 1,796 | 1,643 | - | 1,884 |

Doi radicali HO_2^\bullet în starea fundamentală ($2A'$) pot forma fie o stare de spin singlet, fie de triplet. Din moment ce suntem interesați de produșii de reacție (1.7), în starea electronică fundamentală, și anume singlet HOOH (1A) și triplet pentru oxigen molecular ($^3\text{O}_2$), toate calculele pentru reactanți, produși și starea de tranziție a acestei reacții au fost efectuate pentru starea de spin triplet.

Calcululele arată că cea mai stabilă structură triplet H_2O_4 este atunci când atomii de hidrogen sunt legați prin intermediul legăturilor de hidrogen de atomii de oxigen formând un inel planar cu 6 atomi cu simetria C_{2h} (Figura 2.9). Acest intermediar este format din cei doi radicali HO_2^\bullet și raportat la reactivi, energia lui de stabilizare este de -15,7 kcal/mol [211]. Cele două legături de hidrogen sunt egale și au valoarea de 1,80 Å, unghiul HOO este egal cu 103,9°, iar aceste rezultate corelează destul de bine cu datele din literatură [203-205, 208-210].

În Figura 2.9 este evidentă localizarea stării de tranziție de la reactanți spre produși. Această structură este caracterizată prin transferul parțial al atomului de hidrogen H4 de la atomul de oxigen O5 la oxigenul O1: lungimea legăturii O5-H4 a crescut cu 0,07Å, în timp ce valoarea R (O6-H3) a scăzut cu 0,21 Å. Cei trei atomi implicați în procesul de rupere a legăturii și de formare a legăturii noi, și anume O1, H4 și O5, sunt aproape liniari: unghiul O1-H4-O5 este

de $161,8^\circ$. Atomul de hidrogen H3 suferă o deplasare cu ieșirea sa din plan, unghiul diedru H3-O2-O1-H4 este egal cu $16,20^\circ$. Energia de activare a acestei reacții este foarte mică având valoarea de $1,07$ kcal/mol. 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 $849,8i$ cm^{-1} . Vectorul de tranziție arată că mișcarea moleculară a acestei frecvențe este dominată de transferul atomului de hidrogen H4 de la O5 la O1 și deplasarea cu ieșirea din plan a hidrogenului H3. În plus, mișcarea de torsiune care are loc implică patru atomi de oxigen.

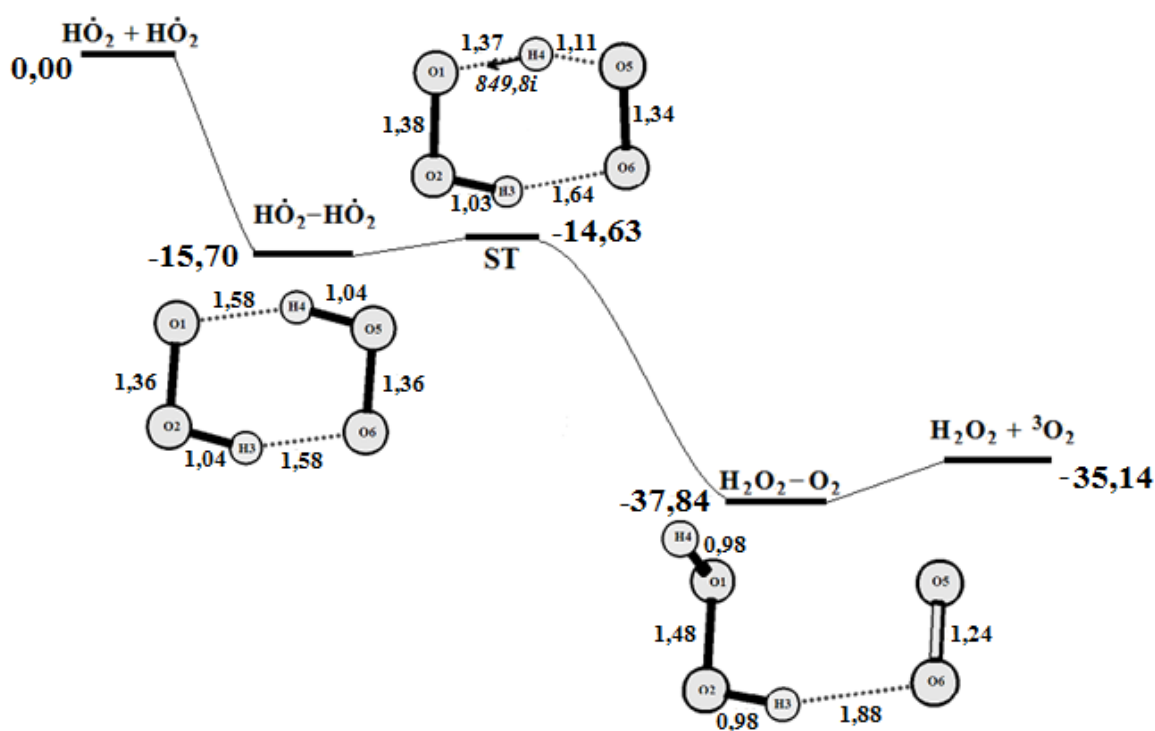


Fig. 2.9. Reacția de combinare a doi radicali HO_2^\bullet cu obținerea moleculei de oxigen și peroxid de hidrogen [211].

Ca rezultat al reacției (1.7) se obține complexul $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$, legat prin legătură de hidrogen, care are o valoare energetică cu $22,14$ kcal/mol mai mică decât substanțele reactante. Câștigul total de energie al acestei reacții (1.7) este de $35,14$ kcal/mol față de valoarea experimentală care are valoarea de $38,28$ kcal/mol [212].

V. **Reacția $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$.** Radicalul HO^\bullet , format predominant prin fotoliza ozonului, acidului azotos și aldehydelor, precum și prin ozonoliza alchenelor, joacă un rol important în menținerea unei compoziții atmosferice echilibrate prin controlul capacității oxidative a atmosferei [213]. Mai mult, radicalii hidroxil HO^\bullet pot, de asemenea, reacționa cu radicalii peroxizi. Dintre toate reacțiile care implică radicalii peroxi, inclusiv reacții cu HO^\bullet , auto-reacții $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ și reacția încrucișată $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$ este foarte importantă în chimia radicalilor HO_x^\bullet , deoarece se consideră a fi o reacție de întrerupere a reacției în lanț prin interacțiunea radicalilor între ei (HO^\bullet și HO_2^\bullet), ambii radicali catalizând distrugerea ozonului în atmosfera superioară [214-216]. Cinetica reacției $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$ într-un interval larg de temperaturi a făcut obiectul experimental pentru numeroase investigații [214, 216, 217]. Mecanismele teoretice și cinetica reacției $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$ au fost investigate de Gonzalez și alții [4, 5]. Acest grup de cercetători a postulat mecanismul acestei reacții care conduce la formarea unei molecule de apă și a oxigenului molecular cu starea fundamentală tripletă ($^3\text{O}_2$).

În acest studiu a fost investigat teoretic mecanismul reacției:



Efectul catalitic al acestei reacții a fost investigat teoretic folosind pachetul de programe PRIRODA 06 și metodele DFT, PBE. Au fost optimizate structurile geometrice ale reactanților (HO_2^\bullet și HO^\bullet) și ale produșilor de reacție ($^3\text{O}_2$ și H_2O) (Figura 2.10). Parametrii geometrici calculați sunt prezentați în Tabelul 2.10, unde legăturile și valorile unghiurilor calculate teoretic și experimental sunt într-o bună corelare.



Fig. 2.10. Structura geometrică a reactanților (HO_2^\bullet și HO^\bullet) (a) și a produșilor ($^3\text{O}_2$ și H_2O) (b) în reacția studiată $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$.

Tabelul 2.10. Parametrii geometrici ai reactanților (HO_2^\bullet și HO^\bullet) și produșilor ($^3\text{O}_2$ și H_2O) în reacția studiată $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$ (în paranteze sunt valorile din literatură [186]).

| Specii | R(O-H), (Å) | <(HOO) | R(O-O), (Å) |
|-----------------------|-------------|-----------------|-------------|
| HO_2^\bullet | 1,00 (0,99) | 103,89 (104,96) | 1,35 (1,33) |
| H_2O | 0,99 (0,96) | 100 (104,45) | - |
| HO^\bullet | 1,01 (0,97) | - | - |
| O_2 | - | - | 1,22 (1,20) |

Dacă se face o privire generală asupra acestei reacții, se observă că mai întâi are loc formarea legăturii de hidrogen (O4-H3), apoi transferul hidrogenului (H3), cu formarea unei molecule de apă și a unei molecule de oxigen în stare tripletă (Figura 2.11).

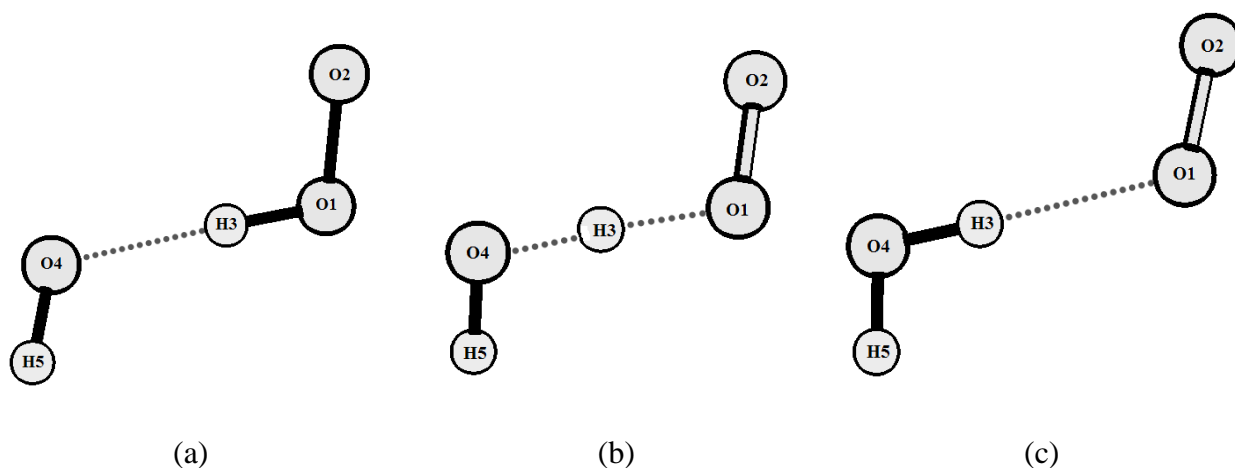


Fig. 2.11. Structurile geometrice ale complexilor intermediari HO-HOO (a), HOH-O₂ (c) și ale stării de tranziție H₂O₃ (b).

Structurile geometrice optimizate ale complexilor radicalici și ale tuturor intermediarilor sunt prezentate în Figura 2.11. După cum se observă din (Figura 2.11,a), complexul intermediar este format din cinci atomi, dintre care 3 de oxigen și 2 de hidrogen, uniți între ei prin intermediul unei legături de hidrogen dintre atomul de hidrogen (H3) al radicalului hidroperoxil HO_2^\bullet și oxigenul (O4) al radicalului hidroxil HO^\bullet cu formarea unui complex stabil HO-HOO. Această legătură de hidrogen între atomii (O4-H3) este egală cu 1,929Å. În cazul structurii stării de tranziție (Figura 2.11, b) se vede că lungimea legăturii O1-H3 este de 1,314 Å, mai mică cu 0,296 decât legătura nou formată H3-O4, care are lungimea de 1,610 Å. Acest lucru dovedește că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis și este în concordanță cu caracterul exoterm al

reacției (1.5). Valoarea unghiului de îndoire O4-H3-O1 de 172,2° indică faptul că se preferă ca legarea radicalilor hidroxil HO• și hidroperoxil HO₂• să se facă în așa fel încât atomii O4, H3, O1 să fie aproape coliniari. Cei doi atomi de oxigen ai radicalului hidroperoxil HO₂• sunt mai strâns legați unul de altul în complex decât în monomerul izolat HO₂•. În complexul activ (Figura 2.11, b) distanța O1-O2 este de 1,332 Å, iar în radicalul liber este de 1,361 Å.

Parametrii geometrici a intermediarilor activi din această reacție sunt prezenți în Tabelul 2.11.

Tabelul 2.11. Parametrii geometrici (Å) calculați pentru complecșii intermediari HO-HOO, HOH-O₂ și starea de tranziție H₂O₃.

| Parametrii | HO-HOO | | H ₂ O ₃ | | HOH-O ₂ | |
|------------|----------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Calculat | Literatură [5] | Calculat | Literatură [5] | Calculat | Literatură [5] |
| R(O1-O2) | 1,333 | 1,322 | 1,332 | 1,295 | 1,234 | 1,246 |
| R(O1-H3) | 1,015 | 0,977 | 1,314 | 1,064 | 2,160 | - |
| R(O4-H3) | 1,929 | 2,016 | 1,610 | 1,332 | 0,973 | 0,960 |
| R(O4-H5) | 0,984 | 0,970 | 0,983 | 0,973 | 0,972 | 0,960 |

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de 2005,0 cm⁻¹. Vectorul propriu al stării de tranziție asociat cu frecvența imaginară unică este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H3 între O1 și O4 care reprezintă o structură adecvată a stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HO-HOO, HOH-O₂ și stării de tranziție H₂O₃ sunt prezentate în Tabelul 2.12.

Tabelul 2.12. Energia totală (u.a.) a HO₂•, H₂O, O₂, HO•, HO-HOO, HOH-O₂ și H₂O₃

| Specii | Calculate DFT/PBE | Literatura HF/6-31GS* [4, 5] |
|-------------------------------|-------------------|------------------------------|
| HO ₂ • | -150,8052 | -150,1766 |
| H ₂ O | -76,3659 | -76,0236 |
| HO• | -75,6719 | -75,3883 |
| ³ O ₂ | -150,2236 | -149,5414 |
| HO-HOO | -226,5020 | -225,5715 |
| HOH-O ₂ | -226,5917 | -225,6415 |
| H ₂ O ₃ | -226,4992 | -225,5331 |

În Figura 2.12 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală, au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și de identificare a structurilor stărilor de tranziție și a complexelor până și după reacție. 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. În Figura 2.12 este prezentat un aspect general al profilului energetic al reactanților, complexelor intermediari, stării de tranziție și produșilor de reacție obținute.

Interacțiunea dintre acești radicali mai poate fi considerată ca o etapă de întrerupere a reacțiilor studiate cu obținerea moleculei de apă și oxigen, care sunt stabile.

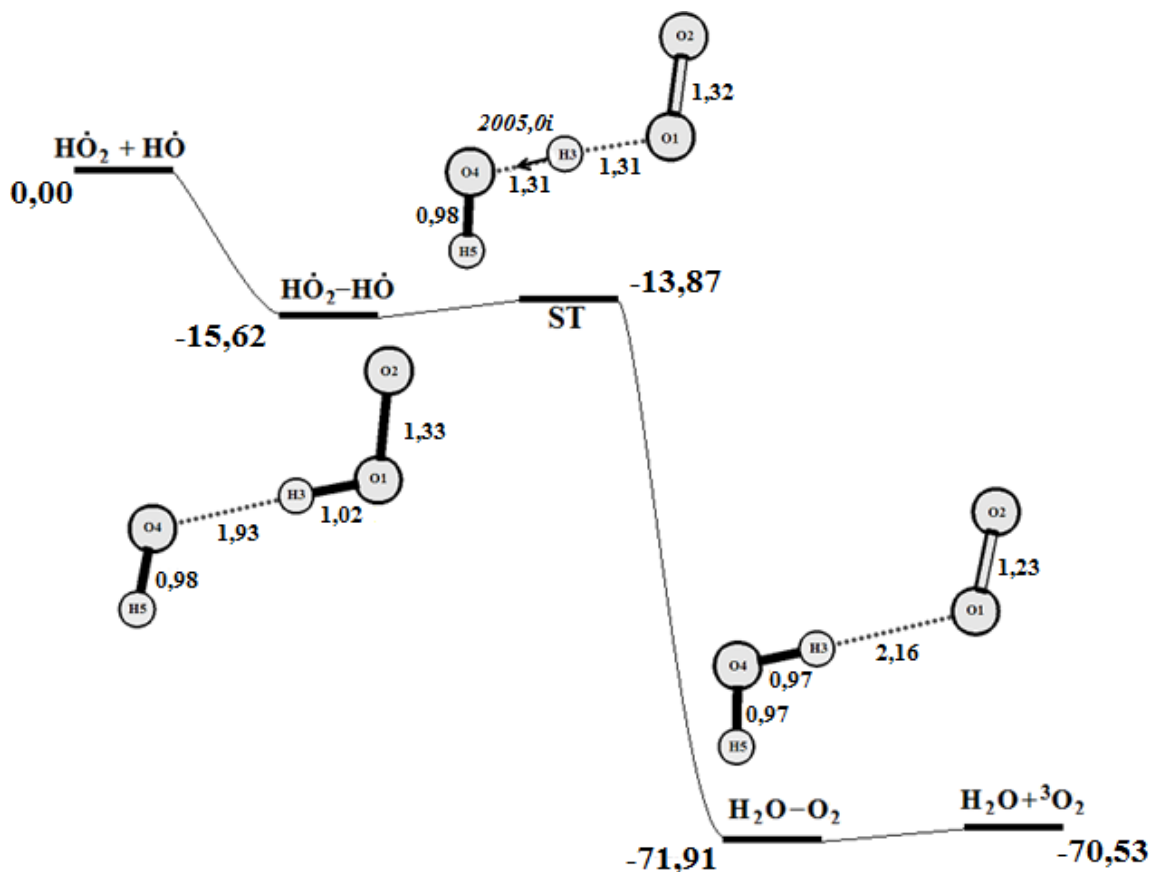


Fig. 2.12. Schema combinării radicalilor HO^\bullet și HO_2^\bullet .

VI. Reacția HO• + HO•. O altă reacție de stopare a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen este cea de recombinație a doi radicali HO•. Din datele experimentale [8], se cunoaște că radicalului HO• îi este convenabil să se combine cu un alt radical HO•, cu formarea unei molecule de peroxid de hidrogen, prin stoparea lanțului catalitic. Analizând această reacție teoretic s-a demonstrat că într-adevăr are loc combinarea a doi radicali HO• cu formarea moleculei de peroxid de hidrogen neutre. Această reacție decurge fără nici un fel de barieră de reacție. Această reacție mai poate fi numită etapă de întrerupere a descompunerii catalitice a peroxidului de hidrogen.

Analizând mecanismele reacțiilor studiate se poate concluziona că substanțele reactante și produșii de reacție sunt separați de o barieră energetică ΔE_1 , cu un câștig de energie ΔE_2 (Tabelul 2.13). Utilizând datele energiei totale pentru sistemele studiate și calculând energia reacției după formula: $\Delta E_2 = \sum_i E_i^{(prod.)} - \sum_j E_j^{(react.)}$ se poate construi profilul energetic al reacțiilor (Figura 2.13). Din schemă este evident că produșii de reacție sunt energetic mai convenabili decât substanțele inițiale. Valorile energiei totale în starea fundamentală a sistemelor optimizate sunt prezentate în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.13. Bariera de energie ΔE_1 și energia reacției ΔE_2 (kcal/mol).

| Nr | Reacția | ΔE_1 (ST) | ΔE_2 (energ. reacț.) |
|-----|--|-------------------|------------------------------|
| 1.6 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | - | -44,0 |
| 1.2 | $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ | 0,63 | -40,66 |
| 1.3 | $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$ | 16,63 | -19,77 |
| 1.7 | $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | 1,07 | -37,84 |
| 1.5 | $\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 1,75 | -71,91 |
| 1.8 | $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | - | -62,10 |

În Figura 2.13 este prezentat profilul energetic al reacțiilor (1.2; 1.3; 1.7; 1.5), din care observăm că câștigul energetic cel mai mare este la reacția de întrerupere a lanțului radicalic, adică de combinare a radicalilor HO• și HO₂•, energia de reacție fiind egală cu -71,91 kcal/mol.

Totodată observăm că bariera de reacție cea mai înaltă este pentru reacția (1.3) cu valoarea energiei de activare de 16,63 kcal/mol.

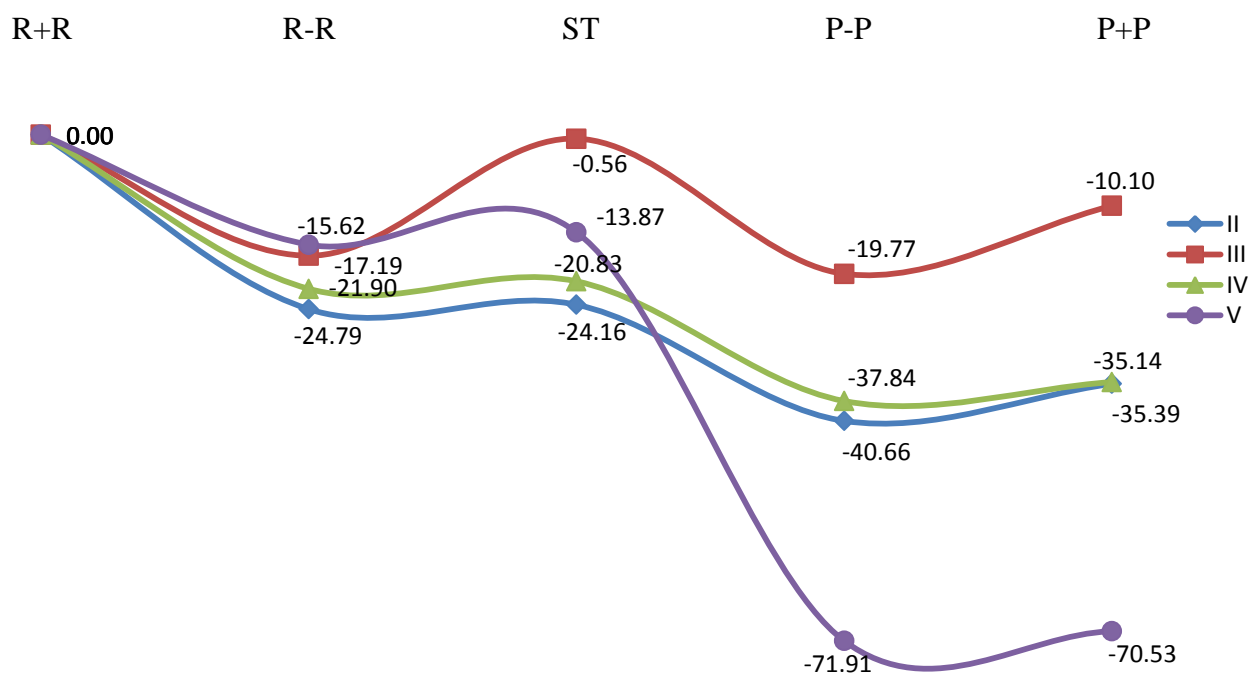


Fig. 2.13. Profilul energetic al reacțiilor radicalice studiate (kcal/mol).

2.3. Concluzii la capitolul 2

În acest capitol sunt descrise rezultatele investigațiilor, care au permis determinarea stabilității peroxidului de hidrogen în diferite conformații și elaborarea mecanismelor reacțiilor intermediare dintre peroxidul de hidrogen și radicalii liberi formați. Pentru realizarea acestui studiu au fost utilizate următoarele pachete de programe cuanto-chimice moderne: GAMESS, GAUSSIAN și PRIRODA.

Rezultatele noi obținute în cadrul investigațiilor descrise au permis formularea următoarelor concluzii:

1. S-a stabilit că energia de interacțiune dintre starea electronică fundamentală și cea excitată este destul de mare în toate cazurile de simetrie, pentru molecula de peroxid de hidrogen. Totodată, interacțiunea vibronică pentru H_2O_2 este mai mare începând cu prima configurație-cea plană, și devine apoi mai stabilă fiind în formă de „carte deschisă”. S-a demonstrat că geometriile liniare și planare ale peroxidului de hidrogen sunt instabile, iar cea de „carte deschisă” se datorează *pseudo-efectului Jahn-Teller*.

2. Aplicându-se calculele DFT pentru reacția $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ (1.6), s-a demonstrat existența a trei structuri complexe: doi intermediari HO-HOOH, HOH-OOH și o stare de tranziție H_3O_2 . Energia de stabilizare a complexului inițial $\text{HO}^\bullet\text{-H}_2\text{O}_2$ are o valoare de -24,79 kcal/mol. Frecvența imaginară a stării de tranziție H_3O_2 are o magnitudine de 2041,8 cm^{-1} și corespunde mișcării unui atom de hidrogen între H_2O_2 și HO^\bullet . Complexul activat, comparativ cu reactanții, are o energie mai mică cu -24,16 kcal/mol și mai mare decât $\text{HO}^\bullet\text{-H}_2\text{O}_2$ cu 0,63 kcal/mol. S-a constatat că această reacție are o energie de activare de 0,63 kcal/mol.
3. Ca rezultat al studiului cuanto-chimic al reacției $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$ (1.3), s-au stabilit structurile geometrice pentru complexii intermediari și pentru starea de tranziție $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}_2^\bullet$ (ST). Pentru complexul activ localizat s-a determinat frecvența imaginară cu valoarea de 1034,8 cm^{-1} și energia de activare de 16,63 kcal/mol.
4. Pentru reacția $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (1.7) s-a determinat profilul energetic și s-a localizat starea de tranziție a reacției, cu o frecvență imaginară de 849,78i cm^{-1} și cu energia de activare de 1,07 kcal/mol.
5. Modelând profilul energetic al reacției $\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (1.5) s-a identificat complexul activ H_2O_3 cu o singură frecvență imaginară și o magnitudine de 2005,0i cm^{-1} . Energia de activare a acestei reacții este de 1,75 kcal/mol, câștigul energetic fiind de 71,91 kcal/mol. S-a ajuns la concluzia că pe suprafața tripletă a reacției radicalice HO^\bullet și HO_2^\bullet se obține molecula de H_2O și oxigenul în stare de triplet $^3\text{O}_2$.
6. Reacția de combinare a doi radicali HO^\bullet este una de întrerupere a lanțului catalitic, fiind energetică și decurgând fără a avea o barieră de reacție.
7. S-a demonstrat că aceste reacții sunt convenabile din punct de vedere energetic, adică sunt exoterme. Cu ajutorul calculelor cuanto-chimice au fost stabilite stările de tranziție ale reacțiilor studiate, cu identificarea frecvenței imaginare și a energiei de activare. Rezultatele obținute sunt publicate în următoarele lucrări științifice: [37, 174-176, 211].

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*

Oxidarea substraturilor organice în prezența fierului(II) și a peroxidului de hidrogen este numită ”chimia *Fenton*”. Deși natura speciilor oxidante obținute în reacția *Fenton* este încă un subiect de discuție, concluzia general acceptată este că mecanismul cel mai probabil pentru generarea radicalilor hidroxil (HO^\bullet) foarte reactivi în sisteme biologice este reacția *Fenton*, aceasta fiind de asemenea capabilă să genereze stări de oxidare superioare ale fierului.

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, FeO^{2+} :



Au fost avansate două posibilități pentru prima etapă a chimiei *Fenton*:

- prima consideră producerea radicalilor HO^\bullet ;
- cealaltă producerea ionilor feril, considerată o cale non-radicalică.

Deși reactivul *Fenton* este cunoscut de mai bine de un secol, fiind considerat un oxidant puternic, mecanismul reacției *Fenton* provoacă încă discuții intense și controversate. Mecanismele radicalic (HO^\bullet) și non-radicalic (ion feril) ale reacției *Fenton* sunt discutate în literatură. Mecanismul cu formarea radicalilor hidroxil a fost menționat pentru prima dată în 1931 de către Haber într-o lucrare despre mecanismele radicalice în lanț.

Mecanismul inițial elaborat de Haber și Weiss a fost modificat ulterior în 1951 de către Barb ș. a. și Dunford în 2002. Radicalii obținuți erau folosiți în diferite reacții de polimerizare, de oxidare, radicalice etc.

Pentru o lungă perioadă de timp importanța reacției *Fenton* pentru formarea radicalilor HO^\bullet în soluție a fost un subiect de controversă. Radicalii hidroxil din reacția *Fenton* au fost ignorați și mai multe cercetări sugerează că reacția dintre H_2O_2 și fier(II) produce ionul feril

(FeO^{2+}), care apoi joacă rolul de intermediar activ în chimia *Fenton*. Bray și Gorin (1932) au fost primii care au propus fierul(IV) ca intermediar activ în chimia *Fenton*, care poate fi reprezentată prin reacțiile:



Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen elaborat de Haber și Weiss a fost supus unor critici la sfârșitul anilor 1940 de Koppenol.

La fel ca și Bray și Gorin, în anul 1999, Kremer a publicat o nouă investigație a reacției ionului de fier Fe^{2+} cu H_2O_2 la un pH scăzut, având în vedere formarea unui oxidant intermediar, adică a ionului feril, FeO^{2+} .

Investigațiile structurale pe compușii de interes biomedical și farmacologic au făcut obiectul mai multor studii raportate în ultimii ani în literatura de specialitate. În acest scop au fost utilizate calcule în chimia cuantică bazate pe teoria funcționalei de densitate DFT și *ab initio* [218-220].

O serie de calcule teoretice au fost realizate folosind teoria funcționalei de densitate (DFT) și *ab initio* pentru a investiga etapa de inițiere în reacția *Fenton* atât în vid [95], cât și în prezența apei ca solvent [96-98]. Scopul acestor investigații a fost de a demonstra modul în care obținerea O_2 poate fi explicată într-un mecanism în care nu radicalul HO^\bullet , dar complexul ion feril $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ este substanța activă. O înțelegere deplină a mecanismului de reacție *Fenton* necesită o explicație nu doar a etapei de inițiere și a naturii intermediarilor activi, dar și de producere de O_2 și de regenerare a catalizatorului.

Buda și coautorii săi [95-98] menționează că intermediarul activ format la etapa de inițiere este ionul feril FeO^{2+} . În lucrarea [95], sunt extinse investigațiile DFT pentru producerea de O_2 și regenerarea catalizatorului Fe^{2+} în reacția *Fenton*, presupunând că complexul Fe^{IV} -oxo este intermediarul activ format, adică se studiază mecanismul din reacția (1.24):



S-a constatat că în cadrul modelului feril-oxo, la concentrații mari ale peroxidului de hidrogen, formarea oxigenului O_2 este la fel de eficientă în reacția de oxidare a substratului, ca și în cazul mecanismului radicalic elaborat de Haber-Weiss. De fapt, o parte din peroxidul de hidrogen se va consuma la formarea oxigenului O_2 și nu va participa în procesele de oxidare, care decurg la etapa de inițiere a reacției în care se produc intermediari feril-oxo activi.

Optimizarea geometriei moleculare (reactanții, stările de tranziție și produșii de reacție), calculele spectrelor vibrationale (stările de tranziție), cât și mecanismele teoretice de reacție au fost efectuate cu ajutorul pachetului de programe PRIRODA 06 [173], prin aplicarea metodelor teoriei funcționalei de densitate (DFT), cu PBE funcții, folosind pentru funcțiile atomice baza relativistă L1 (analog cu cc-pVDZ). Nici o restricție de simetrie nu a fost aplicată în timpul optimizării geometriei. Frecvențele vibraționale au fost calculate la geometria optimizată pentru a se asigura că nu a fost obținută nici o frecvență imaginară, confirmând că aceasta corespunde unui minim local pe suprafața de energie potențială.

Modelarea cuanto-chimică a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen

[Fe^{II}(H₂O)₆]²⁺: Primul în lista de obiective ale prezentei cercetări a fost optimizarea structurii geometrice și determinarea stării de spin a fierului(II) în aqua-complex în diferite stări. Acest complex a fost optimizat în stările de spin 0 și 2. Parametrii geometrici și energiile totale ale sistemului studiat în stările de spin respective, folosind simetria C₁ și sarcina totală a complexului +2, sunt prezentate în Tabelul 3.1. Imaginea structurii optimizate pentru [Fe(H₂O)₆]²⁺ este reprezentată în Figura 3.1.

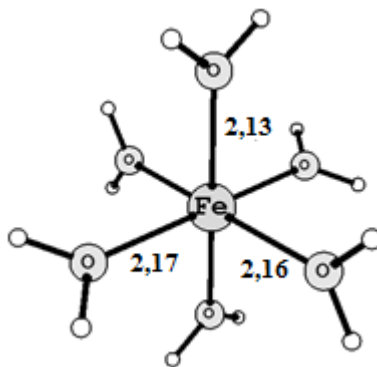


Fig. 3.1. Structura geometrică a [Fe^{II}(H₂O)₆]²⁺

Tabelul 3.1. Parametrii geometrici și energiile totale în stările de spin 0 și 2 pentru Fe(II)-aq în simetria C₁

| Parametrii | S=0 | S=2 |
|----------------------------|------------|------------|
| Fe-O | 2,08 | 2,16 |
| Energia totală (u.a.e) | -1721,2700 | -1721,3090 |
| Energia relativă, kcal/mol | 0,00 | -24,45 |

Calcululele arată că starea fundamentală a compușilor studiați este minimală pentru liganzi și maximală pentru complecși. Din aceste calcule se poate trage concluzia că în starea de spin $S=2$, aqua-complexul fierului(II) este cel mai stabil energetic (Tabelul 3.1). În starea de spin zero ($S=0$) energia este cu $-24,45$ kcal/mol mai înaltă decât în starea când $S=2$.

Optimizarea decurge în mai multe etape, unde pentru fiecare modificare a coordonatelor se calculează energia electronilor în configurația dată a nucleelor.

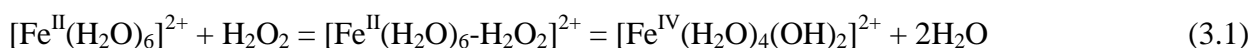
Studiul procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen poate fi realizat prin două modalități:

- a) Înlocuirea unei molecule de apă din aqua-complexul studiat cu H_2O_2 , [92];
- b) Interacțiunea moleculei de peroxid de hidrogen cu complexul, care va fi studiată în continuare.

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

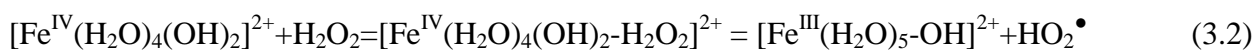
Acest proces se desfășoară în 4 etape.

La I etapă are loc interacțiunea $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ cu peroxidul de hidrogen cu obținerea unui complex intermediar activ $[Fe^{IV}(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$ ce conține două grupe OH legate nemijlocit de ionul central.

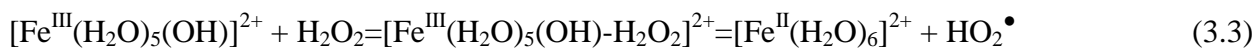


Această etapă poate fi considerată ca o inițiere a procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen.

La etapa a II-a acest complex activ $[Fe^{IV}(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$ interacționează cu o altă moleculă de H_2O_2 cu obținerea unui alt intermediar activ $[Fe^{III}(H_2O)_5-OH]^{2+}$ și cu generarea unui radical HO_2^\bullet conform ecuației:



Etapa a III-a este însoțită de regenerarea complexului inițial $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ și punerea în libertate a radicalului HO_2^\bullet :



Ultima etapă- cea de a IV-a, este o reacție de întrerupere a procesului catalitic de descompunere a H_2O_2 .



Reacția totală a acestui proces este:



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

1 etapă $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (1) + \text{H}_2\text{O}_2$. Ionul central Fe^{2+} se oxidează sub acțiunea peroxidului de hidrogen H_2O_2 până la ionul Fe^{4+} în complexul $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} (3)$. Ca rezultat al reacției are loc scindarea homolitică a legăturii O1-O2, cu obținerea a două molecule de H_2O legate de compusul complex prin intermediul a două legături de hidrogen. Lungimea legăturii O1-O2 din molecula de H_2O_2 la începutul reacției era de 1,48 Å, în starea de tranziție fiind de 1,83 Å, iar la sfârșitul reacției deja 2,15 Å (Figura 3.2).

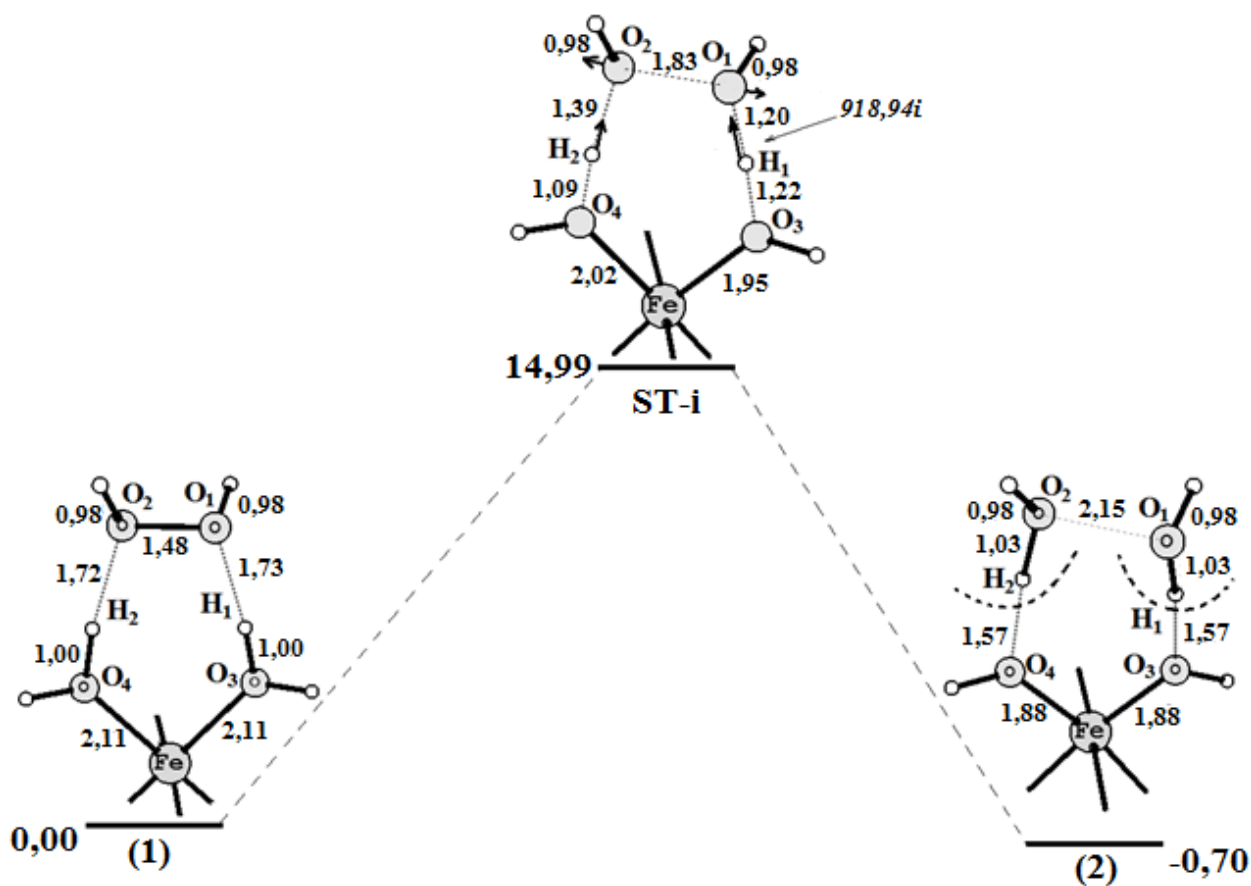


Fig. 3.2. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (1) în (2) prin starea de tranziție ST-i [219, 220].

Din Figura 3.2 se observă că peroxidul de hidrogen din complexul (1) este orientat cu atomii de oxigen spre atomii de hidrogen ai moleculelor de apă, formând între H_2O_2 și complex două legături de hidrogen, ceea ce oferă stabilitate complexului. Lungimile legăturilor de hidrogen sunt de 1,72 și 1,73 Å, iar cea a legăturii O1-O2 din H_2O_2 este de 1,48 Å. Analiza

parametrilor geometrici pentru intermediarul (1) nu indică nici o schimbare majoră față de cazul când moleculele sunt optimizate separat.

Următorul pas al etapei implică obținerea stării de tranziție cu o singură frecvență imaginară și o energie de activare cât mai mică. Cu ajutorul calculelor cuanto-chimice s-a determinat structura optimizată a stării de tranziție pentru această reacție, calculându-se Hessianul cu obținerea unei singure frecvențe imaginare cu valoarea de $918,94i \text{ cm}^{-1}$, care corespunde mișcării celor doi atomi de hidrogen H1 și H2 între compusul complex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și molecula peroxidului de hidrogen (ST-i). 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 3.2). 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. Ca rezultat se obține complexul (2) cu moleculele de apă legate prin intermediul legăturilor de hidrogen cu o lungime de 1,57 Å. Cunoscând starea de tranziție s-a efectuat calculul CIR (coordonata internă de reacție), care ne arată profilul energetic minim al reacției.

Dacă analizăm repartizarea sarcinii pe atomii implicați în acest proces de descompunere se observă o migrare a sarcinii negative spre atomii de oxigen (O3, O4), cu mărirea sarcinii negative pe atomii de oxigen ai grupelor OH legați de ionul de fier, care se datorează ruperii legăturii dintre atomii de hidrogen (H1, H2) cu formarea celor două molecule de apă. Totodată, sarcina pe atomul de fier crește de la 0,57 până la 0,69.

De la intermediarul (2) obținut, din Figura 3.2, au fost înlăturate cele două molecule de apă și complexul $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ a fost optimizat. În continuare în Figura 3.3 este prezentată geometria complexului optimizat fără cele două molecule de apă $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$.

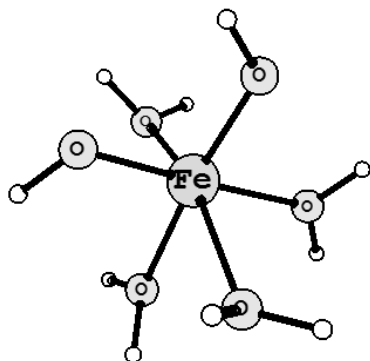
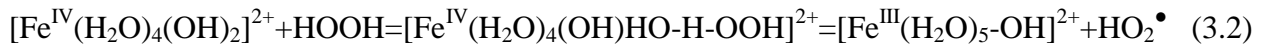


Fig. 3.3. Structura geometrică a complexului $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$.

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 3.4. 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. Ca rezultat al interacțiunii se observă o micșorare a legăturii O1-O2 de la 1,48 Å (peroxidul de hidrogen liber) până la 1,39 Å.

Profilul energetic al reacției de transfer al hidrogenului



este arătat în Figura 3.4 cu câteva configurații intermediare pe parcursul reacției.

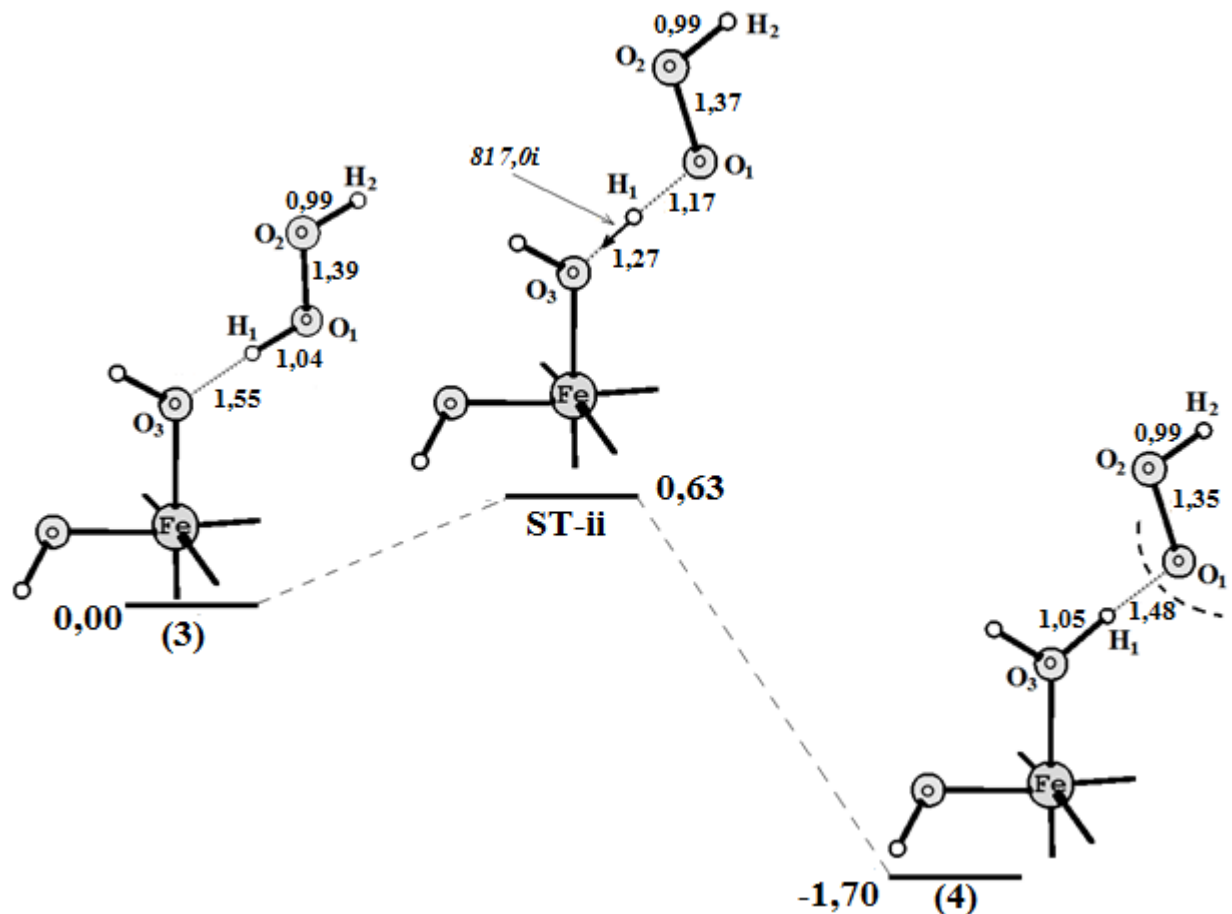


Fig. 3.4. Transferul protonului, profilul energetic și modul de transformare a complexului (3) în (4) prin starea de tranziție ST-ii [220].

Configurația stării de tranziție (ST-ii) (Figura 3.4) 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 $0,63 \text{ kcal/mol}$, iar profitul energetic de $1,7 \text{ kcal/mol}$, aceasta fiind o reacție exotermă. Analizând starea de tranziție se observă poziționarea hidrogenului H1 la o distanță practic egală de O1 și O3 cu valorile respective de $1,17 \text{ \AA}$ și $1,27 \text{ \AA}$. Cealaltă legătură de hidrogen din molecula peroxidului de hidrogen rămâne neschimbată cu valoarea de $0,99 \text{ \AA}$. De asemenea se observă o micșorare a legăturii O1-O2 până la $1,37 \text{ \AA}$.

Ca rezultat al reacției se obține configurația (4) din Figura 3.4, cu generarea unei molecule de apă, legată de ionul central al fierului, și eliberarea radicalului liber HO_2^\bullet . Acest radical este legat de compusul $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OH}]^{2+}$ prin intermediul unei legături de hidrogen care are lungimea de $1,48 \text{ \AA}$, iar legătura O1-O2 este de $1,35 \text{ \AA}$. Radicalul HO_2^\bullet , fiind energetic foarte activ, participă în reacția de întrerupere a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen.

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 3.5 după ecuația reacției:



Molecula de peroxid de hidrogen în configurația (5) (Figura 3.5) este legată prin intermediul legăturii de hidrogen O3-H1, care are valoarea de $1,52 \text{ \AA}$. Legătura O1-O2 este de $1,41 \text{ \AA}$, iar O2-H2 de $0,98 \text{ \AA}$.

Pentru configurația stării de tranziție (ST-iii) (Figura 3.5) a fost calculată frecvența imaginară, numeric fiind egală cu $550,63i \text{ cm}^{-1}$, ceea ce corespunde mișcării atomului de hidrogen H1 între compusul complex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ și molecula peroxidului de hidrogen. Energia de activare a acestei reacții are valoarea de $4,27 \text{ kcal/mol}$. Analizând această configurație (ST-iii) se vede că atomul de hidrogen este puțin deplasat spre atomul de oxigen O3, distanțele fiind de $1,24 \text{ \AA}$ pentru legătura O1-H1 și de $1,19 \text{ \AA}$ pentru legătura H1-O3. De asemenea, legătura O1-O2 din această configurație este mai scurtă față de prima configurație având valoarea de $1,38 \text{ \AA}$.

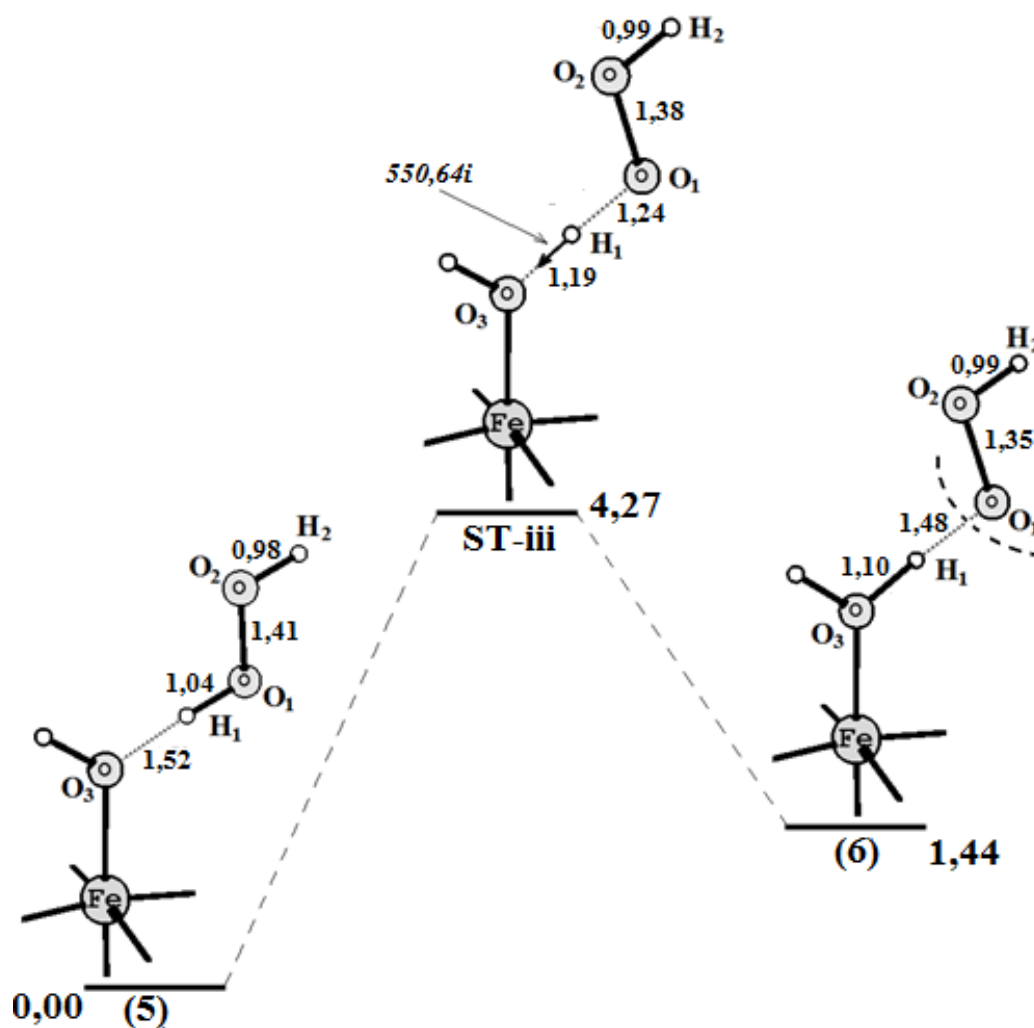


Fig. 3.5. Profilul energetic al reacției cu punerea în libertate a radicalului HO_2^\bullet [220].

Ca rezultat al reacției analizate se obține configurația (6), totodată are loc generarea radicalului hidroxil HO_2^\bullet (Figura 3.5). Reacția este una endotermă cu valoare energetică totală egală cu 1,44 kcal/mol. Radicalul HO_2^\bullet este legat de complex prin intermediul legăturii de hidrogen cu lungimea egală cu 1,48 Å, iar lungimea legăturii O1-O2 este de 1,35 Å specifică radicalului hidroxil HO_2^\bullet . Această etapă mai poate fi numită și reacție de regenerare a complexului inițial $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de la care începe procesul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen H_2O_2 .

A IV-a etapă. Interacțiunea dintre doi radicali hidroxil 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. De asemenea interesul pentru această reacție ține de formarea unui intermediar stabil H_2O_4 , care poate să disocieze în reactanți sau să reacționeze pentru a forma produși stabili.

Calcululele arată că cea mai stabilă structură triplet H_2O_4 este în cazul în care atomii de hidrogen sunt legați prin intermediul legăturilor de hidrogen de atomii de oxigen, formând un inel plan cu 6 atomi (patru de oxigen și doi de hidrogen) cu simetria C_{2h} (Figura 3.6). Acest intermediar este format din cei doi radicali HO_2 fără barieră; raportată la reactivi, iar energia de stabilizare este de 15,7 kcal/mol.

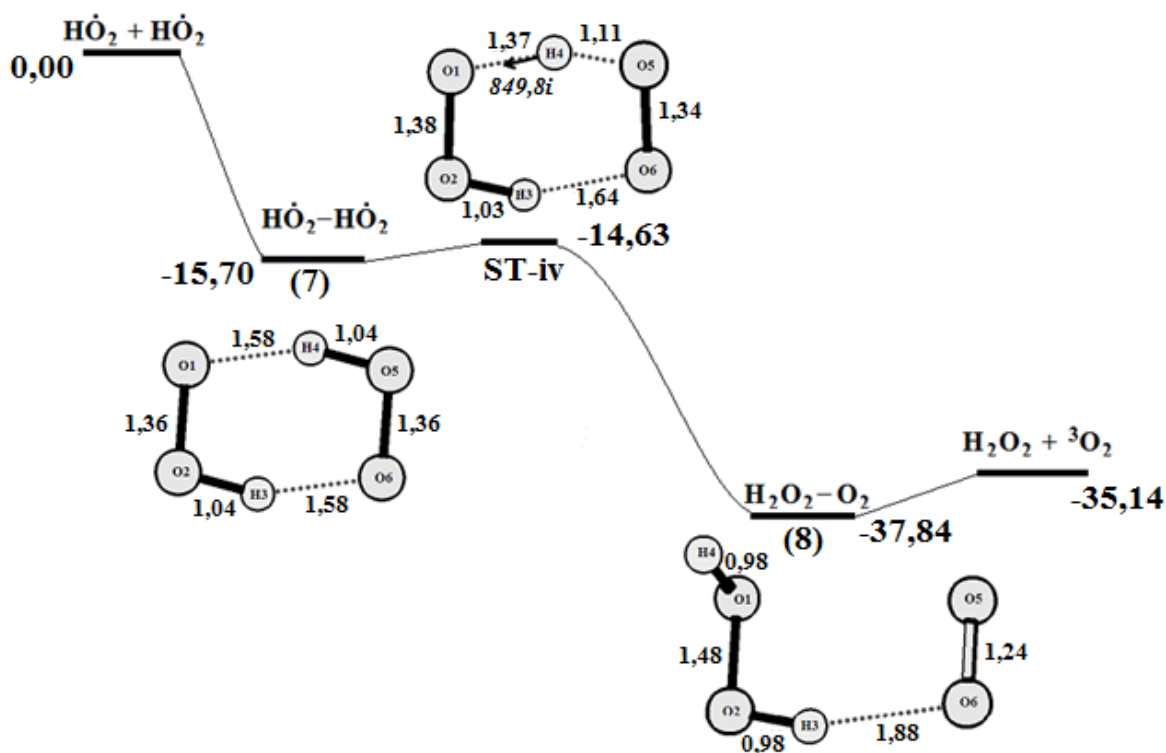


Fig. 3.6. Reacția de combinare a doi radicali HO_2^\bullet cu obținerea moleculei de oxigen și a peroxidului de hidrogen [220].

În Figura 3.6 este arătată localizarea stării de tranziție (ST-iv). Calculele frecvenței armonice vibraționale dovedesc că starea de tranziție obținută este într-un adevărat punct de "șa" de ordinul unu, caracterizată printr-o frecvență imaginară egală cu $849,78i \text{ cm}^{-1}$ care corespunde mișcării atomului de hidrogen H_4 între radicalii HO_2^\bullet .

Rezultatul reacției (1.7) 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 (1.7) 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 [212].

Profilul energetic calculat pentru întregul ciclu de reacție (toate valorile sunt în kcal/mol) este prezentat în figura 3.7.

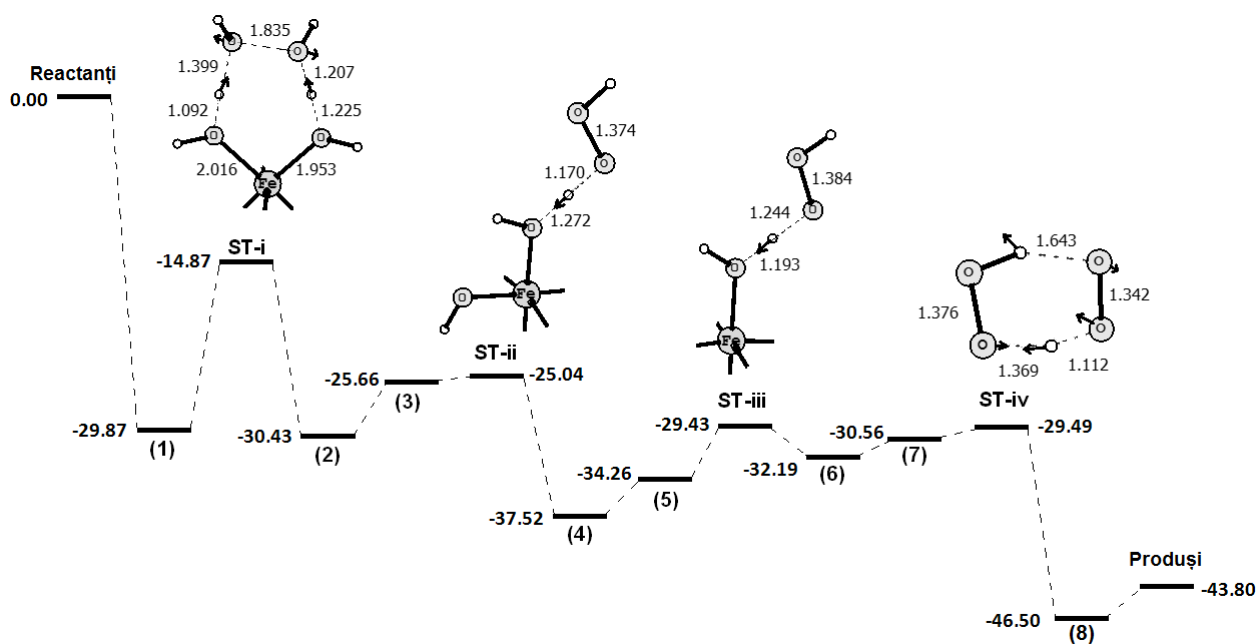


Fig. 3.7. Profilul energetic calculat al întregului ciclu de reacție (valorile sunt în kcal/mol) [220].

În Figura 3.7 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.

Inițial are loc scindarea legăturii O-O, acest proces având cea mai înaltă energie de activare din tot procesul, egală cu 15 kcal/mol, la această etapă obținându-se două molecule de apă și configurația $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ (2).

Pentru etapa a doua energia de activare a stării de tranziție ST-ii este egală cu $0,63$ kcal/mol. La această etapă are loc transferul hidrogenului de la peroxidul de hidrogen cu obținerea configurației $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (7) și punerea în libertate a radicalului hidroperoxil HO_2^\bullet care participă în continuare în ultima etapă a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen.

La etapa a III-a are loc combinarea complexului obținut (5) cu molecula de peroxid de hidrogen cu generarea compusului inițial $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și punerea în libertate a radicalului HO_2^\bullet . Energia de activare pentru această etapă este de 4,27 kcal/mol, reacția fiind una endotermă.

Ultima etapă este o reacție de întrerupere a lanțului radicalic, deoarece are loc combinarea celor doi radicali hidroperoxil HO_2^\bullet cu obținerea moleculelor de oxigen și peroxid de hidrogen. Această reacție are o energie de activare de 1,07 kcal/mol și un câștig energetic de 46,50 kcal/mol, fiind o reacție exotermă.

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

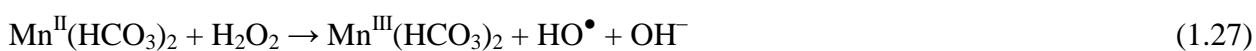
Combi-națiile coordinative ale manganului au fost cercetate foarte puțin în calitate de catalizatori ai reacțiilor de oxido-reducere din cauza dificultății studierii manganului la general.

Acumularea cunoștințelor despre catalizatori în bază de compuși ai manganului a condiționat sporirea interesului pentru continuarea investigațiilor în acest domeniu, în cadrul cărora a fost studiat procesul de oxido-reducere a acestor sisteme.

Reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorilor poate fi reprezentată prin ecuația:



În lipsa catalizatorilor acest proces nu poate să decurgă (descompunerea peroxidului de hidrogen se poate desfășura sub acțiunea razelor solare, de aceea el se păstrează în vase întunecate). Unul dintre cei mai eficienți catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu neutru este hidrogenocarbonatul manganului(II). În sistemul $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}_2$ descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen are loc astfel [6, 122, 123, 221]:



Obiectivul principal în acest subcapitol este de a studia etapa de inițiere a sistemului $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O}_2)]$.

Cercetarea complexilor $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ a început pe la mijlocul anilor 60, când s-a stabilit ca aceștia manifestă o activitate catalitică mare asupra reacției de disproporționare a H_2O_2 . La etapa de inițiere se presupune că are loc ruperea legăturii O-O din molecula de peroxid, de aceasta ea prezintă un interes special.

Structura și activitatea catalitică a complexilor de Mn^{2+} cu hidrogenocarbonatul au fost investigate prin metode voltametrice și cinetice (după randamentul de obținere a O_2 din H_2O_2) de Tikhonov [151]. Raportul concentrațiilor ionilor de HCO_3^- și Mn^{2+} influențează asupra activității catalitice, datele electrochimice demonstrează că doar complexul neutru de $\text{Mn}^{2+}(\text{HCO}_3^-)_2$ catalizează descompunerea H_2O_2 , în timp ce ionii pozitivi ai complexului $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $[\text{Mn}^{2+}(\text{HCO}_3)]^+$ nu sunt activi. Randamentul de obținere a O_2 în sistemul $\text{Mn}^{2+}\text{-HCO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (pH=7,4) este proporțional cu concentrația ionilor de Mn^{2+} la puterea a doua și concentrația ionilor de HCO_3^- la puterea a patra, care indică implicarea simultană a doi complecși $\text{Mn}^{2+}(\text{HCO}_3^-)_2$ în reacția de descompunere a H_2O_2 [151] conform:

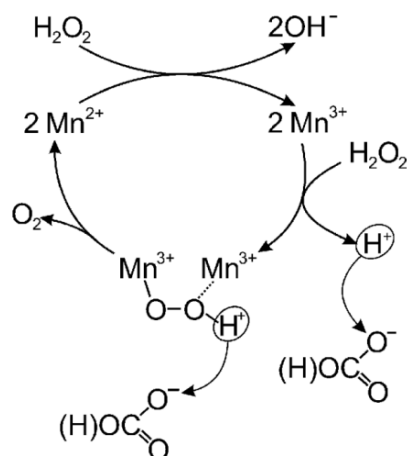


Fig. 3.8. Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen cu implicarea simultană a doi complecși ai manganului(II) [151].

Scopul acestei cercetări a fost studiul mecanismului teoretic de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea compușilor complecși cu implicarea hidrogenocarbonatului de mangan(II) $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}_2$.

Pentru realizarea acestui scop s-au efectuat numeroase calcule *ab initio* cu ajutorul anumitor programe computerizate moderne. S-au optimizat următoarele sisteme: H_2O_2 , H_2O , $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O}_2)]$ și $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O}_2)]$.

Studiul cuanto-chimic se folosește pe larg pentru a explica formarea orbitalilor moleculari (OM) în complecșii metalelor de tranziție cu diferiți liganzi și a analiza legăturile chimice în acești compuși. Este cunoscut faptul că coordonarea ligandului la ionul de metal conduce la deplasarea densității electronice și modificarea capacității de reacție. Stabilirea diferenței între nivelele de graniță ale OM ai reagenților (îndeosebi orbitalii HOMO și LUMO) poate fi utilă pentru discutarea celor mai favorabile căi de decurgere a reacțiilor chimice, deoarece de obicei reacția decurge între două centre ce au o diferență mai mare între densitățile electronice pe orbitalii de graniță. În așa mod se pot obține informații importante despre caracterul legăturii în complecșii metalelor de tranziție și proprietățile acestor complecși [147, 222]. A fost efectuată o analiză cuanto-chimică a posibilității de realizare a acestui proces de obținere a radicalului HO^\bullet [223, 224], care participă la diferite etape în continuare.

Optimizarea geometriei moleculare (reactanții, stările de tranziție și produșii de reacție), calculele spectrelor vibraționale (stările de tranziție), precum și mecanismele teoretice de reacție au fost efectuate folosind pachetul de programe PRIRODA 06 [173] și metodele teoriei

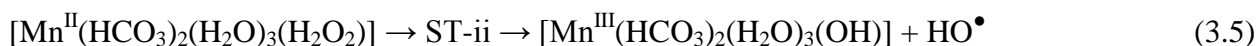
funcționalei de densitate (DFT) cu PBE funcții, utilizând pentru funcțiile atomice baza relativistă L1 (analog cu cc-pVDZ). Nici o restricție de simetrie nu a fost aplicată în timpul optimizării geometriei. Frecvențele vibraționale au fost calculate la geometria optimizată pentru a se asigura că nu a fost obținută nici o frecvență imaginară și a confirma că aceasta corespunde unui minim local pe suprafața de energie potențială.

Modelarea reacțiilor intermediare ce au loc în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen

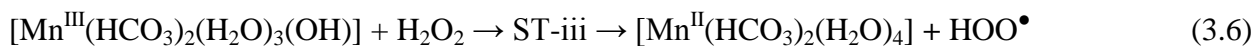
Geometria moleculară este una din caracteristicile de bază ale oricărui sistem molecular care determină aproape toate celelalte proprietăți. Evaluarea teoretică directă a geometriei poate fi făcută prin intermediul calculelor numerice ale suprafeței energiei potențiale sau potențialului adiabatic, ca funcție a coordonatelor nucleelor și determinarea poziției minim absolute. În continuare a fost efectuat un studiu cuanto-chimic al posibilității de interacțiune dintre complex și H₂O₂. Calculele cuanto-chimice ale sistemului [Mn^{II}-ligand-H₂O₂] au fost efectuate în baza activității catalitice a complexului [Mn^{II}(HCO₃)₂(H₂O)₄].

Scopul principal al acestei cercetări este de a studia teoretic etapa de inițiere a reacției, cu punerea în libertate a radicalului HO[•]. Procesul general de descompunere a peroxidului de hidrogen constă din trei etape.

La I-a etapă au fost analizate două modalități de interacțiune a peroxidului de hidrogen cu complexul inițial. În primul caz molecula interacționează cu complexul direct, iar al doilea o moleculă de apă a fost înlocuită cu molecula peroxidului de hidrogen. În ambele cazuri s-a stabilit că ruperea legăturii O-O în molecula de H₂O₂ coordonată la prima etapă a reacției conduce la obținerea radicalului liber HO[•] conform ecuațiilor reacției:



La etapa a II-a complexul intermediar activ [Mn^{III}(HCO₃)₂(H₂O)₃(OH)] interacționează cu molecula de peroxid de hidrogen, generându-se complexul inițial [Mn^{II}(HCO₃)₂(H₂O)₄] și punerea în libertate a radicalului hidroperoxil HO₂[•] conform ecuației:



A III-a etapă se consideră a fi o reacție de întrerupere a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen:



Reacția totală a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen:



La I etapă (a și b) se presupune că are loc slăbirea și apoi ruperea legăturii O-O din molecula de peroxid de hidrogen. Această etapă prezintă un interes special în vederea obținerii radicalului hidroxil HO• care are o activitate foarte mare și o durată de viață scurtă. A fost efectuată o analiză cuanto-chimică a posibilității de realizare a acestui proces de obținere a radicalului HO•, care participă la diferite etape intermediare ale procesului de descompunere a peroxidului [4, 5].

Optimizarea decurge în mai multe etape, unde pentru fiecare modificare a coordonatelor se calculează energia electronilor în configurația dată a nucleelor.

Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen a fost investigat folosind două metode chimice. Prima metodă elaborată include interacțiunea moleculei de peroxid de hidrogen cu complexul $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (Figura 3.9), iar cea de a doua este înlocuirea unei molecule de apă cu molecula de H_2O_2 . Pentru ambele cazuri au fost optimizate structurile geometrice ale reagenților și produșilor de reacție, precum și Hessianul pentru confirmarea stărilor de tranziție.

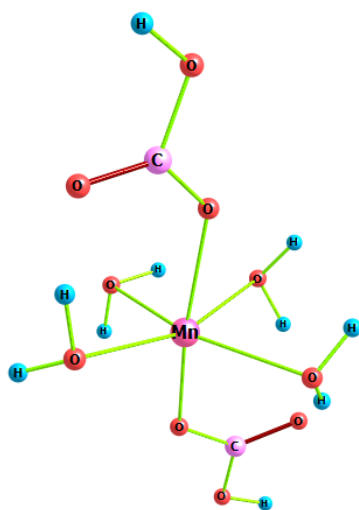


Fig. 3.9. Structura geometrică a complexului inițial $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Procesul de inițiere a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen s-a efectuat pe două căi, folosind configurația geometrică prezentată în Figura 3.9.

Etapa Ia $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$. S-a studiat teoretic interacțiunea unei molecule de peroxid de hidrogen cu atomii de hidrogen a două molecule de apă legate de ionul central Mn^{2+} . Acest sistem se oxidează cu H_2O_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 H_2O și a

radicalului hidroxil HO• 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 H₂O₂ la începutul reacției era egală cu 1,48 Å, iar în urma scindării aceasta crește până la 2,24 Å (Figura 3.10).

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. Cu ajutorul calculelor teoretice s-a determinat starea de tranziție ST-i optimizată pentru această reacție, apoi calculând Hessianul s-a obținut o singură frecvență imaginară cu valoarea de 342,17i cm⁻¹, care corespunde mișcării atomilor de oxigen O1 și O2 în molecula peroxidului de hidrogen, cu scindarea legăturii O1-O2 și migrarea atomului de hidrogen H1 spre molecula de peroxid. Începând cu această configurație (ST-i), s-a efectuat calculul IRC (coordonata de reacție intrinsecă), care ne arată profilul energetic minim al reacției, de la reactanți la produși, prin starea de tranziție:

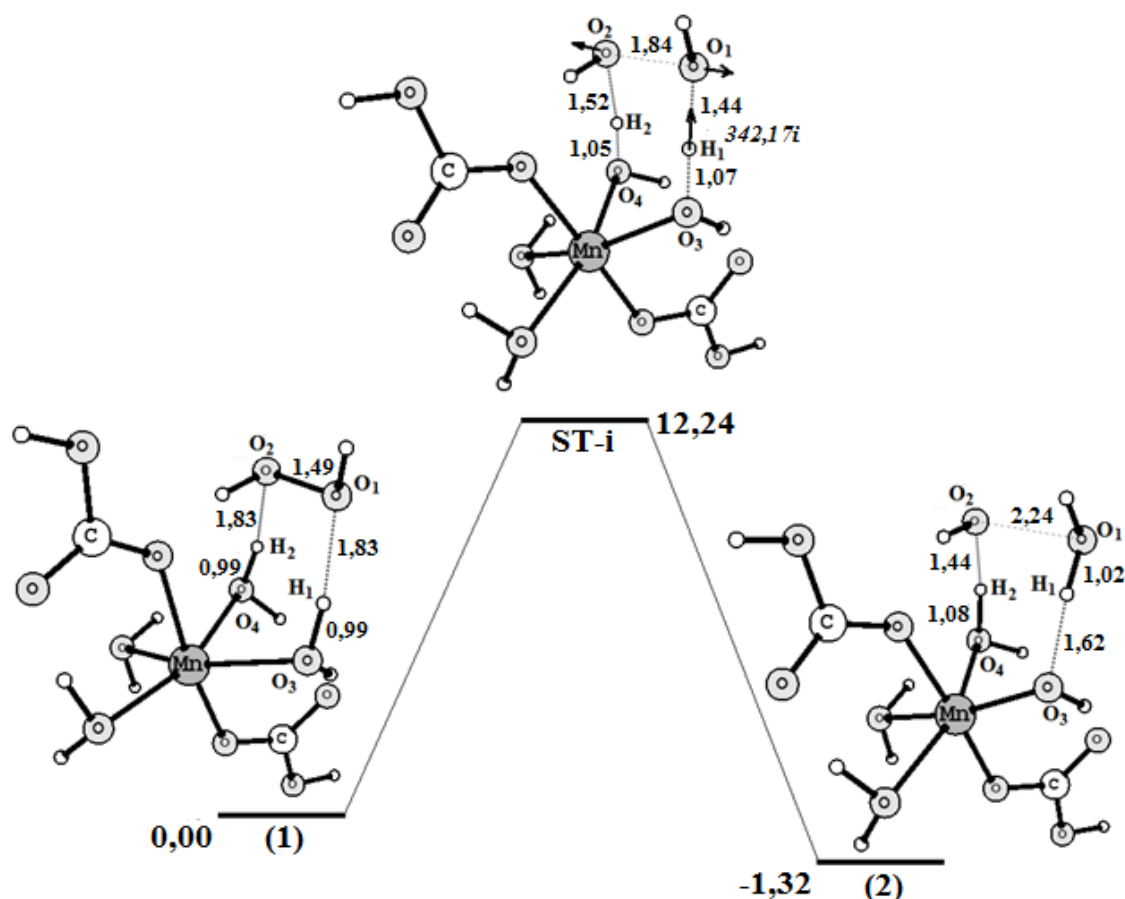
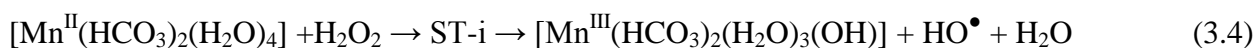
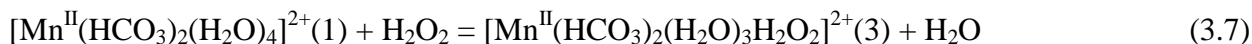


Fig. 3.10. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (1) în (3) cu (S=5/2) prin starea de tranziție ST-i.

În baza calculelor efectuate și din schemele prezentate putem conchide că disproporționarea peroxidului de hidrogen sub influența complexului $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ are loc cu punerea în libertate a radicalului HO^\bullet .

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). S-a constatat că cea mai stabilă configurația este cea cu spin înalt (5/2) ceea ce a fost demonstrat și pentru $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Calculele au arătat că presupusul schimb între H_2O cu un ligand H_2O_2 este termodinamic ușor favorizat, cu o valoare a energiei de 5,08 kcal/mol.

În Figura 3.11 este reprezentat profilul energetic al reacției, pornind de la complexul $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O}_2)]$ (3), unde o moleculă de apă a fost înlocuită cu o moleculă de peroxid de hidrogen. Această etapă are loc conform ecuației de reacție:

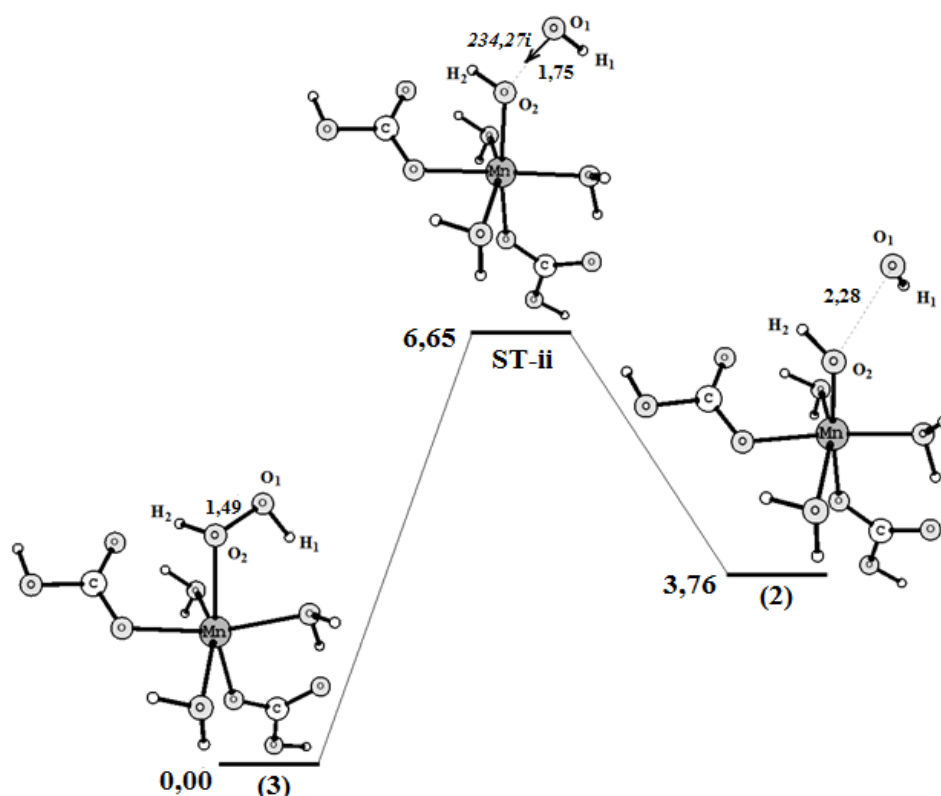


Fig. 3.11. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (3) în (4) cu (S=5/2) prin starea de tranziție ST-ii.

Energia de activare a acestui proces este de 6,65 kcal/mol, iar starea de tranziție (ST-ii) (Figura 3.11) este caracterizată printr-o singură frecvență imaginară cu valoarea de $234,27i \text{ cm}^{-1}$ și corespunde mișcării atomului de oxigen O1 din molecula coordinată a peroxidului spre ionul central al manganului. În complexul intermediar $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O}_2)]$ (3), lungimea legăturii O1-O2 are valoarea de 1,50 Å, apoi pe durata reacției în starea de tranziție (ST-ii) are lungimea de 1,75 Å și la finalul reacției devine egală cu 2,28 Å. Această reacție este una endotermă cu valoarea energiei de 3,76 kcal/mol.

Ca rezultat al reacției are loc punerea în libertate a radicalului HO^\bullet 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_2O_2 , mai exact energia de rupere a acestei legături. Probabil că în primul caz Ia, atunci când interacționează o moleculă de peroxid de hidrogen cu complexul, legătura se rupe mai greu decât în cazul doi Ib, când se înlocuiește o moleculă de apă cu peroxidul de hidrogen. Energiile de scindare a legăturii O-O sunt egale cu 12,24 kcal/mol și 6,65 kcal/mol, respectiv.

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_2O_2 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_2^\bullet . Acest radical activ interacționează în continuare în etapa a III-a cu radicalul hidroxil HO^\bullet , obținut la prima etapă.

Inițial o moleculă de H_2O_2 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). Legătura dintre complexul reactant și peroxidul de hidrogen se formează prin intermediul unei legături de hidrogen H1-O3 și are lungimea de 1,52 Å.

Următoarea etapă a optimizării constă în localizarea stării de tranziție a acestei reacții. Obținând această stare de tranziție (ST-iii), s-a calculat Hessianul pentru configurația geometrică, obținându-se o singură frecvență imaginară negativă cu valoarea de $1618,40i \text{ cm}^{-1}$, care corespunde migrării atomului de hidrogen H1 de la molecula de peroxid de hidrogen. Distanța dintre atomul de oxigen O3 și atomul de hidrogen H1 se micșorează până la 1,20 Å, iar distanța dintre oxigenul O1 și hidrogenul H1 s-a mărit până la 1,22 Å.

La ultima etapă (produșii de reacție) 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_2^\bullet .

În Figura 3.12 este prezentat profilul energetic al reacției studiate, care decurge conform ecuației:

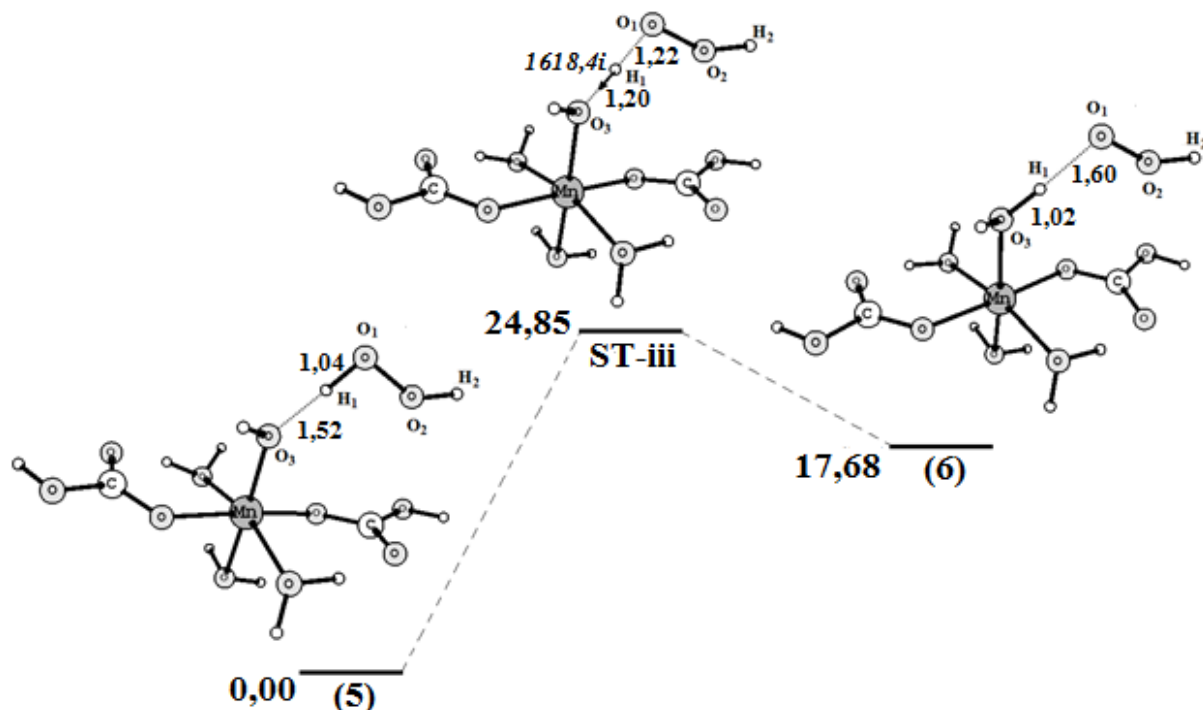
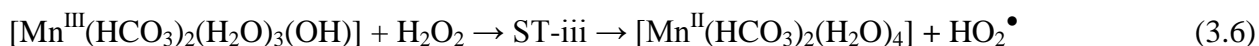


Fig. 3.12. Profilul energetic al reacției cu generarea complexului inițial și a radicalului HO_2^\bullet .

Din punct de vedere termodinamic această reacție este endotermă, adică cu absorbție de energie de 17,68 kcal/mol. Bariera de reacție sau energia de activare este în concordanță cu experimentul $E_a=24,85$ kcal/mol.

A III-a etapă. Această reacție a fost studiată în **Capitolul 2**. Atât radicalul HO^\bullet , cât și radicalul HO_2^\bullet sunt foarte activi și reacționează energetic, cu o energie de activare a acestei reacții foarte mică de 1,75 kcal/mol. Ca rezultat se obține molecula de apă și oxigenul molecular $^3\text{O}_2$ conform ecuației reacției:



Efectul catalitic al acestei reacții a fost investigat teoretic folosind pachetul de programe PRIRODA 06 și metoda DFT/PBE. Au fost optimizate structurile geometrice ale reactanților (HO_2^\bullet și HO^\bullet) și ale produșilor de reacție ($^3\text{O}_2$ și H_2O), unde legăturile și valorile unghiurilor teoretice și experimentale respective sunt într-o bună corelare.

La o privire generală a acestei reacții, se observă că mai întâi are loc formarea legăturii de hidrogen (O4-H3), apoi transferul hidrogenului (H3), cu formarea unei molecule de apă și a unei molecule de oxigen în stare tripletă (Figura 3.13). Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de $2005,0i$ cm^{-1} , ce corespunde migrației hidrogenului H3 cu obținerea moleculei de apă și a moleculei de oxigen.

În Figura 3.14 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a oferi un suport teoretic activității experimentale, au fost întreprinse studii teoretice pentru calcularea energiilor și identificarea structurilor stărilor de tranziție și a complexelor până și după reacție. Rezultatul obținut ne arată un complex al stării de tranziție mai puțin stabil decât reactanții, iar pentru bariera de activare a acestei reacții se presupune o valoare de $1,75$ kcal/mol.

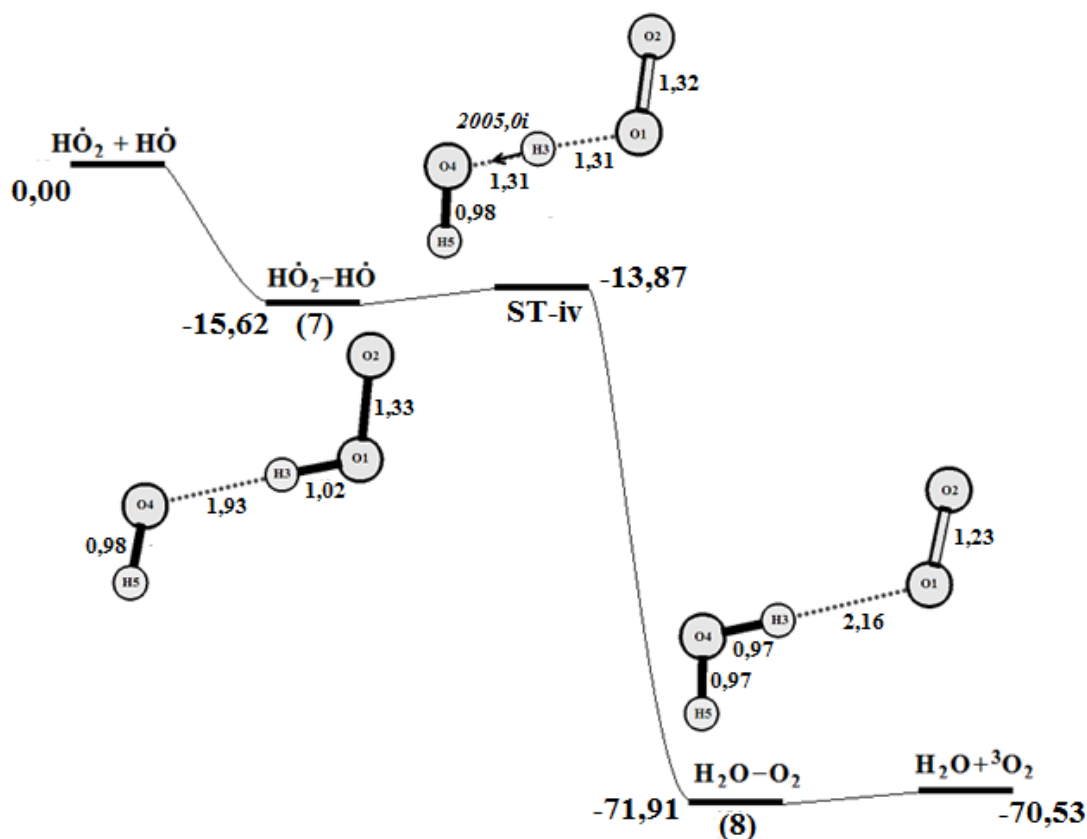


Fig. 3.13. Interacțiunea radicalului HO^\bullet cu HO_2^\bullet și obținerea moleculei de O_2 (triplet) și a unei molecule de apă.

Interacțiunea dintre acești doi radicali se consideră a fi o etapă de întrerupere a procesului radicalic cu obținerea moleculelor de apă și oxigen, molecule care sunt termodinamic stabile.

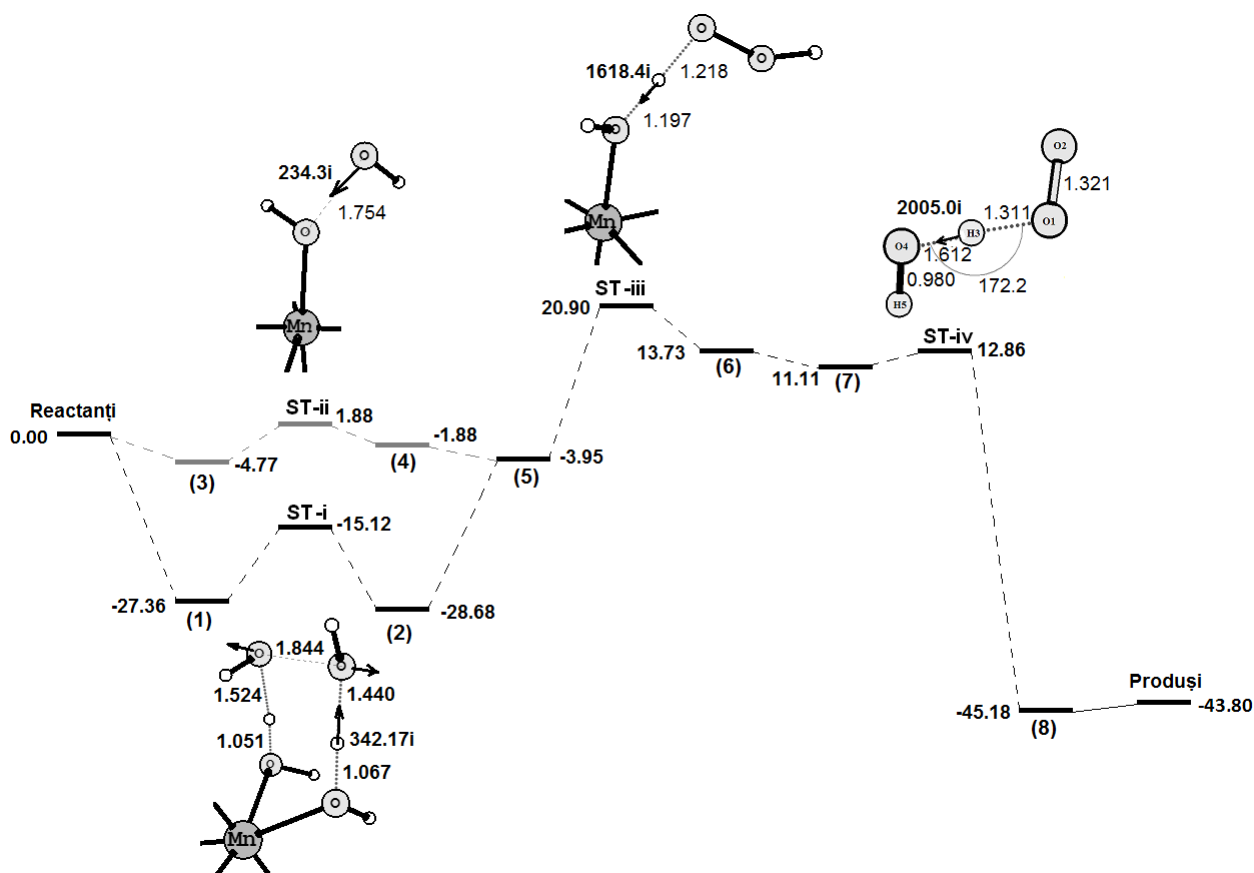


Fig. 3.14. Profilul energetic calculat pentru întregul mecanism al reacției (toate valorile sunt în kcal/mol)

În Figura 3.14 sunt prezentate structurile geometrice ale stărilor de tranziție ale reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența complexilor Mn(II).

Prima etapă a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen poate avea loc în două moduri:

1. înlocuirea directă a unei molecule de apă cu molecula peroxidului de hidrogen;
2. scindarea legăturii O-O din molecula peroxidului de hidrogen prin interacțiunea peroxidului de hidrogen cu complexul Mn(II).

Ambele căi de scindare a legăturii O-O în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt însoțite de o barieră de reacție, cu energie de activare pentru ST-i egală cu 12,24 kcal/mol, pentru ST-ii $E_a=6,65$ kcal/mol. De asemenea ambele căi duc la formarea produșilor de reacție identici $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)]$ și la generarea radicalului hidroxil HO^\bullet .

Energia de activare a stării de tranziție ST-iii pentru etapa a II-a este egală cu 24,85 kcal/mol. La această etapă are loc ruperea hidrogenului de la molecula peroxidului de hidrogen, cu

migrarea acestuia spre grupa hidroxilică OH, legată de ionul de mangan. Ca rezultat se regenerează complexul inițial $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, obținându-se radicalul HO_2^\bullet care participă la ultima etapă a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen.

La ultima etapă, care mai poate fi numită reacție de întrerupere a lanțului radicalic, are loc combinarea celor doi radicali HO^\bullet și HO_2^\bullet , cu obținerea moleculelor de oxigen și apă. Această reacție are o energie de activare de 1,75 kcal/mol și un câștig energetic de 45,18 kcal/mol, fiind o reacție exotermă.

Pentru toți complexii intermediari (ST-i, ST-ii, ST-iii și ST-iv), mai exact pentru geometriile optimizate ale acestora, au fost, de asemenea, calculate frecvențele vibraționale pentru a ne asigura că există doar o singură frecvență imaginară, care corespunde unui minim local pe suprafața de energie potențială.

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 [152]. Procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen în oxigen și apă poate fi reprezentat prin următoarea reacție de disproporționare:



Reacția este una exotermă (cu entalpie experimentală de 52 kcal/mol; teoretică de 51 kcal/mol) [153], ceea ce dovedește că una sau mai multe etape din ciclul catalitic al enzimei poate avea o forță energetică mare. Catalazele există pentru a se opune chimiei periculoase, denumită chimia *Fenton* [81], caracterizată prin formarea radicalilor hidroxil și a altor specii oxigen-reactive (SOR), care sunt foarte toxice pentru celule.

Și enzimele în baza unor complecși binucleari ai manganului participă în diverse procese catalitice, precum disproporționarea peroxidului de hidrogen sau hidroliza α -amino-acizilor. În timpul acestora, compușii binucleari prezintă diferite stări de oxidare, de exemplu, forma redusă $\text{Mn}_2(\text{II})$ sau forma oxidată $\text{Mn}_2(\text{III})$, sau forma superioară de oxidare $\text{Mn}_2(\text{IV})$. Studiile rezonanței electronice paramagnetice (REP) au demonstrat că forma redusă este slab cuplată antiferomagnetic. Enzimele binucleare ale manganului, inclusiv Mn-catalaza, au fost revizuite recent [162], deși structura cristalină exactă a catalazei este cunoscută de mult timp. Anterior, în baza unor experimente, au fost elaborate mai multe mecanisme ale reacțiilor ce decurg cu participarea lor. Într-unul dintre aceste mecanisme resturile proteice interne joacă un rol-cheie, și anume de acceptori și donatori de protoni [162].

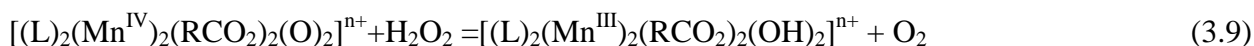
Autorii lucrării [164] au studiat mecanismul activității Mn-catalazei cu ajutorul metodei teoriei funcționalei de densitate (DFT). Conform acestor studii, la prima etapă substratul se leagă direct de un ligand terminal al $\text{Mn}(\text{II})$ prin înlocuirea unei molecule de apă. Se presupune, că scindarea legăturii O-O se produce după o etapă critică, în care peroxidul este legat de substrat în formă de carte deschisă. La această etapă legătura O-O scindează cu formarea moleculelor de apă. Transferul intramolecular a doi electroni de la hidroperoxid este urmat de reducerea ionilor de $\text{Mn}(\text{III})$ și completarea ciclului cu generarea unei molecule de oxigen.

Într-un alt mecanism cercetat de autorii [163], se ia în considerație ruperea moleculei de apă pentru a permite introducerea prin substituție a peroxidului de hidrogen în această poziție. Prin izomerizarea peroxidului, la izomerul protonat, legătura O-O polarizează suficient pentru a se produce o rupere homolitică. Apoi al doilea substrat se leagă la forma oxidată ca un ligand terminal și reduce clusterul într-o etapă, printr-o cedare a doi electroni, în produși finali ai complexului și ai moleculei de oxigen slab coordonate.

Un alt grup de cercetători [165] au elaborat un mecanism de interconversie a $Mn^{II}(\mu-OH)_2$ și $Mn^{III}(\mu-O)_2$ care stă la baza ciclului catalitic.

Studierea mecanismelor de reacție catalizate de enzime prin modelarea cuanto-chimică a avansat foarte mult în ultimii ani. Metodele de modelare teoretică pot soluționa multe probleme importante cu privire la mecanismul și cataliza enzimatică, întrebări care nu pot fi studiate ușor prin metode experimentale.

Scopul acestei cercetări a fost studiul teoretic al mecanismului de descompunere a peroxidului de hidrogen asistată de enzime care includ complecși binucleari ai manganului $[Mn_2(L)(RCOO)_2]^{2+}$ (L=N,N'-bis(2-piridilmetil)-etilamină) [225] și $[Mn_2(L)(RCOO)_2]^+$ (L=2,6-bis[2-(dialchilamino)etil-iminometil]-4-metilfenolat(1-metil) și R=CH₃) [226]. Acești compuși manifestă o înaltă activitate catalitică, iar mecanismul întocmit pentru aceste reacții este descris mai jos [227]:



În lucrările [228, 229] au fost elaborate mecanismele acestor reacții, având ca obiectiv principal calculele teoretice ale eficienței energetice a acestor reacții. Ținând cont de cele expuse ne-am propus să calculăm profilul energetic al acestor procese și să studiem componența moleculară pentru fiecare etapă, luând în calcul mai mulți factori (reactanți, produși și stări de tranziție).

Rezultatele legate de modelarea structurii geometrice a sistemelor studiate, raportate în această lucrare, s-au bazat pe teoria funcționalei de densitate (DFT) cu funcționala hibridă de schimb-corelație B3LYP (Becke cu corelația funcțională a trei parametri Lee, Yang și Parr) [230, 231]. Calculele au fost efectuate, folosind setul de programe performante Gaussian 09 [196]. În toate calculele efectuate s-a folosit simetria C_{2v}.

La optimizarea geometriei sistemelor studiate cu funcționala hibridă de schimb-corelație B3LYP, s-a utilizat pentru atomii grei setul de baze LANL2DZ, pentru restul atomilor-setul de

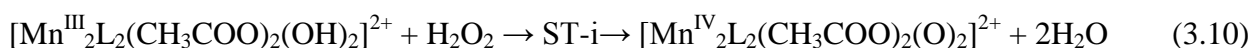
funcții bază 6-311G(d). Pentru mangan s-a utilizat un *potențial de bază efectiv (ECP)* nonrelativist [232]. Setul de bază de valență folosit pentru mangan în legătură cu acest ECP este, în esență, de o calitate dublu-zeta, având un singur set de funcții de polarizare pentru toți atomii, inclusiv un set de *d* pe Mn. Acest set de bază este oarecum mai mic decât cel utilizat anterior pentru studii similare [233], deoarece a fost găsit un număr foarte mare de cazuri în care s-au încercat și alte funcții suplimentare, dar cu un efect nesemnificativ asupra rezultatelor obținute.

Stările de tranziție au fost localizate și verificate prin analiza vibrațională. Pentru aceste stări de tranziție s-a obținut câte o frecvență imaginară, ceea ce ne dovedește odată în plus prezența acestor stări activate ale sistemelor cercetate. Valorile frecvențelor imaginare sunt descrise în text și în figurile prezentate mai jos.

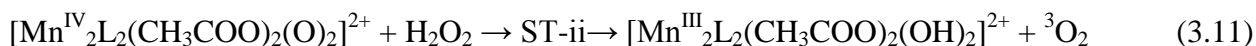
Mecanismul teoretic de descompunere a peroxidului de hidrogen

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 L=N,N'-bis(2-piridilmetil)-etilamina, care decurge în două etape.

La I etapă molecula peroxidului de hidrogen interacționează cu compusul bimolecular al Mn(III) cu obținerea complexului intermediar activ $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{O})_2]^{2+}$ și a două molecule de apă conform ecuației:



La a II-a etapă complexul activ interacționează cu cea de-a doua moleculă de peroxid, ca rezultat se generează complexul inițial și se elimină molecula de oxigen:



Reacția totală a mecanismului cercetat este:



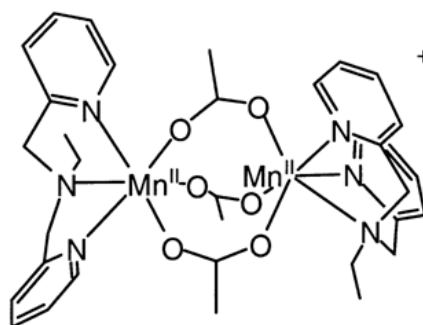
Pentru început s-au calculat valorile energiilor totale ale structurilor reactanților și produșilor de reacție (Tabelul 3.2).

Tabelul 3.2. Energiile sistemelor calculate

| Nr. | Sistemul | Energia totală |
|-----|---|----------------|
| 1 | $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ | -2232,5943 |
| 2 | $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{O})_2]^{2+}$ | -2231,2986 |
| 3 | H_2O_2 | -151,5792 |
| 4 | H_2O | -76,4339 |
| 5 | $^3\text{O}_2$ | -150,3648 |

În baza energiilor obținute s-a calculat câștigul energetic pentru reacțiile (3.10) și (3.11), obținându-se o energie exotermică de 46,56 kcal/mol, ceea ce este aproape de valoarea cunoscută din literatură (-52 kcal/mol) [153]. Ținând cont de aceasta ne-am propus să calculăm toate sistemele implicate în reacție (reactanții, produșii de reacție, intermediarii și stările de tranziție), iar în baza acestor calcule să obținem profilul energetic al reacțiilor studiate.

Este cunoscut faptul că în timpul reacțiilor catalitice, complexul dimer de Mn-catalază alternează între două stări de oxidare diferite. Una dintre acestea este forma redusă cu stări de oxidare $\text{Mn}_2(\text{III})$, iar cealaltă este forma oxidată cu stări de oxidare $\text{Mn}_2(\text{IV})$. Ca punct de plecare pentru investigarea mecanismului, structura geometrică a acestor doi complecși a fost optimizată teoretic, începând cu structura din lucrarea experimentală [225] (Figura 3.15). Pentru aceasta o grupă acetat (CH_3COO^-) din molecula complexului $\text{Mn}_2(\text{III})$ a fost înlocuită cu două grupe hidroxil (OH^-) și cu doi atomi de oxigen în cazul complexului $\text{Mn}_2(\text{IV})$.

Fig. 3.15. Structura moleculară a $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_3(\text{bpea})_2]^+$ [225].

Structura complet optimizată pentru forma redusă $\text{Mn}_2(\text{III})$ este prezentată în Figura 3.16. Populațiile de spin de pe mangan sunt egale cu 3,91, fiind tipice pentru $\text{Mn}(\text{III})$. Structura oxidată a complexului de $\text{Mn}_2(\text{IV})$ este prezentată în Figura 3.17. Populațiile de spin pentru mangan sunt egale cu 2,49, fiind tipice pentru $\text{Mn}(\text{IV})$.

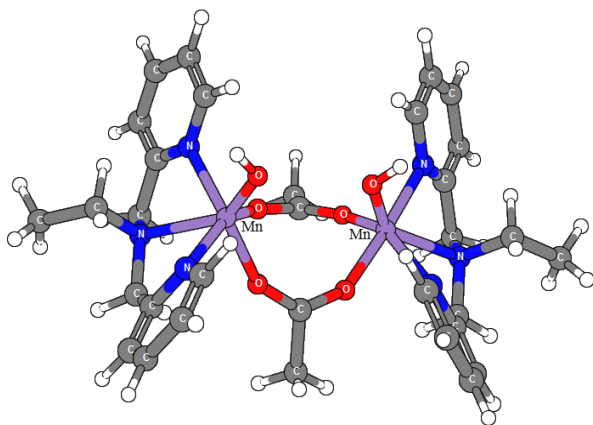


Fig. 3.16. Structura optimizată a mangan-catalazei active reduse
 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ [227].

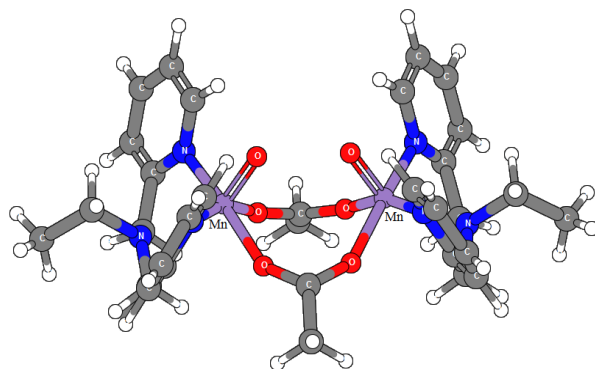


Fig. 3.17. Structura optimizată a mangan-catalazei active oxidate
 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{O})_2]^{2+}$ [227].

În Tabelul 3.3, am prezentat parametrii geometrici obținuți în urma optimizării acestor doi complecși în comparație cu cei descriși în literatură.

Tabelul 3.3. Distanțele interatomice relevante ale complexelor studiate (Å).

| Parametri | Literatură [225] | Calculat | |
|-----------|------------------|----------|--------|
| | | Mn(III) | Mn(IV) |
| R(Mn-Mn) | 3,91 | 4,10 | 4,20 |
| R(Mn-N) | 2,26 | 2,28 | 2,02 |
| R(Mn-O) | 2,10 | 2,08 | 1,96 |
| R(Mn-O) | - | 1,99 | 1,65 |

Mecanismul general de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea mangan-catalazei pe baza calculului teoretic este prezentat în Figura 3.18.

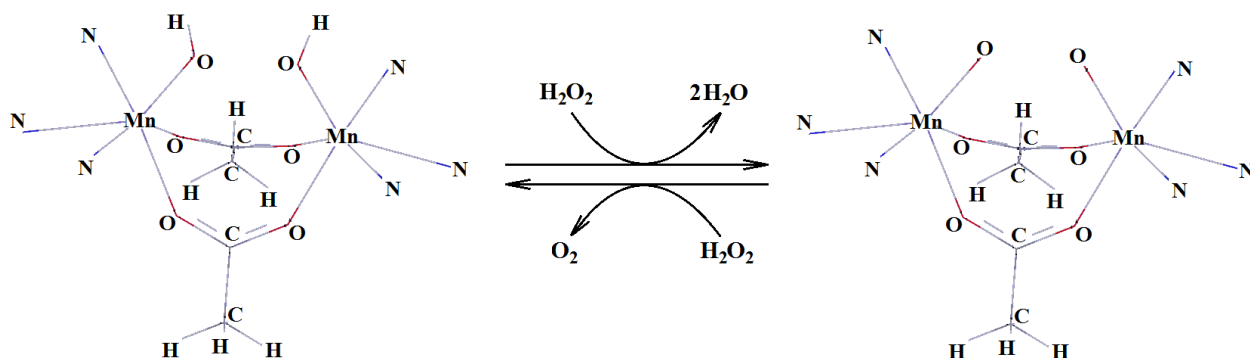


Fig. 3.18. Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența Mn-catalazei [227].

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 (Figura 3.19 (R)). Acest lucru a fost anterior sugerat pe baza experimentelor [222]. În cazul dat se obține un complex stabil $[Mn^{III}_2L_2(CH_3COO)_2(H_2O)_2-H_2O_2]^{2+}$ (Figura 3.19 (R)), 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.

La pasul următor atomii de hidrogen se rup și se îndepărtează de la grupele OH. De asemenea legătura O3-O4 din peroxidul de hidrogen se rupe homolitic, obținându-se două molecule de apă. În starea liberă a peroxidului de hidrogen legătura O-O este de 1,48 Å, la primul pas de apropiere legătura O3-O4 este de 1,48 Å, în starea de tranziție $R_{O_3-O_4}=1,98$ Å, iar la final distanța dintre atomii de oxigen ajunge să fie egală cu 2,01 Å (Figura 3.19). Moleculele de apă în starea finală sunt legate de complex prin intermediul legăturilor de hidrogen dintre atomii de hidrogen ai moleculelor de apă nou formate și grupele oxo- legate de mangan ale complexului oxidat nou format $Mn_2(IV)$. Legăturile de hidrogen formate au o lungime egală cu 1,35 Å.

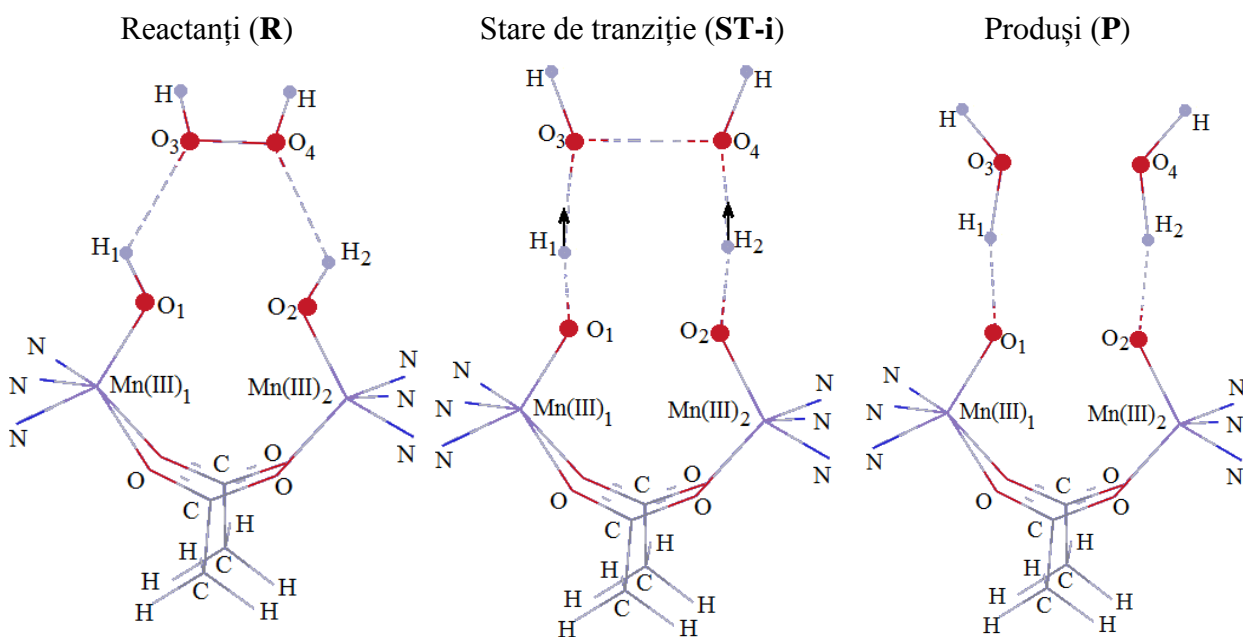


Fig. 3.19. Structurile geometrice ale reactanților, ST-i și produșilor de reacție ai etapei I [227].

După calculele teoretice, această reacție se dovedește a fi endotermă, iar profilul energetic al mecanismului elaborat este prezentat în Figura 3.20.

Presupunând cuplajul feromagnetic, care este o aproximație excelentă pentru aceste sisteme, Mn(III) în stare fundamentală are 8 electroni necuplați, în timp ce în complexul Mn(IV), care este un produs de scindare a legăturii O-O, numărul lor va fi egal cu 6. Stări fundamentale rezultă din domeniul slab al ligandului din acești complecși. Prin urmare, este necesară o trecere de spin pentru procesul dat. În acest scop este necesară scindarea homolitică a legăturii O3-O4 din molecula de peroxid de hidrogen cu formarea liganzilor oxo-legați de atomii de Mn(IV) și eliminarea a două molecule de apă.

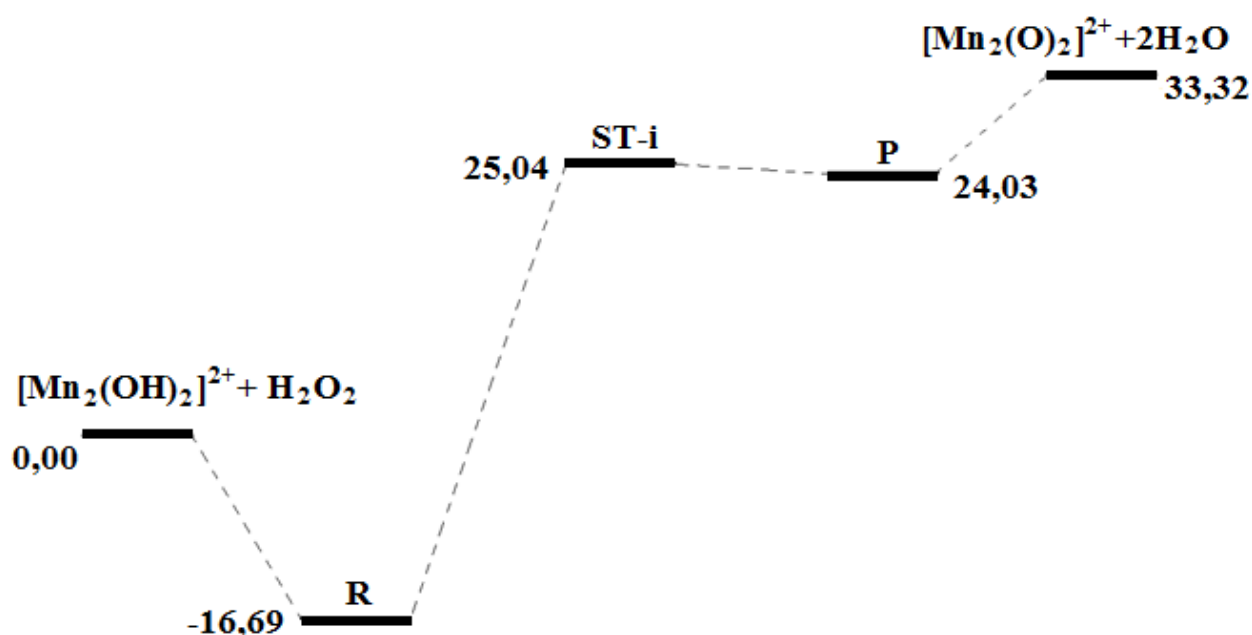


Fig. 3.20. Profilul energetic al I etapei a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen cu $\text{Mn}_2(\text{III})$ [227].

Pentru o barieră de reacție mai scăzută [234, 235], se pot formula două reguli generale: prima dintre acestea presupune că starea excitată a reactantului corespunde stării fundamentale a produsului (starea cu spin jos) sau starea excitată a produsului care corespunde stării fundamentale a reactantului (starea cu spin înalt) trebuie să fie joase; a doua regulă presupune că o stare de tranziție joasă (cu o frecvență imaginară) trebuie să existe pe cel puțin una dintre trecerile de spin-suprafață.

A fost destul de dificil de a localiza starea de tranziție cu o frecvență imaginară $544,3i \text{ cm}^{-1}$ din Figura 3.19 (ST-i). O structură de pornire pentru localizarea stării de tranziție a fost obținută prin creșterea distanțelor O1-H1, O2-H2 și O3-O4 în peroxidul de hidrogen cu pasul de $0,10 \text{ \AA}$ până la găsirea unui maxim (Figura 3.19 (ST-i)). Se observă că geometria ST-i diferă semnificativ

de cea a reactanților. Atomii de hidrogen ai complexului $Mn_2(III)$ (H_1 și H_2 în Figura 3.19 (ST-i)) sunt deplasați la jumătatea distanței dintre atomii de oxigen O_1-O_3 și O_2-O_4 , devenind atomii lor comuni. Aceasta duce la un transfer de sarcină pe atomii O_3 și O_4 și la mărirea legăturii O_3-O_4 în molecula de H_2O_2 până la 1.98 Å, în comparație cu 1.48 Å în molecula liberă de H_2O_2 .

Pot fi menționate câteva trăsături specifice ale structurii obținute. Sarcina pe atomii de Mn în starea de tranziție are o medie de 3,82 și se plasează între Mn(III) de 3,91 și Mn(IV) de 3,78, aceasta pune în evidență faptul că sistemul este în procesul de trimitere a electronului pe peroxidul de hidrogen. O caracteristică structurală importantă a stării de tranziție este că doi protoni sunt atrași de peroxidul de hidrogen, lucru destul de important, însă ruperea legăturii O_3-O_4 duce la mărirea semnificativă a barierei de reacție. Legarea hidrogenului din apa obținută de centrele localizate pe mangan prin intermediul legăturii de hidrogen duce la scăderea legăturii Mn-OH de la 1,78 Å la 1,76 Å în starea de tranziție. Această modificare, forțată de schimbarea stării de oxidare, este simplificată prin slăbirea corespunzătoare a legăturii de hidrogen între apa formată și ligandul oxo de pe aceste centre. Înălțimea barierei calculate pentru reacția (3.10), (Figura 3.20) este de 41,73 kcal/mol. De aici rezultă că scindarea homolitică a legăturii O_3-O_4 duce la o mărire corespunzătoare a barierei de reacție.

La etapa următoare, dar și ultima din ciclul mecanismului catalazei, 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 3.22.

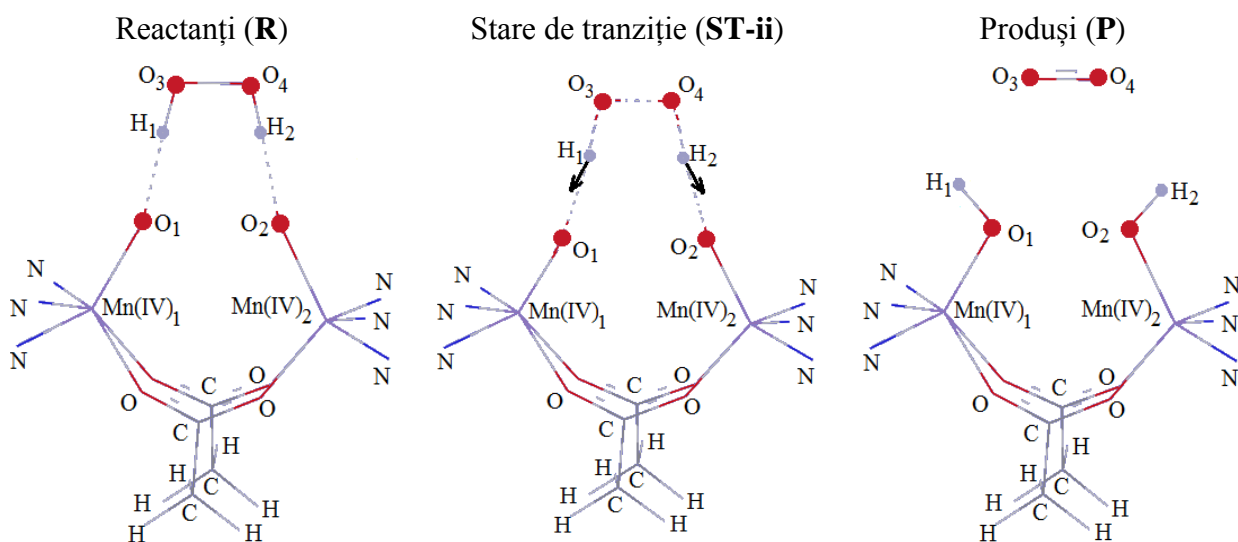


Fig. 3.21. Structurile geometrice ale reactanților, ST-ii și produșilor de reacție ai etapei II [227].

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. Pentru a efectua etapa prezentată în Figura 3.22, trebuie să se obțină o stare de tranziție, care este destul de complicat de a fi localizată.

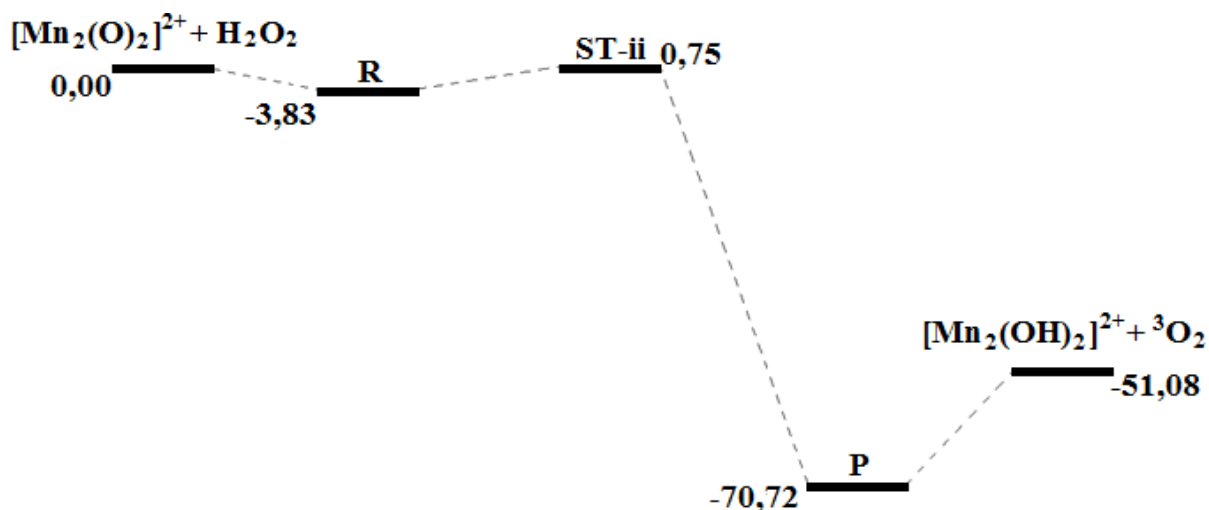


Fig. 3.22. Profilul energetic al etapei a II-a a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen cu Mn₂(IV) [227].

Este evident că distanțele O-H sunt destul de importante și variază pe parcursul reacției. Și distanța Mn-O de asemenea este un parametru geometric cheie. Distanța Mn-O este importantă în special pentru controlul transferului de electroni la mangan. La această etapă, distanța Mn-O pentru reactant este de 1,63 Å, pentru starea de tranziție de 1,65 Å și pentru produs de 1,78 Å (Figura 3.21). În conformitate cu această schimbare și sarcinile pe mangan variază la reactanți de la 2,49, până la starea de tranziție 2,99 și 3,92 la produșii de reacție. Pe durata reacției distanțele dintre mangan și oxigen de asemenea cresc și pot fi comparabile cu cele tipice pentru Mn(IV) și pentru Mn(III). Bariera 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 3.22).

Starea de tranziție cu o frecvență imaginară de 460,3i cm⁻¹ din Figura 3.21 (ST-ii) a fost destul de dificil de localizat. O structură de pornire pentru căutarea stării de tranziție a fost obținută prin creșterea distanțelor O3-H1 și O4-H2 cu pasul de 0,10 Å până la descoperirea unui maxim. Se observă că geometria ST-ii diferă foarte mult de cea a reactanților. Atomii de hidrogen ai moleculei de peroxid de hidrogen (H1 și H2 în Figura 3.21 (ST-ii)) sunt deplasați la jumătatea distanței dintre atomii de oxigen O1-O3 și O2-O4, devenind atomii lor comuni. Acest lucru

conduce la un transfer de sarcină de pe molecula de peroxid pe complex cu formarea complexului inițial $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (Figura 3.21 (P)) și punerea în libertate a moleculei de oxigen în stare de triplet $^3\text{O}_2$.

Din aceste rezultate reiese că reacția generală de descompunere a peroxidului de hidrogen în două molecule de apă și oxigen molecular este confirmată cu ajutorul calculelor cuanto-chimice. Mecanismul general al reacției și profilul energetic este prezentat în Figura 3.23.

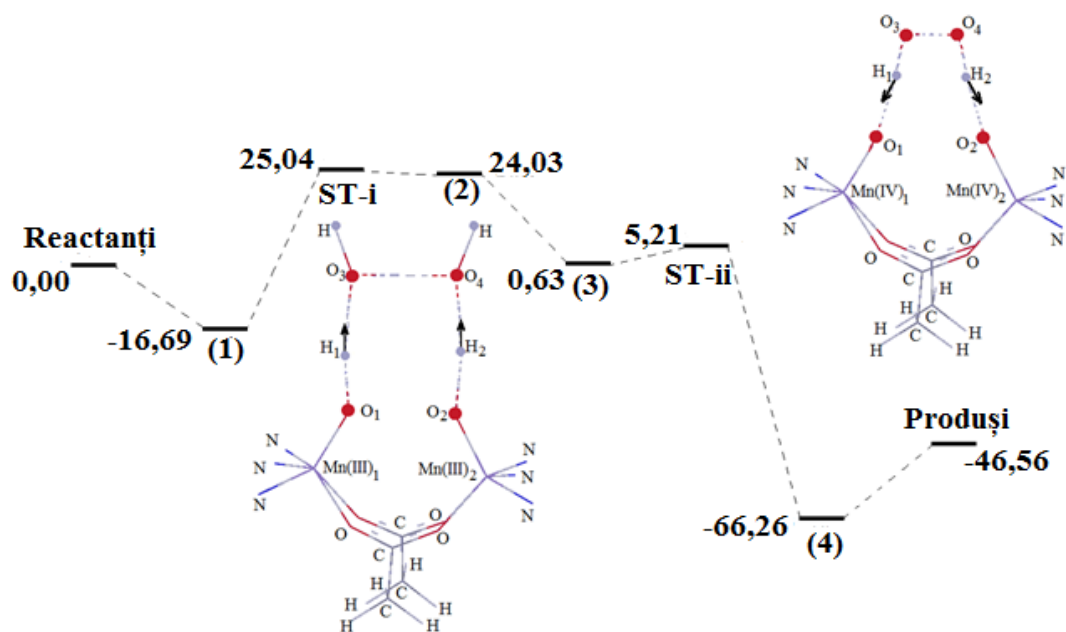


Fig. 3.23. Profilul energetic calculat pentru întregul ciclu catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen (toate valorile sunt în kcal/mol) [227].

În Figura 3.23 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.

În Tabelul 3.4 sunt prezentate variațiile parametrilor geometrici în decursul acestor două mecanisme.

Tabelul 3.4. Parametrii geometrici în sistemele studiate.

| Nr | Parametrii | Mn ₂ (III) | | | Mn ₂ (IV) | | |
|----|---------------|-----------------------|------|------|----------------------|-------|------|
| | | R | ST-i | P | R | ST-ii | P |
| 1. | R(Mn1,2-O1,2) | 1,78 | 1,76 | 1,73 | 1,63 | 1,65 | 1,79 |
| 2. | R(O1,2-H1,2) | 0,97 | 1,06 | 1,35 | 1,76 | 1,51 | 0,97 |
| 2. | R(O3,4-H1,2) | 2,36 | 1,36 | 1,07 | 0,98 | 1,06 | 2,78 |
| 4. | R(O1,2-O3,4) | 3,01 | 2,41 | 2,42 | 2,74 | 2,53 | 3,14 |
| 5. | R(O3-O4) | 1,46 | 1,99 | 2,01 | 1,46 | 1,38 | 1,20 |
| 6. | q(Mn) | 3,91 | 3,82 | 3,78 | 2,49 | 2,99 | 3,93 |

3.4. Concluzii la capitolul 3

În acest capitol au fost modelate structurile compușilor coordinativi activi ai manganului și fierului, care determină modul de interacțiune a centrelor active cu peroxidul de hidrogen, prin aplicarea metodologiilor de calcul. Pentru realizarea acestui studiu s-au folosit structuri ai compușilor activi cunoscuți în literatura de specialitate și pachete de programe descrise anterior. Pentru reacțiile analizate au fost elaborate mecanismele de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența unor compuși coordinativi mononucleari ai Fe(II), Mn(II) și complecși binucleari ai Mn₂(III).

Din studiile efectuate putem concluziona:

1. Pentru elaborarea mecanismului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen cu reactivul *Fenton* au fost efectuate calculele teoriei funcționalei de densitate (DFT). S-a dovedit că etapa cea mai importantă a acestui proces este scindarea homolitică a legăturii O-O din molecula peroxidului de hidrogen. Pentru această etapă s-a determinat energia de activare a legăturii O-O, egală cu 14,99 kcal/mol, corelând bine cu datele din literatură. Rezultatele obținute oferă o explicație convingătoare a procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența complexului $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2. Mecanismul de descompunere catalitică a moleculei de H₂O₂ în prezența complexului $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ a fost studiat cu aplicarea calculelor DFT. La etapa de scindare a legăturii O-O s-au calculat energiile de activare respective, fiind egale cu: la prima etapă (*Ia*) – 12,24 kcal/mol și (*Ib*) – 6,65 kcal/mol, ambele fiind în corelare cu experimentul, confirmându-se *odată în plus veridicitatea mecanismului elaborat al procesului de descompunere catalitică a*

peroxidului de hidrogen sub influența complexului Mn(II). Totodată, în urma optimizării acestor sisteme, are loc generarea radicalului HO•, indiferent de calea de reacție parcursă (*Ia* sau *Ib*).

3. Partea cea mai importantă a mecanismului elaborat în lucrare pentru ciclul catalitic Mn-catalază, o constituie etapa I, unde legătura O-O a primei molecule de peroxid de hidrogen este scindată homolitic. Bariera de reacție pentru această etapă este de 41,73 kcal/mol, reacția fiind deci endotermă. Ca rezultat, în cadrul primei etape are loc oxidarea Mn(III) până la Mn(IV) cu formarea complexului $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{O})_2]^{2+}$ legat cu două molecule de apă în a doua sferă de coordinare. Apoi, la etapa a II-a, o altă moleculă de peroxid de hidrogen interacționează cu acest complex cu formarea legăturilor de hidrogen între atomii de hidrogen ai peroxidului de hidrogen și atomii de oxigen legați de mangan, bariera de reacție fiind de 4,58 kcal/mol. Ca rezultat, se generează complexul inițial $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$, cu eliminarea moleculei de oxigen. Reacția este exotermă cu un câștig de energie de 71,47 kcal/mol.

4. În baza calculelor cuanto-chimice, a fost demonstrat că în toate reacțiile de descompunere a peroxidului de hidrogen se obțin aceiași produși conform ecuației de reacție: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow {}^3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

5. 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, cât și procesul educațional.

Rezultatele obținute sunt publicate în următoarele lucrări științifice: [218-220, 223, 224, 227-229].

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Au fost investigate trei sisteme catalitice, care includ compuși coordinativi ai Fe(II), Mn(II) și complecși binucleari ai Mn₂(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 H₂O₂, coordonată la prima etapă a reacției nu conduce la obținerea radicalului liber HO•, dar la formarea unui intermediar activ [Fe^{IV}(H₂O)₄(OH)₂]²⁺ cu două grupe OH legate nemijlocit de ionul central [218-220].
2. S-a scos în evidență faptul că în cazul compusului complex [Mn^{II}(HCO₃)₂(H₂O)₄], obținut la prima etapă, se pune în libertate radicalul HO•. 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 H₂O₂, coordonată la prima etapă a reacției, conduce la generarea radicalului liber HO• [223, 224].
3. A fost demonstrat mecanismul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen cu complexul binuclear al manganului, Mn-catalaza, care constă din două etape [227-229].
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* [37, 174].
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 H₂O₂, HO• și HO₂• [175, 176, 211].

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 procedurilor s-a realizat prin calcule cuanto-chimice *ab initio* și DFT pentru unii complecși activi ai Fe(II), Mn(II) și Mn₂(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. Neil D., Alan J. Evolutionary families of metallopeptidases. In: *Methods in Enzymology*, 1995, 248, p. 183-228.
2. Harman D. Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry. In: *Journal of Gerontology*, 1956, 11(3), p. 298-300.
3. Valko M. et al. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. In: *Chem. Biol. Interact.*, 2006, 160, p. 1-40.
4. Gonzalez C. et al. Kinetics of the Reaction between OH and HO₂ on the Singlet Potential Energy Surface. In: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, p. 6784–6792.
5. Gonzalez C. et al. Kinetics of the Reaction between OH and HO₂ on the Triplet Potential Energy Surface. In: *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, p. 1767–1774.
6. Будников С., Пинеда Л., Сычёв А. Кванто-химической исследования реакции разложения перекиси водорода, катализированной бикарбонатными комплексами марганца(II). В: *Журн. Физ. Химии*, 1985, LIX, с. 1702-1706.
7. Duca G. *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications* - Berlin, Heidelberg, Springer, 2012, 102, 478 p.
8. Сычев А., Исак В. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O₂, H₂O₂ и окисление органических субстратов. В: *Успехи химии*, 1995, 64 (12), с. 1183-1208.
9. Halliwell B., Gutteridge J. *Free radicals in biology and medicine*. 4th Edition: Oxford UK, 2007, 888 p.
10. Duca G. Free radicals in natural water. In: *Free Radicals in Biology and Environment*. Dordrecht. 1997, 27, p. 475-489.
11. Roth S. and Droge W. Regulation of interleukin 2 production, interleukin 2 mRNA expression and intracellular glutathione levels in ex vivo derived T lymphocytes by lactate. In: *Eur. J. Immunol.*, 1991, 21, p. 1933-1937.
12. Salvador A., Sousa J., Pinto R. Hydroperoxyl, superoxide and pH gradients in the mitochondrial matrix: a theoretical assessment. In: *Free Radic Biol Med.*, 2008, 31(10), p. 1208-1215.
13. Fenton H.J. On a new reaction of tartaric acid. In: *Chem News*, 1876, 33, p. 190.
14. Haber F., Weiss J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. In: *Naturwissenschaften*, 1932, 20, p. 948-950.
15. Ponganis K., De Araujo M., Hodges H. Electron-transfer reactions of copper complexes. 1. A kinetic investigation of the oxidation of bis(1,10-phenanthroline)copper(I) by hydrogen peroxide in aqueous and sodium dodecyl sulfate solution. In: *Inorg. Chem.*, 1980, 19, p. 2704-2709.
16. Byung P. Cellular defences against damage from reactive oxygen species. In: *Physiol. Rev.*, 1994, 74, p. 139–162.
17. Chen R. and Pignatello J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. In: *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, p. 2399-2406.

18. Duca G., et al. Textile Waste Water Treatment of Dyes by Combining the Coagulation and Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide Methods. In: Management of Water Quality in Moldova. Dordrecht. 2014, 10, p. 197-208.
19. Salem I., El-Maazawi M., Zaki A. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes. In: Int.J.Chem.Kin., 2000, 32, p. 643-666.
20. Monteagudo J., Rodríguez L., Villasenor J. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79, p. 117-125.
21. Goor G. Catalytic Oxidations With Hydrogen Peroxide As Oxidant. In: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2005, p. 45-96.
22. Veal E., Day A., Morgan B. Hydrogen peroxide sensing and signaling. In: Mol. Cell., 2007, 26(1), p. 1-14.
23. Weindruch R. Calorie Restriction and Aging. In: Scientific American., 1996, 1, p. 49-52.
24. Duca G., Secara N. Radicalii liberi în sistemele biologice: mecanisme de formare și de protecție a celulelor. În: Akademos: revistă de Știință, Inovare, Cultură și Artă. – 2010, 4 (19), p. 115-118.
25. López-Lázaro M. Dual role of hydrogen peroxide in cancer: possible relevance to cancer chemoprevention and therapy. In: Cancer Lett., 2007, 252 (1), p. 1-8.
26. Rapoport R., Hanukoglu I., Sklan D. A fluorimetric assay for H₂O₂, suitable for NAD(P)H-dependent superoxide generating redox systems. In: Anal Biochem., 1994, 218 (2), p. 309-313.
27. Koput J. On the r_0^* structure and the torsional potential function of hydrogen peroxide. In: J. Mol. Spectrosc., 1986, 115, p. 438-441.
28. Bersuker I. The Jahn-Teller Effect. In: Cambridge, England: Cambridge University Press, 2006, 616 p.
29. Bersuker I., Gorinchoi N., Polinger V. On the origin of dynamic instability of molecular systems. In: Theor. Chim. Acta., 1984, 66, p. 161-172.
30. Polinger V., Gorinchoi N., Bersuker, I. MO LCAO analysis of the vibronic instability of the CuCl 5 3- trigonal bipyramidal configuration. Critical view on the angular overlap model in vibronic problems. In: Chem. Phys., 1992, 159, p. 75-87.
31. Gorinchoi N., Cimpoesu F., Bersuker I. A comparative study of the pseudo Jahn-Teller instability of linear molecules Ag₃ and I₃ and their positive and negative ions. In: J. Mol. Struct. (Theochem)., 2001, 530, p. 281-290.
32. Ogurtsov I., Gorinchoy N., Balan I. Vibronic origin of the H₃O radical dot metastability. In: J. Mol. Struct., 2007, 838, p. 107-111.
33. Carpenter J., Weinhold F. Torsion-vibration interactions in hydrogen peroxide. 1. Calculation of the trans barrier for hydroxyls overtone excitations up to v= 8. In: J. Phys. Chem., 1988, 92, p. 4295-4306.

34. Ruud B., Laurens J. Theoretical analysis of equilibrium geometries and barriers of rotation in molecules H_2X_2 , with $X=O, S, Se,$ and Te . In: *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, p. 3322-3328.
35. Thom H. Dunning Jr., Nicholas W. Winter. Theoretical determination of the barriers to internal rotation in hydrogen peroxide. In: *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, p. 1847-1855.
36. Granovsky A. [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html) (vizitat 13.04.16).
37. 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.
38. Schmidt M. et al. General atomic and molecular electronic structure system. In: *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, p. 1347-1363.
39. Sâcirov A., Isac V. Cataliza moleculară: cataliza omogenă prin combinațiile coordinative ale metalelor de tranziție. Chișinău, 1997, 95 p.
40. Patai S., Rappoport Z. Nucleophilic attacks on carbon-carbon double bonds. In: *The Chemistry of Alkenes*; John Wiley & Sons: New York, 1964, p. 469-584.
41. Golstein S., Czapski G. Mechanisms of the reactions of some copper complexes in the presence of DNA with superoxide, H_2O_2 , and molecular oxygen. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, p. 2244-2250.
42. Golstein G., Czapski S. Kinetics of oxidation of cuprous complexes of substituted phenanthroline and 2,2'-bipyridyl by molecular oxygen and by hydrogen peroxide in aqueous solution. In: *Inorg. Chem.*, 1985, 24, p. 1087-1092.
43. Sigel H. et al. Metal ions and H_2O_2 . Catalase-like activity of copper(2+) ion in aqueous solution and its promotion by the coordination of 2,2'-bipyridyl. In: *Inorg. Chem.*, 1979, 18, p. 1354-1358.
44. Ferreira A., Toma H. Further studies on the kinetics and mechanism of the copper-imidazole catalysed decomposition of hydrogen peroxide. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 1988, 18 (4), p. 351 – 359.
45. Flitter W., Mason R. The spin trapping of pyrimidine nucleotide free radicals in a Fenton system. In: *Biochemical Journal*, 1989, 261, p. 831-839.
46. 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.
47. Prousek J. Fenton Reaction after a Century. In: *Chemické listy*, 1995, 89 (1), p. 11-21.
48. 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.
49. 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.

50. Sychev A., Isak V. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. In: Russian Chemical Reviews, 1995, 64, p. 1105-1129.
51. Huang C., Dong C. and Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. In: Waste Management, 1993, 13, p. 361-377.
52. Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. In: Journal of Hazardous Materials, 2003, 98, p. 33-55.
53. Casero I. et al. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. In: Water Research, 1997, 31, p. 1985-1995.
54. Kuo W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. In: Water Res., 1992, 26, p. 881-886.
55. Nam S., Renganathan V., Tratnyek P. Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H₂O₂ system. In: Chemosphere, 2001, 45, p. 59-65.
56. Barbusiński K. The Modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. In: Polish J. Environ. Stud., 2005, 14, p. 281-285.
57. Patrick L. Huston, Joseph J. Pignatello. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. In: Water Res., 1999, 33, p. 1238-1246.
58. Barbusiński K., Filipek K. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. In: Polish J. Environ. Stud., 2001, 10, p. 207-212.
59. Keisuke Ikehata, Mohamed Gamal El-Din. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. In: J. Environ. Eng. Sci., 2006, 5, p. 81-135.
60. Lin S., Lin C., Leu H. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. In: Water Res., 1999, 33, p. 1735-1741.
61. Kitis M., Adams C., Daigger G. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. In: Water Res., 1999, 33, p. 2561-2568.
62. Perkowski J. et al. Application of Fenton's Reagent in Detergent Separation in Highly Concentrated Water Solutions. In: Fibres & Text. East. Eur., 2006, 14, p. 114-119.
63. Ming-Jer Liou, Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. In: Water Res., 2003, 37, p. 3172-3179.
64. Bigda R. Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process. In: J. Adv. Sci. Eng., 1996, 6, p. 34-37.
65. Strlič M., Kolar J. and 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, p. 555-566.
66. Bossmann S. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. In: J. Phys. Chem. A., 1998, 102, p. 5542-5550.

67. Cheves Walling. Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents. In: *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, p. 155-159.
68. MacFaul P., Wayner D., Ingold K. A Radical Account of „Oxygenated Fenton Chemistry” . In: *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, p. 159-163.
69. Pignatello J., Liu D., Huston P. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. In: *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, p. 1832-1836.
70. Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. In: *Adv. Environ. Res.*, 2004, 8, p. 501-551.
71. 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.
72. Fritz H., Richard W. Unpaarigkeit und Radikalketten im Reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer Vorgänge. In: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, 64, p. 2844-2856.
73. Wardman P. and Candeias L. Fenton Chemistry: An Introduction. In: *Radiat. Res.*, 1996, 145, p. 523-531.
74. Hofer T. Method development for analysis of 8-oxodG as a biomarker for oxidative stress. In: *Biosciences and Nutrition*, 2001, 46 p.
75. Haber F., Weiss J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. In: *Proc. Roy. Soc. London A.*, 1934, 147, p. 332-351.
76. Kremer M. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, p. 3595-3605.
77. Baxendale J., Evans M., Park G. The mechanism and kinetics of the initiation of polymerisation by systems containing H₂O₂. In: *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, p. 155-169.
78. Barb W. et al. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.-The ferrous ion reaction. In: *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, p. 462-500.
79. Dunford H. Oxidation of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide from aquo to enzyme. In: *Coordination Chem. R.*, 2002, 233-234, p. 311-318.
80. Mordechai L. Kremer. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, p. 3595-3605.
81. Walling C. Fenton's reagent revisited. In: *Acc. Chem. Res.*, 1975, 8, p. 125-131.
82. Bray W., Gorin M. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, p. 2124-2125.
83. George P. Some experiments on the reactions of potassium superoxide in aqueous solutions. In: *Disc. Faraday Soc.*, 1947, 2, p. 196-205.
84. Koppenol W.H. The Haber-Weiss cycle – 70 years later. In: *Redox Report*, 2001, 6, p. 229-234.
85. Pestovsky O., Bakac A. Reactivity of Aqueous Fe(IV) in Hydride and Hydrogen Atom Transfer Reactions. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 13757-13764.

86. Groves J.T. High-valent iron in chemical and biological oxidations. In: *J. Inorg. Biochem.*, 2006, 100, p. 434-447.
87. Bull C., McClune G.J., James A. Fee. In: The mechanism of iron EDTA catalyzed superoxide dismutation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 16, p. 5290–5300.
88. Koppenol W.H., Liebman Joel F. The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO^{2+}). In: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88 (1), p. 99–101.
89. Koppeno W. H. The reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide: Evidence against hydroxyl radical formation. *J Free Radical Biol Med.*, 1986, 1, p. 281-285.
90. Rush J. D., Koppenol W. H. The reaction between ferrous polyaminocarboxylate complexes and hydrogen peroxide: An investigation of the reaction intermediates by stopped flow spectrophotometry. In: *J. Inorg. Biochem.*, 1987, 29, p. 199-215.
91. Perez-Benito J.F. Iron(III)-Hydrogen Peroxide Reaction: Kinetic Evidence of a Hydroxyl-Mediated Chain Mechanism. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2004, 108, p. 4853-4858.
92. Sheu C. et al. Iron-induced activation of hydrogen peroxide for the direct ketonization of methylenic carbon (cyclohexane \rightarrow cyclohexanone) and the dioxygenation of acetylenes and aryl olefins. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (5), p. 1936–1942.
93. Derek H.R. Detection of cyclohexyl hydroperoxide as an intermediate in Gif type oxidation of cyclohexane to cyclohexanone using ^{13}C NMR spectroscopy. In: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 24, p. 1787 - 1789.
94. Donald T.S. Fenton reagents (1:1 Fe(II)Lx/HOOH) react via $[\text{LxFe(II)OOH(BH}^+)]$ (1) as hydroxylases ($\text{RH} \rightarrow \text{ROH}$), not as generators of free hydroxyl radicals (HO^\bullet). In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115 (13), p. 5817–5818.
95. Buda, F. et al. O_2 evolution in the Fenton reaction. In: *Chem. Eur. J.*, 2001, 7(13), p. 2775-2783.
96. Ensing B. et al. Chemical Involvement of Solvent Water Molecules in Elementary Steps of the Fenton Oxidation Reaction. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (15), p. 2893–2895.
97. Ensing B. et al. A Car-Parrinello study of the formation of oxidizing intermediates from Fenton's reagent in aqueous solution. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4 (15), p. 3619-3627.
98. Ensing B., Baerends E. Reaction Path Sampling of the Reaction between Iron(II) and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2002, 106 (34), p. 7902-7910.
99. Iwahash H. et al. Enhancement by Catechols of Hydroxyl-Radical Formation in the Presence of Ferric Ions and Hydrogen Peroxide. In: *J. Biochem.*, 1989, 105 (3), p. 429-434.
100. Cairns C.J. et al. A realistic model for heme-containing catalases and peroxidases: the X-ray structural characterisation of a non-porphyrin iron(III) macrocyclic complex, and the mechanism of its peroxidation of aromatic substrates. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 11, p. 2505-2510.

101. Whitburn K.D. The interaction of oxymyoglobin with hydrogen peroxide: A kinetic anomaly at large excesses of hydrogen peroxide. In: Arch. Biochem Biophys, 1988, 267(2), p. 614-622.
102. Traylor T.G., Xu F. Mechanisms of reactions of iron(III) porphyrins with H₂O₂ and hydroperoxides: solvent and solvent isotope effects. In: J. Am. Chem. Soc., 1990, 112 (1), p. 178–186.
103. Gopinath E., Bruice T.C. Dynamics of reaction of [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl)porphinato]iron(III) hydrate with tert-butyl hydroperoxide in aqueous solution. In: J. Am. Chem. Soc., 1991, 113 (12), p. 4657–4665.
104. Traylor T.G. et al. High-yield epoxidations with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron(III) porphyrins: heterolytic cleavage of hydroperoxides. In: J. Am. Chem. Soc., 1993, 115 (7), p. 2775–2781.
105. Panicucci R., Bruice T.C. Dynamics of the reaction of hydrogen peroxide with a water soluble non μ -oxo dimer forming iron(III) tetraphenylporphyrin. In: J. Am. Chem. Soc., 1990, 112 (16), p. 6063–6071.
106. Rizkalla E., Anis S., Ramsis M. The decomposition kinetics of hydrogen peroxide catalysed by ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonato)iron(iii). In: J. Coord. Chem., 1987, 15, p. 307-314.
107. Francis K.C., Cummins D., Oakes J. Kinetic and structural investigations of [FeIII(edta)]–[edta = ethylenediaminetetra-acetate(4–)] catalysed decomposition of hydrogen peroxide. In: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1985, 3, p. 493-501.
108. Kremer M.L.. „Complex” versus „free radical” mechanism for the catalytic decomposition of H₂O₂ by ferric ions. In: International Journal of Chemical Kinetics, 1985, 17 (12), p. 1299 - 1314.
109. Jui W.H. A synthetic compound with catalase-like activity. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77 (3), p. 822–823.
110. Jui W.H. On the detailed mechanism of a new type of catalase-like action. In: J. Am. Chem. Soc., 1955, 77 (18), p. 4715–4719.
111. Ana M. Da Costa Ferreira, Lucia L. De Oliveira Duarte. The Effect of Triethanolamine on the Iron(III)-Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide. In: Journal of Coordination Chemistry, 1991, 24 (4), p. 339 – 350.
112. Stewart R. Oxidation Mechanisms. New York: Benjamin, 1964. p. 159.
113. Tung H.C., Sawyer D.T. Cobalt-induced activation of H₂O₂ for the direct ketonization of methylenic carbons [c-C₆H₁₂ → c-C₆H₁₀(O)], the oxidation of alcohols and aldehydes, and the dioxygenation of aryl olefins and acetylenes. In: J. Am. Chem. Soc., 1990, 112 (22), p. 8214–8215.
114. Tung H.C., Kang C., Sawyer D.T. Nature of the reactive intermediates from the iron-induced activation of hydrogen peroxide: agents for the ketonization of methylenic carbons, the monooxygenation of hydrocarbons, and the dioxygenation of aryl olefins. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114 (9), p. 3445–3455.

115. Caldwell S.M., Norris A.R. Reactions of coordinated ligands. The reaction of isothiocyanatopentaamminecobalt(III) ion with hydrogen peroxide in acid solution. In: *Inorg. Chem.*, 1968, 7 (8), p. 1667–1669.
116. Waldmeier P., Sigel H. Metal ions and hydrogen peroxide. XXVI. Kinetics and mechanism of the catalase-like activity of cobalt(III) hematoporphyrin. In: *Inorg. Chem.*, 1972, 11 (9), p. 2174–2180.
117. Панталлер Р.П., Алфимова П.Д., Булгакова А.М. Кинетический термометрический метод определения микроколичеств марганца в галогенидах щелочных металлов. В: *Ж. Анал. Химии*. 1975, 30, с. 1584-1589.
118. Rizkalla E.N., Anis S.S., Ramsis M.N. The decomposition kinetics of hydrogen peroxide catalysed by ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonato)iron(iii). In: *Journal of Coordination Chemistry*, 1987, 15 (4), p. 307 – 314.
119. Rizkalla E.N. et al. Kinetic study of the hydrogen peroxide reaction with the 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonatoiron(iii) complex. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 1988, 17 (4), p. 359–366.
120. Nagata T., Ikawa Y., Maruyama K. Effect of the ligating anion on the catalase activity of dinuclear manganese(II) complexes of Schiff-base macrocycles. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 4, p. 471 - 472.
121. 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.
122. Сычѐв А., Исак В. Дао Ван Лап. Механизм реакции каталитического разложения перекиси водорода карбонатами Mn(II). В: *Журн. Физ. Химии*. 1978, 52, с. 107-112.
123. Сычѐв А., Исак В., Дао Ван Лап. Каталитические свойства карбонатных комплексов Mn (II) и Co(II) в реакциях разложения H₂O₂. В: *Журн. Физ. Химии*. 1977, 51, с. 363-366.
124. Van Rensen J. and Klimov V. Bicarbonate interactions. In: Wydrzynski TJ and Satoh K (eds) *Photosystem II: The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase. Advances in Photosynthesis and Respiration*. s.l.: In: Springer, Dordrecht, 2005. p. 329-346.
125. Wydrzynski T., Govindjee. A new site of bicarbonate effect in Photosystem II of photosynthesis: Evidence from chlorophyll fluorescence transients in spinach chloroplasts. In: *Biochim. Biophys. Acta*, 1975, 387, p. 403-408.
126. Eaton-Rye J., Govindjee. Electron transfer through the quinone acceptor complex of Photosystem II after one or two actinic flashes in bicarbonate-depleted spinach thylakoid membranes. In: *Biochim. Biophys. Acta.*, 1988, 935, p. 248-257.
127. Diner B., Petrouleas V. Formation by NO of nitrosyl adducts of redox components of the Photosystem II reaction center. II. Evidence that HCO₃⁻/CO₂ binds to the acceptor-side non-heme iron. In: *Biochim. Biophys. Acta.*, 1990, 1015, p. 141-149.
128. Klimov V. et al. Bicarbonate requirement for the donor side of photosystem II. In: *FEBS Lett.*, 1995, 363, p. 251-255.
129. Klimov V. et al. Effects of bicarbonate and formate on the donor side of Photosystem 2. In: *Photosynth. Res.*, 1995, 46, p. 219-255.

130. Klimov V. et al. Bicarbonate May Be Required for Ligation of Manganese in the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. In: *Biochemistry*, 1997, 36 (51), p. 16277-16281.
131. Hulsebosch R. et al. Effect of bicarbonate on the S₂ multiline EPR signal of the oxygen-evolving complex in photosystem II membrane fragments. In: *FEBS Lett.*, 1998, 424, p. 146-148.
132. Klimov V., Baranov S., Allakhverdiev S. Bicarbonate protects the donor side of photosystem II against photoinhibition and thermoinactivation. In: *FEBS Lett.*, 1997, 418, p. 243-246.
133. Allakhverdiev S. I. et al. Bicarbonate is an essential constituent of the water-oxidizing complex of photosystem II. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1997, 94, p. 5050-5054.
134. Kozlov Y.N. et al. Oxidation potentials and electron donation to photosystem II of manganese complexes containing bicarbonate and carboxylate ligands. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6 (20), p. 4905-4911.
135. Baranov S. V. et al. Bicarbonate accelerates assembly of the inorganic core of the water-oxidizing complex in manganese-depleted photosystem II: A proposed biogeochemical role for atmospheric carbon dioxide in oxygenic photosynthesis. In: *Biochemistry*, 2000, 39 (20), p. 6060-6065.
136. Baranov S. V. et al. Bicarbonate is a native cofactor for assembly of the manganese cluster of the photosynthetic water oxidizing complex. Kinetics of reconstitution of O₂⁻ evolution by photoactivation. In: *Biochemistry*, 2004, 43 (7), p. 2070-2079.
137. Ananyev G. M. et al. The inorganic biochemistry of photosynthetic oxygen evolution/water oxidation. In: *Biochim. Biophys. Acta*, 2001, 1503, p. 52-68.
138. Clausen J. et al. Evidence That Bicarbonate Is Not the Substrate in Photosynthetic Oxygen Evolution. In: *Plant Physiol.*, 2005, 139, p. 1444-1450.
139. Hillier W. et al. Quantitative Assessment of Intrinsic Carbonic Anhydrase Activity and the Capacity for Bicarbonate Oxidation in Photosystem II. In: *Biochemistry*, 2006, 45, p. 2094-2102.
140. Козлов Ю., Казакова А., Климов В. Изменение окислительно-восстановительного потенциала и каталазной активности ионов Mn²⁺ при образовании Mn-бикарбонатных комплексов. В: *Биологические мембраны*, 1997, 14, с. 93-97.
141. Baranov S., Klimov V. Bicarbonate requirement for the water-oxidizing complex of photosystem II. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2001, 1503 (1-2), p. 187-196.
142. Kozlov Y.N. et al. pH dependence of the composition and stability of Mn-III-bicarbonate complexes and its implication for redox interaction of Mn-II with photosystem II. In: *Journal Of Photochemistry And Photobiology B-Biology*, 2010, 101 (3), p. 362-366.
143. Sychev A. Ya., Isak V. G. Coordination Compounds of Manganese in Catalysis [in Russian]. In: *Shtinitza*, Kishinev, 1990, p. 87-88.

144. Stadtman E. R., Berlett B. S., Chock P. B. Manganese-dependent disproportionation of hydrogen peroxide in bicarbonate buffer. In: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1990, 87, p. 384-388.
145. Berlett B. S. et al. Manganese(II) catalyzes the bicarbonate-dependent oxidation of amino acids by hydrogen peroxide and the amino acid-facilitated dismutation of hydrogen peroxide. In: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1990, 87, p. 389-393.
146. Yim M.B. et al. Manganese(II)-bicarbonate-mediated catalytic activity for hydrogen peroxide dismutation and amino acid oxidation: Detection of free radical intermediates. In: Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1990, 87, p. 394-398.
147. Сычѐв А. Я., Исак В. Г. Координационные соединения марганца в катализе. В: Штиинца, Кишинѐв, 1990. с. 83-98.
148. Сычѐв А.Я., Пфаннмеллер У., Исак В.Г. Термодинамика комплексообразования бикарбонатных комплексов марганца (II). В: Журн. Физ. Химии. 1981, 55, с. 365-368.
149. Mano J., Takahashi M., Asada K. Oxygen evolution from hydrogen peroxide in photosystem II: flash-induced catalytic activity of water-oxidizing photosystem II membranes. In: Biochemistry, 1987, 26, p. 2495-2501.
150. Sheptovitsky Ye. and Brudvig G. Catalase-Free Photosystem II: The O₂-Evolving Complex Does Not Dismutate Hydrogen Peroxide. In: Biochemistry, 1998, 37 (15), p. 5052-5059.
151. Tikhonov K.G. et al. Composition and CatalaseLike Activity of Mn(II)-Bicarbonate Complexes. In: Biochemistry (Moscow), 2006, 71 (11), p. 1270-1277.
152. Voet D.E., Voet J.G. Enzymatic Catalysis In: Biochemistry. New York: Wiley, 1995. p. 506-522.
153. Curtiss L.A. et al. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. In: J. Chem. Phys., 1991, 94, p. 7221-7230.
154. Sono M. et al. Heme-Containing Oxygenases. In: Chem. Rev. 1996, 96, p. 2841-2887.
155. Wirstam M., Blomberg M., Siegbahn P. Reaction Mechanism of Compound I Formation in Heme Peroxidases: A Density Functional Theory Study. In: J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, p. 10178-10185.
156. Holm R., Kennepohl P., Solomon E. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. In: Chem. Rev., 1996, 96, p. 2239-2314.
157. Barynin V., Grebenko A. T-catalase is a nonheme catalase of the extremally thermophilic bacterium thermus-thermophilus-HB8. In: Dokl Akad Nauk SSSR, 1986, 286, p. 461-464.
158. Barynin V.V. et al. Three-dimensional structure of T-catalase with 3 Å resolution. In: Sov. Phys. Dokl., 1986, 81, p. 457-459.
159. Allgood G., Perry J. Characterization of a manganese-containing catalase from the obligate thermophile Thermoleophilum album. In: J. Bacteriol., 1986, 168, p. 563-567.
160. Kono Y., Fridovich I. Isolation and characterization of the pseudocatalase of Lactobacillus plantarum. In: J. Biol. Chem., 1983, 258, p. 6015-6019.

161. Barynin V. et al. The three-dimensional structure of the di-Mn catalase and the environment of the di-Mn sites in different redox states. In: *J Inorg Biochem.*, 1997, 67, p. 196.
162. Dismukes G.C. Manganese Enzymes with Binuclear Active Sites. In: *Chem Rev.*, 1996, 96, p. 2909-2926.
163. Whittaker M.M. et al. The Oxidized (3,3) State of Manganese Catalase. Comparison of Enzymes from *Thermus thermophilus* and *Lactobacillus plantarum*. In: *Biochemistry J.*, 1999, 38, p. 9126-9136.
164. Siegbahn Per E. M. A quantum chemical study of the mechanism of manganese catalase. In: *Theor Chem Acc.*, 2001, 105, p. 197-206.
165. Meier A.E., Whittaker M.M., Whittaker J.W. EPR polarisation studies on Mn catalase from *Lactobacillus plantarum* *Biochemistry*. In: *Biochemistry*, 1996, 35, p. 348-360.
166. Geoffrey D., Kirschenbaum L., Kustin K. Kinetics and stoichiometry of the reaction between manganese(III) and H₂O₂ in acid perchlorate solution. In: *Inorg. Chem.*, 1968, 7(1), p. 146-154.
167. Jones T., Hamm R. Kinetics of the reaction between 1,2-diaminocyclohexanetetraacetatomanganate(III) ion and hydrogen peroxide. In: *Inorg. Chem.*, 1974, 13 (8), p. 1940-1943.
168. Bodini M.E., Donald S.T. Electrochemical and spectroscopic studies of manganese(II), -(III) and -(IV) gluconate complexes. 2. Reactivity and equilibriums with molecular O₂ and H₂O₂. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98 (26), p. 8366-8371.
169. Larson E. et al. Protonation of [$\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{saln})(\mu\text{-O})_2$] results in significant modification of structure and catalase-like reactivity. In: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1992, 2, p. 102 - 103.
170. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. Москва: Мир, 1972, 380 с.
171. Young David C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, 2001, 408 p.
172. Frisch V.F. et al. Gaussian 09, revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2009.
173. Laikov D.N. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6, 2006 (vizitat 10.05.16).
174. **Arsene I.**, Gorinchoy N., Ogurtsov I. Why H₂O₂ has a „skewed” shape. In: The II-nd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova. October 1-3, 2007, p. 72.
175. Ogurtsov I., **Arsene I.** Studiul teoretic a unor reacții cu participarea radicalilor HO₂[•] și HO[•] în reacțiile de descompunere a H₂O₂. In: XXIX-th Romanian Chemistry Conference. Căciulata, October 4-6, 2006, p. 169.
176. **Arsene I.** The theoretical study of some reactions with the participation of HO[•] and HO₂[•] radicals. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2008, 3(2), p. 109-113.
177. Harding Lawrence B. Theoretical studies of the hydrogen peroxide potential surface. 1. An *ab initio* anharmonic force field. In: *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, p. 8004-8013.

178. Zhao M. et al. Quantum chemical study on the reaction mechanism of OBrO radical with OH radical. In: Chinese Journal of Chemistry, 2004, 22, p. 611- 615.
179. Vaghjiani G., Ravishankara A., Cohen N. Reactions of hydroxyl and hydroxyl-d with hydrogen peroxide and hydrogen peroxide-d2. In: J. Phys. Chem., 1989, 93, p. 7833-7837.
180. Sridharan U.C., Reimann B., Kaufman F. Kinetics of the reaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. In: The Journal of Chemical Physics, 1980, 73 (3), p. 1286-1293.
181. Keyser L.F. Absolute rate constant of the reaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ from 245 to 423 K. In: J. Phys. Chem., 1980, 84, p. 1659-1663.
182. Hippler H., Troe J. Rate constants of the reaction $\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at $T \geq 1000$ K. In: Chem. Phys. Lett., 1992, 192, p. 333-337.
183. Hippler H., Neunaber H., Troe J. Shock wave studies of the reactions $\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ and $\text{HO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ between 930 and 1680 K. In: The Journal of Chemical Physics. 1995, 103 (9), p. 3510-3516.
184. Wang B., Hou H., Gu Y. Existence of hydrogen bonding between the hydroxyl radical and hydrogen peroxide: $\text{HO} \cdots \text{H}_2\text{O}_2$. In: Chem. Phys. Lett., 1999, 309, p. 274-278.
185. Bahri M. et al. Ab initio study of the hydrogen abstraction reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$. In: Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003, 664-665, p. 229-236.
186. Kim K.S. et al. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OH}$): The $2 A'$ and $2 A''$ minima. In: J. Chem. Phys., 1991, 94, p. 2057-2062.
187. Xie Y., Schaefer H.F. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}$): The global minimum. In: J. Chem. Phys., 1993, 98, p. 8829-8833.
188. Wang B., Hou H., Gu Y. Density functional study of the hydrogen bonding: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}$. In: Chem. Phys. Lett., 1999, 303, p. 96-100.
189. Aloisio S., Francisco J.S. Existence of a Hydroperoxy and Water ($\text{HO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$) Radical Complex. In: J. Phys. Chem. A., 1998, 102, p. 1899-1902.
190. 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.
191. Hamilton E.J. Water vapor dependence of the kinetics of the self-reaction of HO2 in the gas phase. In: J. Chem. Phys., 1975, 63, p. 3682-3683.
192. Cox R.A., Burrows J.P. Kinetics and mechanism of the disproportionation of hydroperoxyl radical in the gas phase. In: J. Phys. Chem., 1979, 83, p. 2560-2568.
193. Lii R.R. et al. Temperature dependence of the gas-phase self-reaction of hydroperoxo radicals in the presence of ammonia. In: J. Phys. Chem., 1980, 84, p. 813-817.
194. Kircher C.C., Sander S.P. Kinetics and mechanism of hydroperoxo and hydroperoxo-d disproportionations. In: J. Phys. Chem., 1984, 88, p. 2082-2091.
195. Yuhui Qu et al. Existence of hydroperoxy and hydrogen peroxide radical complex ($\text{HO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}_2$). In: Chemical Physics Letters, 2002, 366 (3-4), p. 260-266.
196. Frisch M.J. et al. Gaussian 98. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 1998.
197. Bloss W.J. et al. Rate coefficient for the $\text{BrO} + \text{HO}_2$ reaction at 298 K In: Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, p. 3639-3647.

198. Kappel Ch., Luther K., Troe J. Shock wave study of the unimolecular dissociation of H_2O_2 in its falloff range and of its secondary reactions. In: *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, p. 4392-4398.
199. Stone D., Rowley D.M. Kinetics of the gas phase HO_2 self-reaction: Effects of temperature, pressure, water and methanol vapours. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, p. 2156-2163.
200. Patrick R., Barker J.R., Golden D.M. A computational study of the $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ and $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$ reactions. In: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, p. 128.
201. Mozurkewich M., Benson S.W. Self-Reaction of HO_2 and DO_2 : Negative Temperature Dependence and Pressure Effects. In: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1985, 17, p. 787-808.
202. Fitzgerald G., Schaefer H.F. The cyclic, two-hydrogen bond form of the HO_2 dimer. In: *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, p. 362.
203. Fitzgerald G. et al. The open chain or chemically bonded structure of H_2O_4 : The hydroperoxyl radical dimer. In: *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, p. 6275.
204. Fermann J. T. et al. The Hydroperoxyl Radical Dimer - Triplet Ring or Singlet String. In: *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, p. 5102-5108.
205. Zhu R.S., Lin M.C. The self-reaction of hydroperoxyl radicals: ab initio characterization of dimer structures and reaction mechanisms. In: *Phys. Chem. Commun.*, 2001, 4, p. 106-111.
206. Lightfoot P.D. et al. Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. In: *Atmos. Environ. Part A.*, 1992, 26 A, p. 1805-1961.
207. Wallington T. J., Dagaut P., Kurylo M. UV absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase. In: *J. Chem. Rev.*, 1992, 92, p. 667-710.
208. Anglada J.M., Olivella S., Solé A. New Insight into the Gas-Phase Bimolecular Self-Reaction of the HOO Radical. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2007, 111, p. 1695-1704.
209. Donaldson D.J., Francisco J.S. Bimolecular reaction of molecular oxygen with overtone excited HOOH: Implications for recycling HO_2 in the atmosphere. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, p. 3183-3187.
210. Zhou D. et al. Theoretical Determination of the Rate Coefficient for the $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ Reaction: Adiabatic Treatment of Anharmonic Torsional Effects. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2012, 116, p. 2089-2100.
211. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of transition states and products of radical reaction $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$. In: The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, R.M., October 8-9, 2015, p. 37.
212. Tyndall G.S. et al. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. In: *J. Geophys. Res.*, 2001, 106, p. 12157-12182.
213. Aliche B. et al. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. In: *J. Geophys. Res.* 2003, 108, p. 8247-8254.
214. Schwab J.J., Brune W.H., Anderson J.G. Kinetics and mechanism of the hydroxyl + hydroperoxo reaction. In: *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, p. 1030-1035.

215. Rozenshtein V.B. et al. Reactions of HO₂ with NO, OH and HO₂ studied by EPR/LMR spectroscopy. In: Chem. Phys. Lett., 1984, 112, p. 473–478.
216. Keyser L. F. Kinetics of the reaction hydroxyl + hydroperoxo = water + oxygen from 254 to 382 K. In: J. Phys. Chem., 1988, 92, p. 1193–1200.
217. Sridharan U.C., Qiu L.X., Kaufman F. Rate constant of the hydroxyl + perhydroxyl (HO₂) reaction from 252 to 420 K. In: J. Phys. Chem., 1984, 88, p. 1281–1282.
218. 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" Chişinău. September 27 - October 1, 2006, p. 159.
219. **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", Chişinău, Moldova. October 24 – 26, 2012, p. 57.
220. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of the entire reaction cycle of H₂O₂ decomposition and O₂ generation catalyzed by fenton reagent. In: 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.
221. Karipides A., Reed A. Stereochemistry of carboxylate complexes. Crystal structure of (-) 598-malatodiaquomanganese(II) hydrate. In: Inorg. Chem., 1979, 15, p. 44-47.
222. Братушко Ю.Н. Координационные соединения 3d - переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова думка, 1987, 168 с.
223. Ogurtsov I., **Arsene I.** Ab initio study of some intermediate complexes in disproportionation of H₂O₂ by Mn(II) buffer. In: 12-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. September 6-8, 2006, p. 28.
224. **Arsene I.** and Gorinchoy N. DFT study of some intermediate complexes in decomposition of H₂O₂ by Mn(II) buffer. In: The 15-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. September 11-13, 2013, p. 26.
225. Romero I. et al. A Dinuclear Manganese(II) Complex with the {Mn₂(μ-O₂CCH₃)₃}⁺ Core: Synthesis, Structure, Characterization, Electroinduced Transformation, and Catalase-like Activity. In: J. Inorg.Chem., 2002, 41, p. 1795-1806.
226. Okawa H., Sakiyama H. Dinuclear Mn complexes as functional models of Mn catalase. In: Pure & Appl. Chem. 1995, 67 (2), p. 273-280.
227. **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.
228. **Arsene I.**, Gorinchoy N.N. Ab initio study of hydrogen peroxide decomposition by dinuclear manganese complex [(bpea)₂Mn₂(CH₃COO)₂]²⁺. 14-th International Conference on Physical Chemistry, Bucureşti, România. June 2-4, 2010, p. 22.
229. **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, Bucureşti, România. September 3-5, 2008, p. 27.

230. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, p. 5648-5652.
231. Stephens P.J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. In: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, p. 11623-11627.
232. Wadt P., Jeffrey H., Willard R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. In: *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, p. 299.
233. Siegbahn P.E., Blomberg M.R. Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemical methods. In: *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 421-437.
234. Siegbahn P.E., Blomberg M.R. Theoretical chemistry-processes and properties of biological systems. Elsevier, Amsterdam (submitted); Eriksson LA (ed), 2000, 720 p.
235. Siegbahn P.E., Crabtree, R.H. Metal oxo and metal peroxo species in catalytic oxidations. Springer, Berlin Heidelberg New York: Meunier B (ed), 2000, 323 p.

ANEXĂ. Acte de implementare

UNIVERSITATEA DE STAT DIN TIRASPOL
FACULTATEA BIOLOGIE ȘI CHIMIE



TIRASPOL STATE UNIVERSITY
FACULTY OF BIOLOGY AND CHEMISTRY

MD-2009, Chișinău, str. Drumul Viilor, 26a
tel: (022) 28-05-36, e-mail: n_aluchi@yahoo.com

MD-2009, Chisinau, 26a Drumul Viilor str.,
tel: (022) 28-05-36, e-mail: n_aluchi@yahoo.com

„ 20 ” iunie 2016

Nr. 65

ACT DE IMPLEMENTARE

Denumirea propunerii pentru implementare:

Metode de modelare cuanto-chimică a reacțiilor chimice în cadrul cursului "Modelarea computațională la chimie".

Autor:

Arsene Ion

Titularul cursului:

Arsene Ion – lector superior la catedra Chimie

Locul și perioada desfășurării lucrărilor de implementare

Facultatea Biologie și Chimie a UST, catedra Chimie

Perioada: 01 septembrie-30 decembrie 2015.

Obiectul lucrărilor de implementare:

Implementarea metodelor computaționale de calcul pentru identificarea și cunoașterea aprofundată a căilor accesibile de decurgere a reacțiilor chimice cu implicarea radicalilor liberi.

Conținutul lucrărilor de implementare și rezultatele obținute:

Reacția de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor complecși ai metalelor tranziționale (Mn(II) și Fe(II)) prezintă un interes deosebit în domeniul de securitate ecologică diferite cum este acțiunea catalazei, procesul de purificare a apelor reziduale sub acțiunea radicalilor liberi, medicină, farmacie, chimie, știința materialelor, unde sunt utilizați pentru realizarea de noi materiale moleculare hibride sau pentru înalta lor activitate catalitică în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Studiile efectuate au permis stabilirea căilor optime de desfășurare a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența compușilor enumerați. În acest sens s-a stabilit, că bariera de reacție totală în cazul Mn(II) este mai mare față de Fe(II) cu 17,32 kcal/mol, câștigul energetic general fiind același de -43,80 kcal/mol.

Concluzie:

Metoda de modelare propusă este eficientă și oferă informații veridice referitor la modul de desfășurare mai avantajos al reacțiilor chimice cercetate.

[1] Ion Arsene and Natalia, Gorinchoy. DFT study of the entire reaction cycle of H₂O₂ decomposition and O₂ generation catalyzed by fenton reagent. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy, Chișinău, Republic Moldova.* May 28-30, 2014, p. 52.

[2] Ion Arsene and Natalia, Gorinchoy. DFT study of some intermediate complexes in decomposition of H₂O₂ by Mn(II) buffer. In: *The 15-th International Conference on Physical Chemistry, București, România.* September 11-13, 2013, p. 26.

Decanul Facultății
Biologie și Chimie
dr., conf. univ.



N. Aluchi



„ 21 ” iunie 2016

Nr. 66

ACT DE IMPLEMENTARE

Denumirea propunerii pentru implementare:

Studiul teoretic și practic-aplicativ al procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența Mn-catalazei în cadrul orelor practice la ciclul I și II ”Fiziologia plantelor”.

Autor:

Arsene Ion

Titulari de curs:

Aluchi Nicolae – dr., conf. univ. la catedra Biologie vegetală
Iurcu-Străistaru Elena - dr., conf. univ. la catedra Biologie vegetală

Locul și perioada desfășurării lucrărilor de implementare

Facultatea Biologie și Chimie a UST, catedra Biologie vegetală

Perioada: 25 ianuarie -13 mai 2016.

Obiectul lucrărilor de implementare:

Implementarea metodelor computaționale de calcul pentru identificarea și cunoașterea teoretică aprofundată a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea Mn-catalazei.

Conținutul lucrărilor de implementare și rezultatele obținute:

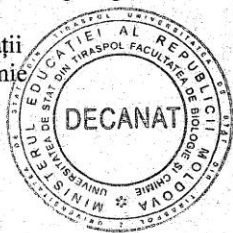
Catalaza reprezintă o enzimă, care participă în procesul de respirație, îndeplinind funcția de descompunere a peroxidului de hidrogen până la apă și oxigen, care în cantități mari este toxic: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Această reacție de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen sub influența Mn-catalazei prezintă un interes semnificativ în domeniul Fiziologiei vegetale și necesită studii aprofundate pentru implementarea practică a aspectului metodologic a acestui proces. Pentru experiență s-au folosit frunze de *Vallisneria spiralis L.* care sunt tratate cu soluție de 1% de H_2O_2 . Paralel-comparativ se analizează două variante de control: a) inactivarea enzimei prin fierberea frunzei vii; b) înlocuirea peroxidului de hidrogen cu apă distilată [1]. Studiile efectuate permit studenților de a investiga atât practic cât și teoretic modul de desfășurare a procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen sub influența catalazei. În cadrul acestui studiu s-a constatat că energia totală a acestui proces este de -46,56 kcal/mol.

Concluzie:

Studiul cuanto-chimic propus este eficient și oferă informații veridice referitor la modul de descompunere a peroxidului de hidrogen în plante.

[1] Aluchi N. et al. Fiziologia vegetală. Lucrări practice. Chișinău 2002.

Decanul Facultății
Biologie și Chimie
dr., conf. univ.



N. Aluchi

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, Arsene Ion declar pe proprie răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat, se referă la propriile activități și realizări, în caz contrar urmând să suport consecințele, în conformitate cu legislația în vigoare.


Arsene Ion

Semnătura



Data 15.02.2017

CV-ul AUTORULUI

| | |
|---|---|
|  | <p>Adresa profesională:</p> <p>Institutul de Chimie al AȘM din Moldova, Str. Academiei 3, MD-2028, Republica Moldova, tel. (373-2)739649, E-mail: arsene_ion@mail.ru, arsene_ion@mail.md</p> |
|---|---|

STUDII:

1996-1999: Liceul teoretic „Boris Cazacu” or. Nisporeni

1999-2003: Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediu la Chișinău)

2003-2004: Masterand în fizică, Universitatea de Stat din Tiraspol

2005-2008: Doctorand în Chimie, Institutul de Chimie al AȘM din RM

DOMENIU PROFESIONAL:

01.06.2006-prezent: cercetător științific al Institutului de Chimie al AȘM din RM

ACTIVITATE PEDAGOGICĂ:

2003-2005: lector asistent, Universitatea de Stat din Tiraspol

2005-2014: lector universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol

2009-2016: lector superior, UAȘM

2014-prezent: lector superior, Universitatea de Stat din Tiraspol

PUBLICAȚII:

Articole - 7, comunicări la diverse manifestări științifice naționale și internaționale – 20

PARTICIPĂRI LA DIVERSE PROIECTE ȘTIINȚIFICE:

1. MRDA-CRDF

MOC2-3064 A method of computer-aided screening and prediction of chemical toxicity,
2006-2007

2. CSSDT al ASM

09.819.05.04A *Elaborarea metodelor de sinteză, studiul fizico-chimic și electrochimic al compușilor coordinativi polinucleari ai unor metale de tranziție în baza dioximelor și tiosemicarbazidei* **2009-2010**

3. CSSDT al ASM

10.819.05.03F *Compuși coordinativi homo- și heterometalici în baza oximelor și bazelor Schiff.* **2010-2011**

4. CSSDT al ASM

14.819.02.21A *Sinteza și studiul compușilor coordinativi ai unor metale de tranziție cu proprietăți utile și arhitectură supramoleculară* **2014-2015**

Limbile vorbite: română, rusă