

На правах рукописи



ЗУБАНОВА ЕКАТЕРИНА МИХАЙЛОВНА

**МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С
АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Голубева Елена Николаевна
доктор химических наук, доцент
ФБГОУ ВО Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Дьячков Павел Николаевич
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН),
ведущий научный сотрудник

Игнатов Станислав Константинович
доктор химических наук, доцент
ФГАОУ ВО Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, профессор

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Российский университет
дружбы народов» (РУДН)

Защита состоится 17 апреля 2015 года на заседании Диссертационного совета Д.501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, 1-3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан «__» марта 2015 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д.501.001.90,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Реакции комплексов меди с радикалами алкильного типа являются стадиями многих каталитических, фотохимических и радиационно-химических процессов. К ним относятся, например, «живая» радикальная полимеризация, присоединение галогенуглеводородов к непредельным соединениям, радикальная циклизация, метатезис связи C-Cl, фотопревращения хлоридных комплексов меди и другие. Они обеспечивают восстановление активных центров, образование продуктов, а также отвечают за равновесие между активными и неактивными частицами в случае радикальной полимеризации. Предложено два основных механизма реакций металлокомплексов с радикалами. Механизм, называемый ранее механизмом переноса электрона [Kochi J. K., Science, 1967], является *ступенчатым* и включает в себя стадию образования продуктов присоединения - металлоорганических интермедиатов, способных вступать в дальнейшие превращения, в том числе сопровождающиеся заметной локализацией положительного заряда на органическом фрагменте. Реализация второго механизма предполагает *синхронный* одностадийный *перенос лиганда* от металлокомплекса к радикалу, сопровождающийся восстановлением иона металла.

В случае реакций комплексов Cu(II) с радикалами могут реализоваться как ступенчатый механизм, так и одностадийный механизм переноса лиганда. Так, *перенос лиганда* характерен для галогенидных и псевдогалогенидных комплексов Cu(II), а для комплексов с кислородсодержащими лигандами типичен *ступенчатый* механизм. Для систем комплексы Cu(I) - алкильные радикалы наиболее характерны реакции образования органокупратов, происходящие, в том числе, и в результате фотохимических процессов с участием соединений Cu(II). Однако механизм образования органокупратов в ходе фотолиза хлоридных комплексов меди(II) до сих пор однозначно не установлен.

Таким образом, представляется актуальным установить факторы, влияющие на механизм реакций комплексов меди и радикалов алкильного типа как одной из стадий каталитических, фотохимических и радиационно-химических процессов. Эти знания позволят предсказывать состав продуктов, а также управлять скоростью и механизмом таких процессов.

Целью работы является установление связи строения комплексов меди и их реакционной способности в реакциях с радикалами алкильного типа. В рамках данной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние **нуклеарности** комплексов меди на механизм реакции на примере *взаимодействия хлоридных комплексов Cu(II) с*

алкильными радикалами путем квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии в этих системах. Установить состав и строение возможных интермедиатов и пути их превращения в продукты реакции.

2. Установить влияние природы лигандного окружения на механизм реакций комплексов меди(II) с радикалами методами квантово-химического моделирования реакций алкильных радикалов с комплексами Cu(II), включающими *кислород- и галогенсодержащие лиганды* (на примере ацетатных и хлоридных комплексов).

3. Установить механизм образования органокупратов в ходе фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония в растворах методами стационарного и импульсного фотолиза, а также путем теоретического моделирования электронно-возбужденных термов CuCl_4^{2-} .

Научная новизна. В работе впервые рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем, включающих комплексы Cu(II) (моноядерные хлоридные комплексы, биядерные хлоридные комплексы, ацетатные комплексы) и алкильные радикалы (метильный, циклобутильный). Показано, что в случае моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) при взаимодействии с органическими радикалами реализуется лишь один механизм – синхронный перенос лиганда, а в случае биядерных хлорокомплексов и ацетатных комплексов Cu(II) существуют два конкурирующих механизма: перенос лиганда и ступенчатый механизм с образованием медьорганических интермедиатов. Впервые путем квантово-химических расчетов подтверждено существование медьорганических соединений, являющихся аддуктами комплексов Cu(II) и алкильных радикалов, установлено их геометрическое и электронное строение, а также пути их превращений. Образование таких интермедиатов сопровождается окислением органического фрагмента, который в зависимости от структуры радикала образует различные продукты, в том числе соединения с кратной связью.

Впервые установлена полная схема фотохимических и фотофизических процессов под действием света в полосу переноса заряда $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ с участием тетрахлокоупратов четвертичного аммония в среде слабополярных растворителей и подтверждена возможность образования органокупратов(II) в ходе вторичных термических реакций.

В значительной степени новым также является использование подхода нарушенной симметрии для моделирования химических реакций в многоспиновых системах.

Практическая и теоретическая значимость работы. Установление связи между свойствами комплексов меди и алкильных радикалов (природа лигандов, нуклеарность, структура радикала), влияющих на механизм

одноэлектронных элементарных стадий реакций с участием комплексов Cu(I) и Cu(II), позволяет предсказывать состав продуктов и механизм многих практически важных каталитических и фотохимических реакций.

Методология и методы исследования. В работе использованы квантово-химические методы теории функционала плотности в комбинации с методом нарушенной симметрии для моделирования многоспиновых систем, а также подход натуральных связевых орбиталей для анализа электронного строения комплексов меди. Времязависимую теорию функционала плотности применяли для моделирования электронно-возбужденных термов и поиска равновесной геометрии возбужденного состояния CuCl_4^{2-} . Экспериментальные методы стационарного и импульсного фемтосекундного фотолиза, а также спектроскопию электронного парамагнитного резонанса использовали для установления механизма фотопревращений CuCl_4^{2-} .

Квантово-химические расчеты проводились с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, а также соответствием результатов квантово-химических расчетов экспериментальным данным, полученным в данной работе и представленным в современной литературе.

Личный вклад автора состоит в проведении квантово-химических расчетов, выборе метода расчета, анализе литературы, обработке и интерпретации полученных результатов. Эксперименты по стационарному и импульсному фотолизу проведены лично автором или при непосредственном ее участии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены автором в виде докладов на следующих всероссийских и международных конференциях: Atmosphere, Ionosphere, Safety (Калининград, 2012, 2014), International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (Ascona, Switzerland, 2012), Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций (Московская область, 2013, 2014), Современная химическая физика (Туапсе, 2013), Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2013), 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Самара, 2014).

Научные публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи, 1 статья в сборнике и 6 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, методики квантово-химических расчетов, основных результатов и обсуждения, выводов и списка цитируемой

литературы. Диссертация изложена на 121 странице, содержит 52 рисунка и 22 таблицы. Список литературы содержит 188 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы, изложенный **в главе 1**, содержит три раздела. **Раздел 1.1** включает данные по строению и свойствам хлоридных комплексов Cu(II) и Cu(I), кислородсодержащих комплексов меди(II) в кристаллической форме и в различных растворителях. **Раздел 1.2** посвящен механизмам реакций комплексов меди с радикалами алкильного типа, в том числе процессам взаимодействия комплексов меди(I) с радикалами, которые приводят к образованию органокупратов(II). Также в этой главе рассмотрены механизмы фотохимических реакций хлоридных комплексов Cu(II), в ходе которых образуются органокупраты(II). **Раздел 1.3** посвящен строению и реакционной способности Cu(II)- и Cu(III)-органических соединений.

Методика квантово-химических расчетов (глава 2). Моделирование ППЭ в системах комплексы меди(II) - алкильные радикалы $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4 - CH_3^\bullet$, $CuCl_4^{2-} - CH_3^\bullet$, $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_6 - CH_3^\bullet$, $Cu_2Cl_6^{2-} - CH_3^\bullet$, $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_6 - C_4H_7^\bullet$, $Cu(CH_3COO)_2 - CH_3^\bullet$, $Cu(CH_3COO)_2 - C_4H_7^\bullet$, где $C_4H_7^\bullet$ - циклобутильный радикал, проводили в рамках неограниченного метода теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0. Для атомов Cu, Cl, O, C, H комплексов меди и органических радикалов использовали валентно-расщепленные базисные наборы def2-TZVP, для атомов C, N, H катионов тетраметиламмония применяли базисные наборы def2-SVP. Для моделирования систем, в которых неспаренные электроны локализованы на разных атомах, использовался подход нарушенной симметрии (Broken Symmetry, BS). Геометрии всех предреакционных комплексов и продуктов реакции были подтверждены расчетами внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC), выполненными для каждого найденного переходного состояния. Все энергетические характеристики реакций были рассчитаны с учетом поправок на энергию нулевых колебаний. Учет растворителя проводили в рамках континуальной модели РСМ (хлорбензол, вода).

Расчет равновесных геометрических конфигураций модельных органокупратов $[CuCH_3Cl_n]^{2-n}$ ($n=0-4$) и ряда хлоридных комплексов меди(II) $[CuCl_n]^{2-n}$ ($n=1-4$) проводили в рамках неограниченного метода DFT с использованием функционала PBE. Базисные наборы 6-311++G(3df,3pd) использовали для всех атомов. Оптимизацию равновесных структур органокупратов $[CuCH_3Cl_n]^{2-n}$ проводили как в синглетном ($S=1$), так и в

триплетном состоянии ($S=3$). Расчет электронного строения органокупратов и других стационарных точек на ППЭ проводили тем же методом, что и оптимизацию геометрической конфигурации соответствующей структуры. Спиновую плотность определяли в рамках анализа заселенностей орбиталей по Малликену, анализ заселенностей валентных орбиталей, распределения зарядов на атомах проводили в приближении теории натуральных связевых орбиталей (Natural Bonding Orbitals, NBO).

Все расчеты, связанные с моделированием электронно-возбужденных термов тетрахлокоупратов четвертичного аммония, проводили в рамках неограниченной теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B(38HF)P86, специально калиброванного для расчетов комплексов Cu(II) [Szilagyí *et al.*, J.Phys. Chem. A, 2002], и базисных наборов aug-TZVPP для атомов Cu и Cl, SVP и SV для атомов C, H, N катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ соответственно. Учет влияния среды проводили в рамках модели COSMO с 2-хлорбутаном в качестве растворителя.

Методика эксперимента (глава 3). Тетрахлокоупрат тетрагексиламмония получали последовательным растворением $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+)\text{Cl}^-$ и безводного CuCl_2 в соотношении 6:1 в хлорбензоле или 2-хлорбутане. Стационарный фотолиз при 293 К и 77 К проводили светом ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250, снабженной стеклянным светофильтром для выделения линии с длиной волны 405 нм. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона «Varian–E3» при 77 К.

Дифференциальные спектры поглощения растворов $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$ в 2-хлорбутане, являющиеся разностью спектра в момент времени задержки t и исходного спектра поглощения, измеряли методом «возбуждение-зондирование» абсорбционной фемтосекундной лазерной спектроскопии. Импульс возбуждения формировали преобразованием импульса с несущей длиной волны 805 нм в импульс с $\lambda = 422$ нм и длительностью 40 фс. Диаметр пятна импульса накачки составлял 300 мкм, импульса зондирования 120 мкм.

Глава 4 (Реакции моноядерных хлоридных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование) включает в себя результаты моделирования ППЭ в системах $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$, $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$, а также геометрического и электронного строения комплексов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=0-4$).

На Рис. 1 представлена ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$. Расчет пути отрыва атома хлора показал, что этот процесс протекает через переходное состояние **TS1a** с энергией активации 5.5 ккал/моль с образованием комплекса Cu(I) - $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}^1\text{Cl}_3$ и метилхлорида CH_3Cl . Оптимизация геометрической структуры органокупрата $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCH}_3\text{Cl}_4$ в синглетном состоянии

приводит к минимуму (**P2a'**) на ППЭ (Рис. 1), однако в этой системе нам не удалось обнаружить пути его образования прямым присоединением метильного радикала по атому меди.

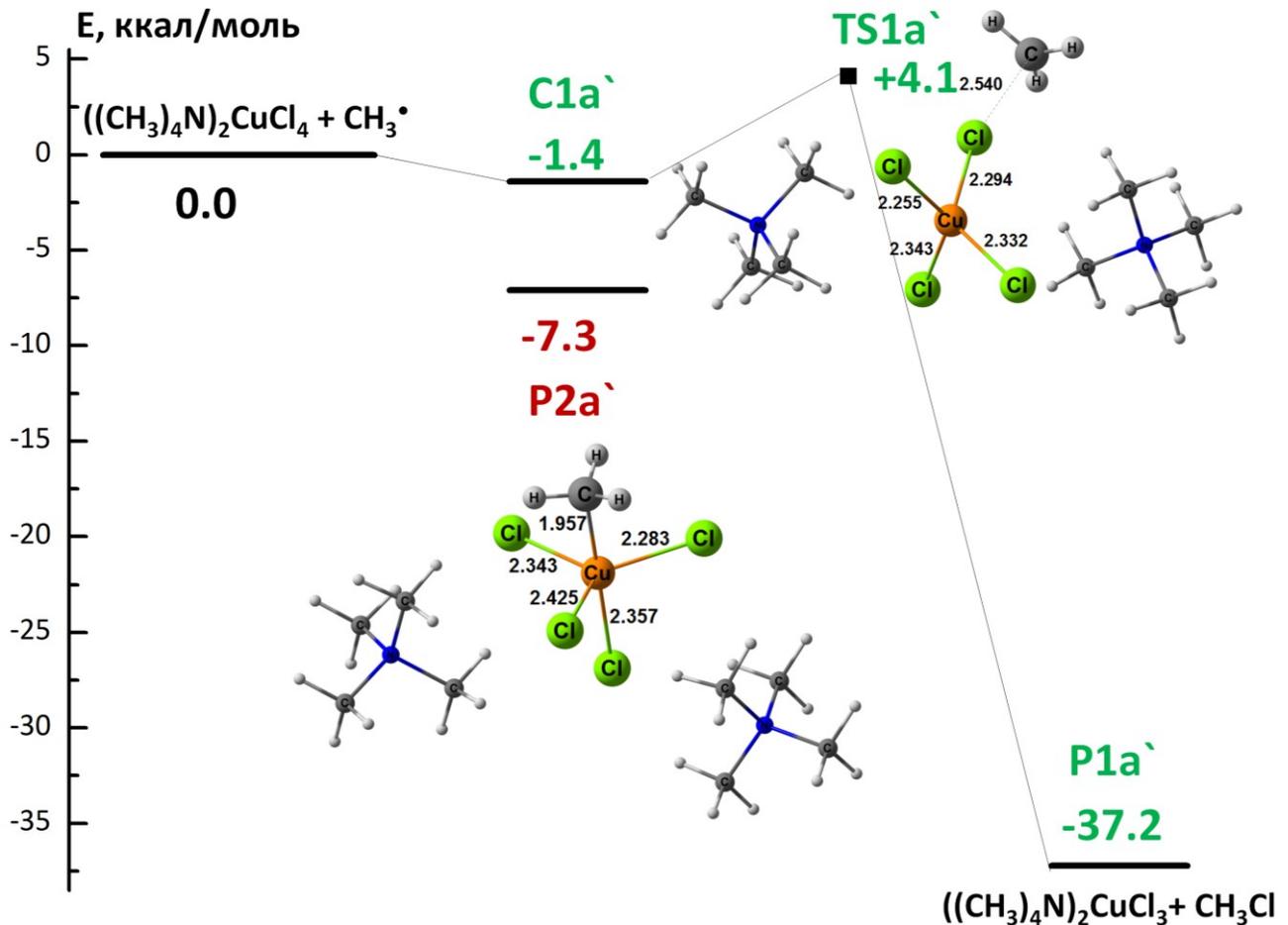


Рисунок 1. Структура ППЭ и геометрическое строение некоторых стационарных точек (**TS1a'**, **P2a'**) системы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$.

Структура ППЭ в случае более простой модели - системы $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$ имеет схожее строение. В этом случае также было обнаружено существование минимума, отвечающего органокупрату $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$ (**P2a**) в синглетном состоянии, который через переходное состояние может претерпевать одностадийный отрыв CH_3Cl с барьером 13.2 ккал/моль. Таким образом, в системе $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$ квантово-химические расчеты предсказывают протекание следующих реакций:



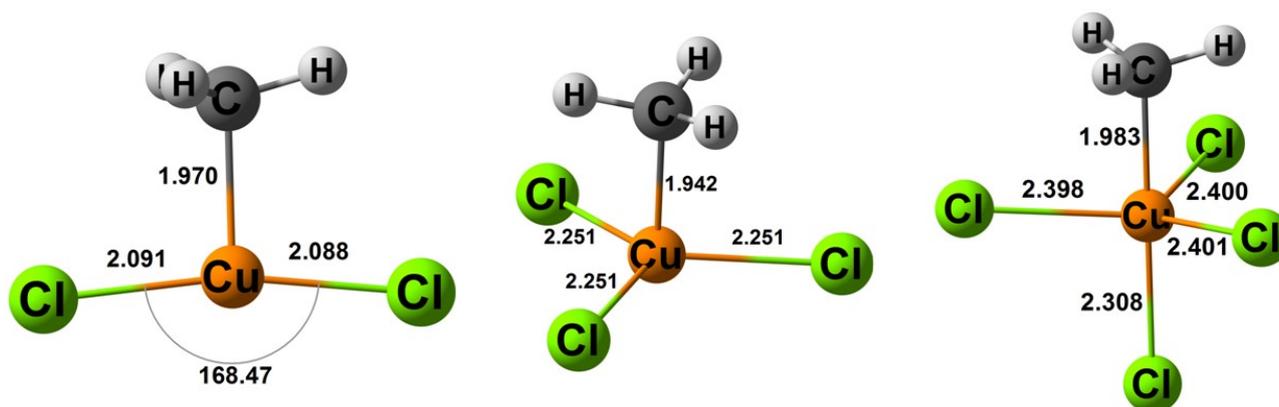


Рисунок 2. Геометрические структуры комплексов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=2-4$).

Таблица 1. Значения натуральных зарядов (q) на атоме Cu и фрагменте CH_3 в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ ($n=2-4$). Для атома Cl приведено среднее значение заряда

Комплекс	$q(\text{Cu})$	$q(\text{CH}_3)$	$q(\text{Cl})$
CuCl_2	0.88		-0.44
CuCH_3Cl_2	0.97	0.05	-0.51
CuCl_3^-	0.99		-0.66
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$	1.04	0.02	-0.69
CuCl_4^{2-}	1.05		-0.76
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$	1.07	-0.14	-0.73

Для установления закономерностей электронного строения комплексов, являющихся аддуктами хлорокупратов(II) и алкильных радикалов, в том числе природы связи C-Cu в них, был проведен квантово-химический расчет модельных структур общей формулы $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ (Рис. 2). Анализ натуральных связевых орбиталей этих комплексов при $n=2-4$ показал наличие слабополярной ковалентной связи Cu-C(sp^3). В Табл. 1 приведены значения зарядов на атоме меди и метильном фрагменте в

$[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=2-4$) в сравнении с соответствующими хлоридными комплексами Cu(II) $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$. В комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ наблюдали увеличение заряда на атоме меди по сравнению с соответствующими хлоридами, что указывает на окисление атома меди в них при взаимодействии с метильным радикалом.

Хлороорганокупраты - аддукты хлорокомплексов меди(II) и радикалов согласно нашим расчетам схожи по строению и реакционной способности с органокупратами(III), которые, как было доказано экспериментально [Nakamura E. *et al.*, Chem. Rev., 2011], являются интермедиатами нуклеофильных органических реакций с участием медь(I)органических реактивов. С другой стороны, образование органокупратов(II), сопровождающееся окислением меди, экспериментально наблюдали и для реакций хлоридных комплексов Cu(I) с органическими радикалами [Navon N. *et al.*, Organometallics, 1995]. На

основании этих данных, а также результатов наших расчетов можно предположить, что комплексы $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ могут существовать, однако путь прямого присоединения органического радикала к атому меди тетрахлорокупрата не является путем их образования.

Далее для выяснения влияния нуклеарности комплексов меди на механизм их реакций с радикалами были проведены аналогичные расчеты для систем, включающих биядерный комплекс $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

Глава 5 (Реакции биядерных хлоридных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование) посвящена моделированию ППЭ и электронных свойств систем $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$ и $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ ($\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ - циклобутильный радикал). Биядерные комплексы Cu(II) представляют собой системы с открытой оболочкой, в которых неспаренные электроны локализованы на различных атомных центрах. Основное состояние для биядерного хлорокупрата может быть как триплетным, так и синглетным (так называемый открытый синглет, Open Shell Singlet, OSS). Расчет равновесных геометрических конфигураций комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ показал, что в обоих случаях основное состояние характеризуется ферромагнитным взаимодействием, то есть является триплетным состоянием, которому соответствуют структуры, приведенные на Рис. 3. Рассчитанные значения длин связи Cu-Cl в рассматриваемых комплексах близки к экспериментальным значениям в кристаллических структурах, имеющих неплоскую геометрию аниона $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$; причем различия составляют не более 0.1 Å. Системы, включающие биядерные хлорокупраты в триплетном состоянии и органические радикалы, могут быть как в кватерном ($S=4$), так и в дублетном состоянии ($S=2$). Расчеты

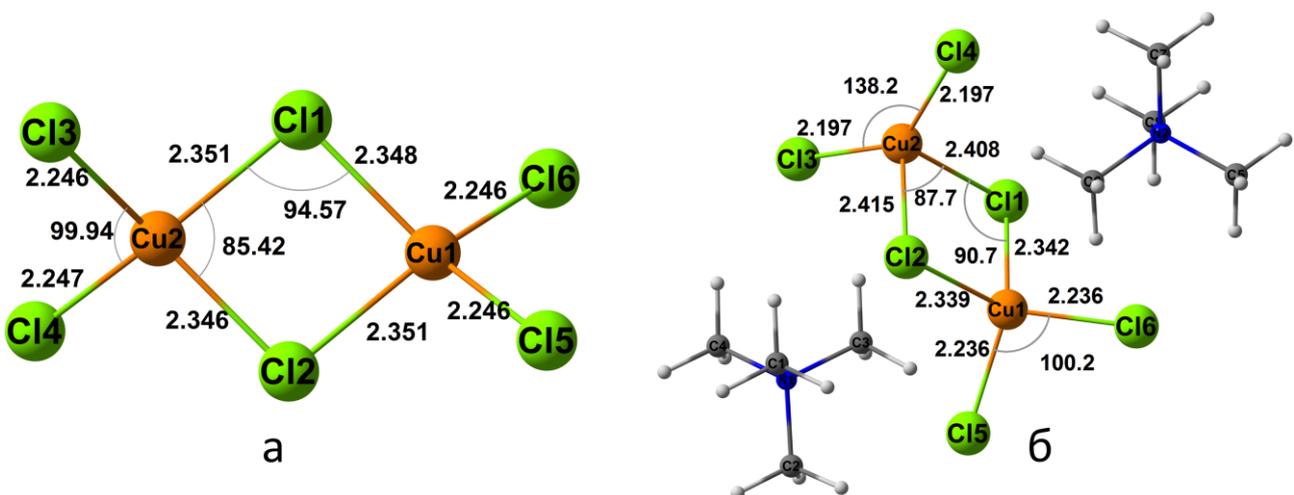


Рисунок 3. Оптимизированные геометрии комплексов $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (а) и $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ (б) в триплетном состоянии. Метод расчета: UPBE0/(BS)def2-tzvp/svp.

показывают, что сближение фрагментов $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и CH_3^\cdot с $S=4$ приводит лишь к увеличению энергии, поэтому в дальнейшем мы проводили моделирование реакций только для дублетного состояния систем биядерные хлорокупраты - органические радикалы.

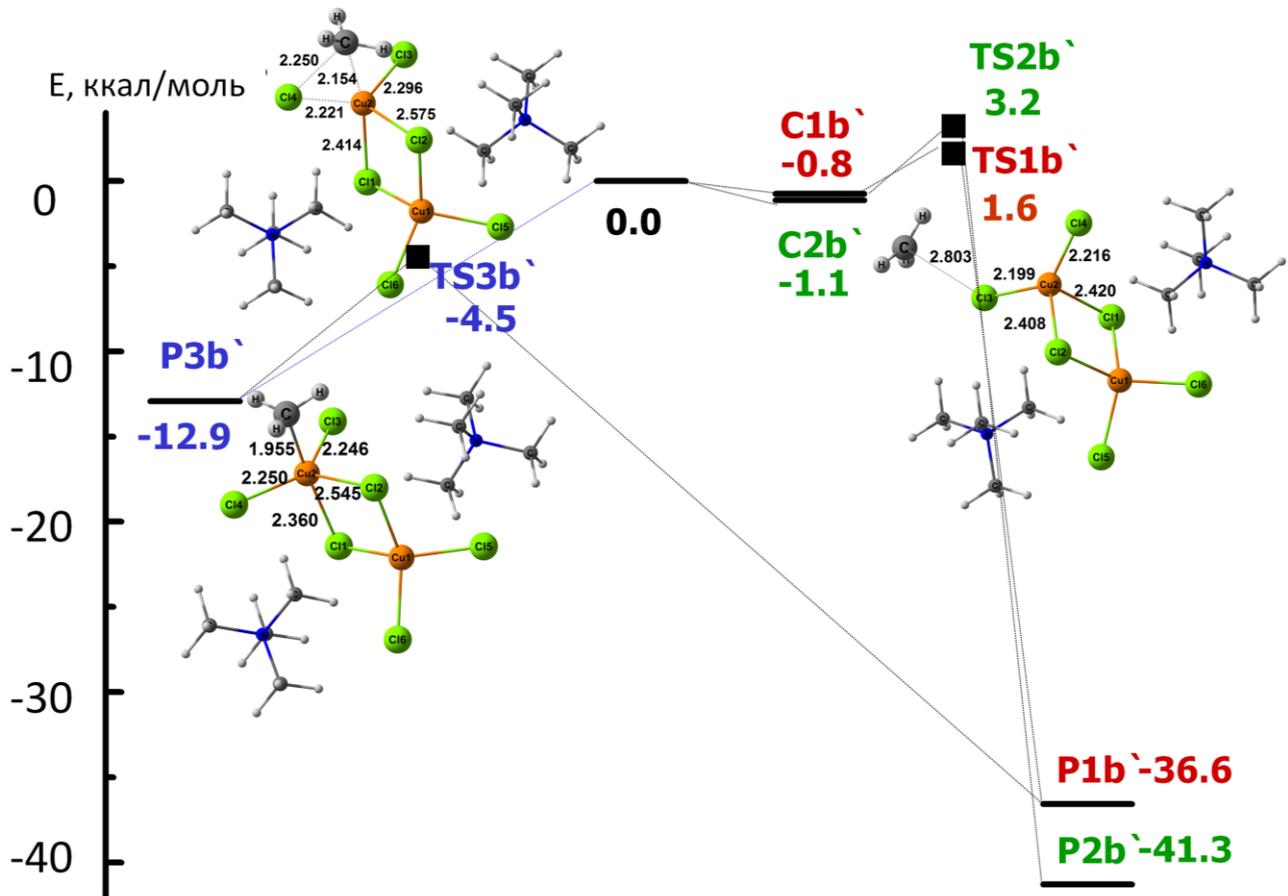


Рисунок 4. Строение ППЭ и геометрии, соответствующие некоторым стационарным точкам системы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6 - \text{CH}_3^\cdot$. Нулевая энергия соответствует энергии изолированных частиц $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6 + \text{CH}_3^\cdot$. Представлены геометрические структуры стационарных точек $\text{TS1b}'$, $\text{P3b}'$, $\text{TS3b}'$.

При моделировании процессов взаимодействия в системах, включающих биядерные хлорокомплексы меди(II) и алкильные радикалы, рассматривали три возможных направления атаки радикала: по атому меди, по концевому и мостиковому атомам хлора. По всем трем направлениям была обнаружена возможность протекания химических реакций (Рис. 4). Процессы отрыва концевому и мостиковому атому хлора метильным радикалом протекают через барьеры порядка 2.4 ($\text{TS1b}'$) и 4.3 ккал/моль ($\text{TS2b}'$) с образованием гетеровалентных комплексов меди с общей формулой $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]$ и метилхлорида CH_3Cl . Сканирование ППЭ системы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\cdot$

вдоль координаты Cu-C позволило обнаружить самопроизвольный путь образования органокупрата $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$ (**P3b'**) прямым присоединением алкильного радикала. Органокупрат **P3b'** через переходное состояние **TS3b'** с барьером порядка 8.4 ккал/моль может переходить в продукт отрыва концевго атома хлора (**P1b'**) путем синхронного разрыва связей Cu-C и Cu-Cl с образованием CH_3Cl . К сожалению, на данный момент отсутствует экспериментальное подтверждение образования биядерных по меди органокупратов, однако наличие их мооядерных аналогов указывает на высокую вероятность существования комплексов типа **P3b'**.

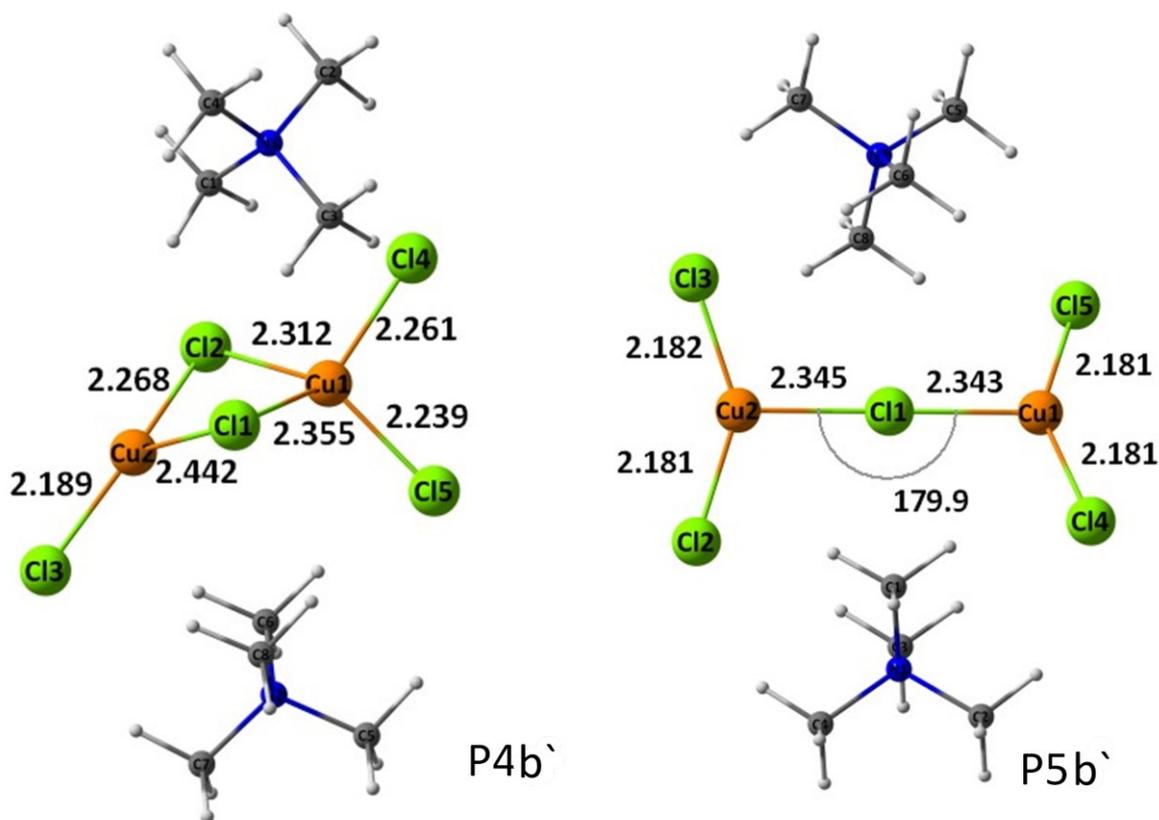


Рисунок 5. Оптимизированные структуры гетеровалентных хлоридных комплексов $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_5$.

Продуктами отщепления атомов хлора от биядерных хлорокупратов являются биядерные гетеровалентные комплексы, содержащие фрагмент $Cu_2Cl_5^{2-}$. Продукту отрыва концевго атома хлора от комплекса $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_6$ соответствует комплекс **P4b'**, продукту отрыва мостикового атома хлора соответствует комплекс **P5b'** (Рис. 5). В Табл. 2 представлены натуральные заряды на атоме меди в комплексах **P4b'**, **P5b'** в сравнении с зарядами на атомах меди в исходном комплексе $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_6$. В случае

Таблица 2. Относительные значения натуральных зарядов на атомах Cu в гетеровалентных комплексах и в $(N(CH_3)_4)_2[CuCl_6]$

Комплекс	Cu1	Cu2
$(N(CH_3)_4)_2[CuCl_6]$	1.14	1.21
P4b`	1.09	0.67
P5b`	0.92	0.92

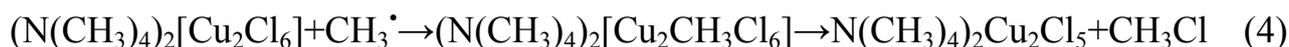
продукта отрыва концевго атома хлора происходит восстановление только одного из атомов меди, заряд на втором атоме Cu близок к значению заряда на атоме меди в $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$. В случае комплекса **P5b`** наблюдали симметричное распределение зарядов, указывающее на то, что при отрыве мостикового хлора образуется комплекс

со смешанной валентностью. Анализ устойчивости этих комплексов показал, что комплекс **P4b`** может через барьер около 2.8 ккал/моль (**TS4b`**) превращаться в **P5b`**, который в свою очередь практически самопроизвольно (барьер меньше 1 ккал/моль, **TS5b`**) распадается на хлоридный комплекс меди(I) $N(CH_3)_4CuCl_2$ и хлоридный комплекс меди(II) $N(CH_3)_4CuCl_3$.

Таким образом, в системах, включающих биядерные хлоридные комплексы меди и метильный радикал, возможна реализация двух путей реакции: синхронный перенос атома хлора



и ступенчатый процесс, приводящий к тем же продуктам, но через промежуточное образование органокупрата:



Обнаруженная в результате расчетов возможность образования органокупратов в системах, включающих комплексы меди(II) и алкильные радикалы, подтверждает предложенную ранее схему реакций комплексов Cu(II) с радикалами [Kochi J.K. et al., JACS, 1972]. Однако конечные продукты реакций (3) и (4) с участием простейшего алкильного радикала CH_3^\bullet одинаковы, поэтому при поиске систем, в которых разные механизмы реакций приводили бы к разным продуктам, было рассмотрено взаимодействие биядерных хлорокупратов с циклобутильным радикалом $C_4H_7^\bullet$. Ранее экспериментально было показано, что по ступенчатому механизму помимо пути образования RCl возможно синхронное элиминирование с образованием циклобутена.

Действительно, проведенные нами расчеты ППЭ системы $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^\bullet$ показывают (Рис.6, Рис. 7), что помимо отщепления

RCI от **P1c'**, образующегося безбарьерно, был найден еще один путь, который приводит к одновременному разрыву связей Cu-C, Cu-Cl и C-H с образованием циклобутена C₄H₆ и отщеплением HCl. Таким образом, в случае комплекса **P1c'** могут протекать следующие реакции:

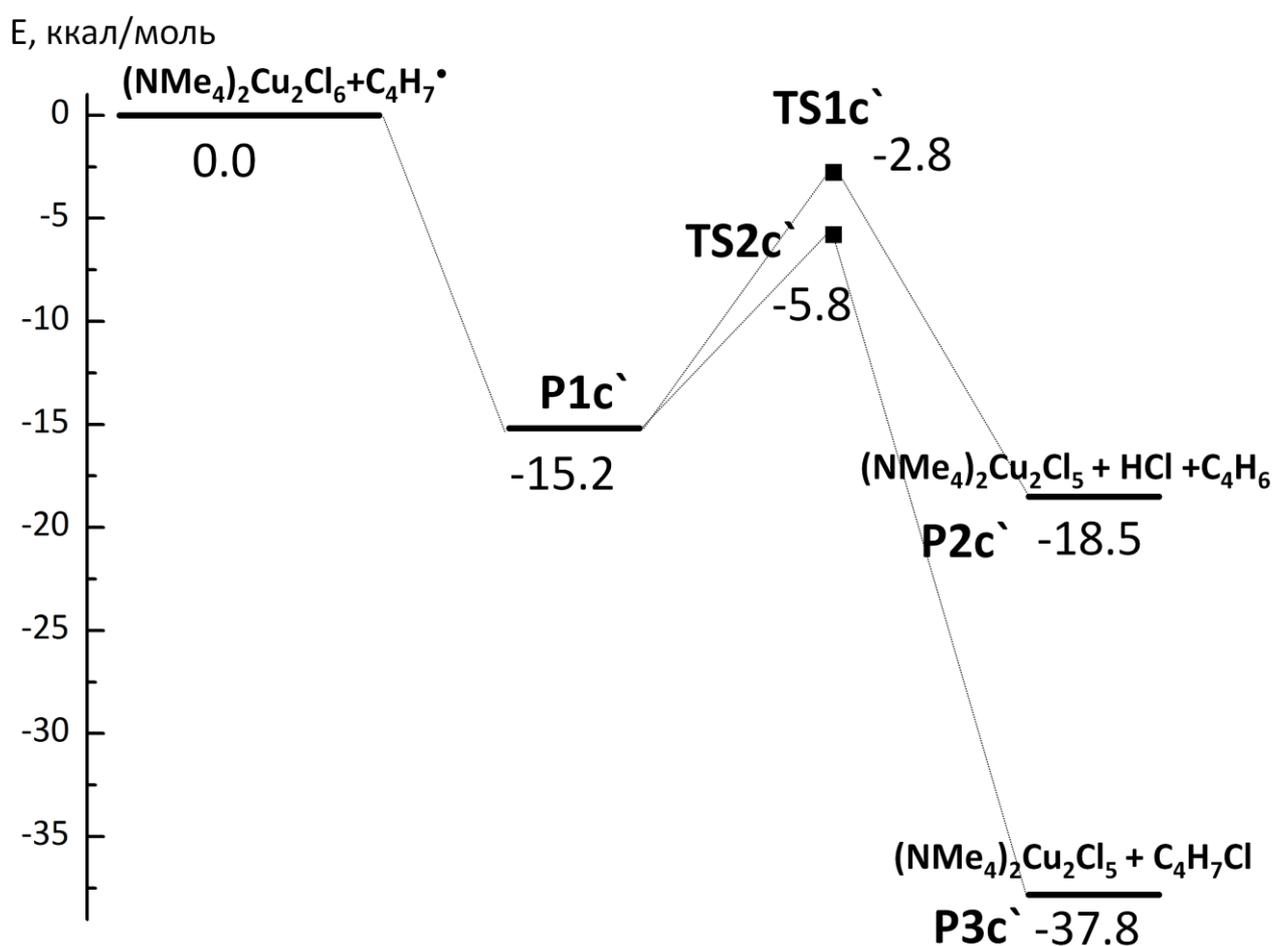


Рисунок 6. Строение ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^\bullet$.

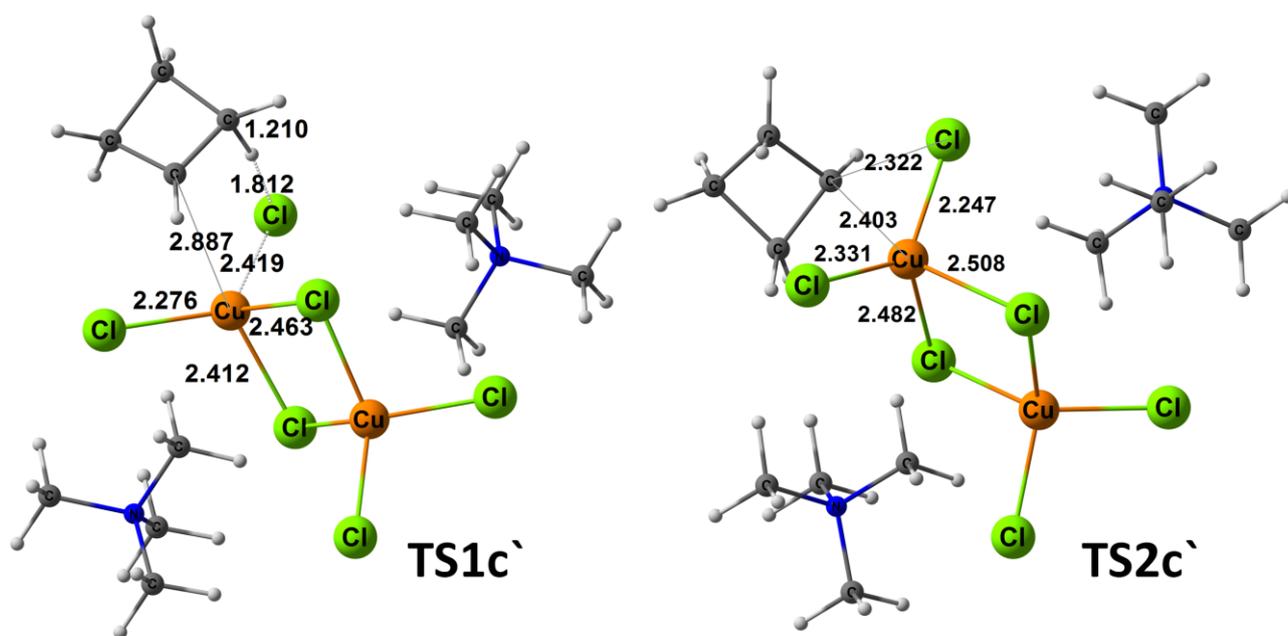


Рисунок 7. Геометрические структуры переходных состояний $TS1c'$ и $TS2c'$.

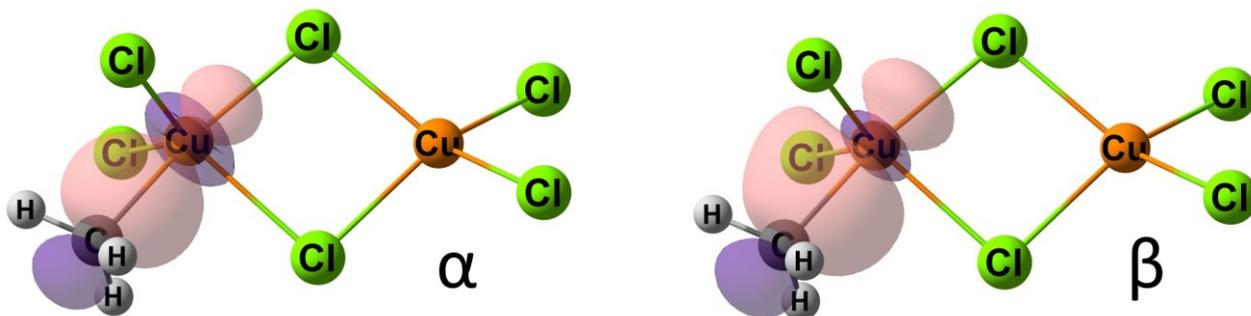


Рисунок 8. Cu-C натуральная связевая орбиталь в α - и β -подсистемах в комплексе $[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$.

Анализ электронной структуры комплексов $P3b'$, $P3b$, $P1c'$ показал наличие ковалентной слабополярной связи Cu-C в α ($s = +1/2$) и β ($s = -1/2$) электронных подсистемах. Визуализация распределения электронной плотности, соответствующей этой связи, представлена на Рис. 8 на примере комплекса $P3b$. В Табл.3 приведены значения натуральных зарядов на некоторых атомах и атомных фрагментах в стационарных точках реакций (4), (5) и (6). При присоединении алкильного радикала к атому меди в биядерных хлорокупратах наблюдается снижение натурального заряда на атоме меди по сравнению с $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и локализация небольшого положительного заряда на органическом фрагменте. На пути отщепления RCl и хлороводорода в

переходных состояниях **TS3b'**, **TS1c'**, **TS2c'** заряд на органическом фрагменте возрастает.

Таблица 3. Значения натуральных зарядов на атомах меди и алкильном фрагменте в различных стационарных точках на ППЭ систем $[\text{CuCl}_6] - \text{CH}_3\cdot$ и $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{CuCl}_6] - \text{C}_4\text{H}_7\cdot$. Обозначения структур соответствуют стационарным точкам на Рис. 4 и Рис. 6

Комплекс		Cu1	Cu2	R
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} + \text{R}\cdot$		1.16	1.21	0.00
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$	P3b'	1.16	1.04	0.07
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$	TS3b'	1.17	0.90	0.18
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	P1c'	1.14	0.98	0.22
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS1c'	1.14	0.72	0.60
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS2c'	1.14	0.78	0.38

Таким образом, для биядерных хлорокомплексов Cu(II) возможны два конкурирующих пути реакций с радикалами: перенос атома хлора на радикал и образование органокупратов. Этим может объясняться существенное влияние нуклеарности на реакционную способность комплексов меди(II) в радикальных реакциях, так как в случае моноядерных хлорокомплексов меди существует лишь один путь взаимодействия – путь переноса атома хлора. Кроме того, в случае биядерных хлорокупратов процесс присоединения радикала по атому меди протекает самопроизвольно, и дальнейшие превращения органокупратов протекают через бóльшие энергетические барьеры, чем необходимо для возвращения системы в исходное состояние изолированных реагентов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-} - \text{R}\cdot$. Следовательно, низкая реакционная способность биядерных хлорокомплексов Cu(II) в радикальных реакциях, обнаруженная экспериментально [Голубева Е.Н. и др., Кинетика и катализ, 2008], может быть связана с тем, что существует равновесие между системой хлорокупраты:органические радикалы и хлороорганокупратами, сдвинутое в сторону последних. Биядерные хлороорганокупраты, в свою очередь, могут давать набор продуктов реакции, но с относительно низкими скоростями.

Проведенные нами квантово-химические расчеты показали, что биядерные хлороорганокупраты по электронному строению и реакционной способности схожи с ключевыми интермедиатами реакции между алкильными

радикалами и комплексами меди(II) с кислородсодержащими лигандами, протекающей, согласно предложенной Коши схеме, по ступенчатому механизму переноса электрона. Действительно, при присоединении алкильного радикала к одному из атомов меди фрагмента $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ происходит частичное восстановление меди(II) и на органическом фрагменте локализуется положительный заряд, который увеличивается при дальнейшем движении по пути реакций, приводящих к образованию алкена или алкилгалогенида, а также других продуктов реакций, характерных для органических катионов. Далее для подтверждения согласованности полученной нами схемы с результатами Коши было проведено моделирование ППЭ систем, в которых, согласно литературным данным, реализуется ступенчатый механизм. Такими системами, прежде всего, являются ацетатные комплексы Cu(II) и алкильные радикалы.

Глава 6 (Реакции ацетатных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование) включает результаты моделирования ППЭ систем $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$, а также анализ электронного строения стационарных точек на ППЭ этих систем.

Предварительно рассчитанная нами геометрическая конфигурация комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ имеет плоскую структуру с симметрией C_{2h} (Рис. 9). Расстояния Cu-O составили 1.972-1.973 Å, что близко к экспериментальным значениям расстояний C-O в растворах карбоксилатов меди(II).

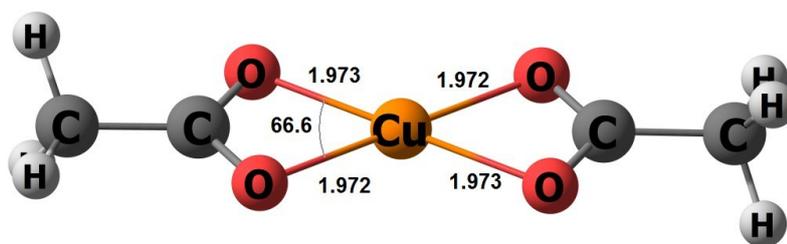


Рисунок 9. Оптимизированная структура комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ представлена на Рис. 10. Два найденных реакционных пути в этой системе соответствуют двум следующим химическим реакциям:



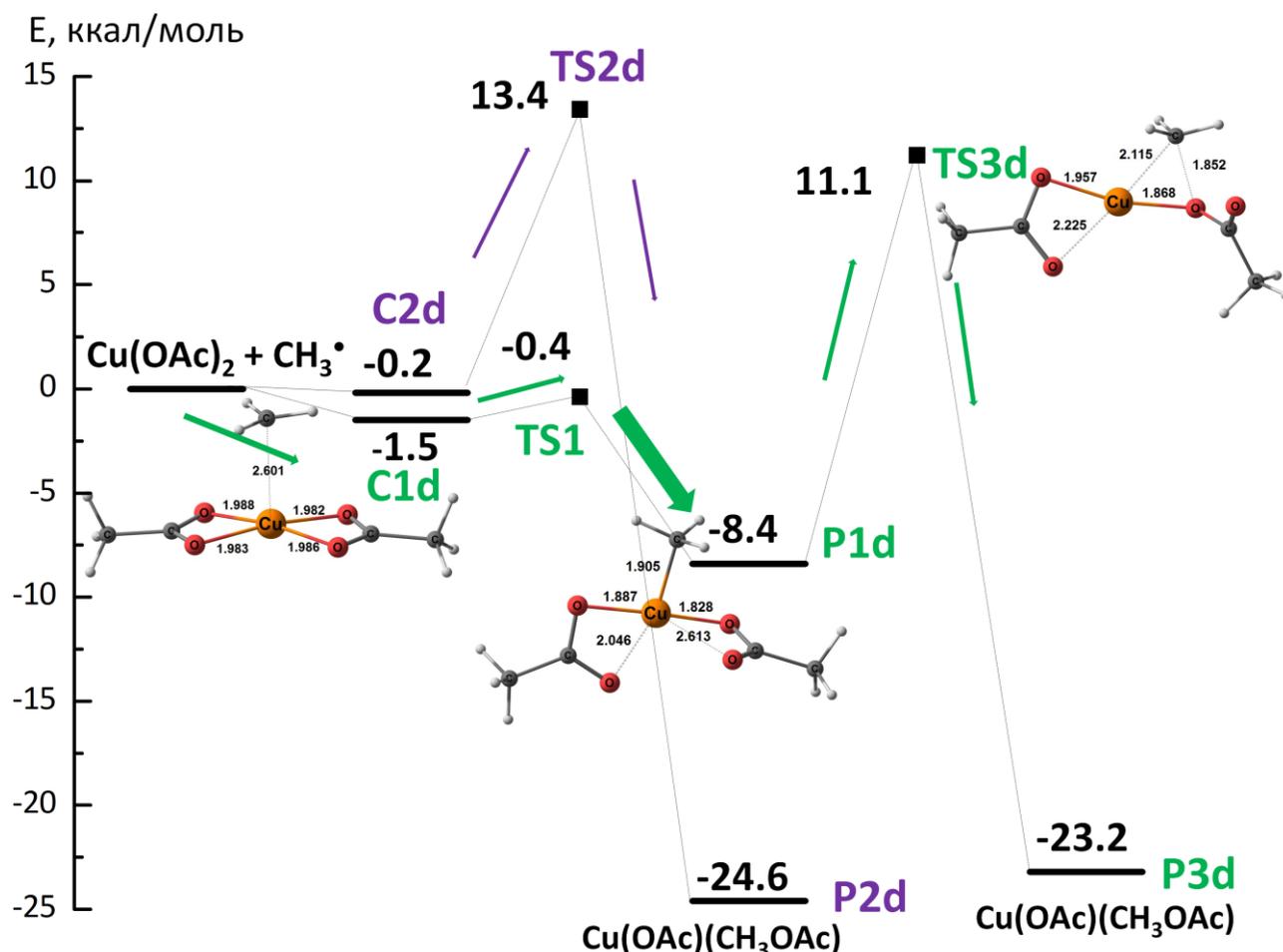


Рисунок 10. Структура ППЭ в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\cdot$. Представлены геометрические структуры стационарных точек C1d , P1d , TS3d .

Реакция (7) представляет собой процесс, аналогичный процессу переноса лиганда для хлоридных комплексов меди(II) (стационарные точки C2d , TS2d , P2d). Продуктом этой реакции является комплекс Cu(I) , в координационную сферу которого входят карбоксильная группа и молекула метилацетата, образованного присоединением CH_3 ко второй карбоксильной группе.

Реакция (8) включает практически безбарьерное образование органокупрата $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (P1d), при образовании которого метильный радикал вытесняет один из атомов кислорода из плоскости комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Комплекс P1d через энергетический барьер 19.5 ккал/моль (TS4d) образует комплекс P3d , схожий по структуре с комплексом P2d , в котором одним из лигандов является метилацетат.

Таким образом, структура ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\cdot$ качественно схожа с ППЭ систем, включающих биядерные хлоридные комплексы меди(II) и алкильные радикалы. Здесь также можно наблюдать две

конкурирующие реакции – перенос лиганда и образование органокупратов, которое, в отличие от хлорocupратов, возможно и для моноядерного комплекса.

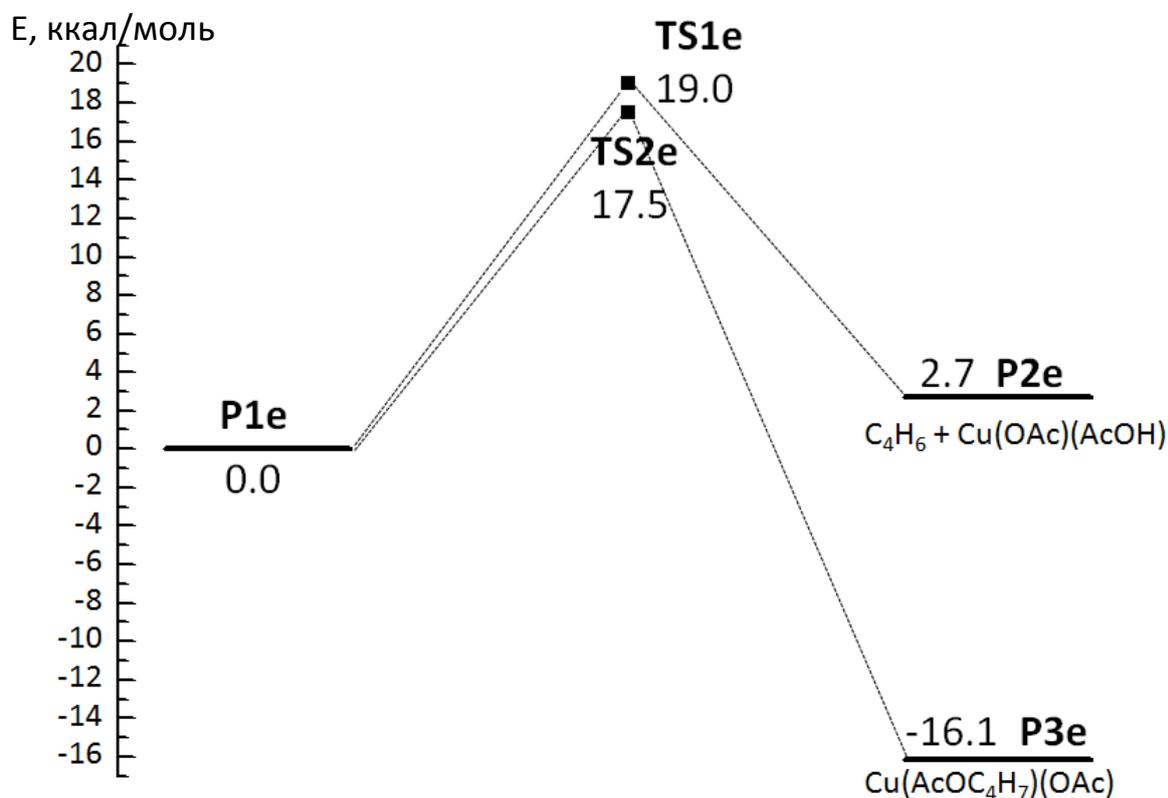


Рисунок 11. Строение ППЭ в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$.

По аналогии с системой $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ был проведен поиск путей элиминирования и замещения в реакциях комплекса $\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**P1e**). Анализ ППЭ (Рис. 11) этого комплекса показал наличие двух переходных состояний **TS1e** и **TS2e**, которые соответствуют реакциям (9) и (10) и приводят к образованию циклобутена и циклобутилхлорида соответственно:



Согласно результатам квантово-химических расчетов продуктами реакций между комплексами меди(II) с кислородсодержащими лигандами и алкильными радикалами будет смесь различных органических веществ, в том числе алкенов и сложных эфиров, которые будут образовываться

приблизительно в равном количестве, так как энергии активации этих процессов близки. Действительно, в работах Коши на примере систем, содержащих ацетат меди и различные алкильные радикалы, наблюдали именно такой состав продуктов реакций.

Анализ натуральных связевых орбиталей показал существование ковалентной Cu-C связи в комплексах **P1d** и **P1e**, образованных ацетатом меди и алкильными радикалами (Рис. 12).

Таблица 4. Значения натуральных зарядов на атомах меди и алкильном фрагменте в различных стационарных точках на ППЭ систем $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$

Комплекс	Cu	R
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{R}^\bullet$	1.37	0.00
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ P1d	1.25	0.01
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ TS2d	0.99	0.25
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ P1e	1.20	0.19
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ TS1e	0.87	0.59
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ TS2e	0.94	0.42

Значения натуральных зарядов в некоторых стационарных точках ППЭ систем, содержащих ацетат меди и различные алкильные радикалы, приведены в Табл. 4. В этих системах наблюдали ту же тенденцию, что и в случае биядерных хлорокомплексов меди(II): локализацию положительного заряда на алкильном фрагменте при присоединении радикала к атому меди и увеличение заряда на этом фрагменте вдоль путей реакций (8), (9) и (10).

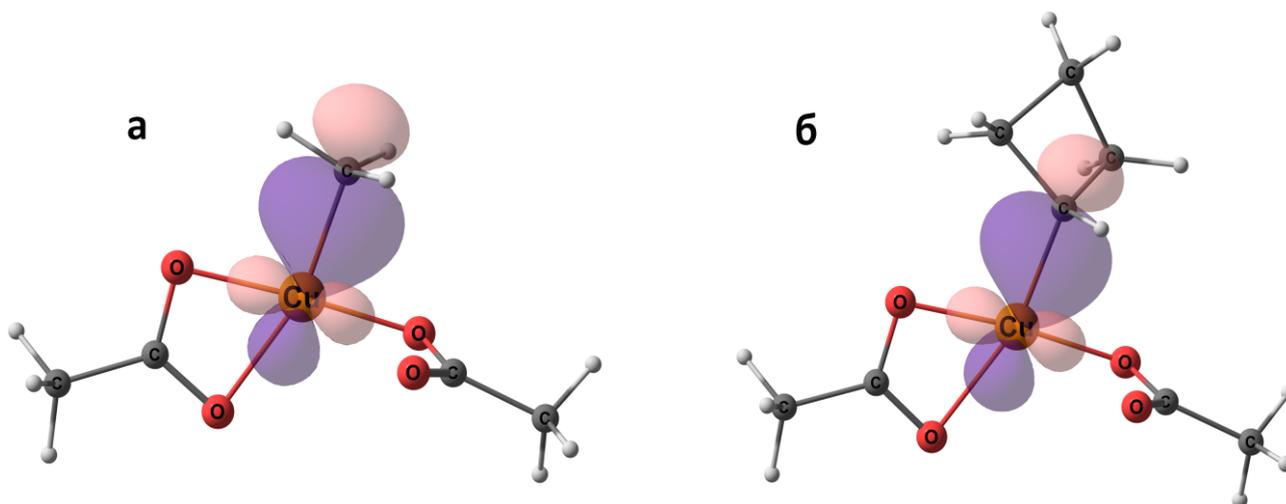


Рисунок 12. Cu-C натуральная связевая орбиталь в комплексах $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (а) и $\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (б).

Таким образом, природа лигандов наряду с нуклеарностью комплексов меди является еще одним фактором, влияющим на структуру ППЭ реакций с радикалами. Проведенные нами расчеты подтверждают предложенную ранее

схему взаимодействия комплексов меди(II) с радикалами, которая реализуется для комплексов меди(II) с кислородосодержащими лигандами и для биядерных хлорокупратов. В этих системах существуют два конкурирующих механизма: перенос лиганда и перенос электрона. Первый процесс, одностадийный перенос лиганда от комплекса меди к радикалу, сопровождается восстановлением меди(II) и характерен для моноядерных анионных хлоридных комплексов. Второй механизм включает стадию практически безбарьерного образования медьорганического интермедиата, протекающего с восстановлением меди и окислением органического фрагмента, на что указывает изменение распределения зарядов на пути реакции.

Согласно данным, представленным в главах 4-6, медьорганические интермедиаты могут формироваться в системах, включающих различные комплексы Cu(II) и органические радикалы. Известно, что другой класс органокупратов образуется в ходе фотопревращений с участием хлорокомплексов Cu(II). Однако механизм их образования не ясен, в частности неизвестно, являются ли они продуктами первичного фотохимического акта вторичных реакций образующихся органических радикалов и соединений Cu(I).

В Главе 7 (Взаимодействие моноядерных хлоридных комплексов меди(I) с радикалами) рассмотрены фотопроцессы с участием тетрахлорокупратов четвертичного аммония в растворах в рамках методов стационарного и импульсного фотолиза, дополненные моделированием возбужденных состояний методами DFT, с целью установления механизма образования органокупратов в этих системах.

Ранее было показано [Gromov O.I. *et al.*, J. Phys. Chem. A, 2013], что парамагнитными продуктами фотолиза замороженных растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4^{2-}]$ в 2-хлорбутане при 77 К светом с длиной волны 405 нм, близкой к максимуму полосы переноса заряда $Cl^- \rightarrow Cu^{2+}$, являются радикалы алкильного типа $CH_3-CH^{\bullet}-CH_2\sim$ и $\sim CH_2-CH^{\bullet}-CH_2\sim$ (R^{\bullet}), образованные отщеплением атомов водорода от алкильных заместителей катиона четвертичного аммония, а также два органокупрата(II) $\{CuRCl_3^-\}$ и $\{CuRCl_2\}$.

На Рис.13 представлены полученные нами зависимости расхода $CuCl_4^{2-}$ и образования парамагнитных продуктов стационарного фотолиза от времени фотолиза $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4^{2-}]$ в 2-хлорбутане при 77 К. Характер зависимостей, прежде всего наблюдаемое практически параллельное накопление продуктов реакции, не позволил однозначно определить, на какой стадии образуются органокупраты: в ходе первичного фотопроцесса или в результате вторичных термических реакций с участием комплексов Cu(I) и органических радикалов. Поэтому для определения механизма образования органокупратов был проведен импульсный фотолиз растворов

$[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане в фемто- и пикосекундном временном диапазоне при 293 К.

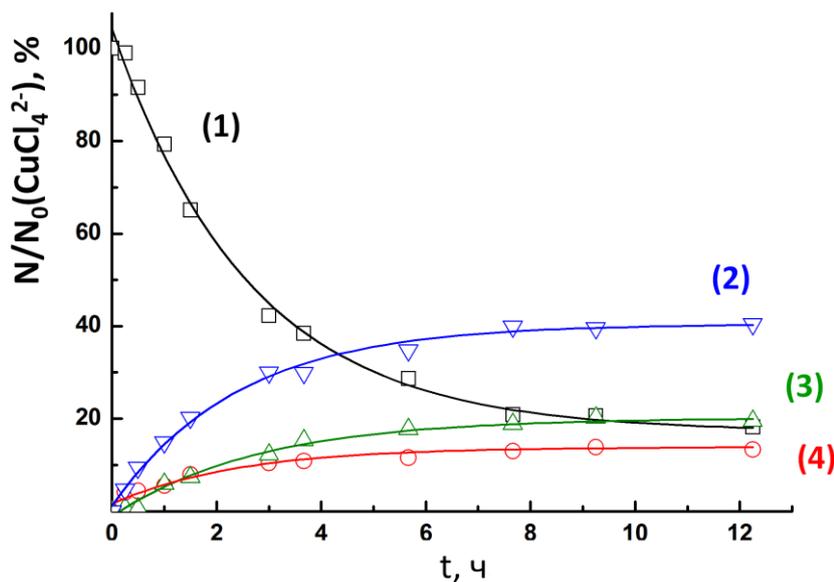


Рисунок 13. Зависимости концентрации $CuCl_4^{2-}$ и продуктов от времени фотолиза $[(C_6H_{13})_4N]_2[CuCl_4^{2-}]$ в 2-хлорбутане при 77 К.; 1 – $CuCl_4^{2-}$, 2 – R^* , 3 – $\{CuRCl_3\}$, 4 – $\{CuRCl_2\}$. Концентрации нормированы на начальную концентрацию $CuCl_4^{2-}$.

Дифференциальные спектры поглощения продуктов импульсного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане светом с длиной волны 422 нм (время импульса 40 фс) представлены на Рис. 14. На коротких временах (до 1 пс) в электронных спектрах наблюдали появление широкого поглощения в области 475-750 нм и отрицательное поглощение в области 450-475 нм. Последнее может быть связано с сигналом выцветания или относиться к стимулированному испусканию электронно-возбужденного состояния $CuCl_4^{2-}$. При временах более 1 пс линии спектра сужаются и можно выделить две полосы с максимумами при 480 и 590 нм. Однако эти полосы поглощения не отвечают полосам поглощения органокупратов(II). Предположительно, новые полосы являются поглощением промежуточных возбужденных состояний, через которые протекает релаксация в основное состояние. Для проверки этого предположения нами были рассчитаны термы основного и первых десяти возбужденных состояний $CuCl_4^{2-}$.

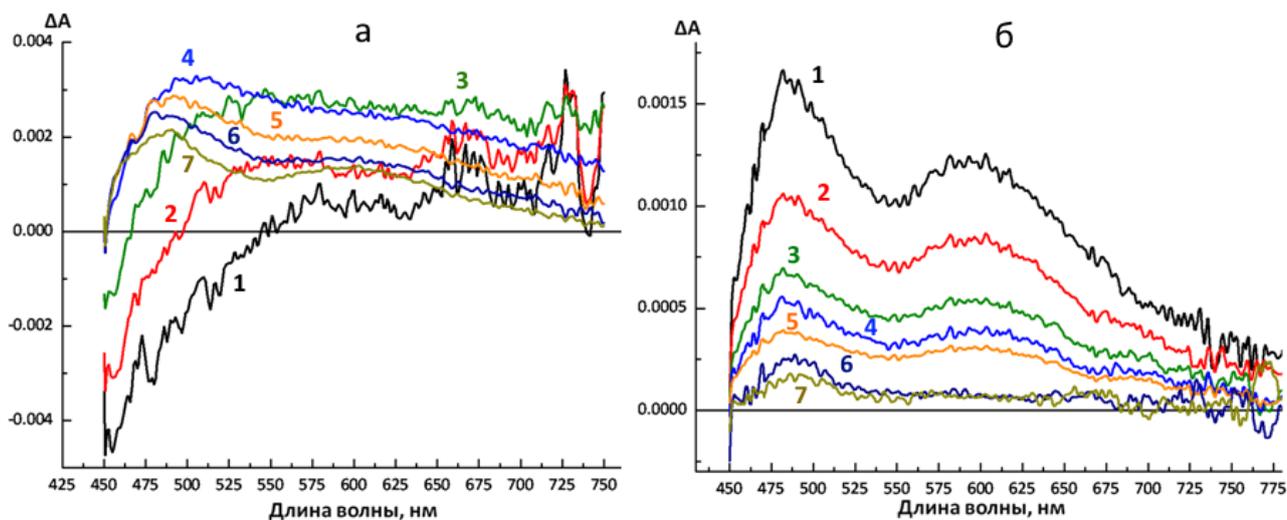


Рисунок 14. Дифференциальные спектры поглощения продуктов фотолиза $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане светом с длиной волны 422 нм. (а) – интервал 0.1 – 2 пс: 1 – 0.10 пс, 2 – 0.13 пс, 3 – 0.20 пс, 4 – 0.50 пс, 5 – 1 пс, 6 – 1.5 пс, 7 – 2.0 пс; . (б) – интервал 2.3 – 100 пс: 1 – 2.3 пс, 2 – 4.3 пс, 3 – 6.3 пс, 4 – 8.3 пс, 5 – 10 пс, 6 – 20 пс, 7 – 100 пс.

На Рис. 15 представлены полученные в результате квантово-химических расчетов в рамках времязависимой теории функционала плотности электронно-возбужденные термы модельной системы $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$ вдоль одной из связей Cu-Cl. Первые четыре состояния **1-4** отвечают *d-d*-состояниям, а термы, лежащие выше 20000 см^{-1} , относятся к состояниям переноса заряда $Cl^- \rightarrow Cu^{2+}$. В соответствии с экспериментальными и теоретическими данными по электронной спектроскопии $CuCl_4^{2-}$ возбуждение светом с длиной волны 405 и 422 нм будет приводить к переходу в два близлежащих состояния **6** и **7**. Мы предполагаем, что заселение состояний **6** и **7** может приводить к внутренней конверсии на колебательно-возбужденные уровни *d-d* состояний, что позволяет наблюдать в электронных спектрах полосы поглощения возбужденных состояний (Excited State Absorption, ESA). Действительно, квантово-химический расчет показывает, что энергии переходов **4**→**6**, **7** и **4**→**5** составляют ~ 21900 и $\sim 17200\text{ см}^{-1}$, что близко к экспериментально наблюдаемым полосам при 480 нм ($\sim 20800\text{ см}^{-1}$) и 590 нм ($\sim 16900\text{ см}^{-1}$).

Результаты квантово-химических расчетов также могут быть использованы для подтверждения механизма фотохимических реакций. Согласно расчетам возбуждение в состояния **6**, **7** должно приводить к диссоциации $CuCl_4^{2-}$, сопровождающейся восстановлением меди, что соответствует механизму внутрисферного переноса электрона. Суммарная энергия изолированных частиц $((CH_3)_4N)_2Cu^I Cl_3$ и Cl^\bullet близка к

диссоциативному пределу состояний 5, 6, и 7. Проведенный расчет геометрии 6го возбужденного состояния $((C_3H_7)_4N)_2CuCl_4$ также предсказывает отрыв атома хлора (Рис. 16). Однако, согласно измеренному нами в стационарных условиях квантовому выходу фотовосстановления тетрахлорокупрата, вероятность этого пути не более 1%.

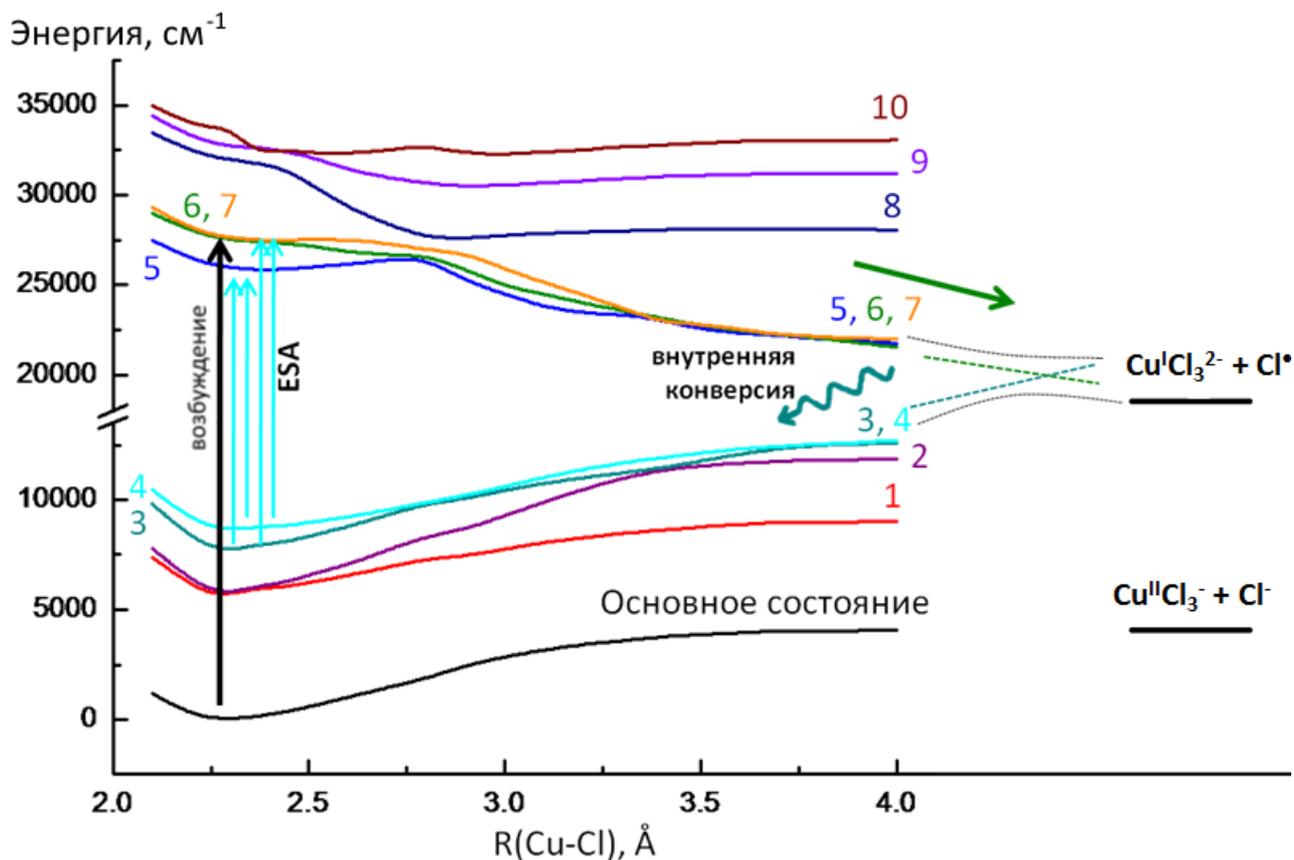


Рисунок 15. Электронно-возбужденные термы $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$ вдоль связи Cu-Cl. Сплошные линии отвечают рассчитанным термам в рамках метода TDDFT, пунктирные линии - предполагаемым пересечениям термов. На рисунке отмечены полные энергии систем $((CH_3)_4N)CuCl_3^- + (CH_3)_4NCl$ и $((CH_3)_4N)_2CuCl_3^{2-} + Cl^\bullet$.

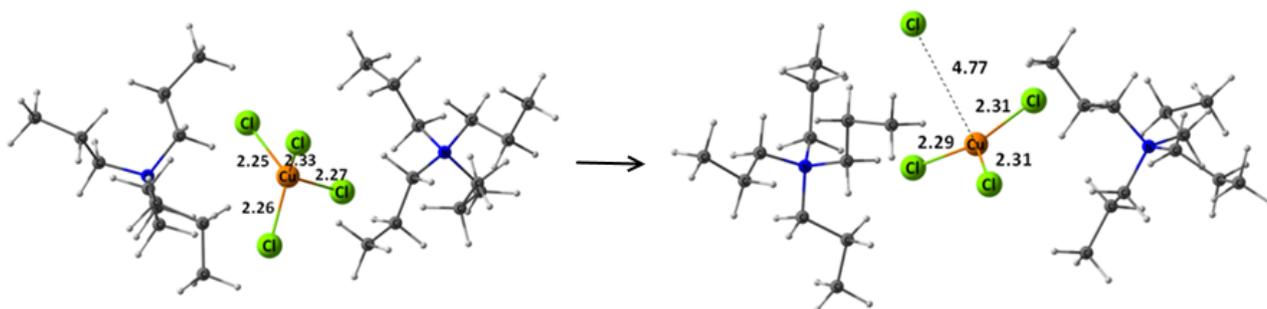


Рисунок 16. Оптимизация 6 возбужденного состояния $[(C_3H_7)_4N]_2CuCl_4$.

Итак, образование органокупратов и радикалов, наблюдаемое в ходе стационарного фотолиза в замороженной матрице 2-хлорбутана, происходит в результате вторичных термических реакций. На основании данных стационарного и импульсного фотолиза можно предложить следующую схему химических фотопревращений тетрахлорупратов четвертичного аммония. Атом хлора, образующийся в ходе первичного фотохимического акта, может отщеплять водород от алкильных заместителей катиона четвертичного аммония с образованием радикалов алкильного типа и хлороводорода. Органические радикалы реагируют с комплексами Cu(I), также являющимися первичными продуктами фотопревращений CuCl_4^{2-} , давая хлороорганокупраты(II).

Основные выводы и результаты

1. На основе квантово-химических расчетов показано, что нуклеарность комплексов меди(II) является фактором, определяющим механизм их реакций с алкильными радикалами. Так, моноядерные хлоридные комплексы Cu(II) взаимодействуют с радикалами только по механизму переноса лиганда. В случае биядерных хлорорганокупратов возможна реализация конкурирующего ступенчатого механизма, включающего стадию формирования органокупратов, и приводящего к образованию новых продуктов, в том числе непредельных соединений.
2. Путем квантово-химического моделирования подтверждена предложенная ранее схема реакций радикалов алкильного типа с моноядерными комплексами Cu(II). Изменение координационного окружения моноядерных комплексов меди(II) при переходе от хлоридных комплексов к ацетатным так же, как и нуклеарность, приводит к возможности их взаимодействия с радикалами по ступенчатому механизму.
3. Экспериментально и теоретически показано, что релаксация в основное состояние, которая протекает через промежуточные d-d-состояния, является основным процессом, происходящим в результате возбуждения $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ в полосу переноса заряда $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Продуктами первичного акта химического фотопревращения $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ являются $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3^{2-}$ и Cl^\bullet . Cu(II)-органические соединения являются продуктами вторичных термических реакций.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. E.N. Golubeva, E.M. Zubanova, G.M. Zhidomirov. The nature of Cu-C bond and copper oxidation state in chloroorganocuprates $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ // *J. Phys. Org. Chem.* - **2013**. - V. 26. - N. 9. - P.724-729.
2. E.M. Zubanova, E.N. Golubeva, G.M. Zhidomirov. Two mechanisms of chlorocuprate reactions with alkyl radicals: dramatic role of nuclearity // *Organometallics* – **2014**. - V. 33. - N. 1. - P. 121-128.
3. E.N. Golubeva, E.M. Zubanova, Shelaev I.V., F.E. Gostev, M.Ya. Melnikov, V.A. Nadtochenko. Femtosecond spectroscopy and TD-DFT calculations of CuCl_4^{2-} excited states // *Dalton Trans.* - **2014**. - V. 43. - N. 47. - P. 17820-17827.
4. E.M. Зубанова, О.И. Громов, Е.Н. Голубева, М.Я. Мельников. Кинетика фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония в низкотемпературной матрице // *Химия Высоких Энергий*. - **2014**. - Т. 48. - №6. - С. 487-490.
5. E.M. Zubanova, E.N. Golubeva, G.M. Zhidomirov. Mechanisms of Reactions of Copper Complexes with Alkyl Radicals // *Athmosphere, Ionosphere, Safety, Proceedings of IV International conference.* - **2014**. - P. 136-138.
6. E.M. Zubanova, E.N. Golubeva, O.I. Gromov, G.M. Zhidomirov. Intermediates of interaction copper chlorocomplexes with alkyl radicals: DFT prediction «International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules» (ISRIUM-2012). - **2012**. - Book of Abstracts. - P. 170.
7. E.M. Зубанова, Е.Н. Голубева, Г.М. Жидомиров. Механизмы взаимодействия хлоридных комплексов меди с органическими радикалами. XXV конференция «Современная химическая физика». - **2013**. - Тезисы докладов. - С. 192.
8. E.M. Зубанова, Е.Н. Голубева, Г.М. Жидомиров. Роль нуклеарности в реакциях хлоридных комплексов меди(II) с алкильными радикалами. VIII Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций». - **2013**. - Тезисы докладов. - С. 18.
9. E.M. Зубанова, О.И. Громов, А.И. Кокорин. Кинетика фотолиза тетрахлокоупратов четвертичного аммония в замороженных матрицах. XXXI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. - **2013**. - Тезисы докладов. - С. 15.
10. E.M. Zubanova, E.N. Golubeva, G.M. Zhidomirov DFT-modeling of copper(II) complexes reactions with organic radicals. 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. **2014**. Abstracts.
11. E.M. Зубанова, Е.Н. Голубева, В.А. Надточенко, М.Я. Мельников. Электронно-возбужденные состояния CuCl_4^{2-} : фемтосекундная спектроскопия и квантовая химия. IX Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций». **2014**. Тезисы докладов. С. 18.