

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт высокомолекулярных соединений

К. К. Калниньш

**ПЕРЕНОС ВОДОРОДА
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Санкт-Петербург
2012

УДК 546.212

ББК 26.22

К 17

Калниньш К. К. Перенос водорода в органической химии. Монография. — СПб.: Издат.-полиграф. центр СПГУТД. — 2012. — 417 с.

ISBN 978-5-7937-0773-2

Изложена концепция термического электронного возбуждения в элементарных химических актах применительно к реакциям синтеза полимеров и реакциям родственных низкомолекулярных соединений. Центральным моментом книги является обсуждение механизма термо- и фотопереноса водорода, составляющего суть многих органических и большинства биохимических реакций. Перенос водорода представляется как последовательный перенос двух элементарных частиц — электрона и протона, который протекает в специфическом электронно-возбужденном состоянии. В основе реакций переноса водорода лежит электронно-протонный эффект, обеспечивающий снижение межмолекулярных возбужденных уровней в область термических значений (< 1 эВ). С новой точки зрения анализируются термохимические реакции переноса атома водорода и радикальные реакции. Специальный раздел книги посвящен катализическим 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, а также научным работникам, интересующимся механизмами реакций.

Kalninsh K. K. Hydrogen transfer in organic chemistry. — Saint Petersburg: SPGUTD. 2012. — 417 p.

The concept of thermal electronic excitation in the elementary chemical acts concerning the reactions of synthesis and transformation of polymers and the reactions of related low-molecular compounds is presented. The nature of electronic states of hydrogen atom transfer with low energy (< 1 эВ) is considered and their general prevalence in organic chemistry is shown. From the new point of view thermochemical reactions of two basic types are analyzed: 1) reactions of hydrogen atom transfer and 2) radical reactions. The special section of the book is devoted to catalytic reactions which are newly considered in terms of the excited reactionary states. Appreciable part of the book is occupied with quantum-chemical calculations of activation energies and spin population which are used for the prediction of reaction rate and structure of the product. Fruitfulness of the developed approach in comparison with a traditional method of the transition state is proved out.

Рецензенты: доктор физико-математических наук, профессор Н. Г. Бахшиев; доктор технических наук, профессор А. Г. Морачевский.

Научный редактор: член-корреспондент РАН, профессор Е. Ф. Панарин.

УДК 546.212

ББК 26.22

ISBN 978-5-7937-0773-2

© К. К. Калниньш, 2012

© ИВС РАН, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	12
Глава 1	
ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ	27
1.1. Фото- и термохимия: общие черты и различия	28
1.2. Перенос электрона как элементарная стадия химической реакции	32
1.3. Диссоциативное прилипание электрона	36
1.4. Механизмы прилипания электрона	42
1.5. Перенос электрона в молекулярных комплексах	50
1.6. Энергетические диаграммы для моно- и бимолекулярных реакций	53
1.7. Физический смысл энергии активации	57
1.8. Термоперенос электрона и электронное возбуждение . .	60
1.9. Перенос электрона в полярном растворителе	67
1.10. Электронное возбуждение в молекулярных кристаллах .	72
1.11. Механохимическое электронное возбуждение	76
1.12. Термическое заселение электронно-возбужденных состояний молекул и комплексов	82
1.13. Закон энергетического интервала	88
1.14. Квантово-химические методы расчета возбужденных состояний	90
1.15. Полуэмпирический расчет радикального присоединения: модель пересекающихся парабол	96
Литература	101
Глава 2	
ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ	107
2.1. Водородная связь в возбужденном состоянии ЭДА комплексов в растворе. Комpleксы хлоранил — фенол — растворитель	108

2.2. Энергетическая схема водородной связи ЭДА комплекса	116
2.3. Перенос водорода в комплексах хинон-фенол	121
2.4. Влияние природы донора и акцептора электрона	125
2.5. Модельный расчет степени переноса заряда	132
2.6. Кристаллические комплексы тетрацианхинодиметана с бензидином	135
2.7. Твердофазные комплексы п-фенилендиамина с хинонами	143
2.8. Водородная связь в возбужденном состоянии [2.2.2.2] (1,2,4,5) циклофан-хингидронов	148
2.8.1. Пространственная и электронная структура [2.2.2.2] (1,2,4,5) циклофан-хингидрона	148
2.8.2. Водородная связь и спектры поглощения [2.2.2.2] (1,2,4,5) циклофан-хингидрона	150
2.8.3. Структура [2.2.2.2] (1,2,4,5) циклофан-бисхинона	154
2.9. Динамика переноса водорода в элементарной стадии . .	155
Литература	162

Глава 3

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

3.1. Водородная связь как катализатор электронного переноса	167
3.2. Элементарные стадии процесса поликонденсации	173
3.2.1. Кинетика реакции по данным ИК-спектроскопии	174
3.2.2. Комплексы с переносом заряда и кинетика реакции	178
3.2.3. Термо- и фотоперенос электрона в модельных системах	180
3.2.4. Катализитический перенос электрона и механизм реакции ацилирования	184
3.3. Квантово-химический расчет возбужденных состояний с водородной связью в реакции аминов с ангидридами .	186
3.4. Плоскостное и плоскопараллельное расположение донора и акцептора	189
3.5. Сольватация возбужденных состояний донорно-акцепторного комплекса	197
3.6. Спектры поглощения донорно-акцепторных комплексов	201

3.7. Каталитический перенос водорода	
в донорно-акцепторных комплексах	205
Литература	208

Глава 4

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДОРОДА 211

4.1. Перенос водорода в системах фенолы, амины/хиноны	
по данным неэмпирического расчета	213
4.2. Перенос водорода в реакции ацилирования	
анилина ангидридами и хлорангидридами	219
4.2.1. Энергетическая диаграмма каталитической	
реакции фталевого ангидрида с анилином	219
4.2.2. Структура циклических каталитических	
комплексов	223
4.2.3. Элементарные стадии каталитического	
бензоилирования анилина	229
4.2.4. Каталитическая функция соляной кислоты	232
4.3. Перенос водорода в реакции п-фенилендиамина	
с хлоранилом	237
4.3.1. Димеризация ион-радикалов	
п-фенилендиамина	238
4.3.2. Элементарные стадии переноса водорода	
в реакции пФД с хлоранилом	243
4.4. Перенос электрона и протона	
в каталитических реакциях	247
4.5. Основный катализ реакции распада нитрамида	248
4.6. Кислотный катализ реакции полимеризации	254
4.7. Электронное возбуждение	
в каталитических реакционных комплексах	258
4.8. Экстремальные зависимости скорости реакции	
от концентрации катализатора	261
4.9. Роль аденоцинтрифосфорной кислоты	
в энергетическом обмене клетки	269
4.10. Свойства и структура аденоцинтрифосфорной	
кислоты (АТФ)	273
4.11. Квантово-химический анализ механизма	
гидролиза АТФ	277
Литература	285

Глава 5	
ЭЛЕКТРОННО-ПРОТОННЫЙ ЭФФЕКТ	
В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА	
5.1. Электроно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия и водородная связь	289
5.2. Тушение люминесценции в системах с водородной связью	293
5.2.1. Пикосекундные спектры с временным разрешением	295
5.2.2. Фемтосекундные спектры с временным разрешением	301
5.2.3. О механизме тушения в системах с водородной связью	306
5.3. Энергетическая диаграмма для фото- и термопроцессов	307
5.4. Электроно-донорно-акцепторные и протоно-донорно-акцепторные свойства хинонов и гидрохинонов	308
5.5. Компенсационный эффект	315
5.6. Кристаллические хингидроны с включенными молекулами растворителя	317
5.7. Пикосекундные переходные спектры поглощения	319
5.8. Кинетика переходных спектров	321
5.9. Термо- и фотоперенос атома водорода	323
5.10. Водородная связь в возбужденном состоянии ЭДА-комплекса в растворе	332
5.11. Электронно-протонный эффект — физическая основа катализа	335
Литература	337

Глава 6	
ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ	
КОМПЛЕКСОВ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ	
	340

6.1. Взаимодействие свободного радикала с молекулой мономера	342
6.2. Возбужденные состояния в реакции димеризации олефинов и перфторолефинов	348
6.2.1. Структура триплетных состояний олефинов и перфторолефинов	351
6.2.2. Структура синглетных возбужденных состояний .	354

6.2.3. Спектры поглощения интермедиатов перфторолефинов	357
6.2.4. Циклодимеризация этилена и перфторэтилена . .	359
6.3. Возбужденные дирадикальные состояния в термической димеризации и полимеризации бициклобутанов	364
6.3.1. Структура молекул бициклобутана	365
6.3.2. Механизм димеризации 1-циано-бициклобутана .	367
6.3.3. Механизм димеризации 1-циано-3-винилбициклобутана	370
6.3.4. Полимеризация 1-циано-бициклобутанов	373
6.4. Радикальная полимеризация гидрохинона	374
6.4.1. Физико-химические свойства полигидрохинона .	374
6.4.2. Спектры поглощения полигидрохинона	377
6.4.3. Структура полимера и природа paramагнетизма .	380
6.5. ИК-спектры и структура комплексов поливиниламидов с пероксидом водорода	385
6.5.1. Водородная связь пероксида водорода с полиамидами	388
6.5.2. Квантово-химический расчет комплексов с водородной связью	390
6.6. Структура N-виниламидов алифатических карбоновых кислот	395
6.7. Возбужденные дирадикальные состояния в термической димеризации бицикло [2.2.0] гекс-1(4)-ена	402
6.7.1. Пространственная и электронная структура бициклогексена	405
6.7.2. Димеры бициклогексена	407
Литература	410
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	414

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга посвящена исследованию природы реакционных электронно-возбужденных состояний [1–3] в приложении к наиболее сложному случаю, каковым является *перенос атома водорода*. В отличие от традиционных представлений, в нашем подходе термохимические процессы (реакции) считаются протекающими через межмолекулярные электронно-возбужденные состояния. Эта область химической физики недостаточно изучена, и в литературе можно найти лишь отрывочные сведения о возбужденных состояниях молекулярных комплексов с переносом атома водорода, хотя аналогичные исследования комплексов с переносом заряда (электрона) или возбужденных комплексов (эксплексов) представлены широко. Другая сторона проблемы состоит в том, что элементарный процесс переноса водорода включает две составляющие:

- 1 — возбуждение электрона (перенос электронной плотности);
- 2 — межмолекулярный перенос положительно заряженной частицы протона H^+ . В связи с этим для определения структуры реакционного комплекса требуется совместный анализ возбужденных состояний донорно-акцепторных комплексов в условиях межмолекулярной водородной связи.

В монографии [1] развита концепция автора книги (Калниньш К. К., 1977 г.) о протекании термохимических реакций через возбужденные электронные состояния. Такой вывод сделан на основе анализа обширного литературного материала из смежных областей науки — фотофизики, спектроскопии, физики твердого тела, химии, электрохимии, квантовой химии и др. Собственные экспериментальные и расчетные данные впервые подтвердили реальность существования *низколежащих электронных состояний* (< 1 эВ), которые могут быть заселены при обычных (комнатных) условиях. Новая теория реакционных состояний молекул рождалась в многолетних дискуссиях, утверждая себя в химической науке. Коренной пересмотр фундаментальных положений термохимии сопровождался отрицанием устаревших, зачастую и неверных, но вместе с тем глубоко укоренившихся взглядов на природу химических реакций, инициируемых под действием тепла в темновых условиях.

В данной книге представление об электронном возбуждении распространяется на область химии, которую условно можно назвать *реакциями «переноса водорода»*. К их числу относятся многочисленные

органические реакции, такие как, реакция ацилирования ароматических аминов, и большая часть биохимических реакций. Специфика подобных реакций состоит в том, что во многих случаях стадия собственно переноса водорода в явном виде экспериментально не наблюдается, что дает основание исследователям игнорировать эту стадию и классифицировать химические реакции по совершенно другим признакам, не связанным с переносом водорода.

К настоящему времени устоявшиеся взгляды на природу химической реакционной способности не претерпели серьезных изменений по сравнению со второй половиной прошлого века, к которой относится начало наших исследований. По-прежнему реакционные состояния молекул описываются на основе теории переходных состояний (ПС), сформулированной еще в 40-х годах прошлого века. По своему определению ПС не раскрываются как реальные физические состояния, а постулируются лишь как гипотетические схемы. Так, 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» [4].

Примечательно, это определение ПС, высказанное М. Дьюаром почти полвека назад, действует и поныне, несмотря на огромный прогресс в компьютерном решении многочисленных квантовохимических задач. Очевидная парадоксальность сложившейся в химии ситуации заключается в том, что свойства реальных соединений описывается с помощью физически не существующих состояний, которые не могут быть экспериментально зарегистрированы!

Кроме того, критическое рассмотрение традиционной теории химических реакций ставит вопрос о правомерности барьера, воздвинутого 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 фотовозбуждении 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 в качестве неоспоримого аргумента в пользу принципиального деления реакций на фотохимические, протекающие в возбужденном состоянии, и реакции термические как реакции основного состояния [5].

За прошедшие 35 лет со времени первых публикаций об электронном возбуждении в химических реакциях (Калниныш К. К., 1977 г.), несмотря на новые возможности экспериментального физико-химического исследования и прогресс в теоретических квантово-химических разработках, центральная проблема термохимии в целом в мировой науке существенно не продвинулась. Выполненный успешный анализ radicalных реакций, в том числе реакций межмолекулярного переноса атома водорода, побудил провести в данной книге более широкое обобщение. Дополнительным стимулом к такому обобщению послужили результаты сопоставления термохимических и фотохимических экспериментов. Выяснилось, что полученные в модельном термохимическом эксперименте результаты (геометрические параметры возбужденных комплексов, энергии состояний и др.) могут быть прямым образом сопоставлены с аналогичными результатами исследований совершенно другого рода — с уникальными фотофизическими данными фемтосекундных переходных спектров.

Представленные материалы, разумеется, не претендуют на исчерпывающее решение вопроса о механизме реакций переноса водорода. Это всего лишь этап в ряду исследований такого рода, который, тем не менее, содержит важный результат, касающийся взаимосвязи процессов переноса электрона и протона. Автор надеется, что читатели-специалисты проявят интерес к лежащему в основе переноса водорода и имеющему всеобщее распространение *электронно-протонному эффекту*.

Многолетняя экспериментальная работа в стенах Института высокомолекулярных соединений РАН проводилась при неизменной поддержке директора Института, члена-корреспондента РАН Е. Ф. Панарина, научного редактора настоящей монографии.

Особую признательность выражаю докт. физ.-мат. наук В. Г. Маслову и канд. хим. наук С. Г. Семенову за предоставление новых квантово-химических программ и обсуждение научных результатов в ряде опубликованных работ.

Выражаю благодарность профессорам А. Г. Морачевскому и Н. Г. Бахшиеву, взявшим на себя труд рецензирования книги. Но особую признательность выражаю своему неизменному соратнику Люции Петровне Павловой, первому внимательному читателю и корректору научных материалов книги.

Предлагаемая книга, с одной стороны, содержит теоретический и расчетно-экспериментальный материал фундаментального плана, ориентированный на научных работников, составляющих круг специалистов смежных областей физико-химического знания. В то же время в книге излагаются некоторые практические аспекты нового подхода к термическим реакциям, которые могут представить интерес для гораздо более широкого круга читателей, интересующихся проблемами химии и физики, прежде всего для студентов, аспирантов и преподавателей вузов.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая монография, как и недавно вышедшие книги [1–3], посвящена термически активированным возбужденным состояниям в органической химии. Рассмотрены реакции, в элементарной стадии которых осуществляется перенос электрона или последовательный перенос двух частиц электрона и протона. В существующей классификации органических реакций отсутствует раздел, именуемый «реакциями переноса водорода», и это связано с тем, что реальный перенос атома водорода, как правило, состоит, по меньшей мере, из двух элементарных стадий и его редко удается наблюдать в чистом виде. Серьезным осложняющим фактором является малое время жизни возникающих в ходе химического процесса радикальных частиц, и для их регистрации необходима специальная экспериментальная техника — высокий вакуум, низкие температуры, скоростные методы регистрации. В то же время множество реакций синтеза и превращения полимеров протекает через стадии, в которых молекулы реагентов, содержащие подвижные атомы водорода и способные к образованию водородной связи, участвуют в процессах переноса электрона и протона (суммарно атома водорода H^\bullet).

В теоретическом плане в современной химической литературе доминирует традиционный подход, основанный на постулатах о переходном состоянии Эйринга–Поляни, который, начиная с 40-х годов прошлого века и по настоящее время, пронизывает все сколько-нибудь значимые аспекты рассмотрения химической реакционной способности. Следует кратко остановиться на основных положениях существующей теории реакционной способности с тем, чтобы подчеркнуть новизну и особенности наших представлений о протекании термической реакции через электронно-возбужденные состояния реакционной системы.

Теория переходного состояния базируется на двух постулатах:

1. Равновесное максвелл–больцмановское распределение молекул реагентов по энергии не нарушается в ходе химической реакции.

2. Молекулярная система считается прореагировавшей, если она достигла вершины потенциального барьера реакции. Обратное движение в направлении долины исходных реагентов невозможно. Постулат о равновесии позволяет определить из термодинамических соображений долю молекул, имеющих энергию, достаточную для преодоления барьера.

Еще одним постулатом, который хотя и специально не оговаривается, но неявно присутствует и решающим образом влияет на математическое решение задачи и само понимание природы реакционной способности, является утверждение о протекании термической реакции в основном электронном состоянии. В этом случае утрачиваются и попросту не рассматриваются такие важные процессы, сопутствующие химической реакции, как перенос (возбуждение) электрона и образование радикальных частиц, парамагнетизм и магнитные явления в реакционных системах и т. д.

В случае бимолекулярной реакции (1.1)



считается справедливым уравнение (1.2):

$$\frac{[AB^{\neq}]}{[A][B]} = e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{kT}} = e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{k}} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}} = \frac{F^{\neq}}{F_A F_B} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}, \quad (1.2)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации исходных реагирующих молекул A и B ; $[AB^{\neq}]$ — концентрация реагирующих пар AB^{\neq} , имеющих энергию, достаточную для преодоления барьера; G^{\neq} , S^{\neq} , E_a — свободная энергия Гиббса, энтропия и энергия активации соответственно; F_A , F_B , F^{\neq} — соответствующие статистические суммы. При условии, что все реакционные комплексы, имеющие достаточную энергию, преодолевают барьер со скоростью, которая определяется температурой, константа скорости реакции $k_{\text{ск}}$ будет иметь вид:

$$k_{\text{ск}} = \frac{kT}{h} \frac{F^{\neq}}{F_A F_B} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}. \quad (1.3)$$

Теоретической зависимости константы скорости от температуры (уравнение (1.3)) или уравнению Эйринга (1.4), основанной на модели переходного состояния:

$$\ln k_{\text{ск}} = \ln \frac{k}{h} T - \frac{\Delta H^{\neq}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}, \quad (1.4)$$

соответствует известное экспериментальное уравнение Аррениуса (1.5):

$$k_{\text{ск}} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right), \quad (1.5)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, его размерность совпадает с размерностью $k_{\text{ск}}$; E_a — энергия активации.

В рамках этого общего подхода предложены модели, учитывающие релаксационные процессы, благодаря которым молекулы получают энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера реакции. Наиболее известны схема Линдемана и модель Крамерса, позволяющие в явном виде учесть процессы обмена энергией между реакционным комплексом и средой. Процесс релаксации по колебательным степеням свободы в модели Линдемана описывается в виде пары процессов, в ходе которых происходит получение и потеря молекулой колебательной энергии, необходимой для преодоления барьера.

Более строгое рассмотрение кинетики мономолекулярной реакции сделано в теории Райса—Рамспергера—Касселя—Маркуса (РРКМ). В этой теории учтено, что колебательные состояния реагирующей молекулы квантованы. При столкновении может происходить переход молекулы из данного колебательного состояния в любое другое. Скорость, как самой реакции, так и процесса дезактивации активированной молекулы A^* зависит от типа колебательного состояния. Для подансамбля активированных молекул с данной энергией E константа скорости реакции $k_1(E)$ рассчитывается в соответствии с теорией переходного состояния.

Точное выражение для константы скорости реакции в теории РРКМ вместе с выводом можно найти в [6, 7]. Необходимо отметить, что эта теория в явном виде учитывает время релаксации, которое соответствует передаче энергии от одной молекулы к другой в ходе столкновения. При этом считается, что время релаксации энергии по внутренним степеням свободы в молекуле очень мало. Вследствие разницы этих времен все активированные молекулы с данной энергией одинаковы, и к ним применима теория переходного состояния.

Теория РРКМ строго применима к реакциям основного электронного состояния, а таковыми считаются все термохимические реакции, протекающие под действием тепла. Предпринимались попытки распространить эту теорию на фотохимические процессы, в частности в работе [8] рассмотрен вариант для хорошо разделенных «поверхностей потенциальной энергии» (ППЭ), который подразделяется на три случая:

- 1) Реакция протекает на ППЭ основного состояния.
- 2) Реакция проходит на ППЭ электронно-возбужденной молекулы.

3) Реакция протекает на ППЭ основного состояния, но при этом молекулы на электронно-возбужденной ППЭ участвуют в равновесии и влияют на заселенность ППЭ основного состояния.

Авторы [8] считают, что в рамках теории РРКМ возможно описание кинетики фотохимических реакций, не отказываясь от основных положений теории ПС.

Основополагающим понятием в рассмотренных теориях является поверхность потенциальной энергии, имеющая смысл потенциальной функции (потенциала) взаимодействия атомных ядер в изолированной молекуле или химической системе. Понятие ППЭ применяют во многих областях теоретической химии (молекулярная спектроскопия, безызлучательные квантовые переходы, межмолекулярные взаимодействия, конформационный анализ и др.). Особенно широко оно рассматривается в теории химических реакций. Система, содержащая N атомов, в общем случае имеет $z = 3N - 6$ внутренних степеней свободы q_i ($i = 1, 2, \dots, z$). Потенциал ядер атомов $U = U(q_i)$ является функцией этих степеней свободы, он входит в ядерное уравнение движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетической энергии ядер T составляет ядерный гамильтониан $H_{\text{яд}}$:

$$H_{\text{яд}}(q_i) = T + U(q_i). \quad (1.6)$$

Соотношения (1.6) и (1.7) являются математическим выражением адиабатического приближения, в рамках которого сначала решается электронное уравнение Шредингера (1.7)

$$[H_{\text{эл}}(x_n|q_i) - U_k(q_i)] \Psi_k(x_n|q_i) = 0, \quad (1.7)$$

а затем найденный электронный терм используется в качестве потенциальной энергии системы в уравнениях движения с ядерным гамильтонианом (1.6). Понятие ППЭ связано с разделением электронного и ядерного движений, которое возможно благодаря тому, что движения ядер совершаются гораздо медленнее, чем электронов. В квантово-химическом расчете ППЭ $U_k(q_i)$ для k -го электронного состояния находят решением электронного уравнения (1.7), в котором электронный гамильтониан $H_{\text{эл}}$ и электронная волновая функция Ψ_k зависят от координат электронов x_n как от переменных, а координаты ядер q_i являются параметрами. Если квантовое число k электронного состояния не указано, то название ППЭ относится к основному состоянию $k = 0$, т. е. $U(q_i) = U_0(q_i)$.

ППЭ представляет собой многомерный геометрический объект. Ее основные элементы — стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины — непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний химической системы и переходов между ними, т. е. химических реакций. Топографическая интерпретация очевидна для трехмерной ППЭ, когда U зависит всего от двух координат q_1 и q_2 . Ее можно распространить и на многомерные ППЭ. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют уравнениям:

$$\frac{\delta U}{\delta q_i} = 0. \quad (1.8)$$

Матрица вторых производных

$$F = \left\| \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right\| \quad (1.9)$$

в минимумах имеет только положительные собственные значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицательное собственное значение и $(z - 1)$ положительных. Стационарные точки, в которых F имеет более одного отрицательного собственного значения, называются седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т. д.) или, согласно топографической интерпретации, вершинами.

Данный алгоритм расчета поверхности потенциальной энергии реализован в современных квантово-химических программах, формальное применение которых позволяет решить задачу о протекании элементарного акта химической реакции. Но сразу же встает вопрос о физическом смысле найденных седловых точек и о переходах между ними, изображающих пути химических превращений. Если рассматриваемая поверхность принадлежит основному электронному состоянию, и речь идет о термохимических процессах, т. е. реакциях, протекающих под действием тепла (а именно так обстоит дело во всех без исключения современных исследованиях механизма реакций), то все точки на координате реакции, включая и седловые, относятся к основному состоянию. В этом случае неизбежно возникает заметное расхождение между экспериментальными величинами E_a и сильно завышенными расчетными активационными параметрами и становится невозможным давать какого-либо объяснения явлениям электронного переноса и магнитным явлениям, которые возникают в ходе химической реакции.

В последние годы получил распространение и развитие метод молекулярной динамики (МД) как один из доминирующих методов компьютерного моделирования физических процессов. Изначально разработанный в теоретической физике, метод молекулярной динамики получил большое распространение в науке о веществе и, начиная с 1970-х годов, в биохимии и биофизике. Взаимодействие между объектами может быть описано силовым полем (классическая молекулярная динамика), квантово-химической моделью или смешанной теорией, содержащей элементы двух предыдущих. В основе метода молекулярной динамики лежит расчет классических траекторий движения молекулы в фазовом пространстве координат и импульсов ее атомов. Поскольку исследование динамических уравнений системы и окружения слишком сложно, чисто динамические уравнения заменяют стохастическими, в которых движение системы частиц (атомов, молекул) по поверхностям потенциальной энергии дополняется учетом случайного (стохастического) взаимодействия системы с окружением.

Для теоретического исследования влияния температуры и динамики атомного остова при молекулярных перегруппировках (реакциях) широкое применение нашел метод неэмпирической молекулярной динамики, который не требует введения эмпирических межмолекулярных и межатомных потенциалов для расчетов. В подходе неэмпирической молекулярной динамики электронная система описывается набором волновых функций $\{\Psi_i(r)\}$, которые принадлежат основному состоянию потенциальной поверхности Борна-Оппенгеймера в любой момент времени, что позволяет описать совместное движение электронов и ядер, которые описываются набором координат $\{R_i\}$.

Резюмируя, можно сказать, что согласно современным представлениям, переходное состояние понимается как специфическая конфигурация с максимальной энергией на координате реакции. В этой точке сталкивающиеся молекулы реагентов в полностью необратимой реакции всегда устремляются в направлении образования продукта [9]. Столкновение молекул реагентов может быть успешным или неуспешным в зависимости от таких факторов, как относительная кинетическая энергия, взаимная ориентация молекул и внутренняя энергия. В соответствии с законами квантовой механики, переходное состояние не поддается прямой регистрации или наблюдению — заселенность в этой точке равна нулю. Однако, с помощью специальной техники — фемтосекундной ИК-спектроскопии — удается макси-

мально близко подойти и тестировать переходную точку. Теоретически структуры переходного состояния могут быть выявлены путем поиска седловых точек на поверхности потенциальной энергии, и для этой цели могут быть использованы почти все квантово-химические методы (HF, DFT, MP2 ...). Однако нахождение седловых точек представляет собой трудную задачу, и *не существует методов, которые бы гарантировали установление истинной седловой точки*.

В настоящей книге фундаментальная проблема о механизме термохимических реакций рассматривается с новой точки зрения на основе представлений *об электронном возбуждении как основополагающем физико-химическом процессе*. Выдвигаются следующие научные положения, которые подвергнуты детальному исследованию и которые получили фактическое подтверждение:

1. Термохимические органические реакции протекают через *электронно-возбужденные реакционные состояния*, как правило, межмолекулярного характера с низкой энергией, а некоторое число реакций протекает через низколежащие внутримолекулярные возбужденные состояния (реакции анионных σ -комплексов и спиропиранов, дирадикальные реакции и др.).

2. Существует несколько типов термохимического электронного возбуждения — посредством переноса электрона, деформации молекуларной структуры, внешнего механического воздействия.

3. Сделан вывод о том, что энергия этих электронно-возбужденных состояний имеет смысл энергии активации химической реакции E_a , в тех случаях, когда протекает единичный химический процесс, не осложненный побочными реакциями.

4. Установлено, что возбужденные реакционные состояния носят радикальный характер с локализацией радикальных центров на одном, двух или большем числе атомов. Строение стабильного конечного продукта формируется через акты рекомбинации и присоединения радикальных частиц в соответствии с распределением индексов свободной валентности.

5. Исследованный механизм справедлив для любых типов термохимических реакций (ионных, радикальных, катаитических и др.) независимо от конкретного химического строения вещества.

Известные органические реакции *впервые рассмотрены с единой точки зрения*, состоящей в том, что в элементарной стадии ключевую роль играет перенос (возбуждение) электрона, генерирующий химически активные радикальные частицы. В случае если молекулы реагентов содержат подвижный атом водорода, способный к образо-

ванию водородной связи, то перенос электрона, как правило, сопровождается переносом также и протона (суммарно атома водорода). 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.

В середине прошлого века в химической науке параллельно развивались альтернативные представления о механизме химических реакций, основанные на свободно-радикальном характере химических процессов, в особенности применительно к такому важному классу, каким являются цепные реакции. В эти годы появилась возможность идентифицировать и изучать поведение лабильных промежуточных частиц, в первую очередь свободных радикалов, возникающих в ходе химического превращения. Хотя существование свободных радикалов и их важная роль в цепных реакциях и не вызывали сомнений задолго до этого периода, тем не менее прямое их обнаружение в конкретных химических процессах методом ЭПР коренным образом изменило сам характер кинетических исследований. Авторы многочисленных работ по химической кинетике под руководством Н. Н. Семенова и В. В. Воеводского [10] начали уверенно оперировать возможными гипотетическими, но теперь уже вполне реальными свободно-радикальными механизмами.

По инициативе и под руководством В. В. Воеводского было выполнено большое число работ по исследованию строения и свойств свободных радикалов, образующихся в веществе под действием ионизирующего излучения и ультрафиолетового света. Изучены реакции свободных радикалов в твердой фазе и на поверхности, строение и свойства ион-радикалов в жидкой фазе, реакции атомов и радикалов в газовой фазе. Важным направлением в работах В. В. Воеводского и его научной школы являются количественные исследования распределения электронной плотности между атомами в химических соединениях и реакционной способностью этих соединений. В этих исследованиях настойчиво утверждалась идея о том, что определяющую роль в реакционной способности могут играть слабые взаимодействия, энергия которых мала по сравнению с энергией химической связи. Первичным актом в большинстве химических превращений является перенос электрона и лишь затем перегруппировка атомов.

Таким образом, в явном или скрытом виде в большинстве случаев химические процессы должны быть ионно-радикальными или

свободно-радикальными, хотя мгновенные концентрации промежуточных радикальных форм могут быть исчезающе малыми. *Эти идеи являются фундаментальными и общими для химии.* Тем не менее сейчас уже в начале XXI века вектор теоретической химии не склонился в сторону радикальных представлений, требующих зачастую весьма трудоемкого эксперимента, и доминируют теоретические квантовохимические исследования в рамках метода переходного состояния. Отчасти это можно объяснить мощным развитием компьютерной техники, позволяющей моделировать (но не объяснять!) практически любые свойства вещества, в особенности с визуализацией результатов теоретических расчетов и наглядным представлением молекулярных характеристик.

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 фотовозбуждении 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 $> 2\text{--}3 \text{ эВ}$ 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 [8].

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 существенно 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 фото-аналоги, причем идентичны

также и продукты таких реакций. Все это указывает на общий характер активных реакционных состояний молекул при термо- и фото-воздействии.

В монографии «Электронное возбуждение в химии» [1] впервые теоретически и экспериментально развита идея о термическом электронном возбуждении как фундаментальном физико-химическом процессе, определяющем акты разрыва и образования химических связей. Стало очевидным, 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 химических процессов, 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 определяется физико-химический механизм каталитического эффекта. Наряду с каталитическими реакциями, предполагается существование соответствующих некatalитических реакций, близких по основным химическим проявлениям, для протекания которых, однако, не требуется наличия каких-либо внешних агентов.

С позиций электронного возбуждения к некatalитическим реакциям отнесен лишь узкий круг химических превращений, в ходе которых протекает единственный физико-химический процесс — электронное возбуждение, тогда как огромное большинство так называемых некatalитических реакций по характеру элементарных процессов ничем не отличаются от классических каталитических систем «реагент 1 + реагент 2 + катализатор», в которых элементарные стадии скрыты и в явном виде не наблюдаются.

Развивающийся 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 недавно вышедшей монографии [3] представления об электронном возбуждении в химических реакциях распространены на реакции полимеризации и родственные химические процессы низкомолекулярных соединений. Следует сказать, что элементарные химические процессы в реакциях полимеризации и реакциях малых молекул во многом подобны друг другу, и специфика полимеризации проявляется главным образом на кинетическом уровне. В настоящей книге сохранены научная направленность и идеология предыдущей книги [3], из которой почти в неизменном виде перенесены некоторые разделы — например, глава 1. Дополнительно введены новые материалы, иллюстрирующие перенос водорода как химическое явление и раскрывающие его механизм. Наиболее существенным и принципиальным, с нашей точки зрения, является рассмотрение переноса водорода как процесса, протекающего в электронно-возбужденном состоянии молекулярной системы (комплекса молекул), что, на первый взгляд, казалось бы, вполне очевидно, поскольку речь идет о радикальных частицах. Но при более внимательном анализе выясняется, что собственно-то возбужденное состояние не определено и экспериментально не зарегистрировано. В известной нам литературе отсутствуют сведения о возбужденных состояниях с переносом водорода, хотя возбужденные состояния с переносом заряда (электрона) подвергнуты детальному исследованию. Практически не исследованы возбужденные состояния радикальных частиц, например, неизвестны, за исключением может быть одного-двух случаев, донорно-акцепторные комплексы между свободным радикалом и нейтральной молекулой. В связи с этим внимание будет уделено экспериментальным доказательствам существования подобных состояний и исследованию их свойств с применением современных средств теоретического расчета.

В первой главе рассматривается принципиальный момент, который ранее не учитывался в теоретических исследованиях химических реакций. 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, генерирующее свободные электроны, которые захватываются молекулами с последующей дефрагментацией (диссоциацией).

В этой же главе рассмотрено механохимическое электронное возбуждение на основе литературных материалов, любезно предоставленных коллегами-физиками из Физико-технического института. Механохимические процессы многообразны, пронизывают практически всю человеческую деятельность и, как правило, сопровождаются переносом водорода и образованием свободно-радикальных частиц. 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, и в обоих случаях имеет место огромное снижение энергии возбужденных уровней.

В главе 3 обсуждается механизм широко распространенной реакции переноса атома водорода на примере некоторых полимерных реакций, причем основное внимание уделено обсуждению природы элементарных процессов. В основе реакций переноса 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 рассматривается 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 2 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 главе 4 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.

Значительное внимание в книге уделено изучению и экспериментальному доказательству физических механизмов формирования электронных состояний с низкой энергией ($< 1 \text{ эВ}$), 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 электронно-протонный эффект (см. главу 5), который обеспечивает снижение энергии возбужденных уровней электронно-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 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.

Наконец, в последней 6 главе представлен новый подход к механизмам радикальных реакций, в частности к реакциям переноса водорода. 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 же главе приведен краткий обзор литературных данных о расчетах реакций радикального отрыва/присоединения, как водорода, так и других радикальных частиц. Рассматриваются полуэмпирические методы, основанные на модели пересекающихся парабол в сопоставлении с данными квантово-химических методов.

Литература

1. Калниш К. К. Электронное возбуждение в химии. Монография. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПГУТД. 1998. 324 с.
2. Калниш К. К., Павлова Л. П. Вода — родник жизни. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПГУТД. 2005. 293 с.
3. Калниш К. К., Панарин Е. Ф. Возбужденные состояния в химии полимеров. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПГУТД. 2007. 476 с.
4. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. С. 257.
5. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.
6. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.

7. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. 1974. (Краткое изложение РРКМ).
8. Симянов И. В., Зеленцов С. В. К вопросу о применении теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса для описания кинетики фотохимических реакций // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия: Химия. 2001. 1(3). С. 137–148.
9. Solomons T. W. Graham & Fryhle, Craig B. (2004). "Organic Chemistry" (8th ed.). John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-41799-8.
10. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. 414 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей книге приведены материалы исследования переноса водорода в органических и биохимических реакциях, а также в реакциях синтеза и деструкции полимеров. С новой точки зрения рассмотрены термохимические реакции трех основных типов:

- 1) реакции переноса атома водорода (поликонденсация, ацилирование и др.);
- 2) радикальные реакции;
- 3) катализитические реакции.

Новая концепция с равным основанием может быть перенесена и на другие молекулярные органические системы, что изложено в наших предыдущих монографиях (см. введение к этой книге). Специальный раздел книги (глава 4) посвящен катализитическим реакциям, которым дается новое толкование в терминах возбужденных реакционных состояний.

Разрабатываемая в течение ряда лет концепция *термического электронного возбуждения* в элементарных актах разрыва и образования химических связей кардинально меняет взгляд на механизмы термохимических реакций. Существующий теоретический подход, в основе которого лежит постулат о протекании термохимической реакции в основном (переходном) состоянии, не находит экспериментального подтверждения и по сути дела исчерпал себя. Как антитеза, предлагается рассматривать протекание термохимических реакций не в основном, а в *возбужденном электронном состоянии*. Следует, однако, заметить, что последнее утверждение прямым образом не может быть отнесено к конкретным молекулярным системам без учета электронно-протонного эффекта (см. главу 5).

Развиваемый подход базируется на общих представлениях об электронном возбуждении как *универсальном явлении*, которое пронизывает целый ряд смежных областей физики и химии. Исходная идея о термическом электронном возбуждении (Калниньш, 1977), родившаяся при изучении конкретной реакции поликонденсации ароматических аминов и ангидридов, в последующем была распространена на множество других реакций, как низкомолекулярных соединений, так и полимеров. Причем прогресс в теоретическом обосновании нового подхода в немалой степени связан с применением современных квантово-химических расчетных методов. Использование представлений об электронном возбуждении при анализе механизмов реакций

повлекло за собой серьезный поворот в понимании самого химического процесса, поставивший ряд вопросов, без решения которых нельзя было уверенно двигаться дальше.

Вводится новое принципиальное положение, заключающееся в том, что химический процесс рассматривается в терминах *заселения электронного состояния*, подобно тому, как это происходит в фотофизических или полупроводниковых процессах. Вероятность термического заселения и, следовательно, скорость реакции определяется энергией электронного состояния, а энергия активации имеет смысл энергии низшего электронно-возбужденного состояния реакционного комплекса.

Наиболее сложной задачей явилось доказательство существования в обычных реакционных системах, например, в анионной полимеризации, электронных состояний с низкой энергией (< 1 эВ), поскольку только такие состояния могут участвовать в термохимических реакциях при обычных давлениях и температурах. Другая сложная задача состояла в том, чтобы показать потенциальную способность состояний с низкой энергией обеспечивать протекание химического процесса и определять строение продукта реакции. Наконец, если бы первые два вопроса удалось решить для какой-либо частной реакции, то какова степень общности этих новых положений, и могут ли они быть применены к таким специфическим случаям, как радикальные или катализитические реакции?

Данная книга, как и предыдущие наши монографии, посвящена поиску доказательств и ответов на эти три принципиальных вопросы, поставленных самой практикой химического исследования. Причем эти вопросы не случайны и возникают всякий раз даже при беглом знакомстве с новыми понятиями и закономерностями, которые вносит в термохимию идеология электронного возбуждения. На основе анализа обширного литературного материала и новых экспериментально-расчетных данных, полученных в последние годы, можно с уверенностью говорить о плодотворности рассмотрения органических, в частности полимерных реакций с позиции электронного возбуждения в элементарном химическом процессе.

По существу разрешается проблема многолетней дискуссии о том, является ли перенос электрона, наблюдаемый при некоторых химических превращениях, *ключевой стадией химической реакции*, или перенос электрона — всего лишь параллельный (побочный) канал, не определяющей энергетический барьер реакции. Как показано в данной книге, химическое превращение инициируется таким перераспределением электронной плотности в реакционной системе,

которое, в частном случае бимолекулярных реакций, имеет характер межмолекулярного переноса электрона и приводит к возникновению частиц, несущих неспаренный электрон. Но существуют химические превращения, в которых никакого переноса электрона не происходит, а имеет место генерация радикальных (дирадикальных) частиц в результате деформации молекулярной структуры. В этом случае имеет место специфическое электронное возбуждение комплекса радикальных частиц.

Процесс переноса электрона, протекающий в темновых условиях под действием тепла, имеет строгое физическое название — *термическое электронное возбуждение*, он достаточно подробно исследован в области молекулярной физики, но до сих пор не используется в теории химических реакций. Поэтому одной из задач книги явилось по возможности доступное объяснение основных теоретических положений на примере хорошо известных органических реакций.

Однако проблема чрезвычайно сложна, и у многих читателей может возникнуть вопрос о том, почему в большинстве органических реакций все же не удается зарегистрировать каких-либо радикальных интермедиатов. И как быть с мономолекулярными и радикальными реакциями, в отношении которых вообще неправомерно ставить вопрос о переносе электрона?

Продуктивность предлагаемого подхода с позиций электронного возбуждения заключается в том, что он справедлив для самых разнообразных химических превращений, включая радикальные, катализические, реакции переноса водорода и мономолекулярные реакции. Важно сказать не только о новизне, но и о практической значимости новых представлений при анализе механизма конкретных органических реакций, влияния различных факторов, таких как строение мономера и природа растворителя, на скорость реакции и строение продукта. В книге даны примеры спектрально-кинетического исследования органических полимерных реакций и теоретического расчета структуры и спектров поглощения промежуточных частиц.

Процесс термического возбуждения охватывает не только электронные, но и колебательные, вращательные и трансляционные степени свободы молекулярной системы, которые находятся в термодинамическом равновесии. Переходы между основным и возбужденными электронными состояниями в этом случае относятся к классу непрямых процессов, они запрещены как в поглощении, так и в испускании. Это обстоятельство существенно осложняет, но полностью не исключает возможности наблюдения электронных переходов с помощью оптических методов. Возможна, например, оптическая

регистрация франк-кондоновских уровней, энергия которых незначительно отличается от энергии соответствующих равновесных состояний. Другим, не менее серьезным фактором, затрудняющим наблюдение электронных переходов, является низкая энергия (< 1 эВ) участвующих в термохимии возбужденных состояний (а именно такие состояния могут быть термически заселены), которая накладывает запрет на возможность регистрации спектров испускания таких комплексов.

Оба указанных фактора, а также и некоторые другие препятствия, в частности, невозможность наблюдения радикальных частиц вследствие их низкой стабильности, побуждают исследователей к более простому пути — формулированию механизмов реакций без учета переноса (возбуждения) электрона и атома водорода в элементарной стадии. В нашем рассмотрении «переносу электрона» и «возбуждению электрона» придается различный смысл, хотя в принципе эти понятия тождественны. Так, о переносе электрона следует говорить в случае взаимодействия двух или большего числа молекул, когда образуются радикальные частицы, несущие неспаренный электрон. В мономолекулярных реакциях имеет место перераспределение электронной плотности в пределах данной молекулы, которое адекватно локальному электронному возбуждению. Утверждение новой концепции в органической и биоорганической химии, как и ее полезность в практической работе будет зависеть от успешности дальнейших экспериментально-теоретических разработок и расширения области применения представлений об электронном возбуждении в элементарном химическом акте.

Автор надеется, что данная книга, ее необычная теоретическая направленность привлечет внимание специалистов и будет полезной, прежде всего, студентам и аспирантам в качестве определенного ориентира в безбрежном океане фактов в области химии, а также исследователям, рискнувшим продолжить новое направление. С благодарностью автор отнесется к любым критическим замечаниям и пожеланиям заинтересованных читателей.

К. К. Калниньш

**ПЕРЕНОС ВОДОРОДА
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Печатается
в авторской редакции*

Верстка *K. A. Karasev*

Подписано в печать 24.09.12. Формат 60×84 1/16

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 24,4

Тираж 1000 экз. Заказ 15

Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26