

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОРЕАКЦИЙ БЕНЗОФЕНОНОВ С НЕКОТОРЫМИ ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХПЯ

А.В. Аршинов, В.И. Порхун, Ю.В. Аристова

Александр Викторович Аршинов, Владимир Иванович Порхун

Кафедра физики, Волгоградский государственный технический университет, просп. им. В.И. Ленина, 28, Волгоград, Российская Федерация, 400005

E-mail: alex1076@inbox.ru, porhunvip@yandex.ru

Юлия Валерьевна Аристова*

Кафедра процессов и аппаратов химических и пищевых производств, Волгоградский государственный технический университет, просп. им. В.И. Ленина, 28, Волгоград, Российская Федерация, 400005

E-mail: arisjulia@yandex.ru*

Изучение элементарных актов переноса заряда, протекающих в сопряженных системах в условиях фотооблучения, является важнейшей задачей химической физики. Подобные исследования позволяют получить новые представления о направлениях генерации радикальных и ион-радикальных структур и сформировать подходы к трансформации фотоэнергии в другие виды энергий. Разработанная в настоящее время общая теоретическая база для протон-связанных реакций переноса электрона (РСЕТ) применима к широкому спектру экспериментально исследованных реакций в растворах, белках, для процессов электрохимии, а также исследований, которые играют решающую роль в химических и биологических процессах, включая фотосинтез, различные ферментные реакции и энергетические устройства. В настоящее время существует методология моделирования смешанной квантовой и классической молекулярной динамики для реакций РСЕТ, кроме того, разработаны не адиабатические методы моделирования сверхбыстрой неравновесной динамики фотоиндуцированных реакций РСЕТ для модельных систем. В настоящей работе рассматриваются результаты исследования элементарных стадий и детальный анализ внутренних механизмов устойчивой генерации радиоизлучений в фотохимических реакциях с помощью эффектов химической поляризации ядер на примере фотопревращений бензофенонов с различными донорами электрона. По результатам исследований, проводимых в модифицированном датчике мультинуклеарного ЯМР спектрометра с одновременной регистрацией спектра, установлены детальные механизмы и элементарные акты фотовосстановления бензофенонов с триэтиламинном, N,N-диэтил-p-толуидином и N,N-диметиланилином, а также фенолами и анилином. Было установлено, что бензофенон фотовосстанавливается в две стадии (сначала перенос электрона, затем протона) или в одну (перенос только атома водорода).

Ключевые слова: фотовосстановление, бензофенон, сопряженный перенос электрона и протона, эффекты ХПЯ

DETERMINATION OF THE MECHANISM OF PHENOMENAXY OF BENZOPHENONES WITH PHENOLS WITH THE HELP OF CNP EFFECTS

A.V. Arshinov, V.I. Porkhun, Yu.V. Aristova

Alexander V. Arshinov, Vladimir I. Porkhun

Department of Physics, Volgograd State Technical University, Lenin ave., 28, Volgograd, 400005, Russia

E-mail: alex1076@inbox.ru, porhunvip@yandex.ru

Yulia V. Aristova*

Department of Processes and Apparatus of Chemical and Food Production, Volgograd State Technical University, Lenin ave., 28, Volgograd, 400005, Russia

E-mail: arisjulia@yandex.ru*

The study of elementary acts of charge transfer occurring in conjugated systems under photoirradiation conditions is the most important task of chemical physics. Such studies allow us to obtain new ideas about the directions of generation of radical and ion-radical structures and to form approaches to the transformation of photoenergy into other types of energy. The currently developed general theoretical framework for proton-electron transfer reactions (PETR) is applicable to a wide range of experimentally studied reactions in solutions, proteins and electrochemistry, which play a crucial role in various chemical and biological processes, including photosynthesis, various enzyme reactions and energy devices. Currently, there is a methodology for simulating mixed quantum and classical molecular dynamics for PETR reactions; moreover, non-adiabatic dynamics methods have been developed for modeling ultrafast nonequilibrium dynamics of photoinduced PETR reactions for model systems. This paper discusses the results of the study of elementary stages and a detailed analysis of the internal mechanisms of stable generation of radio emission in photochemical reactions using the effects of chemical polarization of nuclei using the example of phototransformations of benzophenones with various electron donors. According to the results of studies conducted in a modified sensor of a multi-core NMR spectrometer with simultaneous recording of the spectrum, detailed mechanisms and elementary acts of photoreduction of benzophenones with triethylamine, N, N-diethyl-p-toluidine and N, N-dimethylaniline, as well as phenols and aniline, were established. It was found that the benzophenone photoreduced in two stages (first electron transfer, then proton) or one (transfer of a hydrogen atom only).

Key words: photoreduction, benzophenone, conjugated electron and proton transfer, effects of CIDNP

Для цитирования:

Аршинов А.В., Порхун В.И., Аристова Ю.В. Определение механизма фотореакций бензофенонов с некоторыми донорами электронов с помощью эффектов ХПЯ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 19–24

For citation:

Arshinov A.V., Porkhun V.I., Aristova Yu.V. Determination of the mechanism of phenomenaxy of benzophenones with phenols with the help of CNP effects. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 19–24

ВВЕДЕНИЕ

Реакции сопряженного (согласованного) переноса электрона и протона (PCET) представляют собой химические реакции с участием ионных пар или с переносом атома водорода при наличии радикальных пар. Этот термин первоначально был дан для одиночных согласованных протонных одноэлектронных процессов [1], но определение в дальнейшем включило многие связанные процессы [2].

Реакции переноса протон-электрон (PCET) играют решающую роль в различных химических и биологических процессах, включая фотосинтез, различные ферментные реакции. В настоящее время процессы данного типа широко обсуждаются.

Экспериментальные исследования подобных фотореакций переноса электрона в реальных системах помимо достоверного установления их пошагового механизма могут дать новый материал для дальнейших теоретических разработок [3-16].

Актуальность использования эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) в подобных реакциях заключается в высокой надежности (*in vitro*) определения пути процесса и его элементарных актов. В частности, использование эффектов

химической поляризации ядер оказалось плодотворным в исследованиях фотопревращений бензофенонов с различными донорами электрона.

Важным классом являются производные бензофеноновых радикалов, входящие в биологически активные соединения, такие как витамины, стероиды, гормоны, антибиотики, пластохиноны.

Моделью для выяснения механизма взаимодействия могут служить замещенные радикалы и ион-радикалы бензохинонов.

В данной статье целью являлось изучение механизмов фотохимических реакций бензохинонов с триэтиламином, N,N-диэтил-*n*-толуидином, N,N-диметиланилином и различными фенолами. В реакциях сопряженного переноса электрона и протона (PCET) эффекты ХПЯ позволили однозначно установить элементарные акты гомолиза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились в модифицированном датчике мультядерного ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) с одновременной регистрацией спектра [17]. Свет от лампы ДРШ-1000 через оптическую систему, ИК фильтр и кварцевый световод подавали непосредственно к кварцевой ампуле с реакционной смесью. Полоса облучения подбиралась набором фильтров БС в интервале 380-400 нм.

Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ составляла 24-26 °С. Для подавления тушения триплетов кислородом воздуха во всех экспериментах ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра продували аргоном. Реакции проводили в дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Бензофеноны очищали возгонкой и перекристаллизацией из этанола. Использовались реактивы фирмы «Merck». Концентрации бензохинона и восстановителей составляли $5 \cdot 10^{-2}$ М и от 10^{-2} до 10^{-1} М соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение элементарных актов переноса заряда является одной из важнейших задач современной химической физики [1-20]. В связи с этим необходим детальный анализ внутренних механизмов фотохимических процессов. В работах [1-14] с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), используя эффекты химической поляризации, были исследованы механизмы фото-реакций различных карбонильных соединений с целью выяснения процессов первичного переноса электрона или атома водорода.

Фотовосстановление бензофенонов алифатическими аминами может протекать с промежуточным переносом электрона или с одностадийным переносом атома водорода.

В работе [8] авторами доказаны элементарные стадии реакций бензофенонов с 1,4-диазобисцикло-2,2,2-октаном (ДАБЦО). Проведенный анализ свидетельствовал о двухстадийном (электрон, затем протон) переносе атома водорода. Выбор первой элементарной стадии реакции основывался на величинах и знаках констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ), разнице g-факторов радикалов с использованием правила Каптейна для нахождения знака интегральной поляризации Г.

1. В настоящей работе установлено, что при фотовосстановлении бензофенона и его производных триэтиламином, перенос электрона может приводить к образованию ион-радикалов (рис. 1), а перенос атома водорода – к образованию нейтральных радикалов (рис. 2).

$$\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a,$$

где μ – мультиплетность радикальной пары (РП). Знак «+» для триплетной, знак «-» для синглетной; $\varepsilon = +1$ или $\varepsilon = -1$ для продуктов клеточной рекомбинации, избежавших рекомбинации; Δg – разность факторов радикалов; знак a – константа СТВ на ядрах.

Знак $\Gamma > 0$ – положительный; $\Gamma < -$ отрицательный.

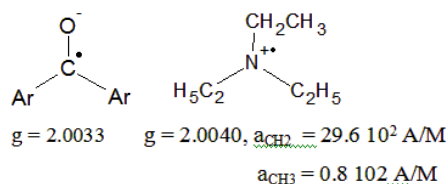


Рис. 1. Схема и параметры ион-радикалов при фотовосстановлении бензофенона и его производных при помощи триэтиламина

Fig. 1. Scheme and parameters of ion-radicals in the photo-reduction of benzophenone and its derivatives with triethylamine

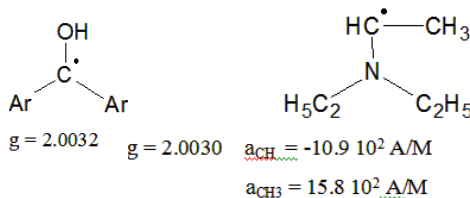


Рис. 2. Схема и параметры нейтральных радикалов при фотовосстановлении бензофенона и его производных при помощи триэтиламина

Fig. 2. Scheme and parameters of neutral radicals in the photo-reduction of benzophenone and its derivatives with triethylamine

Видно, что в аминиевых катион-радикалах константы СТВ значительны лишь для α -протонов, а в нейтральных аминоалкильных радикалах и для α -, и для β -протонов.

В рассматриваемых реакциях наблюдается ХПЯ неустойчивого продукта окисления – диэтилвиниламина $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. При взаимодействии N,N-дихлорбензофенона с триэтиламином α -протоны диэтилвиниламина поляризованы отрицательно, а β -протоны положительно. В реакции $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с дейтероацетоном N,N-диметокси- или n,n-диметилбензофеноном для всех винильных протонов диэтилвиниламина регистрируется мультиплетный эффект АЕ (Absorption and Emission). Наблюдение поляризации как для α -, так и для β -протонов диэтилвиниламина, обнаружение мультиплетного эффекта, а не интегрального, указывает на возникновение поляризации в радикальных парах с участием нейтральных аминоалкильных радикалов и согласуется с одностадийным переносом атома водорода.

2. При фотовосстановлении бензофенонов N,N-диэтил-n-толуидином поляризация ядер зарегистрирована как в продукте реакции, так и в исходных соединениях. Для всех трех винильных протонов продукта реакции (этил-n-толилвиниламина) мультиплетный эффект АЕ (Absorption and Emission) с равными коэффициентами усиления свидетельствует об образовании этого соединения и возникновении его поляризации в радикальных парах с участием нейтральных аминоалкильных и кетильных радикалов. Однако в исходном аминe наблюдается интегральная поляризация (отрицательная метиленовой группы и положительная у α -протонов кольца), в то время как метильные

группы в остатках C_2H_5 не поляризованы. Эти данные не согласуются с возникновением поляризации исходного амина в радикальных парах с участием нейтральных радикалов, но отвечают ее возникновению в парах с участием ион-радикалов.

Для объяснения знаков поляризации можно предположить, что диэтилвиниламин, образующийся при взаимодействии триэтиламина с *p*,*n*-дихлорбензофеноном, получается из радикалов $(C_2H_5)_2NCH_2CH_3$, вышедших из триплетно возбужденных пар, а диэтилвиниламин в реакциях триэтиламина с ацетоном, *p*,*n*-диметокси- или *p*,*n*-диметилбензофеноном – образуется в РП (радикальная пара) в клетке растворителя, то есть внутриклеточный продукт. В реакции бензофенонов *N,N*-диэтил-*n*-толуидином следует предположить, что исходный амин – продукт выхода радикал ионов $CH_3-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$ из Т-пар, а этил-*n*-толилуиниламин – внутриклеточный продукт диспропорционирования радикалов $CH_3-C_6H_4N(C_2H_5)CH_2CH_3$ в этих парах.

Таким образом, анализ знаков поляризации спектров ХПЯ по правилу Каптейна позволил обнаружить и доказать участие в рассмотренных реакциях как пар нейтральных радикалов, так и пар ион-радикалов. Первые ведут к образованию продуктов и возникновению в них ХПЯ, вторые – к регенерации исходных реагентов и появлению в них поляризации.

3. Аналогичный метод использован для выяснения механизма идентификации промежуточных частиц, возникающих в фотореакции бензофенона с фенолами. В этой системе может происходить перенос атомов водорода от фенолов к бензохинону с образованием пар нейтральных радикалов (рис. 3а), или же перенос электронов, дающий пары ион-радикалов (рис. 3б).

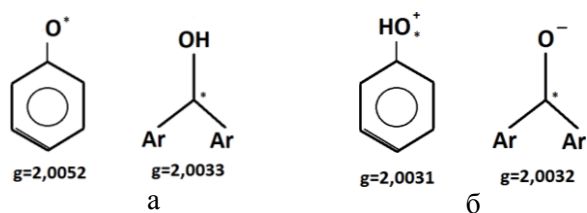


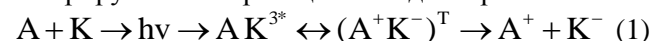
Рис. 3. а) Перенос атомов водорода от фенолов к бензохинону с образованием пар нейтральных радикалов, б) перенос электронов, дающий пары ион радикалов

Fig. 3. а) Transfer of hydrogen atoms from phenols to benzoquinone to form neutral radical pairs, б) the transfer of electrons, giving a pair of ion radicals

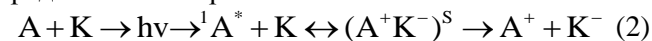
При освещении бензофенона и декадейтеробензафенона в присутствии 4-метил-, 2,3-дитретбутил-, 2,5-диметил, 2,6-дитрет-бутил- фенолов в дейтерированных растворителях (ацетонитрил, ацетон), в протонных спектрах ЯМР названных соединений присутствуют мультиплеты, но они не дают

мультиплетную поляризацию на соответствующих протонах, во всех случаях наблюдали только интегральные поляризации, знаки которых однозначно соответствовали знакам констант СТВ на ядрах водорода. Отсутствие в спектрах мультиплетной поляризации говорит о том, что поляризация возникает в паре нейтральных радикалов с различными значениями *g*-факторов ($\Delta g \neq 0$). Для ион-радикальных пар $\Delta g \approx 0$. Таким образом, поляризация образуется при переносе атомов водорода от фенолов к бензофенонам в паре нейтральных радикалов и согласуется с одностадийным механизмом переноса атома водорода. Отметим, что знаки ХПЯ (по правилу Каптейна) указывают на возникновение поляризации в триплетных радикальных парах.

4. В системах бензофенон – *N,N*-диметиланилин обнаружены поляризованные сигналы. Селективное возбуждение кетона в области $\lambda \approx 380$ нм (*n*- π^* переход) приводит к появлению сигналов исходных реагентов с противоположными знаками поляризации. Можно предположить, что селективное возбуждение кетона *K* ведет к образованию комплекса между триплетным кетоном и амином в основном состоянии. Перенос электронов в этом эксиплексе приводит к образованию триплетных радикальных пар, в которых и генерируется поляризация исходных реагентов:



При освещении в диапазоне поглощения амина *A* ($\lambda = 300-320$ нм) его молекулы в возбужденном синглетном состоянии отдают электроны кетону в основном состоянии, давая синглетные радикальные пары:



Бифенил (наряду с пиреном и антроцином) является активным гасителем триплетно-возбужденных состояний, в данном случае триплетно-возбужденного кетона, подавляя тем самым реакцию (1). Но при селективном возбуждении амина в синглетном состоянии превалирует вклад в поляризацию процесса (2).

ВЫВОДЫ

Приведенные данные показывают, что механизмы фотопереноса атома водорода зависят от строения реагентов и характеристик соответствующих радикалов (значение *g*-фактора, знаки констант СТВ, мультиплетности радикальных пар), и могут быть как одностадийными, так и двухстадийными.

В указанных реакциях сопряженного переноса электрона и протона (РСЕТ) эффекты ХПЯ позволили однозначно установить элементарные акты ряда реакций фотовосстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Механизмы фотохимических реакций замещенных бензохинонов. *Журн. общ. химии*. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 801. DOI: 10.1134/S1070363211050112.
2. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Исследование механизма фотоллиза замещенного тетрафенилпорфина с пара-бензохинонами in vitro по данным ХПЯ. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 2041. DOI: 10.1134/S0036024412120242.
3. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Исследование механизма фотоллиза диамина с парабензохинонами с помощью эффектов химической поляризации ядер. *Журнал хим. физики*. 2012. Т. 31. № 11. С. 14. DOI: 10.1134/S0036024412110222.
4. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Эффекты химической поляризации ядер в фотореакции замещенных бензохинонов с порфиринами. *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82. № 6. С. 1053. DOI: 10.1134/S1070363212060291.
5. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Features of chemical nuclear polarization in photolysis of 8-hydroxy-6-phenyldibenzofur with andeuteromethanol system. *Rus. Jour. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 4. P. 872. DOI: 10.1134/S107036321004033.
6. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sharkevich I.V.** Photointeraction between substituted benzoquinones and heterocyclic compounds. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 7. P. 1358-1359. DOI: 10.1134/S003602441707024.
7. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.** Quantum chemical study of the rearrangement of phenoxyhydroxyphenyl radicals. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 3. P. 472-475. DOI: 10.1134/S0036024417030220.
8. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Эффекты ХПЯ в фотореакциях 1,4-дiazобисцикло-октана с карбонилсодержащими соединениями. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881. DOI: 10.1134/S0036024412110222.
9. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** О комплексообразовании бензосемихиноновых радикалов с ионами двухвалентной меди. *Журн. общ. химии*. 2010. Т. 80. № 1. С. 154-157. DOI: 10.1134/S1070363210010226.
10. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В.** Исследование перегруппировки феноксильных-гидроксифенильных радикалов квантово-механическими методами. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 3. С. 455-458. DOI: 10.1134/S0036024417030220.
11. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аршинов А.В., Порхун Э.В., Сивко А.Н.** Механизмы элементарных фотохимических процессов взаимодействия меркаптанов с замещенными пара-бензохинонами. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 570-573. DOI: 10.1134/S1070363217040077.
12. **Васильева Г.Ю., Юдина А.С., Перминов В.Н., Порхун В.И.** Реакции флавоксиноновых радикалов в присутствии ионов металлов. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. № 1. С. 39-42. DOI: 10.1134/S1070363215010053.
13. **Порхун В.И., Сивко А.Н., Порхун Э.В., Рахимов А.И.** Стабилизация семихиноновых радикалов при их комплексообразовании с ионами меди. *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 5. С. 30-33.
14. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.** Характеристики триплетных эксиплексов при фотоли 2,6-дифенил-1,4-бензохинона с аминами. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 9. С. 1510-1512. DOI: 10.1134/S0036024418090212.
15. **Maeda K., Henbest K.B., Cintolesi F., Kuprov I., Rodgers C.T., Liddell P.A., Hore P.J.** Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature*. 2008. V. 453(7193). P. 387-390. DOI: 10.1038/nature06834.

REFERENCES

1. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Mechanism of the photochemical reactions of substituted benzoquinones. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2011. V. 81. N 3. P. 801 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363211050112.
2. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Mechanism of the photolysis of substituted tetraphenylporphin with p-benzoquinones in vitro according to chemical nuclear polarization (cnp) data. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 12. P. 1915-1916. DOI: 10.1134/S0036024412120242.
3. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Investigation of the mechanism of photolysis of diamine with parabenzoquinones using chemical nuclear polarization effects. *Zhurn. Khim. Fiz.* 2012. V. 31. N 11. P. 14 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024412110222.
4. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Effects of chemical polarization of nuclei in the photoreaction of substituted benzoquinones with porphyrins. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2012. V. 82. N 6. P. 1053 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363212060291.
5. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Features of chemical nuclear polarization in photolysis of 8-hydroxy-6-phenyldibenzofur with andeuteromethanol system. *Rus. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 4. P. 872. DOI: 10.1134/S107036321004033.
6. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sharkevich I.V.** Photointeraction between substituted benzoquinones and heterocyclic compounds. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 7. P. 1358-1359. DOI: 10.1134/S003602441707024.
7. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.** Quantum chemical study of the rearrangement of phenoxyhydroxyphenyl radicals. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 3. P. 472-475. DOI: 10.1134/S0036024417030220.
8. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Effects of CIDNP in photoreactions of 1,4-diazobicyclo-octane with carbonyl-containing compounds. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2012. V. 86. N 11. P. 1881 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024412110222.
9. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Complexing of benzosemiquinone radicals with bivalent copper ions. *Rus. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 1. P. 149. DOI: 10.1134/S1070363210010226.
10. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.** Quantum chemical study of the rearrangement of phenoxyhydroxyphenyl radicals. *Rus. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. N 3. P. 472-475. DOI: 10.1134/S0036024417030220.
11. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Arshinov A.V., Porkhun E.V., Sivko A.N.** Mechanisms of elementary photochemical reactions of mercaptanes with substituted para-benzoquinones. *Rus. Zhurn. Obshch. Khim.* 2017. V. 87. N 4. P. 570-573 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363217040077.
12. **Vasilieva G.Yu., Yudina A.S., Perminov V.N., Porkhun V.I.** Features of complex formation between semiquinone radicals and copper ions. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2015. V. 85. N 1. P. 39-42 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363215010053.
13. **Porkhun V.I., Sivko A.N., Porphun E.V., Rakhimov A.I.** Stabilization of semiquinone radicals during their complex formation with copper ions. *Khim. Fiz.* 2015. V. 34. N 5. P. 30-33 (in Russian).
14. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L.** Characteristics of triplet exciplexes in the photolysis of 2,6-diphenyl-1,4-benzoquinone with amines. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2018. V. 92. N 9. P. 1510-1512 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024418090212.

16. **Khan F., Kuprov I., Craggs T.D., Hore P.J., Jackson S.E.** ¹⁹F NMR studies of the native and denatured states of green fluorescent protein. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. N 33. P. 10729-10737. DOI: 10.1021/ja060618u.
17. **Порхун В.И.** Устройство для импульсного фотолиза в спектрометрах ядерного магнитного резонанса. *Изв. вузов. Приборостроение.* 2010. Т. 53. № 10. С. 65-68.
18. **Kuprov I., Wagner-Rundell N., Hore P.J.** Polynomially scaling spin dynamics simulation algorithm based on adaptive state-space restriction. *J. Magnet. Reson.* 2007. V. 189. N 2. P. 241-250. DOI: 10.1016/j.jmr.2007.09.014.
19. **Hogben H.J., Krzystyniak M., Charnock G.T.P., Hore P.J., Kuprov I.** Spinach – a software library for simulation of spin dynamics in large spin systems. *J. Magnet. Reson.* 2011. V. 208. N 2. P. 179-194. DOI: 10.1016/j.jmr.2010.11.008.
20. **de Fouquieres P., Schirmer S. G., Glaser S. J., Kuprov I.** Second order gradient ascent pulse engineering. *J. Magnet. Reson.* 2011. V. 212. N 2. P. 412-417. DOI: 10.1016/j.jmr.2011.07.023.
21. **Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.** Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. С. 296.
15. **Maeda K., Henbest K.B., Cintolesi F., Kuprov I., Rodgers C.T., Liddell P.A., Hore P.J.** Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature.* 2008. V. 453(7193). P. 387-390. DOI: 10.1038/nature06834.
16. **Khan F., Kuprov I., Craggs T.D., Hore P.J., Jackson S.E.** ¹⁹F NMR studies of the native and denatured states of green fluorescent protein. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. N 33. P. 10729-10737. DOI: 10.1021/ja060618u.
17. **Porkhun V.I.** Устройство для импульсного фотолиза в спектрометрах ядерного магнитного резонанса. *Изв. Вузов. Приборостроение.* 2010. V. 53. N 10. P. 65-68 (in Russian).
18. **Kuprov I., Wagner-Rundell N., Hore P.J.** Polynomially scaling spin dynamics simulation algorithm based on adaptive state-space restriction. *J. Magnet. Reson.* 2007. V. 189. N 2. P. 241-250. DOI: 10.1016/j.jmr.2007.09.014.
19. **Hogben H.J., Krzystyniak M., Charnock G.T.P., Hore P.J., Kuprov I.** Spinach – a software library for simulation of spin dynamics in large spin systems. *J. Magnet. Reson.* 2011. V. 208. N 2. P. 179-194. DOI: 10.1016/j.jmr.2010.11.008.
20. **de Fouquieres P., Schirmer S. G., Glaser S. J., Kuprov I.** Second order gradient ascent pulse engineering. *J. Magnet. Reson.* 2011. V. 212. N 2. P. 412-417. DOI: 10.1016/j.jmr.2011.07.023.
21. **Buchachenko A. L., Sagdeev R.Z., Salihov K.M.** Magnetic and spin effects in chemical reactions. Novosibirsk: Nauka. 1978. P. 296 (in Russian).

*Поступила в редакцию 15.11.2018
Принята к опубликованию 12.11.2019*

*Received 15.11.2018
Accepted 12.11.2019*