U: 544.431.13
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_03

3. TEORIILE DE TRANSFER DE ELECTRONI SI PROTONI SI NECESITATEA DEZVOLTĂRII LOR

Gheorghe DUCA, Mihail GORBACEV
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Acest capitol oferă o prezentare detaliată a evoluției cercetării în domeniul transferului de electroni și protoni. Printre contribuțiile semnificative se numără modelul lui Libby din 1952, pentru care R.A. Marcus, a oferit o soluție la problema conservării energiei în acest model, propunând că nivelurile de energie se pot ajusta prin fluctuații ale mediului. Henry Taube, a adus contribuții esențiale, evidențiind diferențele dintre complexele metalice de tranziție rigide și cele labile în reacțiile redox.

Se abordează și mecanismul transferului sincron al unui electron și al unui proton, o consecință a principiului Frank-Condon, care limitează numărul de electroni transferați simultan. Se menționează existența proceselor cu transfer sincron de doi electroni și importanța acestora în reacțiile enzimatice.

Un accent deosebit este pus pe compușii cu reactivitate neobișnuită și posibilitatea transferurilor sincrone multi-electroni. Sunt evidențiate, de asemenea, sistemele supramoleculare și aplicabilitatea diferită a modelelor teoretice în acest domeniu.

In capitol se menționează competițiile internaționale de nanomașini, unde sistemele supramoleculare sunt folosite în cadrul unor evenimente competitive, subliniind astfel relevanța practică și inovația continuă în acest domeniu de studiu.

Cuvinte cheie: transfer de electroni și protoni, complexe metalice de tranziție, reacții redox, mecanism transfer sincron, principiul Frank-Condon, procese enzimatice, sisteme supramoleculare, antioxidanti, nanomașini

THEORIES OF ELECTRON AND PROTON TRANSFER AND THE NEED FOR THEIR DEVELOPMENT

Summary. *This chapter provides a detailed overview of the evolution of electron and proton transfer research. Significant contributions include Libby's 1952 model, for which R.A. Marcus, provided a solution to the problem of energy conservation in this model by proposing that energy levels can adjust through environmental fluctuations. Henry Taube, made essential contributions highlighting the differences between rigid and labile transition metal complexes in redox reactions.*

The mechanism of the synchronous transfer of an electron and a proton is also addressed, a consequence of the Frank-Condon principle, which limits the number of electrons transferred simultaneously. The existence of synchronous two-electron transfer processes and their importance in enzymatic reactions are mentioned.

Special emphasis is placed on compounds with unusual reactivity and the possibility of synchronous multi-electron transfers. Supramolecular systems and the different applicability of theoretical models in this field are also highlighted.

The chapter mentions international nanomachine competitions, where supramolecular systems are used in competitive events, thus emphasizing the practical relevance and continuous innovation in this field of study.

***Key words**: electron and proton transfer, transition metal complexes, redox reactions, synchronous transfer mechanism, Frank-Condon principle, enzymatic processes, supramolecular systems, antioxidants, nanomachines*

1. TEORIA TRANSFERULUI ELECTRONIC - DE CE ESTE NEVOIE?

Abilitatea de a anticipa și controla cursul unei reacții este visul veșnic al tuturor chimiștilor. În acest sens, de la mijlocul secolului trecut, o atenție deosebită a fost acordată studiului aspectelor fenomenologice și teoretice ale actului elementar de transfer de electroni – o etapă indispensabilă a tuturor proceselor redox și adesea reacții care formal nu sunt atribuite ca redox.

Aparent, primul progres semnificativ în descrierea teoretică a cineticii transferului de electroni între doi ioni metalici, care au fost aproximați de sfere rigide încărcate, a fost teoria Marcus [1,2]. El a pornit de la modelul lui Libby (publicat în cele din urmă în 1952, [3]), conform căruia, atunci când un electron este transferat de la un ion sau moleculă care reacționează la alta, două molecule noi sau ioni formați se află în mediul greșit al moleculelor de solvent, deoarece nucleele nu au timp să se miște în timpul unui salt rapid de electroni. De exemplu, în reacția de formare a ionului Fe^{2+}, care în unele configurații ale unui set de molecule de solvent dipol din apropiere corespunde ionului inițial Fe^{3+}. Observații similare se aplică partenerului nou creat în contorul de reacții. Din spectroscopie la cinetică chimică a fost introdus tacit principiul Frank-Condon [4], conform căruia:

- Electronii nu schimbă energie cu nucleele.
- Electronii se mișcă mult mai repede decât nucleele.
- Electronii au întotdeauna o configurație de echilibru la orice aranjament de nuclee.

Astfel, modelul implică faptul că etapa limită a transferului de sarcină este restructurarea dipolilor mediului polar, în timp ce electronul particulei ușoare reușește întotdeauna să se adapteze la mișcările lente ale dipolilor.

În același timp, modelul propus inițial a suferit o încălcare clară a legii conservării energiei: ionii produși de reacție s-au format într-un "mediu incorect" cu o energie ridicată de reorganizare. Dar singurul mod în care un astfel de eveniment ar putea avea loc este

absorbția unui cuant de lumină (tranziție verticală care nu economisește energie). Așa că reacțiile întunecate au rămas inexplicabile. Principiul Frank-Condon este, evident, perfect justificat în reacțiile chimice, precum și în spectroscopie, dar ceva lipsea în mod clar.

În interpretarea lui Libby [3] (apropo – acceptată fără rezerve de Marcus), s-a presupus că interacțiunea electronică a reactivilor care provoacă transferul de electroni este relativ slabă. Acest punct de vedere este în continuare cel care pare a fi cel mai potrivit pentru majoritatea acestor reacții de până acum. A fost posibilă reconcilierea cerințelor legii conservării energiei cu principiul Frank-Condon, conform căruia electronul reușește întotdeauna să urmărească configurația particulelor mai grele, prin introducerea fluctuațiilor în mediul ambiant al reactivilor în model.

Fluctuațiile trebuiau să apară în diferite coordonate nucleare, cum ar fi coordonatele de orientare ale moleculelor individuale de solvent și, într-adevăr, în orice alte coordonate, a căror distribuție cea mai probabilă a produselor diferă de distribuția reactivilor. Cu fluctuații suficient de mari corespunzătoare intersecției termenului energetic al reactivilor inițiali cu termenul de produse de reacție, este posibilă o tranziție cu schimbare de energie zero în punctul de intersecție a acestora și ar putea fi considerată în mod oficial ca fiind verticală.

Puțin mai târziu Henry Taube [5] s-a alăturat discuției despre mecanismele reacțiilor. El a menționat că transferul "simplu" de electroni se realizează numai în sisteme precum Ne/Ne^{+}.

Taube a notificat [4,5,6], că toate reacțiile chimice pot fi împărțite în două categorii: reacții de substituție și reacții redox. Acesta din urmă poate fi întotdeauna considerat ca implicând transferul de electroni, deși se presupune în general că atunci când luăm în considerare mecanismele în soluție, transferul de electroni nu este la fel de simplu ca în cazul Ne/Ne^{+}. Rearanjarea atomilor este întotdeauna legată de schimbările densității electronice în fiecare centru, iar acest lucru trebuie luat în considerare. De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că destul de des reacțiile de substituție sunt însoțite de transformări redox și invers.

Taube a atras atenția asupra faptului că modelul de transfer de sarcină între "bile solide" se referă doar la o clasă relativ mică de reacții redox care implică complexe metalice de tranziție cu o sferă de coordonare inertă și rigidă.

Dimpotrivă, în cazul complexelor metalice labile, în care substituția ligandului are loc rapid și mai ales în reacțiile care implică oxidanți nemetalici, moleculari și agenți reducători, avem de-a face cu penetrarea aproape instantanee a unuia dintre reactivi în sfera de coordonare a celuilalt. În starea de tranziție a reacțiilor sferei interioare, unul sau mai mulți liganzi fac parte din sfera de coordonare internă a ambelor specii oxidate sau reduse. În consecință, intermediarul este o pereche puternică de ioni. Prin urmare, în jurul complexului tranzitoriu se formează un singur înveliș de solvat, care este slab sensibil la modul în care densitatea electronică este distribuită în interiorul acestuia.

Astfel, bariera Frank-Condon pentru transferul de electroni rezultată din reorganizarea sferei interioare este mică și există un transfer ușor de electroni în comparație cu mecanismul sferei exterioare.

În timpul discuției conceptului lui Libby, a fost propus și un al treilea tip de mecanism, "care implică transferul unui atom de hidrogen" de la un agent reducător la un oxidant. De fapt, acesta este un transfer sincron al unui electron și al unui proton, care adaugă complexitate sincronizării, dar elimină complet problema barierei Frank-Condon, asociată cu reorganizarea mediului polar.

Teoria chimică cuantică a transferului de protoni a fost creată de R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov și V.G. Levich în 1967 [7,8]. În cadrul acestui concept , reacția

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+ \qquad (1)$$

Este considerată o tranziție a sistemului de la suprafața inițială la cea finală a energiei potențiale. Fiecare dintre aceste suprafețe este o funcție a coordonatei protonice. Tranziția dintre termeni, ca în modelul Marcus, are loc în conformitate cu principiul Frank-Condon. Schimbarea stării electronice are loc mult mai rapid (într-un timp de 10^{-15}-10^{-16} s) decât poziția protonilor se schimbă (timpul ~ 10^{-14} s) și poziția moleculelor de solvent din jurul perechii de reactivi (timpul 10^{-12}-10^{-13} s). Prin urmare, redistribuirea densității electronice între particulele care reacționează are loc practic la coordonate fixe ale nucleelor și este posibil atunci când schimbarea energiei în starea de tranziție este aproape de zero, adică la punctul de intersecție al termenilor. Trecerea sistemului de la starea inițială la cea finală are loc în două moduri fundamental diferite:

1. adiabatic, adică atunci când divizarea termenilor este semnificativă și procesul are loc ca o mișcare lină de-a lungul suprafeței energetice potențiale cu depășirea unei bariere potențiale în starea de tranziție. În acest caz, legătura A-H este întinsă datorită excitației vibraționale a moleculei la o valoare critică r *, la care s-au intersectat vechii termeni diabatici.

2. ca urmare a unui salt în tunel. Pentru a face o astfel de tranziție, nivelurile vibraționale ale protonului în stările inițiale și finale trebuie egalizate. Acest lucru poate fi realizat prin fluctuații termice ale orientării dipolilor solvenți. În acest caz, legătura A-H este schimbată la valoarea finală printr-un salt.

Subliniem că atât în modelul Marcus, cât și în abordarea Taube, precum și în toate modelele ulterioare, există o încercare de a utiliza metoda stării de tranziție (un alt nume este Teoria ratelor absolute de reacție). Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că există mai mult decât un motiv bun pentru a abandona utilizarea formală a teoriei stării de tranziție. Până în prezent, nu există criterii pentru aplicabilitatea acestei teorii, ceea ce creează astfel iluzia universalității acestei metode. În același timp, astfel cum rezultă din considerațiile cele mai generale, astfel de criterii ar trebui să existe.

De asemenea, este important de remarcat faptul că există o cantitate echitabilă de confuzie terminologică în literatura de specialitate. Din acest motiv, "transferul de protoni" este adesea denumit adăugarea de reducere a unui atom de hidrogen care are loc într-un mediu omogen sau pe un electrod conductor conform schemei AH + B ⇄A + BH. De fapt, în această variantă, nu există transfer de sarcină în sine, există un transfer al unei particule neutre. Cu toate acestea, foarte des calculul constantei vitezei transferului de electroni se aplică unor astfel de reacții (presupunând că protonul este deja "unde ar trebui să fie", undeva la jumătatea distanței dintre donator și acceptor) sau invers, se efectuează calculul constantei ratei mișcării protonilor, presupunând că densitatea electronică este întotdeauna redistribuită rapid și "va avea cu siguranță timp să se ajusteze". Din punctul meu de vedere, ambele extreme sunt la fel de nefondate. Se poate aminti doar că transferul de protoni în sine nu se referă la redox, ci mai degrabă la echilibrele acido-bazice, care, după cum se știe, apar extrem de repede, sunt finalizate în nanosecunde și, prin urmare, nu prezintă interes practic pentru procesele redox reale.

Teoria lui Marcus în legătură cu calcularea ratelor reacțiilor redox a primit recunoaștere universală și este foarte răspândită. În plus, este repovestită în mod repetat într-o formă simplificată în sute, dacă nu mii de publicații, prin urmare, consider că este în mod clar redundant să o prezint din nou și să fac o altă parte din erori și distorsiuni de la mine.

În schimb, propun să ne concentrăm asupra unor "blocaje", care sunt cel mai adesea trecute sub tăcere sau interpretate destul de vag. Astfel de locuri de inconsecvențe ale teoriei impecabile cu un experiment subeducat al mulțimii, dar vom afecta doar trei dintre ele: 1) linia fină dintre rutele externe și intra-sferă; 2) inversa regiunii Markus; și 3) aplicarea teoriei la procesele sincrone multi-electron

Să începem cu cea mai simplă "colecție de contradicții", pe care din acest motiv am marcat-o cu numărul 1. Formulele teoriei Marcus lucrează cu temperaturi energetice parabolice care corespund coliziunii a două bile solide înconjurate de un continuum dielectric continuu. Acest model poate concura pe bună dreptate în măsura idealizării sale cu modelul de uz casnic al "calului sferic în vid".

Într-adevăr, formula

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R}\right)\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) \qquad (2)$$

funcționează cu dimensiunile a două bile sferice (reactivi), care încearcă să se apropie de o distanță care depășește ușor suma razelor lor. Acest rezultat este obținut elementar prin integrarea întregului volum (cu excepția energiei ocupate de reactanții sferici) al câmpului electric, care la rândul său este direct proporțional cu pătratul puterii sale.

În practică, este destul de dificil să se găsească o reacție în care ambii reactivi seamănă cu bile conductoare solide. Proprietăți similare sunt, desigur, asigurate, de exemplu, de reacția de reîncărcare a complecșilor fero- și fericianuri, caracterizată printr-o sferă de coordonare extrem de rigidă și constante de labilitate foarte scăzute, adică rate de substituție a

ligandului. Și ideea nu este numai că degetele de pe mâini sunt suficiente pentru a număra majoritatea acestor cazuri. Esența este că marea majoritate a reactivilor de interes practic seamănă cu bile conductoare solide, nu mai mult decât un cal de curse seamănă cu o sferă în vid.

În acest sens, rămâne mai mult să fim surprinși de ce modelul Markus în ansamblu oferă bine modele principale satisfăcătoare de energie și temperatură și nu că, în unele cazuri, există abateri destul de grave de la acesta.

Este important să subliniem că energia dictată de principiul Frank-Condon al reorganizării mediului polar încetează să mai joace nu numai o cheie, ci și orice rol în general dacă ambii reactivi în raport cu mediul sunt "în casă", adică formează un complex intermediar cu transfer de sarcină.

Deși modelul Marcus este foarte simplificat și foarte idealizat, el oferă perspective asupra principalelor motive pentru manifestarea relației liniare a energiilor libere și a abaterilor de la aceasta. Trebuie remarcat faptul că aproape imediat după publicarea lui Marcus au apărut lucrările școlii sovietice, dintr-un grup de autori, printre care Levich, Dogonadze și Kuznetsov. Ei au dat o versiune semnificativ mai strictă a justificării modelelor deja cunoscute bazate pe reprezentări mecanice cuantice. În același timp, a apărut împărțirea proceselor în curs de desfășurare în două tipuri fundamental diferite: adiabatice și non-adiabatice. În primul caz, suprafața energiei potențiale a fost foarte diferită de termenii reactivilor inițiali și, ca urmare a interacțiunii lor, a existat o perturbare vizibilă a termenilor care denaturează foarte mult forma lor parabolică, ceea ce a complicat semnificativ calculul energiei de activare așteptate. Dar trecerea sistemului de la starea inițială la cea finală are loc cu un coeficient de transmisie apropiat de unul. Dimpotrivă, în cazul non-adiabatic, energia termenilor este considerată mult mai simplă și mai precisă, dar probabilitatea tranziției (pre-expunere independentă de temperatură) este determinată de integrala suprapunerii funcțiilor de undă ale donatorului și acceptorului. Criteriul pentru non-adiabaticitate este valoarea energiei interacțiunii donator-acceptor, care nu trebuie să depășească *kT*.

2. REGIUNEA MARCUS INVERSĂ

Trebuie remarcat faptul că argumentele de mai sus au o valoare teoretică ridicată, dar din punctul de vedere al "consumatorului de masă", adică cinetica chimică practică care studiază un anumit proces, nu dau nici cea mai mică valoare predictivă. Putem spune că, cu o precizie de plus/minus, ordinea constantei vitezei este determinată de raporturile liniare obișnuite ale energiilor libere (LSE) de tip Brensted, în timp ce încercările de calcule mai precise se lovesc de un număr atât de mare de factori complicați încât "pielea de oaie nu merită îmbrăcată". Ca urmare, trebuie precizat că numărul total de lucrări care arată coincidența constantelor de viteză experimentală și de proiectare este foarte mic, iar debitul

lor practic a secat până în prezent. Odată cu aceasta, interesul pentru teoria ratelor absolute de reacție în ansamblu a dispărut.

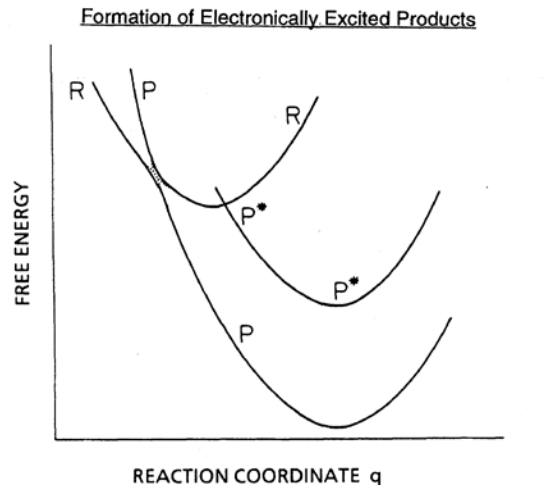
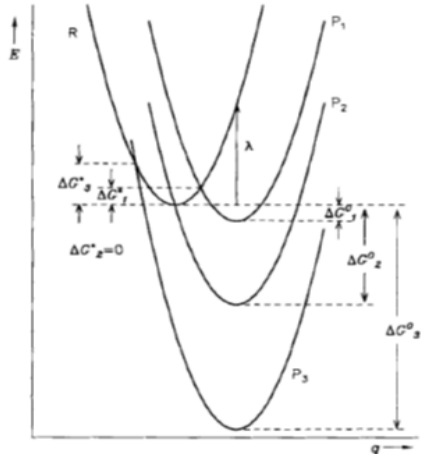
	
Din Marcus 1993 O formare favorizată a unei stări excitate electronic a produselor.	Din Grampp 1993 Energiile potențiale ale reactanților (R) și ale produselor (P1 – P3) a trei sisteme cu energii libere de reacție diferite, în funcție de configurația nucleară: 1) Reacția exergonică cu ;$\Delta G^0 \Delta G^0 > 0$ 2) Reacția exergonică cu |; 3) | - Marcus regiune inversată$\Delta G^0 \| = \lambda \Delta G^0 \| > \lambda$

Fig. 1. *Posibile prezentări ale regiunii inversate Marcus*

Principalul rezultat "practic valoros" al teoriei lui Marcus s-a dovedit a fi o formulă pentru estimarea energiei de activare a reacțiilor de transfer de electroni, care este obținută algebric pur și simplu prin rezolvarea ecuației pătratice pentru punctul de intersecție a termenilor (cum ar fi în figura 1):

$$\Delta G^{\dagger} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \qquad (3)$$

Cel mai clara este problema aplicabilității teoriei lui Marcus la reacțiile cu un efect termodinamic negativ mare este pusă în lucrare [9]. Acesta indică în mod clar alternativa trecerii fie la regiunea de neactivare, fie la regiunea inversă atunci când se trece pragul de schimbare a energiei libere (Fig. 2)

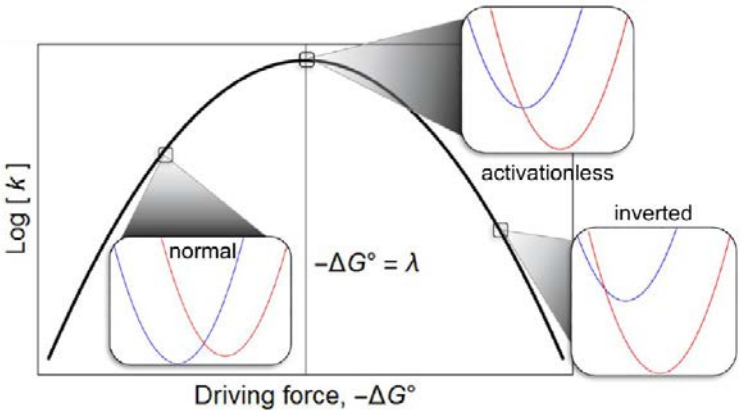


Fig.2 *din [9]. Reprezentarea grafică schematică a logaritmului constantei k față de forța motrice ΔGo cu bariera de energie liberă dată de Eq. (3). Linia verticală gri indică forța motrice egală cu energia de reorganizare λ. Primele sunt reprezentări ale regiunilor normale, neactivatoare și inversate, ilustrate de parabolele de energie liberă reactante (albastru) și produs (roșu) ca funcții ale unei coordonate colective de solvent. În regiunea normală, bariera de energie liberă scade, iar rata crește constant, pe măsură ce forța motrice crește. Regiunea fără activare apare atunci când -ΔG^o = λ și bariera este zero. În regiunea inversată, bariera de energie liberă crește, iar constanta ratei scade corespunzător, pe măsură ce forța motrice crește.*

Cu siguranță, semnătura de sub imagine înseamnă că forța motrice este energia liberă, în timp ce reorganizarea mediului polar este barieră, care se opune forței motrice și întârzie reacția.

Oricum, autorii [9] au efectuat o analiză teoretică foarte ciudată a transferului de electroni cuplat cu protoni (PCET). Ei au stabilit condiții, unde se poate observa comportamentul inversat al lui Marcus: (1) integralele suprapuse ale funcțiilor de undă pentru starea fundamentală a reactantului și a produsului excitat trebuie să fie neglijabile; și (2) energiile libere de reacție care contribuie semnificativ la constanta ratei trebuie să fie negative cu magnitudini mai mari decât energia de reorganizare.

Aceste criterii nu sunt de obicei satisfăcute de potențialele armonice sau Morse, dar sunt satisfăcute de potențialele duble asimetrice mai realiste. Aceste informații pot ajuta la ghidarea proiectării unor dispozitive mai eficiente de conversie a energiei. Dar, în orice caz, analiza pur teoretică, fără măsurători experimentale, poate oferi doar condiții suficiente, dar nu obligatorii, necesare pentru regiunea Marcus inversă, astfel încât acestea nu pot fi considerate o dovadă a existenței sale.

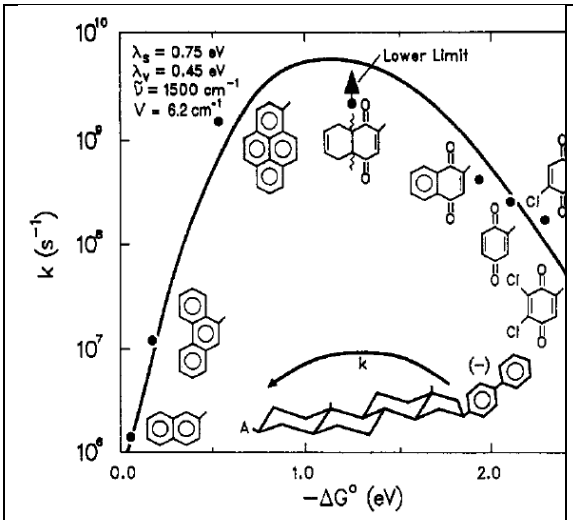
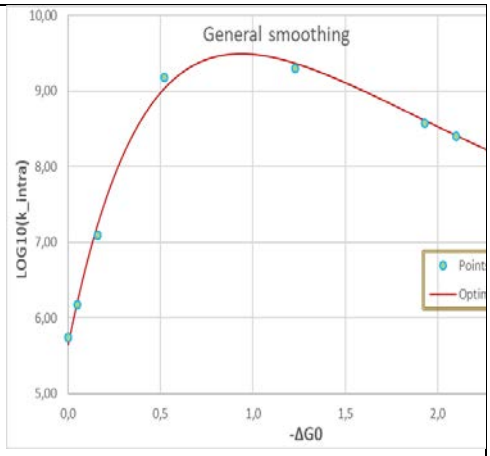


Fig.3. *Constantele ratei ET intramoleculare ale ionilor negativi ai compușilor enumerați în funcție de variația energiei libere în MTHF la 296 K. Electronii sunt transferați de la gruparea ionică 4-bifenilil la acceptorii (A,) având structurile generale prezentate.*



Netezirea imparțială a datelor, obținută de J. R. Miller, L. T. Calcaterra și G. L. Closs [10] demonstrează o părtinire distinctă spre stânga.

O etapă importantă în studiul și înțelegerea reacțiilor care au loc în regiunea inversă Markus a fost lucrarea [10] lui Closs et al. A fost sintetizată o serie de molecule cu o structură comună A_1-Space-A_2. Radioliza pulsată a fost utilizată pentru a le converti în ioni negativi, iar apoi a fost măsurată rata transferului intramolecular de electroni. În prima serie de studii, separatorul spațial Sp a fost un schelet rigid policonjugat androstan cu acceptori atașați la pozițiile 3 și 16. Seria a constat din opt molecule cu A_2 = 4-bifenil și opt grupări diferite A_1 care diferă în afinitate electronică cu 2,4 eV (de fapt, seria a fost un set de nouă substanțe, dintre care una conținea grupări bifenil la ambele capete). Autorii susțin că ratele de transfer de electroni diferă cu mai mult de 3 ordine de mărime pe o serie și depind într-un mod foarte neliniar de energia de reacție liberă. Această lucrare conține doar o analiză mai ciudată a acelorași date ale acelorași autori, publicată pe scurt mai devreme în [11].

Profilul logaritmului constantei vitezei față de energia liberă se maximizează în metiltetrahidrofuran cu exoergicitate de aproximativ 1-eV. La energiile libere mai negative, vitezele scad substanțial, dovedind existența unei "regiuni inversate". În izooctan, viteza maximă apare cu mai puține reacții exoergice. O a doua serie de molecule a fost dezvoltată pentru a studia efectul distanțier, care a variat de la steroizi la decalină (opt compuși) și ciclohexan (patru compuși). Nu există o dependență cuprinzătoare de distanță. În schimb, ratele sunt puternic influențate de geometria atașamentului donor-acceptor, care afectează cuplarea electronică. O astfel de dependență puternică de stereochimie sugerează că componenta principală a legăturii are loc prin legături. A fost stabilită o relație semicantitativă a mărimii acestei relații cu numărul de legături dintre donator și acceptor.

Pentru tipul de distanțiere investigat, sa constatat că ratele de transfer de electroni au fost încetinite cu 1 ordin de mărime pentru fiecare 2 legături pentru o energie constantă de reorganizare. Se demonstrează că această relație persistă numai dacă stereochimia atașamentului din întreaga serie ai cărei termeni sunt comparați este menținută constantă. Efectele stereoelectronice sunt de o magnitudine considerabilă și se preconizează că vor fi foarte mari în unele structuri speciale.

Această lucrare a "mizat" de fapt o dovadă convingătoare a prezenței unei regiuni Markus inverse și chiar a primit aprobarea lui "Rudy" Marcus însuși (el s-a referit la aceste date în prelegerea sa Nobel). Cu toate acestea, chiar și după 30 de ani sau mai mult, nu există o convingere definitivă a credibilității dovezilor. Nedorind să aruncăm nici cea mai mică umbră asupra acestor studii excelente ([10,11]), unele considerații critice trebuie încă exprimate.

Da, nu există nici o îndoială că autorii au efectuat studii foarte spirituale și elegante în care se măsoară constantele vitezei transferului electronic. Aparent, valorile constantelor de viteză în sine sunt determinate corect, cel puțin nu există nici un motiv să suspectăm eroarea măsurătorilor. Dar interpretarea excesiv de liberă a cifrelor primite vă face să vă îndoiți foarte mult că acestea confirmă regiunea inversă.

Vedem că în seriile studiate există o scădere tangibilă a constantelor de viteză, crescând simultan câștigul de energie în reacție (se presupune!). Este demn de remarcat faptul că parametrii energetici nu au fost măsurați direct, ci au fost obținuți prin extrapolarea datelor din patru grupe diferite, obținute în plus în solvenți diferiți de MTHF, ceea ce lasă mult spațiu pentru arbitrar.

Dar nu asta contează. În primul rând, pentru constantele de viteză intermoleculară (ordinul doi), întreaga gamă de variație nu depășește de două ori, cu o schimbare a energiei libere cu doi volți și jumătate. Dacă formula Marcus a funcționat cel puțin într-o oarecare măsură pentru această serie, atunci s-ar putea aștepta un coeficient de proporționalitate de 0,5 între reacția между ΔG^0 și activare , adică o schimbare a constantei ratei printr-o ordine pentru fiecare "pas" din energia liberă 0,12V sau aproape 20 de ordine pentru intervalul 2,5V. De fapt, se poate afirma că, într-o cantitate mică de răspândire, constantele vitezei de transfer de electroni bimoleculare pur și simplu NU depind de energia liberă, cel puțin în intervalul menționat.$\Delta G^{\#}$

În al doilea rând, diagrama care rătăcește de la un lucru la altul are un caracter puternic asimetric (vezi figura nr. 3 b), în timp ce formula Markus presupune o imagine clar parabolică, adică simetrică în raport cu axa verticală (care trece prin maxim). Adică, constatările susțin orice altceva decât existența unei ramuri inverse a formulei Marcus.

În al treilea rând, și acesta este probabil cel mai important lucru, fără nici o excepție, toți adepții existenței regiunii inverse cu mare plăcere dau aceeași imagine pentru dependența constantelor. Această imagine arată dependența obținută în mediul MTHF ca solvent și

numai acesta. Și toată lumea evită cu atenție demonstrarea graficului pentru izooctan - aceste date sunt disponibile numai în formă tabelară, deoarece graficul este cel mai puțin potrivit pentru o demonstrație vizuală a ramurii inverse, mai degrabă chiar o respinge.

În lucrare [12] Grampp notează, că constantele ratei reacțiilor puternic exergonice de transfer intermolecular de electroni în soluție se apropie de o valoare limită *kdiff,* care este valoarea pentru reacțiile controlate prin difuzie, ceea ce este foarte așteptat și rezonabil, dar este în contradicție cu ideea de regiune inversă. Această discrepanță imensă între teoria lui Marcus și experiment a provocat în mod justificat unele comentarii sceptice la început. Grampp insistă că descoperirea teoriei Marcus cu privire la regiunea inversată a fost făcută la aproximativ douăzeci de ani după publicarea sa de către Miller, Closs și Calcaterra în [10,11].

Toate exemplele utilizate pentru suportul "regiune inversă" au în comun etapa de transfer intramolecular de electroni. În schimb, până în prezent, comportamentul Rehm-Weller (acesta este numele comun pentru modelul limitat de difuzie) a fost găsit pentru toate reacțiile de separare a sarcinii descrise de constanta ratei bimoleculare de ordinul doi.

În 1989, autorii [8] au studiat transferul electron înapoi pentru perechile de ioni radicali în starea triplet și, de asemenea, au găsit un efect inversat. Prin utilizarea unui solvent cu o constantă dielectrică scăzută, difuzia componentelor perechii ionice radicale departe una de cealaltă a fost împiedicată. Relativ puține publicații se ocupă atât de reacțiile de transfer de electroni discutate mai sus, și anume, separarea sarcinii și transferul electron înapoi.

Mai multe modele au fost propuse doar pentru a fi respinse din nou. De exemplu, au fost dezvoltate modele care iau în considerare tunelarea mecanică cuantică pentru regiunea inversată Marcus, dar nu au putut explica în mod satisfăcător diferențele cantitative dintre comportamentul Rehm-Weller și Marcus. Cu toate acestea, Grampp face o concluzie, că "se poate afirma categoric că toate predicțiile teoriei lui Marcus privind cinetica transferului de electroni au fost pe deplin verificate". Dar nu este mai mult decât credința sa puternică. Nu pot decât să-i resping punctul de vedere citându-i lucrarea: "Toate aceste modele sunt extrem de dificil de testat prin experiment. Deci, apariția sau absența regiunii inversate Marcus este încă un câmp pentru o deliberare teoretică pe scară largă. Este încă așa acum, după aproape 30 de ani mai târziu.

Mulți alți autori ([13-16]) au atacat cetatea "regiunii inverse", dar cu același succes.

Probabil, poziția cea mai "echilibrată" cu privire la existența zonei inverse Markus a fost exprimată de Suppan [17].

El a acordat atenție faptului că existența M.I.R. (Marcus Inverse Range) a fost la început primită cu scepticism. Ca exemplu se poate citi recenzia lui N. Sutin [18]. Suppan explică atitudinea negativă față de noul model fizic prin poziția inevitabilă pentru o generație de chimiști școliți în conceptul relațiilor liniare de energie liberă și faptul că pentru o lungă perioadă de timp nu au existat dovezi experimentale care să confirme predicția teoretică.

Acest lucru a devenit atât de deranjant încât au apărut o mulțime de lucrări chiar de la grupul Marcus pentru a explica absența M.I.R. Acestea din urmă arată ceea ce a devenit cunoscut sub numele de "comportamentul Rehm-Weller"[19], spre deosebire de "comportamentul Marcus" prezis. Adică, graficul ratei constante versus energia liberă crește rapid în regiunea "normală" până la $\Delta G > 0$, apoi atinge limita difuzională (în cazul reacțiilor intermoleculare) și rămâne acolo indiferent cât de exergonic devine procesul. Figura 4 oferă o ilustrare a acestui comportament Rehm-Weller, care încă pare să fie regula pentru marea majoritate a proceselor "oneste" de transfer de electroni.

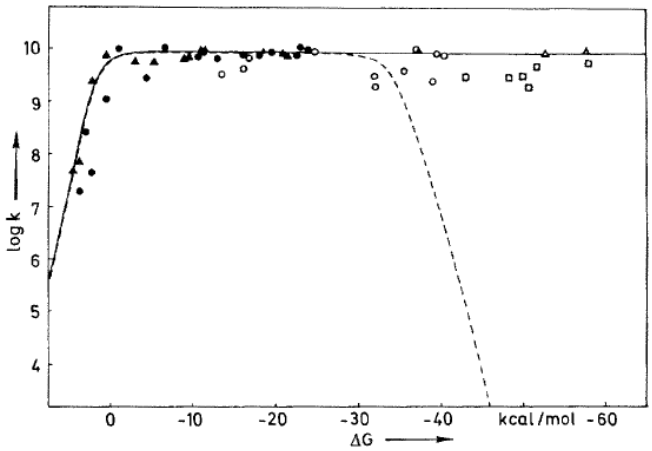


Fig. 4. *Graficul logκ vs. ΔG pentru reacțiile de transfer de electroni înainte (simboluri solide) și spate (simboluri deschise). Cercurile, pătratele și triunghiurile se referă la Mn^{+} . Curbele sunt calculate conform ecuațiilor cinetice standard (linie completă) și relației de energie liberă Marcus (Eq. 3, linie întreruptă), [17]*

Rezumând mini-discuția de mai sus cu privire la existența gamei inverse Markus, consider că este necesar să subliniem două trăsături ale acestui subiect. Primul: "Cine caută va găsi întotdeauna". Se înțelege că exemplele dovedite experimental ale scăderii constantei vitezei, în ciuda creșterii câștigului termodinamic, există o mulțime de astfel de exemple. O altă întrebare este cât de mult sunt descrise aceste efecte (mai frecvent nedescrise) de formula lui Marcus. Și al doilea: sistemele model utilizate pentru dovezi sunt atât de complexe, iar construcțiile computaționale sunt atât de înfloritoare încât pot fi folosite pentru a justifica orice - atât respectarea formulei Marcus, cât și încălcarea acesteia. În special, încetinirea reacțiilor de transfer electronic poate fi asociată atât cu o creștere a non-adiabaticității procesului pe măsură ce distanța crește [20], cât și din motive pur energetice [21]. Deși cel mai probabil în fiecare caz specific, viteza este influențată de ambele.

O altă serie foarte interesantă de întrebări apare atunci când se discută procesele în care transferul de electroni într-un fel sau altul este asociat cu transferul de protoni. Trebuie să subliniez că acest concept este extrem de ambiguu și folosește aceleași cuvinte pentru cazuri absolut diferite. În [22] autorii spun același punct de vedere. Transferul de electroni

cuplat cu protoni (PCET) acoperă o gamă largă de reacții care implică transferul (transferurile) de electroni și protoni. Cea mai cunoscută reacție PCET, transferul atomului de hidrogen (HAT), a fost studiată în detaliu de mai bine de un secol. HAT este în general descris ca transferul concertat al unui atom de hidrogen ($H\bullet \equiv H^+ + e^-$) de la un grup la altul, $Y + H{-}X \rightarrow Y{-}H + X$, dar o definiție strictă a HAT a fost dificil de stabilit. Distincțiile sunt mai dificile atunci când transferul de "H•" implică e^- și H^+ care se transferă către/de la situri distincte spațial sau chiar reactivi complet separați (transfer proton-electron concertat cu mai multe site-uri, MS-CPET).

Când termochimia PCET este cunoscută, constantele ratei HAT și PCET pot fi înțelese și adesea prezise folosind relații liniare de energie liberă (legea catalizei Brønsted) și abordări de tip teoria Marcus, ceea ce este foarte surprinzător pentru particulele neutre, neîncărcate. Trebuie amintit că ideea centrală a teoriei lui Marcus este polarizarea nonechilibrată a mediului, dând energie de reorganizare. Și acest lucru este corect numai pentru transferul de particule încărcate. Cum funcționează pentru piesele neutre rămâne un mister.

Autorii [22,23] ne informează că, deși transferul de electroni cuplat cu protoni (PCET) fotoindus joacă un rol esențial în fotosinteză, o înțelegere deplină a mecanismului lipsește încă datorită dinamicii complexe a nonechilibrului care rezultă din gradele de libertate electronice și nucleare puternic cuplate.

Detalii foarte fine ale reacțiilor fotoinduse de transfer de electroni ultrarapide au fost obținute în [24] folosind tehnica fotoindusă cu rezoluție femtosecundă și subangstrem. Cea mai mare atenție acordată acestor procese se explică prin importanța lor în procesele de conversie a energiei naturale și artificiale și, prin urmare, fac obiectul unor studii experimentale și teoretice intense în mai multe domenii ale chimiei. Astfel de cercetări elucidează pașii cheie care guvernează transformările energetice. O înțelegere aprofundată a transferului de electroni în faza condensată necesită detalierea cuplajelor complexe dintre gradele electronice și atomice de libertate în solventul dizolvat și în solventul înconjurător. Studiile spectroscopice electronice și vibraționale ale femtosecundelor au arătat că dinamica solut-solvent afectează critic energetica și ratele de transfer de electroni.

O revizuire foarte interesantă a progreselor recente în proiectarea și aplicarea transferului intramolecular de protoni în stare excitată (ESIPT) este prezentată în [25]. Autorii au descris în detaliu dezvoltarea senzorilor pe bază de fluorescență și a agenților de imagistică (sonde), importanți în biologie, fiziologie, farmacologie și știința mediului pentru detectarea selectivă a speciilor importante din punct de vedere biologic și / sau ecologic. Dezvoltarea sondelor de fluorescență pe bază de ESIPT este deosebit de atractivă datorită proprietăților lor unice, care includ sensibilitatea la mediu și potențialul de detectare ratiometrică.

Mediul polar nu numai că poate inhiba transportul protonilor, creând bariere energetice, dar poate servi și ca un conductor excelent al transmisiei protonilor pe distanțe semnificative printr-un sistem de legare a hidrogenului. În [26]. Cadrele metal-organice cristaline poroase (MOF) sau polimerii coordinativi poroși (PCP) apar ca o nouă clasă de

conductori de protoni cu numeroase investigații. Unele dintre MOF-uri prezintă o performanță excelentă de conducere a protonilor (mai mare de 10^{-2} S cm-1) provenind din interesantele rețele de legături de hidrogen (H) cu molecule invitate, unde mediul conductor joacă un rol crucial. În majoritatea covârșitoare a MOF-urilor, mediul conductor este H_2O datorită sistemului său acido-bazic conjugat degenerat ($H_3O^+ + H_2O$ sau $OH^- + H_2O \leftrightarrow H_2O + OH^-$) și capacității eficiente de legare H prin două donatoare de protoni și două situsuri acceptoare cu geometrie tetraedrică.

3. CÂȚI ELECTRONI POT FI TRANSFERAȚI SIMULTAN?

Întrebarea nu este inutilă și nu este pusă din curiozitate pur academică. Faptul este că, dacă depășiți clasa de compuși, cum ar fi "bilele dure", adică ionii și complexele metalelor de tranziție, va trebui să recunoașteți că toate legăturile chimice sunt formate din perechi electronice. Prin urmare, toate moleculele stabile, fără excepție, conțin un număr par de electroni. În consecință, tranziția dintre ele implică transferul exact al unui număr par de electroni (cu sau fără protoni - aceasta este a treia întrebare). Dacă transferul de electroni de la donator la acceptor (adică de la agentul reducător la agentul oxidant) se efectuează unul câte unul, atunci o astfel de reacție va duce în mod inevitabil la un compus electronic ciudat, adică un radical (sau ion radical). Acest lucru se întâmplă dacă doar unul dintre reactivii inițiali a fost o moleculă stabilă, iar partenerul său a fost un complex metalic cu capacități largi de recepție și recul de electroni și nu neapărat unul câte unul. În cazul interacțiunii dintre agentul oxidant molecular și agentul reducător, este posibilă formarea unei perechi radicale.

Perechea radicală are șanse mari să se recombine fără a părăsi celula solventă. Dacă nu, apariția particulelor foarte active în mediul de reacție permite interacțiunea lor neselectivă ulterioară cu toate componentele sistemului, atât stabile, cât și intermediare. Pentru o serie de procese de sinteză organică, o astfel de scădere a selectivității nu este bună. Prin urmare, un astfel de interes crescut în posibilitățile de transfer sincron al mai multor electroni simultan, doi sau patru (transferul sincron a trei electroni este la fel de neinteresant în acest aspect ca unul).

Pe de altă parte, teoria lui Marcus este foarte rigidă în ceea ce privește creșterea numărului de electroni (sau protoni) transferați. În formula (2) există e^2, adică cu o creștere a numărului de sarcini elementare transferate la jumătate, energia de reorganizare crește de patru ori! Aceasta înseamnă că, în loc de valoarea tipică a mediului acvatic de aproximativ 40 kcal / mol, un transfer de doi electroni va fi împiedicat de o barieră impenetrabilă practic impermeabilă de 160 kcal / mol, care depășește chiar considerabil energia legăturii C-H. Este clar că, cu astfel de obstacole, nu se poate pune problema proceselor cu patru electroni. Și totuși, ele există!

Apropo, profitând de această ocazie, vreau să atrag atenția asupra următoarei circumstanțe. Încercați să calculați energia de reorganizare a unor reactivi conform formulei (2). Ce să înlocuiască acolo? Raze în Angstroms? Sarcina electronică în pandantive? Nimic nu va funcționa! Teoreticienii, în general, ca un sistem de unități în care viteza luminii, bara constantă și sarcina unui electron sunt egale cu una, ei numesc un astfel de sistem natural, deși provoacă respingere în orice experimentator care "merge pe pământ", deci rezultatul trebuie condus la unități general acceptate. Din tipul de formulă (2), și este replicat de mii de exemplare în articole de numeroși adepți ai teoriei lui Marcus, rezultă că niciunul dintre ei nu a încercat vreodată să aducă rezultatul calculului folosind această formulă la un număr. În caz contrar, cel puțin cineva și-a amintit că această formulă nu are numărul Avogadro (în numărător) și constanta dielectrică a vidului (în numitor). Atunci totul se reunește.

Revenind la tema confruntării dintre doi factori energetici (energia de reorganizare și efectul de reacție termodinamică), se poate observa că pentru transferurile cu un singur electron, contribuția la reorganizare oferă oportunități preferabile, dar nu fiecare sistem le poate "folosi" datorită faptului că radicalii liberi sunt produse destul de scumpe din punct de vedere energetic. În schimb, bariera Frank-Condon terifiant de mare, care oferă energie de reorganizare, poate fi depășită dacă potențialul redox al transferului de doi electroni este mult mai profitabil decât indicatorii pentru o rută cu un singur electron. Pentru prima dată, acest gând simplu, dar foarte rodnic, a fost exprimat tocmai în laboratorul de procese redox de la instititul de fizica chimica de la RAN la mijlocul anilor 70 ai secolului trecut [27]. Această idee a fost dezvoltată în continuare, totuși, fără referire la autorii [27], a fost primită într-o serie de lucrări, de exemplu, [28]. Influența barierei Coulomb pentru transferul secvențial de doi electroni într-un fotocatalizator [29].

Lucrarea [30] oferă o discuție foarte interesantă a considerentelor care intră în joc atunci când reacțiile electrochimice implică transferul mai multor electroni, așa cum este cazul în multe reacții electrocatalitice. Autorul justifică faptul că atunci când încearcă să catalizeze transferul de 1 și 2, sau mai mult de doi electroni, sau mai precis, atunci când nu există un produs intermediar radical al transferului de electroni. Cel puțin un complex catalitic intermediar apare cu necesitate. Și când vine vorba de transferul a patru electroni, de exemplu, în timpul fotosintezei, când o moleculă de oxigen este redusă la apă, trebuie să existe cel puțin două complexe intermediare.

Bender et al [30] au prezentat o mini-revizuire a ambiguității produselor de reîncărcare în celulele litiu-oxigen sodiu-oxigen, care sunt concepte complexe ale bateriilor de generație următoare. În timp ce în cazul bateriilor Li/O_2 neapoase, reacția celulară care a avut loc a fost determinată fără echivoc (formarea Li_2O_2), situația este mult mai puțin clară în cazul celulelor Na/O_2 neapoase. Se discută histerezisul de încărcare și descărcare pe voltamperograme, ale cărui caracteristici conțin atât informații termodinamice, cât și cinetice. Platourile potențiale corespund echilibrului specific al reacției dintre diferite faze, chiar dacă valoarea lor potențială absolută include supratensiunea pentru din diferite

procese. Toate datele publicate recent au fost digitalizate și normalizate la capacitatea maximă (stabilită de autori) pentru a îmbunătăți imagistica. Cu toate acestea, această normalizare "ascunde" informații despre adâncimea de descărcare (DOD) și capacitatea absolută. Este bine cunoscut faptul că o durată de viață mai lungă a ciclului poate fi obținută dacă doar o parte din încărcarea disponibilă ("ciclism fin") este ciclică. Astfel, diferențele cantitative în histerezis se pot datora diferitelor adâncimi de descărcare.

Autorii au împărțit datele disponibile în trei grupe bazate pe principalele produse ale descărcării: 1) superoxid de sodiu (NaO_2) format în timpul transferului de electroni unici; 2) peroxid de sodiu (Na_2O_2) format prin transfer de doi electroni și 3) peroxid de sodiu hidratat și alți oxizi hidratați, cum ar fi NaOH.

Două produse de descărcare, cu entalpie libere aproape egale de formare, dar un număr diferit de electroni transferați și cinetică complet diferită, par să concureze, și anume NaO_2 și Na_2O_2. Celulele care formează fie superoxid, fie peroxid au fost raportate, dar nu este clar modul în care reacția din celulă poate fi influențată pentru transferul selectiv al unuia sau a doi electroni.

În același timp, "blocajul" are loc în etape complet diferite. Aceste concluzii derivă din considerații termodinamice simple și, prin calcule ale teoriei densității funcționale prin primele principii, conduc la predicții destul de simple despre catalizatorul cel mai optim pentru aceste clase diferite de reacții.

Aceste concepte pot fi aplicate oxidării hidrogenului cu doi electroni și reacției de eliberare a hidrogenului, reducerii oxigenului cu patru electroni și reacției de eliberare a oxigenului și reducerii dioxidului de carbon multi-electron, trei reacții electrocatalitice potențial importante pentru ciclul energetic viitor.

În ciuda imaginii, care este elegantă din punct de vedere termodinamic, autorul ignoră complet faptul că abordarea lui Marcus cu influența fundamentală a energiei reorganizării mediului are o relație foarte îndepărtată cu procesele din sfera interioară care sunt implicate în formarea complexelor intermediare.

Inițial, s-a crezut că toate reacțiile redox se desfășoară sub forma unei secvențe de pași cu un singur electron. Acest lucru a fost dictat atât de cerințele teoriei lui Marcus, cât și de dezvoltarea rapidă a tehnicii Rezonanței Paramagnetice Electronice (EPR), care permite înregistrarea produselor radicale cu un singur electron. În cazurile în care astfel de produse nu au fost găsite, s-a crezut că căutarea lor nu a fost efectuată suficient de bine. Scepticismul a fost exprimat în mod similar în ceea ce privește reacțiile care duc la apariția ionilor metalici și a complecșilor în stări de oxidare "neobișnuite", cum ar fi Cu^{3+} sau Fe^{4+}.

Treptat, există o "dependență" de procesele multielectronice sincrone, ignorând în același timp cerințele teoriei Marcus. În același timp, menționarea formulelor lui Marcus este

aproape întotdeauna prezentă, dar nu există nicio discuție sau obiecție față de interdicțiile multielectronice în lucrările din ultimul deceniu.

Inițial, s-a observat că în multe sisteme cinetice de non-echilibru, potențialul redox formal dat de ecuația Nernst nu descrie relația reală dintre reactivii inițiali și produsele transferului electronic [31]. Treptat, au încetat să acorde atenție non-echilibrului.

În același timp, este complet lipsit de sens să negăm necesitatea cooperării în doi pași și, în consecință, transferul sincron a doi electroni în cazurile în care este necesar să se utilizeze energia totală a doi fotoni absorbiți (vezi, de exemplu, [32]). Se arată că fisiunea singlet, crearea a doi excitoni tripleți dintr-un exciton singlet, este explorată pentru a crește eficiența celulelor solare și a detectoarelor foto bazate pe semiconductori organici. Eficiența transferului multielectron este de așteptat să depindă critic de alte procese dinamice disponibile singletului (S1) și multiexcitonului, dar se știe puțin despre aceste canale concurente. Autorii au furnizat dovezi preliminare pentru extragerea a doi electroni din multiexciton.

În sens opus, un exemplu interesant de producere a doi excitoni tripleți din absorbția unui singur foton este dat în [33]. Pentru a pune în aplicare acest lucru, este necesar să se recolteze cele două triplete din materialul de fisiune singlet. Există date cinetice, că în tetracen / ftalocianină de cupru (CuPc) tripletele sunt produse din fisiunea singlet pe scara de timp de 45±5 ps. Cu toate acestea, eficiența transferului de energie tripletă este limitată de un canal de pierdere mult mai eficient datorită ±formării mai rapide (400±100 fs) a excitonilor de transfer de sarcină.

Foarte important pentru chimia mediului din punct de vedere practiceste producerea de peroxid de hidrogen din oxigen molecular. În cazul în care, dacă reacția de reducere a lui are o cale prin transfer simultan de doi electroni, pierderea de energie este mult mai mică decât în cazul modificărilor pas cu pas cu un electron cu formarea radicalilor liberi. În [34] este discutată o nouă strategie pentru a realiza prepararea descentralizată a peroxidului de hidrogen într-o manieră ecologică.

Ca un nou tip promițător de material catalitic, autorii propun catalizatori cu un singur atom pe bază de carbon, care permit realizarea unor ajustări pe scară largă ale structurii electronice a centrelor metalice active, astfel încât va fi posibilă utilizarea reacției de producție electrochimică a H_2O_2 din reacția selectivă de reducere a oxigenului cu transfer de doi electroni. Aici, pornind de la revizuirea metodelor de caracterizare și a mecanismelor de reacție ale reactiei redox prin căi de transfer cu doi electroni și patru electroni, este discutat rolul vital al rezistenței de legare între situsurile intermediare și active OOH. Cu toate acestea, căile de transfer cu patru electroni nu par suficient justificate. Catalizatorii pe bază de carbon pe bază de carbon raportați în prezent pentru producția de H_{2O2} sunt rezumați sistematic și revizuiți critic. Sunt oferite unele predicții pentru producția viitoare de H_2O_2 pe căi electrochimice.

În general, recent, cel mai mare număr de rapoarte sincrone de transfer multielectronic au fost primite în mod specific pentru electrozi, mai degrabă decât pentru reacții electrochimice omogene. Acest lucru pare oarecum ciudat, mai ales că în 2008 Evans [35] a atras atenția asupra faptului că pentru majoritatea reacțiilor electrozilor speciilor organice și organometalice, se întâlnește doar o singură oxidare sau reducere în intervalul potențial accesibil al solventului / mediului electrolitic ales.

Autorul recenziei [34] acordă o atenție deosebită celor două întrebări principale care apar în discuția despre reacțiile cu un singur electron. Primul dintre acestea este de natură termodinamică: Care sunt factorii care guvernează potențialul standard pentru oxidare sau reducere? Și cum se corelează cu proprietățile moleculare? A doua este o întrebare cinetică: Care sunt factorii care determină ratele reacțiilor eterogene sau omogene de transfer de electroni? Binecunoscutele relații liniare dintre potențialele redox cu un electron și logaritmii constantelor de rată sunt demonstrate și, evident, se supun teoriei lui Marcus.

O imagine mai interesantă se poate vedea în cazul reacțiilor cu doi electroni. Așa cum am menționat mai devreme, unele molecule pot accepta nu numai unul, ci doi electroni, în funcție de structura moleculară și de grupurile funcționale prezente. De exemplu, pot exista două grupuri funcționale diferite care vor da naștere unor etape de reducere care apar la două potențiale rezolvabile, ca în α, p-dinitrocumen, care conține două tipuri diferite de grupări nitro electroactive.

Primul detaliu amuzant se referă la faptul că, chiar dacă o moleculă are exact aceleași grupări active, potențialele lor redox succesive vor fi diferite.

A doua particularitate se referă la faptul că graficul este mult mai împrăștiat în cazul reacțiilor cu doi electroni, comparativ cu cel care poate fi văzut în cazul unui electron. Nu se observă nicio corelație semnificativă în acest caz: $\Delta G \; vs \; Log(k)$

Unul dintre elementele cele mai tentante din punct de vedere al transferului multi-electron este manganul, care are mai multe stări de oxidare, dintre care unele sunt realizate chiar și în compuși stabili. [36, 37]. Sunt prezentate calculele termodinamice de transfer cu doi electroni ale reducerii NO_3^- cu Fe^{2+} și Mn^{2+} pentru primele două etape de transfer. Aceste reacții au o dependență de pH similară cu cea găsită pentru reducerea $_{O2}$ la apă prin pași de doi electroni. De asemenea, complexele de cobalt sunt punctul de interes [38].

Ferrat(VI) ($Fe^{VI}O_4^{-}$, Fe(VI)) și ferat(V) ($Fe^{V}O_4^{3-}$, Fe(V)) au o putere oxidantă ridicată și la descompunere formează un produs secundar netoxic, Fe(III), ceea ce le face oxidanți ecologici în tratarea apei și a apelor reziduale. Cinetica reacției dintre Fe(VI) și I^- a fost determinată folosind o tehnică de oprire a fluxului. Constantele ratei de ordinul doi pentru oxidarea I- și a altor compuși anorganici de către ionii de ferat protonat (VI) ($HFe^{VI}O_4^{-}$) și ferat (V) ($Fe^{V}O_4^{3-}$) au fost corelate cu potențialele de reducere termodinamică pentru a înțelege mecanismele de reacție. S-a constatat o relație liniară între potențialul de reducere log(k) și 1-e pentru iodură, cianuri și superoxid, în timp ce oxicompușii azotului, sulfului,

seleniului și arsenicului au demonstrat o relație liniară pentru potențialele de reducere a 2-e-ului [39].

Reducerea electrochimică a CO_2 (CO_2ER) a primit o atenție semnificativă datorită potențialului său de a produce în mod durabil combustibili și substanțe chimice valoroase. În [40] a fost elucidat transferul de doi electroni pentru adsorbția CO_2 pe suprafața electrocatalizatorilor. Este de așteptat ca această constatare să ofere îndrumări pentru îmbunătățirea activității prin îmbunătățirea proceselor de adsorbție a CO_2.

Chiar și pentru activarea persulfatului prin biochar din coaja creveților, autorii [41] declară calea de transfer a doi electroni. Și, desigur, calea cu doi electroni este preferată în [42] pentru Ferredoxin:$NADP^+$:reductazei (FNR), o flavoenzimă flavină-adeninedinucleotidă (FAD), folosește electroni de mare energie fotoprodușI de fotosistemul I (PSI) și protoni pentru a reduce fosfatul nicotinamidă-adenină-dinucleotidă ($NADP^+$) la NADPH în urma reacției

$$2FDRED + NADP^+ + 2H^+ <=> 2Fdox + NADPH + H^+ \quad (4)$$

Se poate de obținut o mulțime de informații utile despre transferurile bi- și multi-electronice din referințe [43-67]. Dorim să acordăm o atenție deosebită publicației [46], în care autorii insistă asupra unui transfer de opt electroni. Nici mai mult, nici mai puțin! O astfel de reacție este dincolo de înțelegerea bazată pe teoria lui Marcus. Acesta este motivul pentru care am lăsat această selecție de link-uri fără discuții detaliate.

4. DE LA TRANSFER DE ELECTRONI SI PROTONI LA MAȘINI MOLECULARE

O consecință importantă a principiului Frank-Condon este dependența pătratică a energiei reorganizării mediului de numărul de electroni transferați. Este evident că toate reacțiile cu electroni impari duc la formarea radicalilor liberi, ceea ce este extrem de costisitor din punctul de vedere al energiei libere a procesului (valoarea poate atinge nivelul energiei ruperii unei legături chimice). O estimare a energiei de reorganizare pentru transferul extern al unui electron între reactivi care nu sunt prea mari dă o valoare de aproximativ 1 ev. Un astfel de cost lasă reacțiile cu un singur electron competitive din punct de vedere energetic și chiar preferabile, în comparație cu transferul sincron cu doi electroni. Într-adevăr, atunci când sarcina este dublată, energia de reorganizare crește de patru ori, ceea ce exclude chiar teoretic posibilitatea depășirii barierei atunci când se transferă o pereche de electroni.

Și, cu toate acestea, este dovedită existența proceselor sincrone cu doi electroni, fără formarea intermediară a produselor radicalilor liberi! Mai mult, în reacțiile enzimatice, chiar și procesele electronice sunt norma, mai degrabă decât excepția. De exemplu, în fotosistemul-2, dimerul clorofilei super-oxidate duce la oxidarea a două molecule de apă în oxigen molecular fără formarea intermediară a speciilor reactive de oxigen - radicali

hidroxil și superoxid și chiar un produs molecular relativ stabil - peroxid de hidrogen. Adică, există un proces sincron cu patru electroni.

În același timp, sa măsurat experimental că în reacțiile redox care implică proteine, energia de reorganizare, în ciuda dimensiunii lor uriașe (și, de fapt, datorită lor), este considerabil mai mică decât chiar și în cazul reacțiilor intra-atmosferice și se ridică la doar zecimi de electronvolt.

O clasă importantă de compuși cu reactivitate neobișnuită și posibilitatea transferurilor sincrone multi-electroni s-au dovedit a fi complexe cu transfer parțial de sarcină: ele se formează atunci când un ligand redox-activ (adică capabil de oxidare sau reducere) intră în sfera de coordonare a unui ion metalic de tranziție care are capacitatea de a schimba gradul de oxidare cu mai mult decât unitate.

Unul dintre rezultatele relativ noi confirmate experimental a fost detectarea reacțiilor ultrarapide de transfer de electroni în cazul fotoexcitației unuia dintre reactivi. După cum rezultă din principiul Frank-Condon, absorbția unei cuante de lumină transferă reactivul într-o stare excitată de configurație (cel mai probabil prin grade vibraționale de libertate), din care trecerea la termenul de produse finite are loc fără activare sau (în direcția opusă) fără bariere. Un efect similar poate fi obținut nu numai prin transmiterea energiei luminoase, ci și prin supratensiune pe electrod. În ambele cazuri, viteza procesului rapid este limitată de difuzie, iar constanta ratei observate este apropiată de cea controlată prin difuzie.

Un interes notabil și, în consecință, un număr semnificativ de publicații se referă la transferurile sincrone multielectronice (până la 8 electroni!) în sisteme nanostructurate organizate utilizate în dispozitivele electrochimice de stocare a energiei cu densitate mare de energie, inclusiv bateriile multivalente, deoarece acestea pot oferi o capacitate mare.

Dar cele mai interesante sunt sistemele supramoleculare, în care acționează mai degrabă legile mecanicii în loc de fizica moleculară statistică. În acest caz, reacțiile de transfer de electroni conduc la lucrul mecanic, similar cu modul în care apare în mioglobină în timpul fosforilării oxidative cu participarea ATP. Desigur, pentru modelele supramoleculare "mașini" de tip Markus, precum și aplicarea principiului Frank-Condon, sunt inaplicabile.

În mod formal, pentru a descrie mobilitatea unei structuri supramoleculare, este necesar, în primul rând, să specificăm un set de stări, numite stări de configurare, și energia potențială a structurii în funcție de stările sale. O structură macromoleculară constând din ***N*** elemente (atomi, legături moleculare sau fragmente ale unui lanț polimeric, în funcție de reprezentarea macromoleculei), fiecare având ***m*** grade de libertate. Pentru a descrie stările de configurație, este necesar să se introducă un spațiu euclidian de dimensiune ***M = N * m*** și să se mapeze un ***vector m-dimensional*** R ***pentru fiecare stare .***

Energia potențială ***F(R)*** în starea ***R***, în general vorbind, poate fi determinată din potențialele interatomice. Funcția ***F***(***R***) va fi o hipersuprafață peste un spațiu multidimensional de stări de configurare. Se numește în mod obișnuit peisajul energetic. Prin stabilirea ecuațiilor adecvate de mișcare pe peisajul energetic, s-ar părea că se poate încerca descrierea dinamicii structurii.

În general (și în special pentru proteine), nu numai structura pe scară largă a peisajului energetic este importantă, ci și structura sa la scară fină. Și problema aici este că peisajele energetice ale proteinelor se dovedesc a fi "teren accidentat" atunci când sunt examinate în detaliu.

Numărul 10100 oferă o idee destul de potrivită despre numărul de minime locale pe peisajul energetic al proteinei. Este clar că atunci când se modelează mobilitatea și funcția unei proteine, o descriere completă a acestor suprafețe energetice este imposibilă chiar și numeric.

Rețineți că toate exemplele cunoscute de modelare computerizată a dinamicii structurilor poliatomice, comparabile în complexitate cu o proteină, oferă fie o imagine detaliată a comportamentului structurii moleculare, dar într-o zonă mică a spațiului de configurare, fie o descriere brută a structurii (datorită unei reduceri drastice a gradelor de libertate luate în considerare); o imagine schiță a comportamentului în ansamblu. Modelarea în astfel de cazuri necesită, desigur, simplificare, care, în general, nu trebuie să fie universală, ci ar trebui să fie relevantă pentru structurile luate în considerare.

În mod surprinzător, pentru moleculele de proteine, în ultimii ani a fost posibilă construirea unei astfel de simplificări. Prima tehnică constă în abordarea că nu sunt luate în considerare "configurațiile în general", ci doar stările de minime locale în care sistemul alunecă inevitabil atunci când se deplasează prin peisajul energetic și unde petrece aproape 100% din timp. Dar această tehnică, în sine, nu duce la rezultatul dorit, deoarece numărul minimelor chiar locale rămâne astronomic mare.

A doua simplificare este că întregul peisaj este împărțit ierarhic în subseturi imbricate unul în celălalt - bazine de minime. Din punct de vedere tehnic, o astfel de diviziune se realizează ca topografia peisajelor naturale folosind secțiuni echipotențiale. Folosind această tehnică, multe state sunt împărțite în bazine mari separate de bariere energetice mari pe peisaj; Apoi, bazinele mari sunt împărțite în bazine mai mici încorporate în ele. separate prin bariere energetice mai mici etc., până la minimele locale propriu-zise. Ca rezultat, un grafic asemănător copacului este mapat la un peisaj energetic multidimensional, ale cărui "frunze" (noduri de la marginea copacului) corespund minimelor locale ale peisajului, iar ramurile corespund punctelor de "trecere" prin care se efectuează tranziții între minimele locale.

Dacă vârfurile unui grafic arborescent al peisajului energetic sunt asociate cu bariere de activare, atunci condiția tranziției prin vârful subarborelui minim este echivalentă cu condiția barierei maxime dintre stări. Din acest ultim motiv, o plimbare aleatorie pe limita

unui copac poate fi înțeleasă ca o plimbare pe o latură ultrametrică. În literatura fizică, un proces aleatoriu Markov de acest tip se numește difuzie ultrametrică.

Până la începutul anilor 2000, a rămas neclar dacă aproximarea cineticii inter-bazinale a fost adecvată sau nu. Cu toate acestea, creșterea puterii de calcul și succesul predicțiilor modelului ne fac să credem în aplicabilitatea și utilitatea sa pentru descrierea mașinilor moleculare.

Există chiar și competiții internaționale între mașinile supramoleculare. Prima cursă de molecule ***nanocar*** a avut loc la Toulouse pe 28 și 29 aprilie 2017 pe o pistă de 100 nanometri. Cursa placată cu aur a fost câștigată de echipa elvețiană, care a fost prima care a trecut linia de sosire, acoperind o distanță de 133 nanometri într-o zi [68].

Pe suprafața argintie, nanocarul echipei austro-americane de la Universitatea Rice și Universitatea din Graz a stabilit primul record de viteză de 95 nanometri pe oră.

A doua cursă internațională de nanomașini (Nanocar Race II) a avut loc în perioada 24/3/2022, 11:00 am - 25/03/2022, 11:00 am 24 de ore pe zi fără opriri și în Toulouse la Dupouy Campus.

Primul loc a fost împărțit de echipele NANOHISPA și NIMS-MANA, făcând aproximativ 54 de tururi și acoperind 678 nm și, respectiv, 1054 nm. Primul a demonstrat o schimbare de bandă pentru un ocol, în timp ce al doilea a traversat șanțul și s-a întors. StrasNanocar a ocupat locul al treilea, acoperind 476 nm și finalizând 28 de tururi.

5. TEORIA TRANSFERULUI ATOMULUI DE HIDROGEN ÎN PROCESUL REACȚIILOR REDOX CU PARTICIPAREA ANTIOXIDANILOR

Spre deosebire de transferurile de electroni (TE) din sfera interioară care au loc de obicei, după cum am arătat mai sus, în compuși complecși, care conțin doi sau mai mulți ioni metalici legați printr-un ligand de punte în diferitele lor stări de oxidare, majoritatea reacțiilor redox chimice (precum și biologice) pot fi caracterizate prin prezența transferurilor electronice, care apar cu participarea solvenților.

Trebuie remarcat faptul că în multe cazuri aceste transferuri de electroni sunt precedate de transferuri de protoni, care facilitează și accelerează semnificativ reacțiile redox în cauză. Acest transfer cuplat de protoni și electroni (denumit în continuare PCET) se găsește cel mai adesea în multe reacții chimice redox și în cele care implică diferite sisteme moleculare biologice. Se va arăta mai jos că interacțiunea diverșilor antioxidanți cu radicalii liberi se realizează și prin PCET. În această parte a prezentului capitol ne vom limita, luând în considerare mecanismele PCET. Aici este necesar să se facă o notă cu privire la influența proprietăților solventului asupra naturii și caracteristicilor de timp ale procesului PCET.

În solvenții nepolari aprotici (de exemplu, benzen), transferul unui proton și al unui electron va avea loc aproape simultan, adică va avea loc așa-numitul mecanism HAT. Cu toate acestea, în solvenții polari (cum ar fi apa sau alcoolii etc.), transferul de protoni va preceda transferul de electroni. În cazul general, dacă caracteristicile de timp ale tranzițiilor de mai sus sunt comparabile, va avea loc un proces PCET non-adiabatic. În cazul în care transferul de protoni are loc mult mai devreme decât transferul de electroni, se va realiza așa-numitul mecanism SPLET de extracție a unui atom de hidrogen dintr-o moleculă antioxidantă.

Trebuie remarcat aici că o scădere a concentrațiilor de molecule antioxidante și radicale într-un solvent polar, precum și posibilitatea deprotonării acestora datorită disocierii lor electrolitice, vor contribui, de asemenea, la implementarea mecanismului SPLET. Mai mult decât atât, în condițiile experimentale ale reacțiilor redox descrise mai sus, apare o situație când transferul unui atom de hidrogen care stinge molecula de radical liber poate implica transferul de electroni și protoni din situsuri distincte spațial sau chiar reactivi complet separați (așa-numiții multiplu transfer concertat proton-electron, MS-CPET).

Reactivitatea MS-CPET este propusă din ce în ce mai mult în contexte biologice și sintetice, iar unele reacții descrise de obicei ca HAT seamănă mai mult cu MS-CPET [69]. În lucrarea [70] s-a arătat că viteza de transfer primar de protoni poate fi ultrarapidă, deoarece transferul în sine se realizează datorită punților formate de molecule de solvent. Mai mult, în lucrarea teoretică [71] a fost obținută o ecuație pentru constanta de viteză k pentru reacțiile de transfer de electroni cuplate cu protoni non-adiabatice în soluție. Expresia prezentată în lucrarea [71] pentru ET unic non-adiabatic are următoarea formă:

$$k = 2\pi/\hbar|V_{12}|2(4\pi\lambda kBT)\text{-}1/2\Sigma mP_m^{(1)}\times$$
$$\times\Sigma n|<\chi_m^{(1)}(Q)|\chi_n^{(2)}>|2\exp\{-(\Delta G_{mn}^0 + \lambda)2/4\lambda k_B T\}, \quad (5)$$

Unde: V_{12} este cuplarea constantă între cele două stări ET;

$P_m^{(1)}$ este factorul Boltzmann pentru starea 1m;

λ este energia constantă de reorganizare definită pentru cele două stări diabatice parabolice unidimensionale;

$<\chi_m^{(1)}(Q)|\chi_n^{(2)}>$ este suprapunerea dintre funcțiile de undă vibraționale solute, iar ΔGmn0 este diferența de energie liberă de echilibru între stări vibraționale solvatate 1m și 2n;

k_B este constanta lui Boltzmann.

Expresia vitezei (4) derivată în [71] reprezintă o abordare bună pentru calcularea adecvată a ratelor de reacții PCET non-adiabatice în soluții.

Pentru distanța fixă donor-acceptor de protoni R Eq.(4) simplifică și poate fi scrisă [72] ca:

$$k = (\Sigma_\mu P_\mu \Sigma_\nu |V_{\mu\nu}|2/\hbar)\times(\pi/\lambda_{\mu\nu}k_B T)1/2\exp\{-(\Delta G_{\mu\nu}^0 + \lambda)2/4\lambda_{\mu\nu}k_B T\}. \quad (6)$$

În ecuația (6) însumările sunt stările vibronice suprareactive și produse:

P_μ este populația Boltzmann pentru starea reactantului μ,

$V_{\mu\nu}$ este cuplarea vibronică dintre stările vibronice reactant și produs μ și ν,

$\lambda_{\mu\nu}$ este energia de reorganizare a solventului pentru stările μ și ν,

$\Delta G_{\mu\nu}^0$ este energia liberă de reacție pentru stările μ și ν.

Cu alte cuvinte, constanta vitezei PCET poate fi reprezentată ca o sumă ponderată a constantelor parțiale de viteză $k_{\mu\nu}$ pentru tranzițiile dintre stările vibronice ale reactantului (μ) și ale produsului (ν):

$$k = \Sigma\mu P_\mu \Sigma\nu k_{\mu\nu} , \quad (7)$$

unde mărimea kμν poate fi prezentată ca:

$$k_{\mu\nu} = |V_{\mu\nu}|2/\hbar)\times(\pi/\lambda_{\mu\nu}k_BT)1/2\exp\{-(\Delta G^0 + \epsilon_\nu - \epsilon_\mu + \lambda)2/4\lambda_{\mu\nu}k_BT\}. \quad (8)$$

În ecuația (8):

ΔG° este energia liberă de reacție pentru perechea de stări vibronice ale reactivului de la sol și al produsului, inclusiv energiile de la punctul zero ale protonului;

ϵ_μ și ϵ_ν sunt energiile stărilor vibraționale ale reactantului și ale protonului produs în raport cu stările lor fundamentale respective;

λ este energia totală de reorganizare, care este măsura reorganizării structurale a mediului la tranziție și include, de asemenea, reorganizarea complexului de reacție în sine.

P_μ din ecuația (6) este factorul de ponderare care reprezintă populația Boltzmann a fiecărei stări vibronice reactante μ și are următoarea formă:

$$P_\mu = [\exp(-\epsilon_\mu / k_BT)]/[\ \Sigma i \exp(-\epsilon_i / k_BT)]. \quad (9)$$

Ec. (4)-(9) au fost utilizate cu succes, de exemplu, pentru descrierea adecvată a constantelor vitezei pentru reacția primară de transfer de electroni cuplati cu protoni în complexul citocrom bc1 (vezi Ref. [73]).

Mai mult, Figura 5 (luată din Ref. [74]) arată schematic profilurile energetice ale căilor de reacție redox pentru transferul unui atom de hidrogen între centrii moleculari donor (antioxidant) și acceptor (radical liber). Este ușor de observat că energia minimă a intermediarului stării de tranziție a întregului sistem corespunde intermediarului care descrie transferul secvențial mai întâi al unui proton și apoi al unui electron (PTET). În solvenții polari, energiile intermediarilor de transfer electron-apoi-proton (ETPT) și transferul cuplat electron-proton (CEPT) depășesc energia stării de tranziție pentru primul transfer de protoni (CPET).

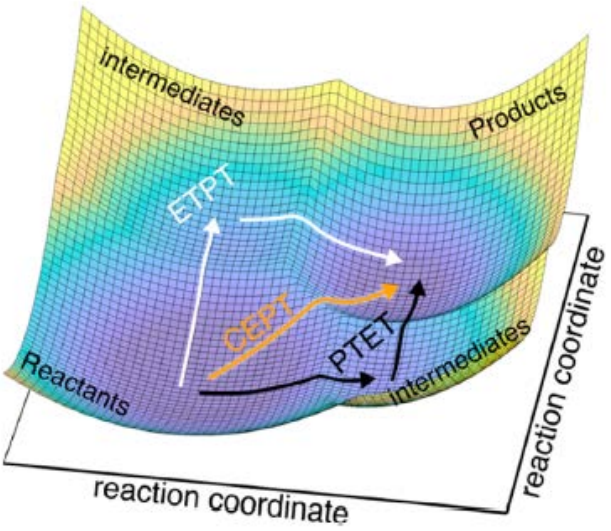


Fig.5. *Energiile relative ale intermediarilor pentru diferite căi ale transferului atomului de hidrogen de la o moleculă antioxidantă la un radical liber.*

Calculele noastre cuanto-chimice DFT confirmă concluziile teoretice de mai sus. Deci în lucrarea [75] s-a arătat că reacția dintre radicalul stabil DPPH* și acidul antioxidant dihidroxifumaric în mediul apă-etanol merge numai după protonarea radicalilor DPPH*. La rândul lor, protonii necesari acestei protonări se formează datorită disocierii electrolitice a moleculelor neutre ale acidului. Apoi are loc procesul de transfer de electroni de la anionii acidului la radicalii protonați DPPH*.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Aducem sincere mulțumiri dlui Profesor Serghei TRAVIN, ”N.N.Semenov” Institutul de fizică chimică al Academiei de științe din Rusia, pentru contribuția la analizarea teoriilor de transfer de electroni și protoni a lui Marcus și Taube și aplicării metodologiei pentru modelarea matematică a proceselor chimice în chimia ecologică.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. MARCUS, R. A. Theory of chemical and electrochemical electron transfer. *Annual Review of Physical Chemistry,* 1964, 15, 155-196.

2. MARCUS, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International English Edition*, 1993, 32(8), 1111–1121. DOI:10.1002/anie.199311113.

3. LIBBY, W. F. Theory of electron exchange reactions in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry,* 1952, 56 (7), 863–868. DOI: 10.1021/j150499a010.

4. CREUTZ, C. and TAUBE, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91(14), 3988-3989.

5. TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes - a retrospective perspective (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International English* Edition, 1984, 23(5), 329–339. DOI: 10.1002/anie.198403293.

6. RICHARDSON, D. E. & TAUBE, H. Mixed-Valence Molecules: Electronic Delocalization and Stabilization. *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, 60, 107-129.

7. DOGONADZE, R. R.; KUZNETSOV, A. M.; CERNENKO, A. A. Theory of homogeneous and heterogeneous electronic processes in liquids. *Russian Chemical Rreviews*. 1965, 34(10), 759-775.

8. LEVICH, V. G.; DOGONADZE, R. R.; GERMAN, E. D.; KUZNETSOV, A. M., and KHARKATS, Y. I. Theory of homogeneous reactions involving proton transfer. *Electrochemical Acta*, 1970, 15(2), 353-367.

9. GOLDSMITH, Z. K.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. Theoretical analysis of the inversion region in photoinduced proton-coupled electron transfer. *Faraday talks.* 2019, 216, 363-378.

10. CLOSS, G. L. et al. Distance, stereoelectronic effects, and the inverted Marcus region in intramolecular electron transfer in organic radical anions. *The Journal of Physical Chemistry.* 1986, 90(16), 3673-3683.

11. MILLER, J. R.; CALCATERRA, L. T.; CLOSS, G. L. Long-range intramolecular electron transfer in radical anions. Free energy and solvent effects on reaction rates. *Journal of the American Chemical Society.* 1984, 106(10), 3047-3049.

12. GRAMPP, G. Marcus reversed the region from theory to experiment. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1993, 32(5) 691-693.

13. GOULD, IR et al. Back electron transfer in geminated radical ion pairs. Observation of the Marcus inverted region. *Journal of the American Chemical Society.* 1987, 109(12), 3794-3796.

14. MAKITA, H.; HASTINGS, G. Inverted region electron transfer as a mechanism for improving photosynthetic solar energy conversion efficiency. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2017, 114(35), 9267-9272.

15. PARADA, G. A.; GOLDSMITH, Z. K.; KOLMAR, S.; PETTERSSON RIMGARD, B.; MERCADO, B. Q.; HAMMARSTRÖM, L.; ... & MAYER, J. M. Concerted proton-

electron transfer reactions in the inverted Marcus region. *Science*, 2019, 364 (6439), 471-475.

16. WANG, J.; DING, T.; GAO, K.; WANG, L.; ZHOU, P., and WU, K. Marcus inverted region of charge transfer in small-sized semiconductor materials. *Nature Communications*, 2021, 12(1), 1-9.

17. SUPPAN, P. Marcus Inverted Region. Photoinduced Electron Transfer IV. 1992, 95-130.

18. SUTIN, N. Marcus' contributions to the theory of electron transfer. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(16), 3465–3466. DOI:10.1021/j100407a002.

19. REHM, D. and WELLER, A. Kinetics of fluorescence quenching by electron transfer and H atoms. *Israel Journal of Chemistry*, 1970, 8 (2), 259–271. DOI: 10.1002/ijch.197000029.

20. HUSH, N. S. Distance dependence of electron transfer rates. *Coordination Chemistry Reviews*, 1985, 64, 135-157.

21. LIANG, N.; MILLER, J. R.; CLOSS, G. L. Temperature-independent long-range electron transfer reactions in the inverted Marcus region. *Journal of the American Chemical Society.* 1990, 112(13), 5353-5354.

22. DARCY, J. W.; KORONKIEWICZ, B.; PARADA, G. A. & MAYER, J. M.A continuum of proton-coupled electron transfer reactivity. *Chemical Research Reports*, 2018, 51 (10), 2391-2399.

23. YONEDA, Y.; MORA, S.J.; SHEE, J.; WADSWORTH, B.L.; ARSENAULT, E.A.; HAIT, D.; ... & FLEMING, G. R. Electron-nuclear dynamics accompanying proton-coupled electron transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(8), 3104-3112.

24. BIASIN, E.; FOX, Z.W.; ANDERSEN, A.; LEDBETTER, K.; KJÆR, K.S.; ALONSO-MORI, R.; ... & KHALIL, M. Direct observation of coherent femtosecond solvent reorganization coupled to intramolecular electron transfer. *Nature Chemistry*, 2021, 13(4), 343-349.

25. SEDGWICK, A.C.; WU, L.; HAN, H.H.; BULL, S D.; HE, X.P.; JAMES, T.; ... & YOON, J. Fluorescence sensors and imaging agents based on excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23), 8842-8880.

26. LIM, D.W.; SADAKIYO, M.; & KITAGAWA, H. Proton transfer in degenerate hydrogen-bonded systems of water and ammonia in metal-organic frameworks. *Chemical Sciences*, 2019, 10 (1), 16-33.

27. NADEZHDIN, A. D.; KOZLOV, Y. N.; PURMAL, A. P. Reactions of one- and two-electron donors with TNM. *Zh. Phys. Khim.* 1975, 49(9), 2263-2269.

28. KOPER, M.T.M. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011, 660(2), 254-260.

29. WANG, J.; DING, T.; WU, K. Coulomb Barrier for Sequential Two-Electron Transfer in a Nanoengineered Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society.* 2020, 142(32), 13934-13940.

30. BENDER, C. L.; SCHRÖDER, D.; PINEDO, R.; ADELHELM, P. and JANEK, J. Transfer of one or two electrons? Ambiguous nature of discharge products from sodium-oxygen batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (15), 4640-4649.

31. ARDO, S.; ACHEY, D., MORRIS, A. J., ABRAHAMSSON, M. and MEYER, G.J. Non-Nernstian two-electron transfer photocatalysis at metalloporphyrin-TiO2 interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (41), 16572-16580.

32. CHAN, W.L., TRITSCH, J.R.; ZHU, X.Y. Singlet fission harvesting for solar energy conversion: one versus two electron transfer from quantum mechanical superposition. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 134(44), 18295-18302.

33. TRITSCH, J.R.; CHAN, W.L.; WU, X.; MONAHAN, N.R. and ZHU, X.Y. Singlet fission harvesting for solar energy conversion via triplet energy transfer. *Nature Communications*, 2013, 4(1), 1-7.

34. SUN, K.; XU, W.; LIN, X.; TIAN, S.; LIN, W.F.; ZHOU, D. and SUN, X. Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide via a two-electron transfer pathway on carbon-based single-atom catalysts. *Advanced Material Interfaces*, 2021, 8(8), 2001360.

35. EVANS, D.H. One-electron and two-electron transfers in electrochemistry and homogeneous reactions in solution. *Chemical Reviews*. 2008, 108(7), 2113-2144.

36. LUTHER III, G.W. Oxidation of manganese (II) and reduction of Mn (IV) in the environment - two one-electron transfer steps versus a single two-electron step. *Geomicrobiology Journal*. 2005, 22(3-4), 195-203.

37. LUTHER, G.W. The role of one- and two-electron transfer reactions in the formation of thermodynamically unstable intermediates as barriers in multi-electron redox reactions. *Aquatic geochemistry*. 2010, 16(3), 395-420.

38. MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; GUILLET, N.; ROUE, L. and DODELET, J.P. Electroreduction of oxygen over co-based catalysts: determination of parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acidic medium. *Electrochemical Acta*, 2004, 50(1), 179-188.

39. SHARMA, V.K. Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps. *Environmental Science and Technology.* 2010, 44(13), 5148-5152.

40. DENG, W.; ZHANG, P.; SEGER, B. and GONG, J. Revealing the rate-limiting step in the electrochemical reduction of carbon dioxide by two-electron transfer. *Nature Communications,* 2022, 13(1), 1-9.

41. YU, J.; TANG, L.; PANG, Y.; ZENG, G.; FENG, H.; ZOU, J.; ... & TAN, J. Hierarchical Porous Shrimp Shell Biochar for Persulfate Activation: A Two-Electron Transfer Pathway and Key Impact Factors. *Catalysis B applied: Environmental*, 2020, 260, 118160.

42. MORALES, R.; CHARON, M.H.; KACHALOVA, G.; SERRE, L.; MEDINA, M.; GÓMEZ-MORENO, C. and FREY, M. A redox-dependent interaction between two electron transfer partners involved in photosynthesis. *EMBO Reports*, 2000, 1(3), 271-276.

43. KOTELNIKOV, A.I.; MEDVEDEV, E.S.; GORYACHEV, N.S. Structural and dynamic aspects of electron transfer in proteins - highly organized natural nanostructures. *Chemical series.* 2011, 7, 1295-1295.

44. CHATTERJEE, A. and KÖNIG, B. birch photoreduction of arenes and heteroarenes by sensitized electron transfer. *Angewandte Chemie*, 2019, 131 (40), 14427-14432.

45. EBERSON, L. Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. Academic press. *Advances in Physical Organic Chemistry*. 1982, 18, 79-185.

46. CHEN, G.F.; YUAN, Y.; JIANG, H.; REN, S.Y.; DING, L. .; MA, L. ... & WANG, H. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia by direct eight-electron transfer using a solid copper-molecular catalyst. *Nature Energy*, 2020, 5 (8), 605-613.

47. RUTLEDGE, H.L. and TEZCAN, F. A. Electron transfer in nitrogenase. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (12), 5158-5193.

48. JIN, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, Y. and DUAN, C. Electron transfer in closed environments of supramolecular metal-organic coordination systems. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(15), 5561-5600.

49. OVCHENKOVA, A.E.; SAFONOVA, E.A.; MARTYNOV, A.G.; SENCHIKHIN, I.N.; GORBUNOVA, Yu.G.; TSIVADZE, A.Yu.; LAUNAY, J. P., Long range electron transfer. *Chemical Society Reviews*. 2001, 30(6), 386-397.

50. LIU, R.; LIANG, Z.; GONG, Z. and YANG, Y. Research Progress in Multielectronic Reactions in Polyanionic Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods,* 2019, 3 (4), 1800221.

51. LIU, C.; REN, L.; YAN, B.; LUO, L.; ZHANG, J., and AWASTHI, M.K. Electron transfer and energy production mechanism between syntrophic bacteria during acidogenic fermentation: A review. *Bioresources Technology*, 2021, 323, 124637.

52. MOSER, C.C.; KESKE, J.M.; WARNCKE, K.; FARID, R.S. and DUTTON, P. L. The nature of biological electron transfer. *Nature*, 1992, 355 (6363), 796-802.

53. LI, Z.; VINAYAN, B.P.; JANKOWSKI, P.; NJEL, C.; ROY, A.; VEGGE, T.... & ZHAO-KARGER, Z. Multi-Electron Reactions Enabled by Anion-Based Redox Chemistry for High-Energy Multivalent Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie*, 2020, 132 (28), 11580-11587.

54. XU, C.; ZI, Y.; WANG, A.C.; ZOU, H.; DAI, Y.; HE, X.... & WANG, Z.L. On the mechanism of electron transfer in the contact electrification effect. *Advanced Materials*, 2018, 30 (15), 1706790.

55. PARIDA, S.K.; MANDAL, T.; DAS, S.; HOTA, S.K.; DE SARKAR, S. and MURARKA, S. Redox processes induced by a single electron transfer involving N-(acyloxy)phthalimide. *ACS Catalysis*, 2021, 11 (3), 1640-1683.

56. LI, X.B.; TUNG, C.H. and WU, L.Z. Quantum dot assembly for light-driven multielectron redox reactions such as hydrogen evolution and CO2 reduction. *Angewandte Chemie,* 2019, 131(32), 10918-10925.

57. REN, W.; XIONG, L.; NIE, G.; ZHANG, H.; DUAN, X. and WANG, S. Insights into the electron transfer regime of peroxydisulfate activation on carbon nanotubes: the role of oxygen functional groups. *Environmental Science and Technology*, 2019, 54 (2), 1267-1275.

58. SARICIFTCI, N.S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A.J. and WUDL, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258 (5087), 1474-1476.

59. FOURMOND, V.; WIEDNER, E.S.; SHAW, W.J. and LÉGER, C. Understanding and Designing Bidirectional and Reversible Catalysts of Multielectron, Multistep Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(28), 11269-11285.

60. VOLKOV, A.G.; BOOKAL, A.; HAIRSTON, J.S.; ROBERTS, J.; TAENGWA, G. and PATEL, D. Mechanisms of multielectron reactions at the plasma/water interface: interfacial catalysis, RONS, nitrogen fixation, and plasma-activated water. *Electrochemistry Acta*, 2021, 385, 138441.

61. WANG, W. and LEE, D. J. Direct interspecies electron transfer mechanism in enhanced methanogenesis: A mini-review. *Bioresources Technology*, 2021, 330, 124980.

62. WEINBERG, D.R.; GAGLIARDI, C.J.; HULL, J.F.; MURPHY, C.F.; KENT, C.A.; WESTLAKE, B.C....& MEYER, T. J. Proton-coupled electron transfer. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7), 4016-4093.

63. YANG, J.; FENG, L.; PI, S.; CUI, D.; MA, F.; ZHAO, H.P. and LI, A. A critical review of aerobic denitrification: insights into intracellular electron transfer. *Science of the Total Environment*, 2020, 731, 139080.

64. KRESGE, A.J. What makes proton transfer fast? *Chemical Research Accounts*, 1975, 8(10), 354-360.

65. ANDRADE, M. F. C., KO, H. Y., ZHANG, L., CAR, R., and SELLONI, A. Free energy of proton transfer at the water-TiO 2 interface from ab initio deep potential molecular dynamics. *Chemical Sciences*, 2020, 11(9), 2335-2341.

66. KIM, H.; KIM, J.S.; HEO, J.M.; PEI, M.; PARK, I.H.; LIU, Z.;... & LEE, T. W. Proton transfer-induced hybrid 3D/2D perovskites suppress ion migration and reduce luminance overshoot. *Nature Communications*, 2020, 11(1), 1-13.

67. 24 hours of Toulouse. Nat. *Nanotechnology*. 2022, 17, 433.

68. DARCY, J.W.; KORONKIEWICZ, B.; PARADA, G.A. and MAYER, J.M. A Continuum of proton-coupled electron transfer reactivity. *Acc Chem Res.*, 2018, 51(10), 2391–2399.

69. EKIMOVA, M.; HOFFMANN, F.; BEKCIOGLU-NEFF, G.; RAFFERTY, A.; KORNILOV, O.; NIBBERING, E.T.J. and SEBASTIANI, D. Ultrafast proton transport between a hydroxy acid and a nitrogen base along solvent bridges governed by the hydroxide/methoxide transfer mechanism. *J.Am.Chem.Soc.*, 2019, 141(37), 14581-14592.

70. SOUDACKOV, A. and HAMMES-SCHIFFER, S. Derivation of rate expressions for non-adiabatic proton-coupled electron transfer reactions in solution. *J.Chem.Phys.*, 2000, 113(68), 2385-2396.

70. HAMMES–SCHIFFER, S. and STUCHEBRUKHOV, A.A. Theory of coupled electron and proton transfer reactions. *Chem. Rev.*, 2010, 110(12), 6939–6960.

71. BARRAGAN, A.M.; SOUDACKOV, A.V.; LUTHEY-SCHULTEN, Z.; HAMMES-SCHIFFER, S.; SCHULTEN, K. and SOLOV'YOV, I.A. Theoretical description of the primary proton-coupled electron transfer reaction in the cytochrome bc1 complex. *J.Am.Chem.Soc.*, 2021, 143(2), 715–723.

72. TYBURSKI, R.; LIU, T.; GLOVER, S.D. and HAMMARSTROM, L. Proton-coupled electron transfer guidelines, fair and square. *J.Am.Chem.Soc*., 2021, 143(2), 560-576.

73. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N. and ARSENE I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH*. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2015, 10(1), 89-94.