

А. К. Кузаев (инж.), Е. М. Плисс (д.х.н., проф., дир.)

## МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКИСЛЕНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова,  
институт фундаментальной и прикладной химии  
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

A. K. Kuzaev, E. M. Pliss

## MAGNETIC EFFECT IN THE OXIDATION OF UNSATURATED COMPOUNDS BY MOLECULAR OXYGEN

P.G. Demidov Yaroslavl' State University  
14, Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl', Russia; e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Проведен теоретический анализ последних литературных данных о влиянии стационарного магнитного поля на детальный механизм радикально-цепного окисления непредельных соединений. Отмечено, что магнито-селективными являются стадии зарождения (инициирования), продолжения по реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам и обрыва цепей. Влияние магнитного поля на отдельные стадии цепного окисления связано с эволюцией радикальных пар. Эффект может быть обусловлен кинетическими особенностями детального механизма цепного процесса. Ответ на этот вопрос следует искать в сочетании теоретического анализа с экспериментальным изучением элементарных реакций.

**Ключевые слова:** кинетический и квантово-химический анализ; магнитный эффект; эволюция радикальных пар.

*Работа выполнена в рамках Программы развития ЯрГУ на период 2023–2028 гг., поддержанной субсидией в рамках реализации государственной программы Ярославской области «Научно-техническое развитие Ярославской области» на 2023–2028 годы – грантовой поддержки научной исследовательской работы при финансовой поддержке гранта Ярославской области №4-нп/2023.*

A theoretical analysis of the latest literature data on the influence of a stationary magnetic field on the detailed mechanism of radical-chain oxidation of unsaturated compounds has been carried out. It is noted that the stages of nucleation (initiation), continuation of the reaction of addition of oxygen to alkyl radicals and chain termination are magnetically selective. The influence of the magnetic field on individual stages of chain oxidation is associated with the evolution of radical vapor. The effect may be due to the kinetic features of the detailed mechanism of the chain process. The answer to this question should be sought in a combination of theoretical analysis with experimental study of elementary reactions.

**Key words:** evolution of radical pairs; kinetic and quantum chemical analysis; magnetic effect.

*The work was carried out within the framework of the YarSU Development Program for the period 2023–2028, supported by a subsidy within the framework of the implementation of the state program of the Yaroslavl region «Scientific and technical development of the Yaroslavl region» for 2023–2028 – grant support for scientific research work with financial support from a grant from the Yaroslavl region no.4-np/2023.*

Теоретический анализ влияния стационарного магнитного поля (MF) на детальный механизм радикально-цепного окисления органических соединений и полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что магнито-селективными являются стадии зарождения (инициирования), продолжения по реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам и обрыва цепей<sup>1-5</sup>.

Удобной моделью в таких исследованиях являются непредельные соединения разных классов, механизм окисления которых описывается известной кинетической схемой 1<sup>6-9</sup>.

При умеренных температурах ( $\leq 100$  °C) и  $[O_2] \leq 0.3$  mM на малых глубинах превращения ( $\leq 1\%$ ) реакции (3) и (4) можно исключить, и скорость окисления ( $W$ ) подчиняется известному уравнению<sup>10-12</sup>:

$$-d[O_2]/dt = W = k_2 \cdot (2k_5)^{-0.5} \cdot [RH] \cdot W_i^{0.5},$$

где  $W_i$  – скорость инициирования цепей введенным инициатором.

Получение кинетической информации о влиянии магнитного поля на каждую отдельную стадию экспериментально затруднено, поскольку речь идет о многостадийном радикально-цепном процессе. Поэтому для нахождения магнитного эффекта (MFE) используется методология исследования детального механизма цепных реакций окисления (подробное изложение можно найти в<sup>13-17</sup>, и комплекс экспериментальных и теоретических методов, включая квантовые расчеты и кинетическое

компьютерное моделирование<sup>18-22</sup>. Они показывают, что MFE сортирует маршруты окисления, стимулируя триплет-синглетную спиновую конверсию. Вопрос о том, происходят ли синглет-триплетные переходы в процессе распада инициатора, а, соответственно, будет ли оказывать влияние внешнее магнитное поле на вероятность распада не является очевидным. Триплет-синглетные переходы наблюдаются при фотоинициированном распаде инициаторов<sup>21</sup>, при этом внешнее магнитное поле может оказывать существенного влияния. То есть время жизни триплетных радикальных пар достаточно для интеркомбинационного перехода. Но синглетная радикальная пара должна рекомбинировать быстро. Однако анализ продуктов распада азо-инициаторов позволяет сделать предположение, что такие переходы все-таки имеют место. В частности, при термоинициированном распаде все геминальные радикальные пары в отсутствие интеркомбинационных переходов должны быть синглетными, однако выход продуктов рекомбинации геминальных радикальных пар выглядит заниженным, учитывая существенный клеточный эффект<sup>23</sup>. С одной стороны, одинаковая структура радикалов в продуктах распада AIBN, следствием которой является равенство их  $g$ -факторов в основном колебательном состоянии, должна приводить к отсутствию влияния МП на вероятность конверсии по  $\Delta g$ -механизму. Но с другой стороны при распаде по концертному механизму по двум связям, между которыми находится молекула азота, как для синглетной радикальной пары корреляция между образующимися радикалами будет ослаблена, так что они могут находиться на различных колеба-

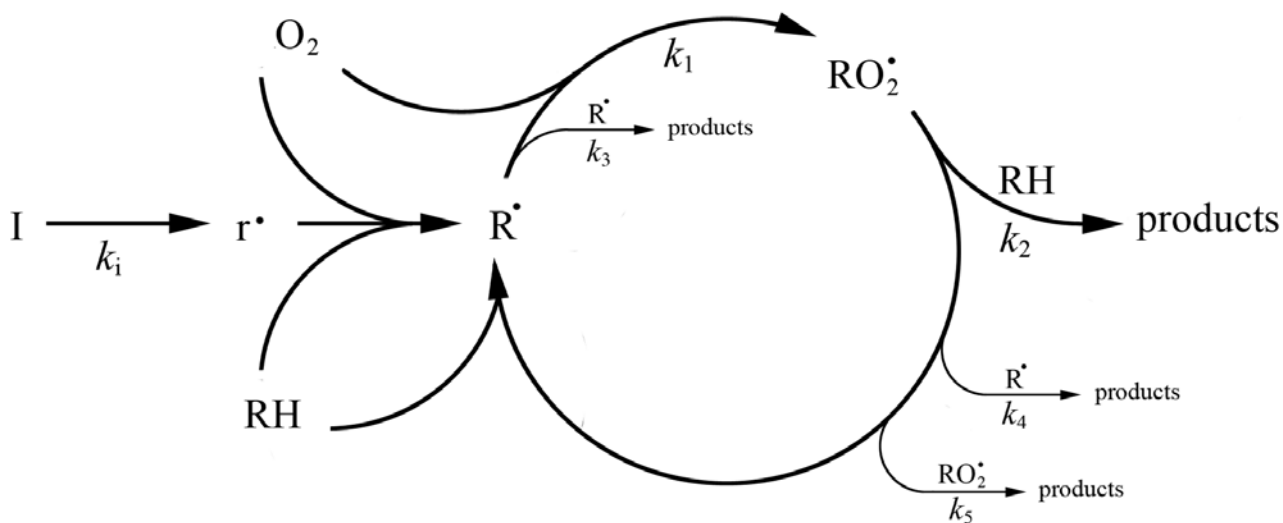
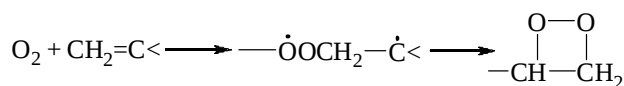


Схема 1. I – инициатор, RH – непредельное соединение или его насыщенный аналог

тельных уровнях. В этом случае их  $g$ - и  $A$ -тензоры будут различаться, что будет способствовать интеркомбинационным переходам. Для того, чтобы оценить данный эффект были вычислены  $g$ - и  $A$ -тензоры радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})$  синглетной и триплетной молекул AIBN в минимуме энергии и после 1000 фс молекулярно-динамического моделирования, когда корреляция между ними практически отсутствует и их конфигурации с большой вероятностью отвечают разным колебательным уровням. Проведенный расчет свидетельствует о возможном влиянии внешнего постоянного МП на кинетику выхода радикалов в объем при термическом распаде AIBN, что в свою очередь должно приводить к росту скорости инициирования окисления, что соответствует наблюдаемым экспериментальным данным<sup>14–17</sup>.

Рассмотрим реакцию присоединения кислорода к двойной связи на примере стирола. Здесь также, как и в предыдущем случае, механизм МЭ реализуется через влияние магнитного поля на вероятность триплет-синглетной конверсии радикальной пары в ходе реакции. В работах<sup>14, 16</sup> на основании полученных экспериментальных данных показано, что влияние МП определяется механизмом взаимодействия  $\text{O}_2$  с  $\pi$ -связью. Реакция протекает через образование триплетного бирадикала, который иницирует цепи окисления:  $\text{O}_2 + \text{CH}_2=\text{C}< \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}=\text{C} \rightarrow [\bullet\text{OOC}-\text{C}\bullet]< \rightarrow \bullet\text{OCH}_2-\text{C}\bullet<$  по реакциям с  $\text{O}_2$  и  $\pi$ -связями. Земановское взаимодействие стимулирует триплет-синглетную конверсию через переход  $T-S$  приводит к образованию нерадикальных соединений молекулярных продуктов диоксетана и продуктов его распада):



В предыдущем случае магнитное поле приводит к увеличению переходов  $S-T$ , то в реакции зарождения имеет место обратная картина: магнитное поле изменяет вероятность  $T-S$  переходов. Поскольку устойчивым спиновым состоянием молекулярного кислорода является триплетное, то предреакционный комплекс, включающий молекулы стирола и кислорода, связанные межмолекулярным взаимодействием, также является триплетным. В результате реакции могут возникать первичные радикальные пары, также находящиеся в триплетном состоянии. При присоединении неспаренных электронов радикальных пар к двойным связям олефина начинается цепной процесс окисления. Вместе с тем, в результате триплет-синглетных переходов в радикальных парах могут образовываться молекулярные соединения. Поскольку в данном случае, в отличие от иницирования азоинициатором, синглетные состояния находятся по энергии ниже исходного триплетного, такие процессы будут выводить образующиеся соединения из цепного процесса и знак МЭ будет отрицательным.

Таким образом, влияние магнитного поля на отдельные стадии цепного окисления связано с эволюцией радикальных пар. Обнаруженный эффект может быть обусловлен кинетическими особенностями детального механизма цепного процесса. Ответ на этот вопрос следует искать в сочетании теоретического анализа с экспериментальным изучением элементарных реакций.

## Литература

1. Hayashi H. Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions. – Singapore: World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2004. – 268 p.
2. Buchachenko L. Magneto-biology and medicine. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – 144 p.
3. Kokhan V., Matveeva M., Mukhametov A. Shtemberg A. Risk of defeats in the central nervous system during deep space missions // *Neurosci. Biobehav. Rev.* – 2016. – №71. – Pp.621-632.
4. Binhi V., Prato F. Biological Effects of the Hypomagnetic Field: An Analytical Review of Experiments and Theories // *PLoS One*. – 2017. – №12. – e0179340.
5. Salikhov K., Molin Yu., Sagdeev R., A., Buchachenko A. Spin polarisation and magnetic field effects in radical reaction. – Amsterdam: Elsevier; Budapest: Akademia Klado, 1984. – 419 p.
6. Kazin V., Guzov E., Pliss E., Moshareva V., Makaryin V., Levshin N., Baranov A. The Effect of a Constant Magnetic Field on Components of Protein Structures in Human Blood. // *Biophysics*. – 2017. – №62. – Pp.998-1007.

## References

1. Hayashi H. [Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions]. Singapore, World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2004, 268 p.
2. Buchachenko L. [Magneto-biology and medicine]. New York, Nova Science Publishers, 2014, 144 p.
3. Kokhan V., Matveeva M., Mukhametov A. Shtemberg A. [Risk of defeats in the central nervous system during deep space missions]. *Neurosci. Biobehav. Rev.*, 2016, no.71, pp.621-632.
4. Binhi V., Prato F. [Biological Effects of the Hypomagnetic Field: An Analytical Review of Experiments and Theories]. *PLoS One*, 2017, no.12, e0179340.
5. Salikhov K., Molin Yu., Sagdeev R., A., Buchachenko A. [Spin polarisation and magnetic field effects in radical reaction]. Amsterdam, Elsevier; Budapest, Akademia Klado, 1984, 419 p.
6. Kazin V., Guzov E., Pliss E., Moshareva V., Makaryin V., Levshin N., Baranov A. [The Effect of a Constant Magnetic Field on Components of Protein Structures in Human Blood]. *Biophysics*, 2017, no.62, pp.998-1007.

7. Zhang B., Tian L. Reactive Oxygen Species: Potential Regulatory Molecules in Response to Hypomagnetic Field Exposure // *Bioelectromagnetics*.– 2020.– V.41.– Pp.573-580.
8. Buchachenko A., Pliss E. Isotope effects of hydrogen and atom tunnelling // *Russian Chemical Reviews*.– 2016.– V.85, №6.– Pp.557-564.
9. Sampson C., Keens R., Kattnig D. On the magnetosensitivity of lipid peroxidation: two- versus three-radical dynamics // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2019.– V.21.– 13526.
10. Buchachenko A. Experimental testing of molecular dynamic function of pairs by the isotope selectivity of radical recombination // *Russ. Chem. Bull.*– 1995.– V.44.– Pp.1571-1577.
11. Adam B., Sinayskiy I., Petruccione F. An open quantum system approach to the radical pair mechanism // *Sci. Rep.*– 2018.– V.8.– Pp.1-10.
12. Buchachenko A., Bukhvostov A., Ermakov K., Kuznetsov D. A specific role of magnetic isotopes in biological and ecological systems. Physics and biophysics beyond // *Progress Biophys. Mol. Bio.*– 2020.– V.155.– Pp.1-19.
13. Usselman R., Hill I., Singel D., Martino C. Spin Biochemistry Modulates Reactive Oxygen Species (ROS) Production by Radio Frequency Magnetic Fields // *PLoS One*.– 2014.– V.9.– Pp.1-13.
14. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen. *Mendeleev Commun.*– 2017.– V.27.– Pp.246-247.
15. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A.L. Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Journal of Physical Organic Chemistry*.– 2019.– V.32, №4.– P.e3915.
16. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Mendeleev Comm.*– 2020.– V.30.– Pp.433-435.
17. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation // *Mendeleev Commun.*– 2021.– V.31.– Pp.341-342.
18. Fedin M., Purtov P., Bagryanskaya E. Spin relaxation of radicals in low and zero magnetic field // *J. Chem. Phys.*– 2003.– V.118.– Pp.192-201.
19. Gohdo M., Wakasa M., Kitahama Y., Sakaguchi Y. J. Magnetic field effects due to the relaxation mechanism observed for the photo-induced electron transfer reaction of zinc(II) tetraphenylporphyrin and 2-methyl-1,4-naphthoquinone // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2008.– V.199(2-3).– Pp.130-135.
20. McKenzie I. Spin relaxation of a short-lived radical in zero magnetic field // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2011.– V.13.– Pp.1168-1173.
21. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology.– Boca Raton (FL): CRC Press, 2005.– 992 p.
22. Pliss E., Safiulin R., Zlotsky S. Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactivity ability.– Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 130 p.
23. Denisov E., Denisova T., Pokidova T. Handbook of radicals initiators.– New York: Wiley, 2003.– 886 p.
7. Zhang B., Tian L. [Reactive Oxygen Species: Potential Regulatory Molecules in Response to Hypomagnetic Field Exposure]. *Bioelectromagnetics*, 2020, vol.41, pp.573-580.
8. Buchachenko A., Pliss E. [Isotope effects of hydrogen and atom tunnelling]. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol.85, no.6, pp.557-564.
9. Sampson C., Keens R., Kattnig D. [On the magnetosensitivity of lipid peroxidation: two- versus three-radical dynamics]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, vol.21, 13526.
10. Buchachenko A. [Experimental testing of molecular dynamic function of pairs by the isotope selectivity of radical recombination]. *Russ. Chem. Bull.*, 1995, vol.44, pp.1571-1577.
11. Adam B., Sinayskiy I., Petruccione F. [An open quantum system approach to the radical pair mechanism]. *Sci. Rep.*, 2018, vol.8, pp.1-10.
12. Buchachenko A., Bukhvostov A., Ermakov K., Kuznetsov D. [A specific role of magnetic isotopes in biological and ecological systems. Physics and biophysics beyond]. *Progress Biophys. Mol. Bio.*, 2020, vol.155, pp.1-19.
13. Usselman R., Hill I., Singel D., Martino C. [Spin Biochemistry Modulates Reactive Oxygen Species (ROS) Production by Radio Frequency Magnetic Fields]. *PLoS One*, 2014, vol.9, pp.1-13.
14. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen]. *Mendeleev Commun.*, 2017, vol.27, pp.246-247.
15. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A.L. [Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2019, vol.32, is.4, p.e3915.
16. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Mendeleev Comm.*, 2020, vol.30, pp.433-435.
17. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation]. *Mendeleev Commun.*, 2021, vol.31, pp.341-342.
18. Fedin M., Purtov P., Bagryanskaya E. [Spin relaxation of radicals in low and zero magnetic field]. *J. Chem. Phys.*, 2003, vol.118, pp.192-201.
19. Gohdo M., Wakasa M., Kitahama Y., Sakaguchi Y. J. [Magnetic field effects due to the relaxation mechanism observed for the photo-induced electron transfer reaction of zinc(II) tetraphenylporphyrin and 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, vol.199(2-3), pp.130-135.
20. McKenzie I. [Spin relaxation of a short-lived radical in zero magnetic field]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol.13, pp.1168-1173.
21. Denisov E., Afanas'ev I. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. Boca Raton (FL), CRC Press, 2005, 992 p.
22. Pliss E., Safiulin R., Zlotsky S. [Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactivity ability]. Saarbruchen, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012, 130 p.
23. Denisov E., Denisova T., Pokidova T. [Handbook of radicals initiators]. New York, Wiley, 2003, 886 p.