

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.431

РЕАКЦИЯ 2-БУТАНОЛА С ГИДРОПЕРОКСИЛЬНЫМ И 2-ГИДРОКСИ-2-БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛАМИ

© 2020 г. С. В. Пучков^{1, 2*}, Ю. В. Непомнящих^{1, 2}

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

²Институт химических и нефтегазовых технологий, Кемерово, Россия

*E-mail: psv.toos@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019;

после доработки 05.04.2019;

принята в печать 22.04.2019

Методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-311++G(*d, p*) рассчитаны функции Фукуи для атомов водорода СН-связей 2-бутанола в случаях электрофильной и нуклеофильной атак, локализованы переходные состояния, вычислены энергии активации и энтальпии элементарных реакций электрофильных гидропероксильного (НОО[•]) и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного ((СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО[•]) радикалов со всеми типами СН-связей 2-бутанола. Показано, что направленность атаки пероксильными радикалами СН-связей 2-бутанола определяется соотношением электронодонорной и электроноакцепторной способностей атомов водорода СН-связей спирта. Установлена связь между величиной энергии активации, длиной разрывающейся СН-связи в переходном состоянии и нуклеофильностью образующегося углеродцентрированного радикала.

Ключевые слова: 2-бутанол, функции Фукуи, пероксильные радикалы, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X20030139

Известно, что при умеренных температурах в процессе окисления спиртов атаке пероксильными радикалами НОО[•] и R₂С(ОН)ОО[•] подвергаются в основном наиболее реакционноспособные, ближайшие к гидроксильной функциональной группе α-СН-связи [1–6], а вклад реакций пероксильных радикалов с менее реакционноспособными β-, γ- и более удаленными СН-связями незначителен [1, 3–6]. Значение реакций пероксильных радикалов с СН-связями субстрата в положениях β-, γ- и других увеличивается при высоких температурах [1]. Большую реакционную способность α-СН-связей [2–5] и сильную дезактивацию β-СН и γ-СН-связей спиртов, по сравнению с СН-связями предельных углеводородов, связывают в основном с полярным влиянием гидроксильной группы [2–5, 7]. Имеющиеся объяснения причин различной реакционной способности α- и в особенности β-, γ- и более удаленных СН-связей вторичных спиртов в реакциях с пероксильными радикалами носят преимущественно описательный характер, и поэтому требуют дополнительного изучения с применением квантовохимических расчетов.

Цель работы – теоретическое изучение элементарных реакций радикалов НОО[•] и (СН₃)

(С₂Н₅)С(ОН)ОО[•] с СН-связями 2-бутанола квантовохимическими методами.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Оптимизацию геометрии всех структур проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-311++G(*d, p*) [8–10]. Поиск переходных состояний проводили методом релаксированного сканирования по координате реакции [9]. Путем решения колебательной задачи подтверждено, что все структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии [10].

Энергии активации исследуемых реакций находили как разности полных энергий переходного состояния и реагентов [10]. Энтальпии реакций рассчитывали как разности полных энергий продуктов и реагентов. Анализ заселенности проводили методом натуральных валентных орбиталей по натуральной схеме (NPA) [11].

Функции Фукуи для нуклеофильной (*f*⁺) и электрофильной (*f*[−]) атак рассчитывали по следующим формулам [12, 13]:

$$f^+ = q_{k(N+1)} - q_{k(N)},$$

$$f^- = q_{k(N)} - q_{k(N-1)},$$

где $q_{k(N)}$, $q_{k(N+1)}$ и $q_{k(N-1)}$ — электронные плотности на атоме (k) для структур с N , $N+1$ и $N-1$ электронами соответственно.

Анализ заселенности для структур с $N+1$ и $N-1$ электронами проводили в однодетерминантном приближении [14] с использованием оптимизированной геометрии молекулы с N -электронами, полученной методом DET с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(d, p).

Общий индекс электрофильности рассчитывали по формуле [15]

$$\omega = \mu^2 / 2\eta,$$

где μ — электронный химический потенциал, η — химическая жесткость.

Потенциал ионизации (IP) и энергию сродства к электрону (EA) рассчитывали по формулам [16, 17]

$$IP = E_{N-1} - E_N,$$

$$EA = E_N - E_{N+1},$$

где E_N — энергия структуры с N электронами, E_{N-1} и E_{N+1} — энергии структур с $N-1$ и $N+1$ электронами, рассчитанные с использованием геометрии структуры с N электронами.

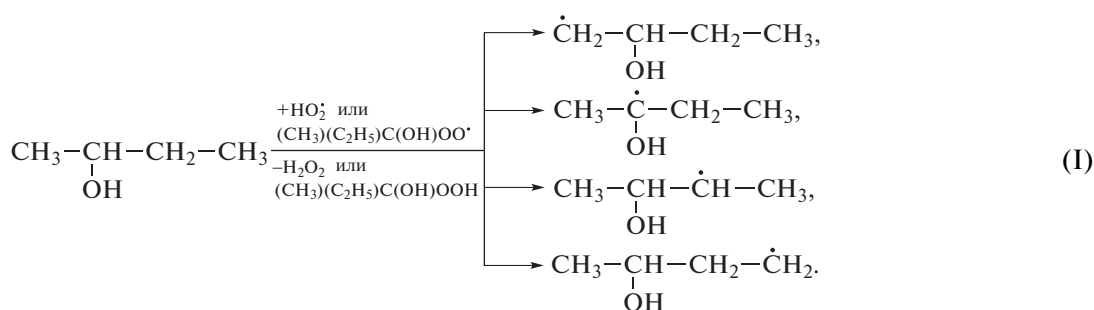
Локальный индекс электрофильности для радикального центра рассчитывали по формуле [18–21]:

$$\omega_{r,c} = \omega f^+.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реакциях продолжения цепей при окислении вторичных спиртов участвуют два типа пероксильных радикалов [2, 22, 23]. Для 2-бутанола это радикалы $\text{HO}\cdot$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$ [5].

Так как молекула 2-бутанола содержит четыре типа СН-связей: первичные (β_1) (положение 1) и вторичные (β_2) (положение 3) β -СН-связи, α -СН-связь (положение 2) и γ -СН-связи (положение 4), взаимодействие пероксильных радикалов с СН-связями 2-бутанола можно представить следующей схемой параллельных элементарных реакций:



Направленность превращений определяется как природой субстрата, так и природой атакующей частицы [2].

Известно, что, например, трет-бутилпероксильный радикал проявляет электрофильные свойства в реакциях радикального отрыва с замещенными толуолами, о чем свидетельствует отрицательная величина регрессионного коэффициента ρ уравнения Гаммета, близкая по значению к аналогичной величине для электрофильного атома хлора [24]. Поэтому можно предположить, что пероксильные радикалы $\text{HO}\cdot$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, также могут проявлять электрофильные свойства в реакциях радикального отрыва. О электрофильности радикалов можно судить по расчетным величинам индексов электрофильности [25, 26]. Общий индекс электрофильности для трет-бутилпероксильного радикала составляет 3.372 эВ, для гидропероксильного радикала — 3.916 эВ, для радикала $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$ — 4.053 эВ [27]. Более высокие

значения индексов электрофильности для радикалов $\text{HO}\cdot$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$ позволяют предполагать большую электрофильность, а следовательно, и большую селективность этих радикалов в реакциях радикального отрыва по сравнению с трет-бутилпероксирадикалом, а незначительное различие индексов электрофильности для радикалов $\text{HO}\cdot$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, вероятно, свидетельствует об их сопоставимой селективности в реакциях радикального отрыва [24]. О более высокой селективности радикала $\text{HO}\cdot$ и радикалов типа $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$ по сравнению с трет-бутилпероксильным радикалом можно заключить, сопоставляя данные по селективности образования продуктов жидкофазного окисления циклогексанола в присутствии трет-бутилгидропероксида [4], когда окислительную цепь ведет трет-бутилпероксильный радикал, и без него [3], когда в реакциях продолжения цепи участвуют гидропероксильный и 1-гидроксициклогексил-

пероксильный радикалы. Так, по данным работ [3, 4], при переходе от трет-бутилпероксильного радикала к гидропероксильному и 1-гидроксициклогексилпероксильному радикалам селективность окисления циклогексанола по СН-связи в положении "1" увеличивается более чем в два раза.

Для сравнения реакционной способности радикалов $\text{HOO}^\bullet$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$ методом B3LYP/6-311++G(d, p) рассчитаны энергии (E_{SOMO}) молекулярных орбиталей, занятых неспаренным электроном (SOMO), и потенциалы ионизации (IP): $E_{\text{SOMO}} = -8.565$ эВ и IP = 12.654 эВ для радикала $\text{HOO}^\bullet$, $E_{\text{SOMO}} = -7.842$ эВ и IP = 10.591 эВ для радикала $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$. Видно, что для гидропероксильного радикала величина энергии SOMO-орбитали ниже, а потенциал ионизации выше, чем для радикала $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$, что свидетельствует о меньшей реакционной способности последнего [24].

Отсутствие экспериментальных данных не позволяет напрямую сравнить реакционную способность гидропероксильного и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного радикалов. Однако можно провести оценку реакционной способности двух типов пероксильных радикалов, $\text{HOO}^\bullet$ и $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$, в сравнении с реакционной способностью трет-бутилпероксильного радикала в реакциях радикального отрыва.

Так, константа скорости реакции 1-гидроксициклогексилпероксильного радикала (радикал такого же типа, как 2-гидрокси-2-бутилпероксильный радикал) с циклогексаноном при 348 К составляет $0.44 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28], тогда как константа скорости реакции трет-бутилпероксильного радикала с циклогексаноном при 353 К равна $9.7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28], что свидетельствует о большей реакционной способности третбутилпероксильного радикала. Константа скорости реакции радикала $\text{HOO}^\bullet$ с бензальдегидом при 273 К составляет $17 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28], а константа скорости реакции третбутилпероксильного радикала с бензальдегидом при 303 К – $0.85 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28], что указывает на большую реакционную способность гидропероксильного радикала.

Таким образом, рассмотренные пероксильные радикалы можно расположить в следующий ряд по увеличению реакционной способности: 1-гидроксициклогексилпероксильный радикал (предположительно, и 2-гидрокси-2-бутилпероксильный радикал) < трет-бутилпероксильный радикал < гидропероксильный радикал. Можно ожидать, что электрофильные пероксильные радикалы предпочтительнее будут атаковать атомы водорода СН-связей 2-бутанола с большей электронодонорной способностью, которая количественно характеризуется величиной функций Фукуи для электрофильной атаки или отношением функций

Фукуи для электрофильной и нуклеофильной атак [29].

Для каждого атома водорода СН-связей молекулы 2-бутанола (рис. 1) были рассчитаны значения функций Фукуи для электрофильной (f^-) и нуклеофильной (f^+) атак, средние значения этих функций ($\overline{f^-}$, $\overline{f^+}$) в каждом положении, а также отношения средних значений функций Фукуи для электрофильной и нуклеофильной атак ($\overline{f^-}/\overline{f^+}$) по положениям (табл. 1). По величинам средних значений функций Фукуи для электрофильной атаки (табл. 1) видно, что вероятность атаки пероксильными радикалами СН-связей 2-бутанола снижается в ряду по положениям $2 > 3 > 1 > 4$. Вместе с тем известно, что относительная реакционная способность СН-связей 2-бутанола в реакции окисления в положениях 1–4 снижается в ряду $2 > 3 > 4 > 1$ [17] (табл. 2), что хорошо согласуется со значениями энергий разрыва СН-связей в этих положениях [17]. Таким образом, наименьшая реакционная способность СН-связей спирта наблюдается в положении "1", а не в положении "4", как предсказывают средние значения функций Фукуи для электрофильной атаки.

По значениям отношений $\overline{f^-}/\overline{f^+}$ функций Фукуи (табл. 1) видно, что снижение вероятности атаки СН-связей 2-бутанола пероксильными радикалами происходит в ряду по положениям $2 > 3 > 4 > 1$, что полностью соответствует экспериментально определенной реакционной способности СН-связей 2-бутанола в реакциях с пероксильными радикалами. Вероятно, при интерпретации результатов расчетов функций Фукуи нужно рассматривать не только электронодонорную способность реакционного центра, но и ее соотношение с электроноакцепторной способностью этого же центра.

В похожих реакциях электрофильного атома хлора и замещенных бутанов предполагается, что изменение реакционной способности СН-связей под действием электроноакцепторного заместителя происходит за счет диполь-дипольного отталкивания образующихся в структуре переходного состояния углерод-центрированного радикала и хлороводорода [30]. Учитывая, что в соответствии с постулатом Хэммонда структура переходного состояния для эндотермичных реакций близка к строению конечных продуктов [31], такое объяснение представляется вполне вероятным. Поскольку элементарные реакции (схема (I)) являются эндотермичными, что видно из рассчитанных энтальпий этих реакций (табл. 2), можно предположить аналогичное приведенному в работе [30] объяснение различия в реакционной способности СН-связей 2-бутанола в реакциях с пероксильными радикалами. С целью подтверждения такого предположения для элементарных

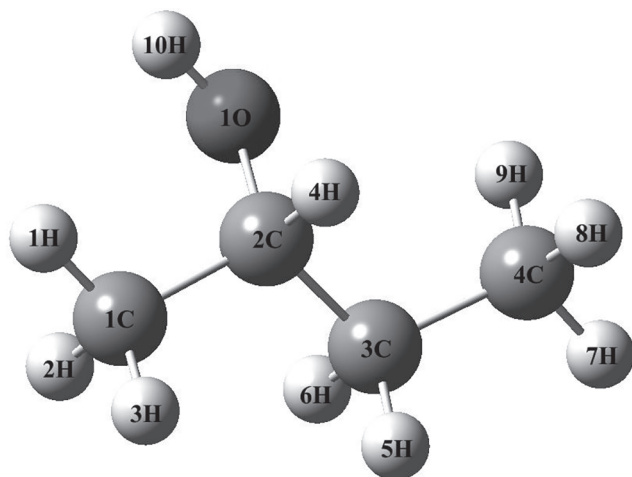


Рис. 1. Система нумерации атомов для 2-бутанола.

реакций (схема (I)) пероксильных радикалов со всеми типами СН-связей 2-бутанола были локализованы переходные состояния с оптимизацией их геометрических параметров. На рис. 2 в качестве примера приведены структуры переходных состояний для реакций гидропероксильного и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного радикалов с α -СН-связью 2-бутанола.

В структуре переходных состояний можно выделить образующийся углерод-центрированный радикал и гидропероксид, а количественной характеристикой диполь-дипольного взаимодействия между ними, вероятно, может служить длина разрывающейся СН-связи, например для положения "2" — длина связи C2–H4 (рис. 2). Величины длин разрывающихся СН-связей и энергий активации элементарных реакций приведены в

табл. 2. При сопоставлении данных табл. 2 с относительной реакционной способностью СН-связей 2-бутанола видно, что в реакции как с гидропероксильным радикалом, так и с радикалом $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, наибольшей реакционной способности СН-связи 2-бутанола в положении "2" соответствуют наименьшие длина разрывающейся связи, энергия активации, энтальпия и энергия разрыва СН-связи. Для положений 1, 3 и 4 также наблюдается соответствие между перечисленными параметрами и относительной реакционной способностью СН-связей. Необходимо отметить, что величины всех рассчитанных параметров для реакции 2-бутанола с радикалом $\text{HO}\cdot$ оказались ниже, чем величины соответствующих параметров для реакции спирта с радикалом $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, что также свидетельствует о большей реакционной способности гидропероксильного радикала.

Соответствие между длиной разрывающейся СН-связи, энергией активации и относительной реакционной способностью СН-связей 2-бутанола позволяет предположить, что устойчивость, а следовательно, и потенциальная энергия переходного состояния в реакциях с пероксильными радикалами определяются степенью взаимного притяжения или отталкивания между образующимися в структуре переходного состояния продуктами. Возможной причиной различия, в длине разрывающейся СН-связи в переходном состоянии может быть природа образующегося углерод-центрированного радикала.

Известно, что углерод-центрированные радикалы являются нуклеофильными частицами [24–26]. При этом количественно нуклеофильность этих радикалов можно оценить по величинам индексов электрофильности [25, 26].

Таблица 1. Функции Фукуи для электрофильной (f^-) и нуклеофильной (f^+) атак для атомов водорода СН-связей молекулы 2-бутанола, средние значения этих функций по положениям ($\bar{f}^-$, $\bar{f}^+$) и их отношение ($\bar{f}^-/\bar{f}^+$); расчет по схеме NPA

Положение (тип СН-связи)	Атом	f^+	f^-	$\bar{f}^+$	$\bar{f}^-$	$\bar{f}^-/\bar{f}^+$
1 (β 1)	1Н	0.1935	0.0385	0.1169	0.0507	0.4331
	2Н	0.0546	0.0495			
	3Н	0.1027	0.0640			
2 (α)	4Н	0.1354	0.1675	0.1354	0.1675	1.2370
3 (β 2)	5Н	0.0836	0.0488	0.0543	0.0492	0.9061
	6Н	0.0251	0.0497			
4 (γ)	7Н	0.0770	0.0464	0.0479	0.0290	0.6048
	8Н	0.0216	0.0162			
	9Н	0.0453	0.0244			

Таблица 2. Относительная реакционная способность (RR), энергии разрыва СН-связей (BDE) 2-бутанола, локальные индексы электрофильности образующихся углерод-центрированных радикалов (ω_{rc}), длины разрываемых СН-связей в переходном состоянии (l), энергии активации (E) и энтальпии (ΔH) реакций радикалов $\text{HOO}^\bullet$ (I) и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$ (II) с СН-связями 2-бутанола

Положение (тип СН-связи)	RR [5]	BDE [5], кДж·моль ⁻¹	ω_{rc} , эВ	l , Å		E , кДж·моль ⁻¹		ΔH , кДж·моль ⁻¹	
				(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
1 (β_1)	0.4	429.1	0.874	1.395	1.403	77.1	101.3	70.1	82.2
2 (α)	427.7	386.7	0.166	1.311	1.318	37.8	41.1	31.9	44.1
3 (β_2)	1.5	419.6	0.463	1.369	1.376	65.6	90.4	57.8	69.9
4 (γ)	1.0	426.3	0.590	1.383	1.402	73.7	97.7	68.4	80.5

Известно, что наличие гидроксильной группы при атоме углерода, являющемся радикальным центром, увеличивает нуклеофильность углерод-центрированного радикала, а при расположении электроноакцепторной группы у соседнего с радикальным центром атома углерода напротив, приводит к снижению нуклеофильности радикального центра [25]. Поэтому можно ожидать, что углерод-центрированные радикалы, образующиеся при атаке пероксильными радикалами СН-связей 2-бутанола по положениям 1–4 (схема (I)) могут обладать различной нуклеофильностью. Локальные индексы электрофильности для углеродцентрированных радикалов, рассчитанные методом теории функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(d, p) по натуральной схеме NPA, приведены в табл. 2. Меньшее значение индекса электрофильности соответствует более высокой нуклеофильности радикального центра. Сравнение полученных значений индексов электрофильности с данными табл. 2 и относительной реакционной способностью СН-связей 2-бутанола в реакциях с пероксильными радикалами показывает, что более высокая нуклеофильность радикального центра образующегося углерод-центрированного радикала соответствует большей реакционной способности СН-связи спирта. Следовательно, в эндотермичных реакциях радикального отрыва атома водорода пероксильными радикалами от молекулы 2-бутанола, природа образующегося углерод-центрированного радикала оказывает влияние на геометрические параметры переходного состояния, энергию активации и направленность превращения спирта в реакциях окисления.

Более высокую нуклеофильность углерод-центрированного радикала в положении “2” можно объяснить образованием трехэлектронной связи, стабилизирующей его и увеличивающей тем самым электронную плотность на радикальном центре [32]. Более низкая нуклеофильность углеродцентрированных радикалов в положениях 1, 3 и 4, вероятно, обусловлена снижением электронной плотности на радикальном центре под действием электроноакцепторной группы.

Таким образом, направленность превращения 2-бутанола в реакциях с пероксильными радикалами $\text{HOO}^\bullet$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$ определяется согласованным действием по крайней мере двух факторов: полярного взаимодействия электрофильного пероксильного радикала с молекулой спирта на начальной стадии реакции и природой образующегося углерод-центрированного радикала.

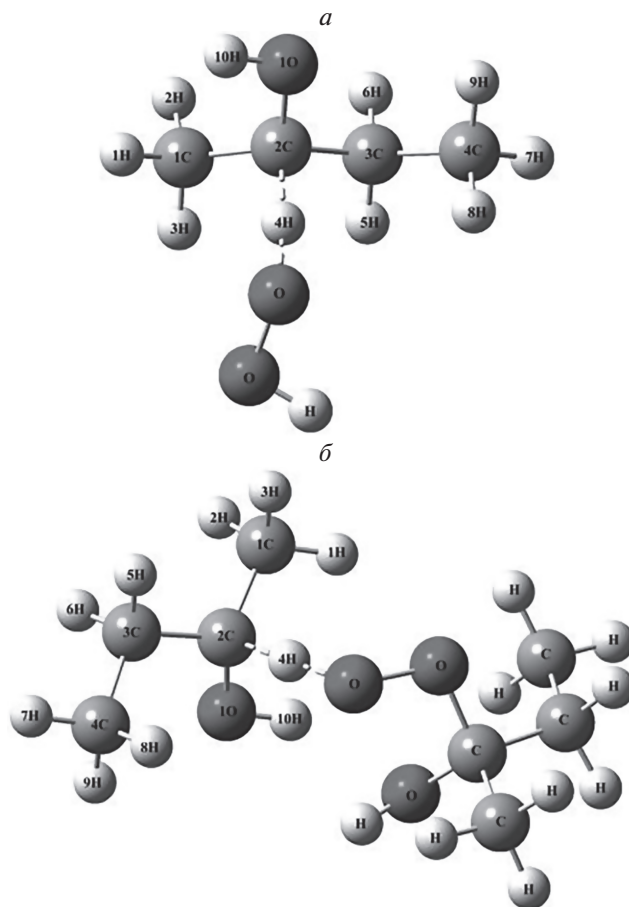


Рис. 2. Структура переходных состояний реакций – гидропероксильного (а) и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного радикалов (б) с α -СН-связью 2-бутанола.

Вероятно, приведенный в работе подход можно использовать при объяснении экспериментальных данных по реакционной способности СН-связей других алифатических спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boot M.* Biofuels from Lignocellulosic Biomass: Innovations beyond Bioethanol. John Wiley & Sons, 2016.
2. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005.
3. *Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л.* // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 2. С. 256.
4. *Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 6. С. 813.
5. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.* // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 12. С. 2050.
6. *Black G., Simmie J.M.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 31. № 6. P. 1236; <https://doi.org/10.1002/jcc.21410>
7. *Денисова Т.Г., Емельянова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 852.
8. *Ramachandran K.I., Gopakumar D., Namboori K.* Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008; <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7>
9. *Чиркина Е.А., Леванова Е.П., Кривдин Л.Б.* // ЖОРХ. 2017. Т. 53. № 7. С. 974.
10. *Самаркина А.Б., Хурсан С.Л.* // Вестн. Башк. ун-та. 2008. Т. 13. № 3(1). С. 780.
11. *Gangadharan R.P., Krishnan S.S.* // Acta Phys. Pol., A. 2015. V. 127. № 3. P. 748; <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.748>
12. *Parr R.G., Yang W.* Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford Univ. Press, 1989.
13. *Thanikaivelan P., Padmanabhan J., Subramanian V. et al.* // Theor. Chem. Acc.: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). 2002. V. 107. № 6. P. 326; <https://doi.org/10.1007/s00214-002-0352-z>
14. *Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н.* // Бутлеров. сообщ. 2015. Т. 41. № 2. С. 115.
15. *Parr R.G., Szentpály L.v., Liu S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 9. P. 1922; <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
16. *Pérez-González A., Rebollar-Zepeda A.M., León-Carmona J.R. et al.* // J. Mex. Chem. Soc. 2012. V. 56. № 3. P. 241; <https://doi.org/10.29356/jmcs.v56i3.285>
17. *Shankar R., Senthilkumar K., Kolandaivel P.* // Intern. J. Quantum Chem. 2009. V. 109. P. 764; <https://doi.org/10.1002/qua.21883>
18. *De Vleschouwer F., Speybroeck V.V., Waroquier M. et al.* // Org. Lett. 2007. V. 9. № 14. P. 2721; <https://doi.org/10.1021/ol071038k>
19. *Padmanabhan J., Parthasarathi R., Sarkar U. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. № 1–2. P. 122; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.013>
20. *Chattaraj P.K., Giri S., Duley S.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 2. P. R43; <https://doi.org/10.1021/cr100149p>
21. *Chamorro E., Chattaraj P.K., Fuentealba P.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. №36. P. 7068; <https://doi.org/10.1021/jp035435y>
22. *Москвитина Е.Г., Пучков С.В., Борисов И.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 3. С. 299.
23. *Москвитина Е.Г., Пучков С.В., Борисов И.М. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 43; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13060095>
24. *Fleming I.* Molecular Orbitals And Organic Chemical Reactions. John Wiley and Sons, 2010.
25. *Santschi N., Nauser T.* // ChemPhysChem. 2017. V. 18. № 21. P. 2973; <https://doi.org/10.1002/cphc.201700766>
26. *Héberger K., Lopata A.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 24. P. 8646; <https://doi.org/10.1021/jo971284h>
27. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 21. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080162>
28. *Landolt-Börnstein – Group II Molecules and Radicals 13D.* Berlin: Springer-Verlag, 1984.
29. *Karthick T., Tandon P.* // J. Mol. Model. 2016. V. 22. № 6. P. 141; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3015-z>
30. *Нонхибел Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
31. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988.
32. *Кособуцкий В.С.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 323.