

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Темы работы

«Катализаторы на основе комплексов Ru и Mn для стереоселективных процессов окислительного гидроксирования бензильных C–H групп органических соединений»
(Грант РНФ 20-13-00032П)

2. Состав коллектива

1. Брылякова Анна Александровна, к.х.н., н.с. ЛСиИНМ ФЕН НГУ и н.с. ИК СО РАН.
abryliakova@yandex.ru
2. Брыляков Константин Петрович, д.х.н., проф. кафедры физической химии ФЕН НГУ, зав. отделом ИК СО РАН
3. Оттенбахер Роман Викторович, д.х.н., с.н.с. ИК СО РАН
4. Сошников Игорь Евгеньевич, к.х.н., ст. преп. кафедры физической химии ФЕН НГУ, с.н.с. ИК СО РАН,
5. Лубов Дмитрий Петрович, к.х.н., н.с. ИК СО РАН
6. Курганский Владимир Иванович, аспирант кафедры физической химии ФЕН НГУ, м.н.с. ИК СО РАН
7. Шерстюк Варвара Аркадьевна, аспирант кафедры физической химии ФЕН НГУ, м.н.с. ИК СО РАН

3. Финансовая поддержка

Грант РНФ 20-13-00032П (2023-2024). «Катализаторы на основе комплексов Ru и Mn для стереоселективных процессов окислительного гидроксирования бензильных C–H групп органических соединений». Руководитель – д.х.н., проф. РАН К. П. Брыляков

4. Научное содержание работы:

Постановка задачи

Негемовые комплексы марганца с *бис*-амино-*бис*-пиридилметильными и родственными лигандами эффективно катализируют внутримолекулярное C–H ацилоксилирование линейных карбоновых (жирных) кислот, превращая их непосредственно в лактоны; при этом молекулярные механизмы, определяющие регио- и стереоселективность этих превращений, до настоящего времени оставались предметом дискуссий. Настоящая работа направлена на теоретическое (методами DFT и DLPNO-CCSD(T)) установление электронного строения и спиновых состояний ключевых высококовалентных оксо-комплексов марганца, а также на выявление факторов, ответственных за переключение региоселективности окисления *n*-капроновой кислоты между γ -лактонизацией, δ -лактонизацией и (ω -1)-гидроксированием, путём построения и анализа поверхностей потенциальной энергии соответствующих реакций C–H активации.

Современное состояние проблемы (на момент начала работы)

Создание каталитических методов селективной окислительной функционализации неактивированных алифатических C(sp³)-H групп сложных углеводородных мотивов является одним из наиболее актуальных направлений развития синтетической и медицинской химии – в связи с низкой собственной реакционной способностью «нефункциональных» C–H связей [1,2]. В живых организмах подобные превращения эффективно осуществляются в мягких условиях редокс-активными металлоферментами-оксигеназами (метанмонооксигеназы, гемовые ферменты семейства цитохрома P450) [3], что вдохновило исследователей на разработку *биомиметических* каталитических систем на основе комплексов переходных металлов, моделирующих реакционную способность природных оксигеназ [4–6]. В последние годы каталитические системы на основе негемовых комплексов марганца с *бис*-амино-*бис*-пиридилметильными и родственными N4-донорными

лигандами вышли на передний план исследований, посвящённых окислению C(sp³)–H групп «зелёным» окислителем H₂O₂, демонстрируя высокую эффективность и хемо-, регио- и стереоселективность [7,8].

Особый интерес представляет направленная карбоновой кислотой (carboxylic acid-directed) C–H активация: благодаря координации субстрата к металлоцентру М. Costas с соавторами удалось региоселективно активировать γ-C–H положения и через прямое внутримолекулярное ацилоксилирование получать γ-лактоны с высокой энантиоселективностью (вплоть до 99.9 % *ee* для сложных полициклических субстратов) [9–11]. В то же время лактонизация линейных субстратов, лишённых существенных стерических ограничений и содержащих ряд стерически близких метиленовых положений, оставалась неизученной.

Ранее нами в краткой публикации была описана региоселективная оксифункционализация линейных (жирных) карбоновых кислот в присутствии синтетических Mn-комплексов [12]. При этом механизм C–H активации в Mn-каталитических системах оставался дискуссионным: его обычно рассматривали как перенос атома водорода (НАТ) [13–15], тогда как образование C-центрированных катионных интермедиатов (формально отвечающих гидридному переносу, НТ) предполагалось лишь по косвенным данным. Кроме того, электронное строение ключевой высококовалентной «оксо-марганец(V)» частицы оставалось неоднозначным: гибридные функционалы DFT (в частности, B3LYP) склонны переоценивать «оксильный» характер концевой Mn–O фрагмента и неоправданно занижать энергию «broken-symmetry»-подобных структур [16,17], что требовало привлечения высокоточных *ab initio* методов (DLPNO-CCSD(T)) [18]. Именно эти вопросы — природа активной частицы и факторы переключения регио-селективности — и составили предмет квантово-химической части настоящей работы [19,20].

Цитируемая литература:

1. Cernak T.; Dykstra K. D.; Tyagarajan S.; Vachal P.; Krska S. W. The Medicinal Chemist's Toolbox for Late Stage Functionalization of Drug-Like Molecules. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 546–576.
2. White M. C.; Zhao J. Aliphatic C–H Oxidations for Late-Stage Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13988–14009.
3. Huang X.; Groves J. T. Oxygen Activation and Radical Transformations in Heme Proteins and Metalloporphyrins. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2491–2553.
4. Vicens L.; Olivo G.; Costas M. Rational Design of Bioinspired Catalysts for Selective Oxidations. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8611–8631.
5. Costas M. Site and Enantioselective Aliphatic C–H Oxidation with Bioinspired Chiral Complexes. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 4000–4014.
6. Bryliakov K. P. Transition Metal-Catalyzed Direct Stereoselective Oxygenations of C(sp³)–H Groups. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 10770–10795.
7. Talsi E. P.; Bryliakov K. P. Chemo- and Stereoselective C–H Oxidations and Epoxidations/*cis*-Dihydroxylations with H₂O₂, Catalyzed by Non-Heme Iron and Manganese Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1418–1434.
8. Ottenbacher R. V.; Bryliakova A. A.; Kurganskii V. I.; Prikhodchenko P. V.; Medvedev A. G.; Bryliakov K. P. Bioinspired Non-Heme Mn Catalysts for Regio- and Stereoselective Oxyfunctionalizations with H₂O₂. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302772.
9. Cianfanelli M.; Olivo G.; Milan M.; Klein Gebbink R. J. M.; Ribas X.; Bietti M.; Costas M. Enantioselective C–H Lactonization of Unactivated Methylenes Directed by Carboxylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1584–1593.
10. Call A.; Cianfanelli M.; Besalú-Sala P.; Olivo G.; Palone A.; Vicens L.; Ribas X.; Luis J. M.; Bietti M.; Costas M. Carboxylic Acid Directed γ-Lactonization of Unactivated Primary C–H Bonds Catalyzed by Mn Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19542–19558.

11. Call A.; Capocasa G.; Palone A.; Vicens L.; Aparicio E.; Afailal N. C.; Siakavaras N.; López Saló M. E.; Bietti M.; Costas M. Highly Enantioselective Catalytic Lactonization at Nonactivated Primary and Secondary γ -C–H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18094–18103.
12. Kurganskiy V. I.; Ottenbacher R. V.; Shashkov M. V.; Talsi E. P.; Samsonenko D. G.; Bryliakov K. P. Manganese-Catalyzed Regioselective C–H Lactonization and Hydroxylation of Fatty Acids with H_2O_2 . *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8764–8768.
13. Ottenbacher R. V.; Bryliakova A. A.; Shashkov M. V.; Talsi E. P.; Bryliakov K. P. To Rebound or...Rebound? Evidence for the “Alternative Rebound” Mechanism in C–H Oxidations by the Systems Nonheme Mn Complex/ H_2O_2 /Carboxylic Acid. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5517–5524.
14. Feng A.; Liu Y.; Yang Y.; Zhu R.; Zhang D. Theoretical Insight into the Mechanism and Selectivity in Manganese-Catalyzed Oxidative $\text{C}(\text{sp}^3)$ –H Methylation. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2290–2301.
15. Chen J.; Song W.; Yao J.; Wu Z.; Lee Y. M.; Wang Y.; Nam W. Hydrogen Bonding-Assisted and Nonheme Manganese-Catalyzed Remote Hydroxylation of C–H Bonds in Nitrogen-Containing Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 5456–5466.
16. Ashley D. C.; Baik M.-H. The Electronic Structure of $[\text{Mn}(\text{V})=\text{O}]$: What is the Connection between Oxyl Radical Character, Physical Oxidation State, and Reactivity? *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7202–7216.
17. Boguslawski K.; Jacob C. R.; Reiher M. Can DFT Accurately Predict Spin Densities? Analysis of Discrepancies in Iron Nitrosyl Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2740–2752.
18. Liakos D. G.; Sparta M.; Kesharwani M. K.; Martin J. M. L.; Neese F. Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
19. Bryliakov K. P. Mechanisms of $\text{C}(\text{sp}^3)$ –H and $\text{C}=\text{C}$ Selective Oxidative Heterofunctionalizations by Non-Heme Fe and Mn Mimics of Oxygenase Enzymes. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *508*, 215793.
20. Álvarez-Núñez A.; Sarkar R.; Dantignana V.; Xiong J.; Guo Y.; Luis J. M.; Costas M.; Company A. Intramolecular C–H Oxidation in Iron(V)-oxo-carboxylato Species Relevant in the γ -Lactonization of Alkyl Carboxylic Acids. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 14183–14194.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Оптимизация геометрии и анализ частот колебаний интермедиатов на основе марганца в различных спиновых состояниях проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и эмпирической поправки Гримме на дисперсионное взаимодействие D3 [1] в программном комплексе GAUSSIAN 16 (ред. C01) [2]; для атома Mn применялся базисный набор def2-TZVPP [3], для остальных атомов — базисный набор 6-311G(d) [4]. Эффекты сольватации учитывались в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [5,6], реализованной в GAUSSIAN 16 (опция “SCRF=(Solvent=2,2,2-trifluoroethanol)”). Стационарные точки идентифицировались по результатам анализа частот колебаний (отсутствие мнимых частот).

Одноточечные (single-point) расчёты методом связанных кластеров с одно-, двух- и пертурбативным учётом трёхкратных возбуждений на основе локальных парных натуральных орбиталей в доменном представлении (DLPNO-CCSD(T)) [7] выполнялись в программном пакете ORCA 5.0.4 [8] с использованием корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга cc-pVTZ [9] и учётом сольватации в рамках модели PCM (2,2,2-трифторэтанол). Для ускорения преобразования интегралов использовалось RI-приближение в сочетании со вспомогательным базисным набором cc-pVTZ/C [8].

Одноточечные расчёты DLPNO-CCSD(T) проводились поверх геометрий, оптимизированных на уровне DFT (обменно-корреляционный функционал B3LYP-D3(BJ) [10] с базисными наборами Альрихса def2-TZVP для всех атомов и def2-TZVPP [11] для Mn) с учётом сольватации в рамках модели PCM (2,2,2-трифторэтанол); эти оптимизации также выполнялись в ORCA 5.0.4. Для анализа майеровских порядков связей и спиновых

плотностей структура интермедиата ^3I дополнительно оптимизировалась в ORCA 5.0.4 на уровне B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP(Mn)/def2-TZVP(все атомы) с сольватацией в рамках модели PCM (2,2,2-трифторэтанол). Декартовы координаты и потенциальные энергии (X_a) оптимизированных структур, а также единственные мнимые частоты переходных состояний с соответствующими приведёнными массами приведены в сопроводительных материалах опубликованной статьи.

1. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
2. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. et al. *Gaussian 16, Revision C.01*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
3. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
4. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
5. Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
6. Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tuñón, I. GEPOL: An improved description of molecular-surfaces. 3. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface. *J. Comp. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138.
7. Liakos, D. G.; Sparta, M.; Kesharwani, M. K.; Martin, J. M. L.; Neese, F.. Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
8. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Comput Mol Sci.* **2022**, *12*, e1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
9. Dunning, Jr., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
10. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
11. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

Полученные результаты

На вычислительных ресурсах ИВЦ НГУ методами DFT и DLPNO-CCSD(T) исследован механизм Mn-катализируемой региоселективной C–H лактонизации *n*-капроновой кислоты. В качестве модели рассмотрен интермедиат — координационный комплекс $[(\text{PDP})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ (**I**) на основе катализатора (S,S)-(pdp)Mn. Расчёты на уровне B3LYP-D3 показали, что основным является состояние с промежуточным спином ($S = 1$) ^3I , тогда как высокоспиновый ($S = 2$) и низкоспиновый ($S = 0$) изомеры лежат выше на 12.3 и 17.0 ккал/моль соответственно. Рассчитанная длина связи Mn–O в ^3I (1.68 Å) близка к величинам для родственных «оксо-марганец(V)» комплексов и к данным EXAFS/ЭПР для интермедиата промежуточного спина $[\text{H}_3\text{buea Mn}^{\text{V}}(\text{O})]$ (1.68 Å), но существенно превышает длины связей Mn–O (1.55–1.56 Å) для инертных низкоспиновых ($S = 0$) комплексов марганца(V).

Принципиально важным результатом стало уточнение электронного строения активной частицы. Гибридный функционал B3LYP предсказывал для триплета ^3I значительное спиновое загрязнение и «broken-symmetry»-подобное распределение спиновой плотности,

что приводило к преждевременному выводу о преимущественно MnIV–окисильной природе частицы. Систематическое варьирование доли точного (хартри-фоковского) обмена в функционалах (PBE0, B3LYP, TPSSh, двухгибридные B2PLYP и PBE0-DH, негибридный TPSS) показало, что окисильный характер и спиновое загрязнение закономерно убывают со снижением доли точного обмена. Для разрешения этой неоднозначности нами были привлечены высокоточные расчёты методом DLPNO-CCSD(T). Они однозначно указали на формулировку $^3\mathbf{I}$ как $[(\text{L})\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}^*(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ (оксил): низкоспиновый ($S = 1/2$) центр Mn^{IV} ферромагнитно связан с неспаренным электроном на концевом атоме кислорода, а майеровский порядок связи $\text{Mn}-\text{O} \approx 1.09$ свидетельствует о существенно бирадикалоидном характере $\text{Mn}-\text{O}$ связывания.

Анализ профилей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакции на уровнях B3LYP-D3 и DLPNO-CCSD(T) позволил заключить, что: (1) синглетная ППЭ может быть исключена из рассмотрения; (2) стадия C–H активации предпочтительно протекает на триплетной ППЭ; (3) после отрыва атома водорода возможен интеркомбинационный переход (спин-кроссовер) с триплетной на нижележащую квинтетную ППЭ вблизи интермедиата $\mathbf{III}'\gamma$ (где локализована точка минимума энергии пересечения, МЕСР). При этом анализ распределения спиновой плотности и зарядов показал двойственную природу C–H активации: на триплетной ППЭ образуется интермедиат $^3\mathbf{III}'\gamma$, отвечающий формуле $[(\text{L}^{(+)})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{C}^{(+)}\text{HC}_2\text{H}_5)]$ (формальный 1,7-гидридный перенос, $\rho_{\gamma-\text{C}} = 0.0$), тогда как его квинтетный аналог $^5\mathbf{III}'\gamma$ (лежащий на 3.1 ккал/моль ниже) имеет преимущественно γ -C-центрированный радикальный характер ($\rho_{\gamma-\text{C}} = 0.76$), что формально соответствует механизму с переносом атома водорода (Hydrogen Atom Transfer, HAT). Тем самым показано, что упрощённая классификация подобных реакций как «одноэлектронных» преждевременна.

Построение полных триплетной и квинтетной ППЭ для γ - и δ -C–H активации (Рис. 1 и 2) количественно объяснило наблюдаемую регио-селективность. Для γ -активации суммарная энергия активации составила $\Delta G^\ddagger_\gamma = 4.5$ ккал/моль (с учётом конформационной перестройки координированного капроата), тогда как для δ -активации барьер на 3.1 ккал/моль выше ($\Delta G^\ddagger_\delta = 7.6$ ккал/моль). C–H активация протекает на триплетной ППЭ, тогда как последующие интермедиаты и продукты ($^5\mathbf{IV}$ и $^5\mathbf{V}$) термодинамически устойчивее на квинтетной ППЭ — типичная картина “two-state reactivity”. Наиболее устойчивым продуктом является координированный γ -капролактон $^5\mathbf{V}\gamma$, образующийся через практически безбарьерную внутримолекулярную рекомбинацию карбоксилата.

Расчёты для внутримолекулярного окисления по δ -углеродному атому (Рис. 2) предсказывают преимущественное образование δ -лактона, что противоречит экспериментально наблюдаемому при -40 °C образованию δ -гидрокси/кето-продуктов; это позволило обоснованно исключить внутримолекулярный δ -механизм и заключить, что при низкой температуре реакция следует ненаправленному межмолекулярному пути.

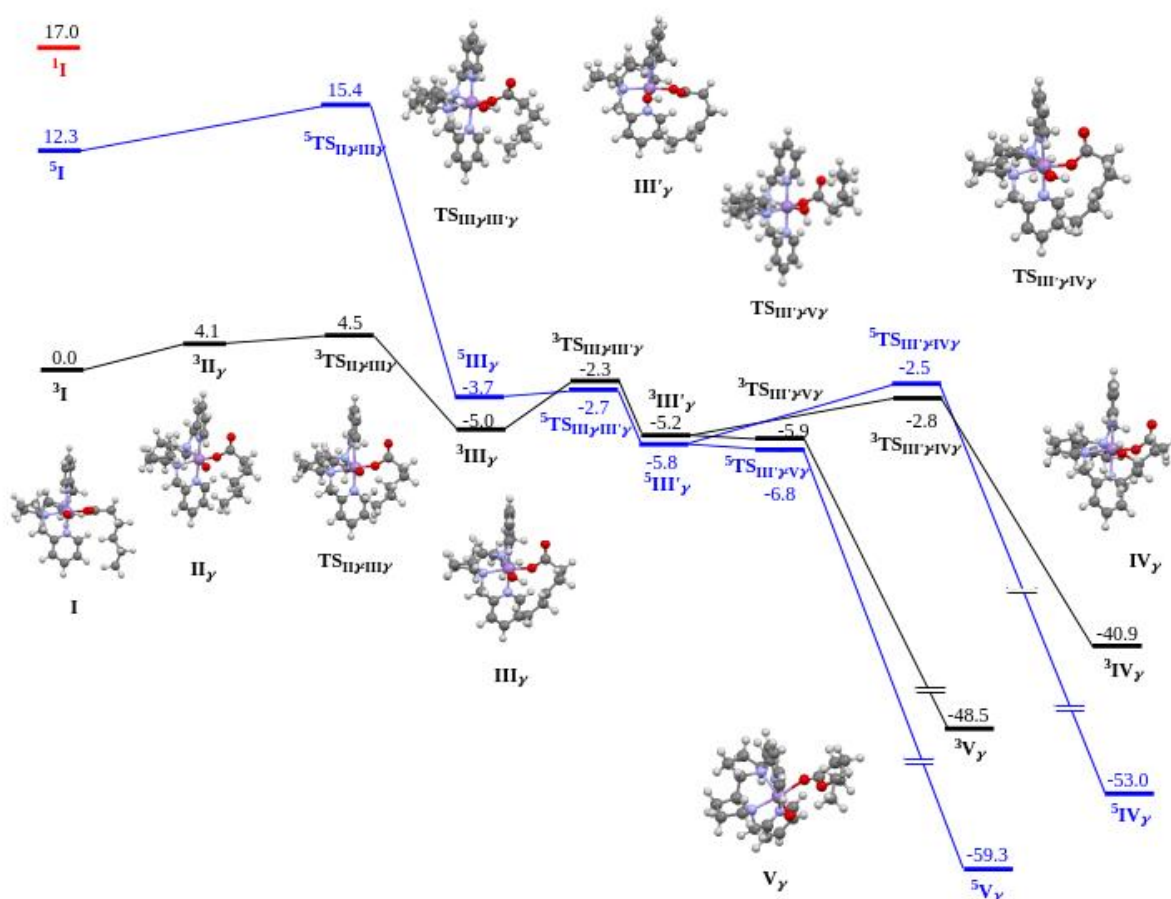


Рисунок 1. Триpletная (чёрным) и квинтетная (синим) поверхности потенциальной энергии (свободная энергия Гиббса, ккал/моль) для γ -C-H отрыва и кислородного/альтернативного карбоксилатного «ребаунда» при окислении *n*-капроновой кислоты в присутствии (PDP)Mn-комплекса по данным DFT(B3LYP-D3). Шаростержневые структуры приведены для tripletной ППЭ.

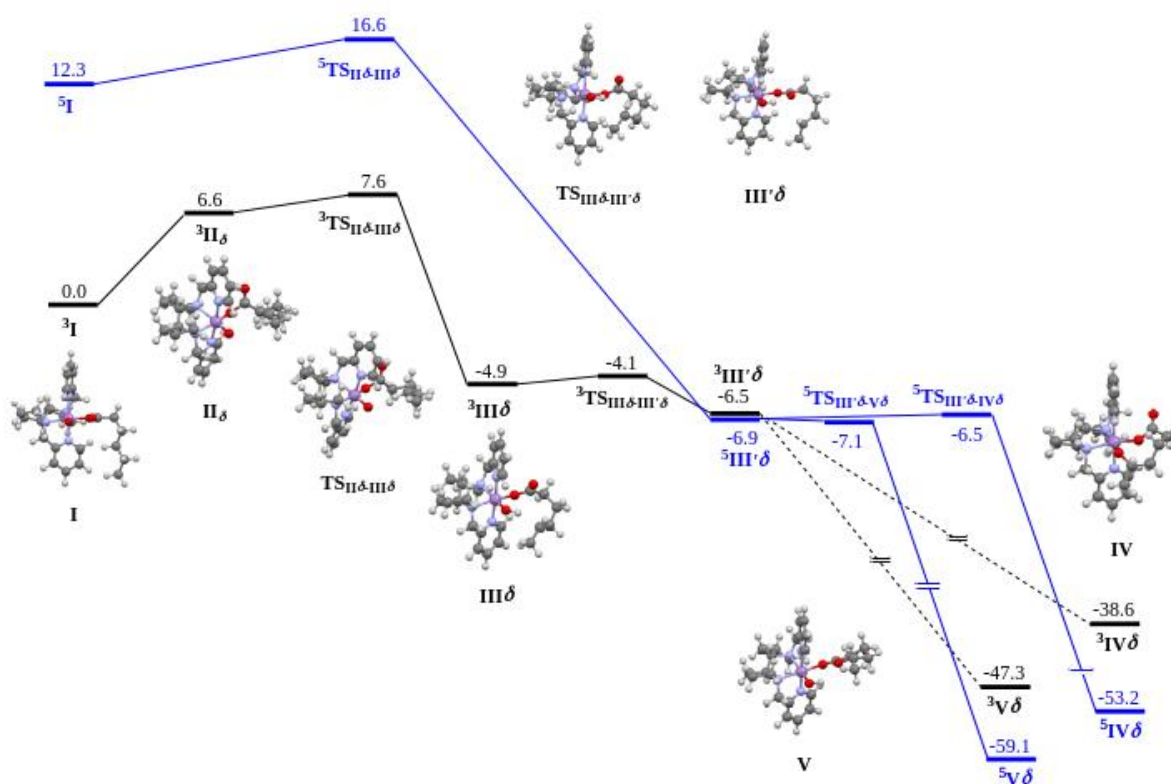


Рисунок 2. Триплетная (чёрным) и квинтетная (синим) поверхности потенциальной энергии (значения свободной энергии Гиббса, ккал/моль) для δ -C–H отрыва/альтернативного «ребаунда» при окислении *n*-капроновой кислоты в присутствии (PDP)Mn-комплекса по данным DFT(B3LYP-D3). Шаростержневые структуры приведены для триплетной ППЭ.

Таким образом, впервые: (1) с помощью высокоточного метода DLPNO-CCSD(T) корректно установлено электронное строение основного (триплетного) состояния активной частицы как $[(L)Mn^{IV}O^{\bullet}(OC(O)R)]^{2+}$ (марганец(IV)-оксильный комплекс); (2) выявлено два альтернативных сценария внутримолекулярной C–H активации — формальный 1,7-гидридный перенос на триплетной ППЭ и переход (через спин-кроссовер вблизи III^{γ}) на квинтетную ППЭ, формально отвечающую НАТ-пути с последующей безбарьерной рекомбинацией карбоксилата с образованием лактона; (3) количественно обосновано экспериментально наблюдаемая высокая γ -региоселективность ($\Delta G^{\ddagger}_{\gamma} = 4.5$ против $\Delta G^{\ddagger}_{\delta} = 7.6$ ккал/моль при +10 °C). Полученные данные расширяют фундаментальные представления о реакционной способности биоинспирированных негемовых Mn-катализаторов и их применении в синтезе биологически активных молекул.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

На кластере проведено около 50% DFT расчётов по данной работе; таким образом, вклад использования кластера в работе является значительным.

Публикации, содержащие результаты работы:

1. Kurganskiy V.I., Bryliakova A.A., Medvedev A.G., Shashkov M.V., Bryliakov K.P. Mn-Catalyzed Regio- and Stereoselective C(sp³)–H Lactonization of Carboxylic Acids with H₂O₂. *ACS Catalysis* **2025**, *15*, 14938–14954. DOI: 10.1021/acscatal.5c03762
Q1 WoS/Scopus, IF = 13.1
2. Bryliakov K.P. Regio- and Stereoselective Bioinspired C(sp³)–H Heterofunctionalizations: Recent Advances. В сборнике тезисов International Academic Symposium on Selective Oxidation, p. 17-18, Jinan, 23-26 October, 2024.
<https://www.chem.sdu.edu.cn/info/1069/21227.htm> (Пленарный доклад).

Аннотация

Квантово-химическими методами (DFT и DLPNO-CCSD(T)) исследован механизм регио- и стереоселективной C(sp³)–H лактонизации линейных карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии негемовых комплексов Mn. Впервые методом DLPNO-CCSD(T) корректно установлено электронное строение ключевой высоковалентной активной частицы: её основное (триплетное) состояние отвечает марганец(IV)-оксильной формулировке $[(L)Mn^{IV}O^{\bullet}(OC(O)R)]^{2+}$, тогда как методы DFT на гибридных и двойных гибридных функционалах предсказывали некорректное «broken-symmetry»-подобное распределение спиновой плотности. Построение триплетных и квинтетных поверхностей потенциальной энергии количественно объяснило наблюдаемую регио-селективность: внутримолекулярная γ -C–H активация ($\Delta G^{\ddagger} = 4.5$ ккал/моль) предпочтительнее δ -активации (7.6 ккал/моль), протекает на триплетной ППЭ с последующим спин-кроссовером на квинтетную ППЭ и безбарьерным карбоксилатным «ребаундом», ведущим к γ -лактону. Расчёты позволили исключить внутримолекулярный δ -механизм и отнести низкотемпературное (ω -1)-окисление к ненаправленному межмолекулярному пути.