



ПАНАРИН ЕВГЕНИЙ ФЕДОРОВИЧ

Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор, директор
Института высокомолекулярных
соединений РАН, заслуженный
изобретатель РФ.
Известный ученый в области химии
полимеров, автор 500 научных
работ. Внес большой вклад
в изучение закономерностей
синтеза и превращения
гидрофильных
реакционноспособных
полимеров и их биологических
свойств.

КАЛНИНЬШ КАРЛ КАРЛОВИЧ

Доктор химических наук, ведущий
научный сотрудник ИВС РАН.
Опубликовал 210 научных работ.
С 1977 г. разрабатывает
концепцию термического
электронного возбуждения,
в том числе в реакциях синтеза и
превращения полимеров.
Автор двух монографий:
«Электронное возбуждение
в химии» (1998 г.),
«Вода - родник жизни
(в свете новых представлений о
катализе)» (2005 г.).

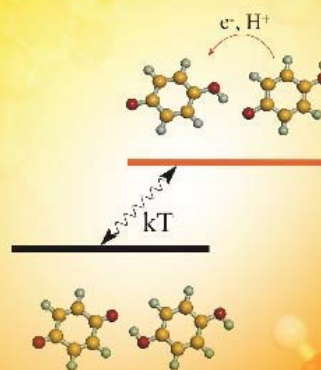


К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ
В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Институт высокомолекулярных соединений

К.К.Калниньш, Е.Ф.Панарин

**ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ
В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

Санкт-Петербург

2007

УДК 546.212
ББК 26.22
К 17

Калниньш К.К., Панарин Е.Ф.

Возбужденные состояния в химии полимеров. Монография. – СПб:
Издат.-полиграф. центр СПГУТД. – 2007. – 476 с.
ISBN 5-7937-0318-7

Изложена концепция термического электронного возбуждения в элементарных химических актах применительно к реакциям синтеза и превращения полимеров и к реакциям родственных низкомолекулярных соединений. Рассмотрена природа электронных состояний с низкой энергией (< 1 эВ) и показано их всеобщее распространение в полимерной органической химии. С новой точки зрения анализируются термохимические реакции трех основных типов: 1) реакции переноса атома водорода, 2) ионные реакции и 3) радикальные реакции. Специальный раздел книги посвящен каталитическим реакциям, которым дается новое толкование в терминах возбужденных реакционных состояний. Заметный удельный вес в книге занимают квантово-химические расчеты энергий активации и спиновых заселенностей, которые использованы для предсказания скорости реакции и строения продукта. Показана плодотворность разрабатываемого подхода в сравнении с традиционным методом переходного состояния. Рекомендуется студентам, аспирантам и преподавателям в области химии и физической химии полимеров, а также научным работникам, интересующимся механизмами реакций.

Научный редактор: доктор технических наук,
профессор А.Г.Морачевский

ISBN 5-7937-0318-7

© К.К.Калниньш, 2007
© Е.Ф.Панарин, 2007
© ИВС РАН, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	
Введение	
Глава 1. Природа и свойства молекулярных и межмолекулярных возбужденных состояний: новый подход к термохимии	
1.1.	Фото- и термохимия: общие черты и различия
1.2.	Перенос электрона как элементарная стадия химической реакции
1.3.	Диссоциативное прилипание электрона
1.4.	Механизмы прилипания электрона
1.5.	Перенос электрона в молекулярных комплексах
1.6.	Энергетические диаграммы для моно- и бимолекулярных реакций
1.7.	Физический смысл энергии активации
1.8.	Термоперенос электрона и электронное возбуждение
1.9.	Перенос электрона в полярном растворителе
1.10.	Электронное возбуждение в молекулярных кристаллах
1.11.	Механохимическое электронное возбуждение
1.12.	Термическое заселение электронно-возбужденных состояний молекул и комплексов
1.13.	Закон энергетического интервала
1.14.	Квантово-химические методы расчета возбужденных состояний
	Литература
Глава 2. Электронно-протонный эффект в возбужденном состоянии молекулярных комплексов	
2.1.	Электронно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия и водородная связь
2.2.	Тушение люминесценции в системах с водородной связью
2.3.	Энергетическая диаграмма для фото- и термопроцессов
2.4.	Электронно-донорно-акцепторные и протонно-донорно-акцепторные свойства хинонов и гидрoхинонов
2.5.	Компенсационный эффект
2.6.	Кристаллические хингидроны с включенными молекулами растворителя
2.7.	Пикосекундные переходные спектры поглощения
2.8.	Кинетика переходных спектров
2.9.	Термо- и фотоперенос атома водорода
2.10.	Водородная связь в возбужденном состоянии ЭДА комплекса в растворе
2.11.	Твердофазные комплексы п-фенилендиамина с хинонами
2.12.	Электронно-протонный эффект – физическая основа катализа
	Литература
Глава 3. Электронное возбуждение в катализе	
3.1.	Перенос электрона и протона в каталитических реакциях
3.2.	Основной катализ реакции распада нитрамида
3.3.	Кислотный катализ реакции полимеризации циклобутенов
3.4.	Каталитический перенос электрона
3.5.	Электронное возбуждение в каталитических реакционных комплексах
3.6.	Экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации катализатора
3.7.	Неэмпирический расчет модельной каталитической системы
3.8.	Роль аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в энергетическом обмене клетки
3.9.	Свойства и структура АТФ
3.10.	Квантово-химический анализ механизма гидролиза АТФ
	Литература
Глава 4. Электронное возбуждение в реакциях переноса атома водорода	
4.1.	Элементарные стадии реакции поликонденсации ароматических аминов и ангидридов
4.1.1.	Кинетика реакции по данным ИК спектроскопии
4.1.2.	Определение скорости реакции по полосам переноса заряда
4.2.	Термо- и фотоперенос электрона в модельных системах
4.3.	Электронно-возбужденные комплексы с водородной связью в реакции поликонденсации
4.4.	Роль кислотно-основных взаимодействий

- 4.5. Собственный и каталитический перенос электрона
 - 4.6. Протонодонорные свойства ароматических аминов в основном и возбужденном состояниях
 - 4.7. Перенос атома водорода в реакции п-фенилендиамина с хлоранилом
 - 4.8. Возбужденные состояния в реакции поликонденсации п-фенилендиамина с п-бензохиноном
 - 4.9. Перенос атома водорода в системе гидрохинон - хинон в воде
 - 4.10 Квантово-химический расчет возбужденных состояний комплексов гидрохинон - хинон
- Литература

Глава 5. Возбужденные состояния в анионной и катионной полимеризации

- 5.1. Ион-молекулярные комплексы и реакции бензильного аниона со стиролом
 - 5.1.1. Электронный спектр поглощения бензильного аниона
 - 5.1.2. Структура и спектры поглощения комплексов бензильного аниона со стиролом
 - 5.1.3. Спектры σ -комплексов бензильного аниона со стиролом
 - 5.2. Парамагнетизм комплексов стилибена с «живым» полимером
 - 5.3. Элементарные стадии в равновесной анионной полимеризации стирола и α -метилстирола
 - 5.4. Возбужденные реакционные комплексы в полимеризации стирола
 - 5.4.1. Комплексы анионов со стиролом
 - 5.4.2. Структура комплексов стириллития со стиролом
 - 5.4.3. О реакционной способности анионов
 - 5.4.4. Роль сигма-комплексов в полимеризации стирола
 - 5.5. Структура и ионные реакции литийорганических соединений
 - 5.6. Реакция дифенилпропилития с метилбензоатом
 - 5.7. Электронно-возбужденные комплексы (термоэксиплексы) бутадиена
 - 5.7.1. Квазивырожденные синглетные S_1 и триплетные T_1 состояния реакционных комплексов
 - 5.7.2. Структура комплексов свободных анионов с бутадиеном
 - 5.7.3. Энергетическая диаграмма реакции бутадиениллития с бутадиеном
 - 5.7.4. О принципах зарядового и спинового контроля реакции полимеризации
 - 5.8. Возбужденные состояния в полимеризации циклобутенов
 - 5.8.1. Катионная полимеризация 1-метил-3-метиленциклобутена
 - 5.8.2. Анионная полимеризация метиленциклобутенов
- Литература

Глава 6. Электронное возбуждение в ионных реакциях

- 6.1. Анионные и ион-радикальные формы и реакции нитроаренов
 - 6.1.1. Квантово-химические расчеты
 - 6.1.2. Исследование нитроаренов методом циклической вольтамперометрии
 - 6.1.3. Электронные спектры поглощения
 - 6.1.4. Структура и реакционная способность
 - 6.2. ЭДА комплексы и реакции в солях пиридиния
 - 6.3. Дипольные и квадрупольные ЭДА комплексы
 - 6.4. Электронное возбуждение в реакциях образования и распада анионных σ -комплексов
 - 6.5. Электронная структура и спектры поглощения σ -комплексов нитростиролов
 - 6.6. Локально-возбужденные состояния биполярных ионов
 - 6.7. σ -Комплексы в реакции полимеризации нитростиролов
- Литература

Глава 7. Возбужденные состояния в радикальной полимеризации

- 7.1. Трип-дублетные комплексы между свободным радикалом и нейтральной молекулой
- 7.2. Возбужденные состояния и реакции димеризации олефинов и перфторолефинов
 - 7.2.1. Структура триплетных состояний олефинов и перфторолефинов
 - 7.2.2. Структура синглетных возбужденных состояний
 - 7.2.3. Циклодимеризация этилена и перфторэтилена
- 7.3. Возбужденные дирадикальные состояния в термической димеризации и полимеризации бициклобутанов
 - 7.3.1. Структура молекул бициклобутана
 - 7.3.2. Механизм димеризации 1-циано-бициклобутана
 - 7.3.3. Механизм димеризации 1-циано-3-винилбициклобутана
 - 7.3.4. Полимеризация 1-циано-бициклобутанов
- 7.4. Радикальная полимеризация гидрохинона
 - 7.4.1. Физико-химические свойства полигидрохинона
 - 7.4.2. Спектры поглощения полигидрохинона
 - 7.4.3. Структура полимера и природа парамагнетизма

7.5.	ИК спектры и структура комплексов поливиниламидов с пероксидом водорода
7.5.1.	Водородная связь пероксида водорода с полиамидами
7.5.2.	Квантово-химический расчет комплексов с водородной связью
7.6.	Структура N-виниламидов алифатических карбоновых кислот
7.7.	Деструкция поливинилпирролидона под действием пероксида водорода
7.8.	Радиационно-иницированная полимеризация N-винилпирролидона в присутствии пероксида водорода
Литература	
Заключение.	

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Идея о термическом электронном возбуждении как фундаментальном физико-химическом процессе, определяющем акты разрыва и образования химических связей, выдвинута одним из авторов монографии еще в 1977 году. В основе лежит предпосылка, что весьма непохожие химические реакции, инициируемые различными видами воздействия, имеют физически сходные, близкие по электронному строению реакционные состояния. Разрабатываемый новый подход находится на стыке целого ряда областей химии и физики – фотохимии, спектроскопии, физики твердого тела, электрохимии, квантовой химии.

Концепция о термическом электронном возбуждении получила логическое завершение, теоретическое и экспериментальное развитие на основе собственных экспериментальных исследований в монографии К.К.Калниньша «Электронное возбуждение в химии» (1998 г.). Отметим основную, ключевую позицию автора - протекание термохимических реакций следует рассматривать не в основном, а в возбужденном электронном состоянии.

Дальнейшее развитие представлений о роли электронного возбуждения в понимании химических реакций содержится в монографии «Вода - родник жизни» (К.К. Калниньш, Л.П.Павлова, 2005 г.). Плодотворным оказалось применение представлений об электронном возбуждении к анализу каталитических процессов, включая такой сложный их вид, как ферментативный катализ. Существо нового подхода состоит в рассмотрении последовательного переноса двух частиц, электрона и протона, в элементарном акте каталитических реакций. Процесс, протекающий в темновых условиях под действием тепла называемый термическим электронным возбуждением, впервые использован в теории химических реакций.

В предлагаемой вниманию читателей монографии К.К.Калниньша и Е.Ф.Панарина на основе обобщения обширного экспериментального материала и полученных авторами новых расчетных данных рассмотрено большое число реакций с участием органических веществ, включая и процессы полимеризации. Впервые в полимерных реакциях центральное место в элементарном процессе отводится стадии возбуждения (переноса) электрона, что приводит к химически активным радикальным частицам и далее к устойчивым продуктам реакции. При этом в монографии особое внимание сосредоточено на электронно-возбужденных состояниях, генерированных термическим путём.

В первых разделах настоящей монографии рассматриваются широко распространенные понятия: «переходное состояние (активированный комплекс)», «перенос заряда», «комплекс с переносом заряда». Авторы отмечают, что в представлениях об элементарных химических процессах, сложившихся еще в первой половине XX века, реакционные состояния молекул описывались с помощью переходных состояний, реальный физический смысл которых остается по существу не раскрытым, и экспериментально эти состояния не фиксируются. При этом проводилось четкое различие между реакциями в зависимости от вида внешнего воздействия. Так, например, для органических молекул принималось, что при фотохимическом воздействии реакции протекают в возбужденном состоянии, а термически инициируемые реакции традиционно рассматривались как реакции основного состояния.

В известной монографии Дж.Барлтропа и Дж.Койла «Возбужденные состояния в органической химии» (М.: Мир, 1978 г., 446 с.) целиком посвященной фотохимическим процессам, подчеркивается: «Термические и фотохимические реакции представляют собой два различных аспекта химии...» и далее суммируются различия между этими реак-

циями. Авторы, однако, отмечают, что в обоих случаях для описания процессов можно использовать одни и те же модели и теоретические основы. Нельзя не отметить, что в мировой химической литературе только в упоминавшейся выше монографии К.К.Калниньша «Электронное возбуждение в химии» и в обсуждаемой новой монографии К.К.Калниньша и Е.Ф.Панарина детально рассмотрено с привлечением расчетных и экспериментальных данных явление электронного возбуждения термическим путём. Авторами убедительно показано, что характер воздействия не оказывает определяющего влияния на электронное строение реакционного состояния. Еще раз отметим ключевую позицию авторов - термохимические реакции протекают не в основном, а в возбужденном электронном состоянии.

В первой главе монографии в общем плане описываются особенности и методы исследования термически активированных возбужденных состояний. При этом термохимическая реакция рассматривается как квантовый процесс, включающий несколько стадий, на каждой из которых совершается единичный элементарный акт. Во второй главе проводится исследование возбужденных состояний в системах, содержащих подвижные атомы водорода. Описывается электронно-протонный аффект, его роль в органической химии и в частности в реакциях полимеризации. Показано, что электронно-протонный эффект возникает при совместном действии двух основных типов специфических межмолекулярных взаимодействий – электроно-донорно-акцепторной связи и водородной связи. Важнейшим проявлением электронно-протонного взаимодействия является значительное снижение электронно-возбужденных уровней, вызывающее ускорение физических и химических процессов.

В третьей главе авторами представлен и обсужден экспериментально-расчетный материал, относящийся к механизму химического и биологического кислотно-основного катализа. Кислотно-основной катализ играет важную роль в органических реакциях, в процессах полимеризации. Рассмотрен последовательный перенос двух частиц – электрона и протона – в элементарном акте каталитических реакций. В четвертой главе обсуждается электронное возбуждение в реакциях переноса атома водорода. В пятой главе монографии анализируются преимущественно расчетные данные о возбужденных состояниях в анионной и катионной полимеризации. Ионные реакции широко распространены в полимерной органической химии, однако до сих пор при рассмотрении их механизма концепция электронного возбуждения в элементарном химическом процессе не используется. В данной монографии это делается впервые. В шестой главе с позиций электронного переноса рассмотрен механизм ионных реакций применительно к классу ароматических соединений. В седьмой главе излагается новый подход к объяснению механизма радикальных реакций.

Монография К.К.Калниньша и Е.Ф.Панарина содержит принципиально новый подход к объяснению механизма реакций синтеза и деструкции полимеров. Исходя из концепции термического электронного возбуждения в элементарных актах разрыва и образования химических связей, с новых позиций рассмотрены термохимические реакции трех основных типов: реакции, сопровождающиеся переносом атома водорода, ионные реакции, реакции с участием радикалов. Специальное внимание в монографии уделено новому толкованию каталитических реакций.

Авторами монографии убедительно показано на основании обобщения большего расчетно-экспериментального материала, что химическое превращение инициируется перераспределением электронной плотности в молекулах реагентов, которое носит характер межмолекулярного переноса электрона и приводит к возникновению возбужденных частиц, несущих неспаренный электрон. В заключение нельзя не отметить четкость, логичность и последовательность изложения авторами сложного расчетно-экспериментального и теоретического материала.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая книга посвящена термически активированным возбужденным состояниям в реакциях синтеза (полимеризации, поликонденсации) и превращения полимеров. Известные полимерные реакции впервые рассмотрены с новой точки зрения, состоящей в том, что в элементарном процессе ключевую роль играет стадия переноса (возбуждения) электрона, которая генерирует химически активные радикальные частицы, ведущие далее к устойчивому продукту реакции. Первичная идея о термическом электронном возбуждении, начиная с 1977 г., утверждалась на пути многолетних экспериментальных исследований, прежде чем появилась уверенность в преимуществе и плодотворности нового подхода как в теоретическом, так и в прикладном аспектах.

Несмотря на растущие возможности экспериментального физико-химического подхода и прогресс квантово-химических разработок, центральная проблема термохимии, о которой пойдет речь в данной книге, в мировой науке за истекшие годы существенно не продвинулась. Все это побудило нас к систематизации накопленных фактов, лишь часть из которых изложена в отдельных статьях. Наряду с материалом предыдущих наших монографий [1,2], в книге представлены новые экспериментальные данные и квантово-химические неэмпирические расчеты.

Следует отметить, что в господствующих до сих пор представлениях об элементарных химических процессах, сформулированных еще в 40-х годах прошлого века, реакционные состояния молекул традиционно описываются с помощью так называемых переходных состояний (ПС). Однако они не раскрываются как реальные физические состояния, а постулируются лишь как абстрактные схемы. Так, признанный авторитет в области квантовой химии М.Дьюар пишет: «... строение переходных состояний неизвестно, и не существует экспериментальных методов, с помощью которых такие структуры могли быть определены» [3]. Очевидная парадоксальность сложившейся ситуации заключается в том, что свойства реальных соединений принято описывать с помощью физически не существующих ПС, которые не могут быть экспериментально зарегистрированы....

Кроме того, критическое рассмотрение традиционной теории химических реакций ставит вопрос о правомерности барьера, воздвигнутого между реакциями, инициируемыми различными видами внешних воздействий – термическими, фотохимическими, электрохимическими или механохимическими. Безусловно, каждый из этих видов воздействия имеет свою специфику, присущую только данному типу реакций. Например, при фото-возбуждении молекул возможен разрыв химических связей в высокоэнергетическом синглетном состоянии, которое недостижимо термически. Именно это обстоятельство, т.е. невозможность термического заселения возбужденных состояний органических молекул с энергией $>2-3$ эВ, и приводится авторами в качестве неоспоримого аргумента в пользу принципиального деления реакций на фотохимические, протекающие в возбужденном состоянии, и реакции термические как реакции основного состояния [4].

В соответствии с этой консервативной установкой фотохимические и термические реакции рассматриваются в различных плоскостях: если фотохимические реакции получили строгое физическое объяснение, то термические долгие годы продолжают объяснять на основе чисто умозрительно-спекулятивных понятий о ПС, не доказанных как физическая реальность. Создавшаяся ситуация теоретического «застоя» в термохимии существ-

венно тормозит развитие ряда смежных областей и новых научно-технических разработок, в частности в теории и практике катализа.

В то же время, как показали новые факты, между термо- и фотохимическими реакциями имеется много общих черт. Например, электроно-донорно-акцепторные свойства молекул контролируют поведение как тех, так и других реакций. Немало термических реакций имеют соответствующие фотоаналоги, причем идентичны также и продукты таких реакций. Все это указывает на общий характер активных реакционных состояний молекул при термо- и фото-возбуждении.

В 1998 г. вышла монография «Электронное возбуждение в химии» [1], в которой теоретически и экспериментально развита идея о термическом электронном возбуждении как фундаментальном физико-химическом процессе, определяющем акты разрыва и образования химических связей. Убедительно показано, что весьма непохожие химические реакции, инициируемые различными видами воздействия, имеют физически сходные, близкие по электронному строению реакционные состояния. Последовательная разработка представлений о термическом электронном возбуждении оказалась весьма плодотворной в применении к каталитическим процессам, в особенности к ее наиболее сложной форме – к ферментативному катализу [2]. Каталитические реакции традиционно выделяются в отдельный класс реакций, протекающих под действием специфических веществ, катализаторов, которые не только увеличивают скорость, но и влияют на строение продукта. Обычно считается, что основной функцией катализатора является снижение энергетического барьера химической реакции, при этом специально не определяются физико-химический механизм каталитического эффекта. Наряду с каталитическими реакциями предполагается существование соответствующих некаталитических реакций, близких по основным химическим проявлениям, для протекания которых, однако, не требуется наличия каких-либо внешних агентов.

С новой позиции электронного возбуждения к некаталитическим реакциям отнесен лишь узкий круг химических превращений, в ходе которых протекает единственный физико-химический процесс – электронное возбуждение, тогда как огромное большинство так называемых некаталитических реакций по характеру элементарных процессов ничем не отличаются от классических каталитических систем «реагент1 + реагент2 + катализатор», в которых элементарные стадии скрыты и в явном виде не наблюдаются.

Развиваемый подход находится на стыке нескольких областей науки, рассматривающих проявления электронного возбуждения – фотофизики и спектроскопии, физики твердого тела, химии, электрохимии, квантовой химии и др. Именно на междисциплинарном уровне рождаются решения наиболее сложных проблем (а таковой является природа элементарных химических процессов), которые корнями проросли в смежные области. При их решении исследователи должны пользоваться фактами и представлениями разных областей науки.

В первой главе рассматривается принципиальный момент, который ранее не учитывался в теоретических исследованиях химических реакций и который, возможно, привлечет внимание читателей. Речь идет о так называемом «диссоциативном прилипании электрона». Его происхождение связано с наличием в молекулах диссоциативных потенциальных кривых, кривых без минимума, переход на которые приводит к разрыву химической связи. Возбуждение молекулы в результате захвата электрона инициирует внутримолекулярные процессы, и один из этих процессов ведет к распаду молекулы. Строение потенциальных кривых изучено для простых двух- и трехатомных молекул, но для более сложных многоатомных, тем более для полимерных молекул оно неизвестно. Важно отметить, что явление диссоциативного прилипания электрона однозначно связано с электронным возбуждением молекул.

В этой же главе рассмотрено механохимическое электронное возбуждение на основе литературных материалов, любезно предоставленных коллегами-физиками из Физико-технического института. Механохимические процессы многообразны и пронизывают

практически всю человеческую деятельность. Наша оригинальная трактовка процесса разрыва твердого тела под действием механической нагрузки с позиции механохимического электронного возбуждения позволяет связать воедино и объяснить такие электронные явления, как механоэмиссию электронов, люминесценцию нагруженных тел или появление радикальных частиц при механическом воздействии. Внешнее механическое воздействие подобно деформации структуры молекул в так называемых напряженных соединениях (например, в бициклобутанах), и в обоих случаях имеет место уменьшение энергии возбужденных уровней (см. гл. 7).

Значительное внимание в книге уделено изучению и экспериментальному доказательству физических механизмов формирования *электронных состояний с низкой энергией* (<1 эВ), т.е. таких состояний, которые могут быть заселены при обычных условиях. Именно энергетический фактор выступал и продолжает выступать в качестве главного препятствия к привлечению строгих фотофизических представлений в термохимии. Одним из таких механизмов является открытый нами электронно-протонный эффект (см. главу 2), который обеспечивает снижение энергии возбужденных уровней электроно-донорно-акцепторного комплекса за счет образования водородной связи в возбужденном состоянии. Это новое, ранее не изученное явление имеет впечатляющие экспериментальные проявления – громадные низкочастотные сдвиги электронных полос поглощения (на 1.5 эВ и более) вплоть до ближней ИК области. Данное явление, как мы полагаем, лежит в основе разнообразных термохимических реакций, в элементарном процессе которых осуществляется перенос атома водорода, а также определяет и такое известное физическое явление, как тушение люминесценции с водородной связью.

В главе 2 приведены уникальные литературные данные о влиянии водородной связи в возбужденном состоянии на скорость переноса электрона. С помощью фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением установлено, что в системах с водородной связью по сравнению с аналогичными комплексами без Н-связи скорость переноса электрона возрастает более чем на два порядка.

В главе 3 излагается новый механизм фундаментального химического процесса – кислотно-основного катализа. Существенным недостатком традиционной теории является то, что в ней учитывается лишь одна сторона элементарного химического процесса – перенос протона, тогда как другая сторона – перенос электрона – полностью игнорируется. Учет взаимосвязи между процессами переноса электрона и протона позволил по-новому взглянуть на известное явление катализа и дать объяснение целому ряду экспериментальных закономерностей в простой и физически доказательной форме. С новой точки зрения ломается ныне существующий барьер между некаталитическими и каталитическими реакциями. Такая позиция меняет само представление о сущности катализа. Каталитическая функция (в смысле катализа электронного переноса) принадлежит не столько самой молекуле катализатора, сколько той системе межмолекулярных связей, которая формируется в реакционном комплексе. Представлены данные неэмпирического расчета классической реакции распада нитрамида на закись азота и воду под действием оснований-катализаторов. Эта реакция обычно приводится с целью демонстрации фундаментальной роли переноса протона в кислотно-основном катализе. В действительности перенос протона сам по себе не вызывает распада молекулы нитрамида, для этого необходим перенос электрона, который протекает в возбужденном комплексе, состоящем из двух молекул нитрамида, одна из которых несет отрицательный заряд после отрыва протона основанием-катализатором. Выполнен также неэмпирический расчет каталитической реакции полимеризации циклобутенов. Как и в предыдущем случае, ключевой стадией выступает не перенос протона, а перенос электрона. Последний протекает между нейтральной и протонированной молекулами циклобутена с образованием радикальных частиц.

В главе 4 обсуждается механизм чрезвычайно широко распространенной реакции переноса атома водорода на примере некоторых полимерных реакций, причем основное внимание уделено обсуждению природы элементарных процессов. В основе реакций пе-

реноса водорода лежит фундаментальный электронно-протонный эффект, благодаря которому осуществляется согласованное движение (возбуждение, перенос) электрона и протона. Экспериментально наблюдаемым результатом является огромное ускорение реакций по сравнению с аналогичными системами, не содержащими подвижного атома водорода и не способными к образованию водородной связи. Заметим, что в данном случае обсуждается не обычная водородная связь, например между молекулами спирта в растворе хлороформа, а специфическая водородная связь в электронно-возбужденном состоянии донорно-акцепторного комплекса, энергия которой на порядок больше. В последнем параграфе главы 4 представлены данные неэмпирического расчета энергии активации реакции переноса водорода на модельных системах хинон – гидрохинон. Впервые получены низкие, близкие к нулю величины энергии активации переноса водорода в согласии с экспериментально наблюдаемыми скоростями реакций.

В главах 5 и 6 дается анализ механизмов некоторых хорошо известных химических реакций. Например, реакции анионной и катионной полимеризации рассмотрены с точки зрения новых физико-химических представлений о межмолекулярном (случай комплекса молекул) или внутримолекулярном (случай изолированной молекулы) термическом электронном возбуждении. Доказывается, что известным экспериментальным закономерностям, таким как, например, зависимости скорости реакции от кислотно-основных или электроно-донорно-акцепторных свойств молекул реагентов, может быть дано новое толкование в физически доказательных терминах.

Наконец, в последней седьмой главе представлен новый подход к механизмам радикальных реакций. Читателю-специалисту, возможно, будет интересно узнать, что один из наиболее трудных случаев – радикальные реакции, подобно другим реакционным системам также можно трактовать с позиции электронного возбуждения. Приведены данные неэмпирического расчета электронной и пространственной структуры радикальных частиц и энергий возбуждения. Показано, что расчетные энергии возбуждения, имеющие смысл энергии активации, близки к экспериментально наблюдаемым величинам. В этой главе приведены также некоторые экспериментальные и расчетные данные о структуре комплексов пероксида водорода с поливиниламидами и данные о структуре самих полимерных носителей. Пероксид водорода используется в качестве инициатора радикальной полимеризации и регулятора молекулярно-массового распределения, а как мягкий окислитель находит самое широкое практическое применение в медицине, косметике и других областях.