

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

К. К. Калниньш

*Учреждение Российской Академии наук Институт
высокомолекулярных соединений РАН*

Перенос водорода в органических реакциях распадется на последовательные стадии переноса электрона и протона, которые могут быть экспериментально зарегистрированы при исследовании возбужденных комплексов, эксиплексов, с помощью скоростной спектроскопии с временным разрешением. В термодинамических опытах при исследовании в реальном времени стадии переноса электрона и протона обычно не разделяются и сливаются в единый процесс переноса водорода. В [1] развиты представления о протекании переноса водорода в специфических электронно-возбужденных дирадикальных состояниях, которые могут быть подвергнуты экспериментальному и теоретическому исследованию. В связи с этим встает вопрос о каталитических свойствах реакции переноса водорода, которые трактуются в рамках электронно-протонного эффекта [2]. Предполагается, что в качестве фактора катализа выступают протонно-донорно-акцепторные взаимодействия (Н-связь), которые в сочетании с электронно-донорно-акцепторными взаимодействиями в возбужденном состоянии обеспечивают снижение величин энергии активации E_a в область термических значений (< 1 эВ).

Экспериментально изучено влияние характера водородной связи на положение полос переноса заряда на примере комплексов *p*-бензохинона с гидрохиноном, показано, что низкочастотные сдвиги полос переноса заряда достигают $11\ 000\ \text{см}^{-1}$. Проведено обширное квантово-химическое исследование структуры и электронных характеристик возбужденных молекулярных комплексов. Показано, что сопряжение двух π -электронных систем донорно-акцепторного комплекса через общий атом водорода чрезвычайно сильно уменьшает энергию возбужденного электронного состояния (энергию активации E_a) вплоть до нулевых и даже отрицательных значений и тем самым выполняет функцию катализа реакции переноса водорода. В случае бифункционального катализа перенос водорода осуществляется посредством молекулы кислоты-катализатора, выступающей в роли мостика, причем электронное возбуждение охватывает обе непосредственно не связанные между собой молекулы донора и акцептора водорода, о чем свидетельствует распределение индексов свободной валентности F . Основное состояние реакционного комплекса не причастно к реакции переноса водорода и характеризуется слабой межмолекулярной донорно-акцепторной и водородной связью.

Литература

1. Калниньш К.К., Панарин Е.Ф. Возбужденные состояния в химии полимеров. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПГУТД. 2007. 476 с.
2. Калниньш К.К. // Оптика и Спектроскопия. 2007. Т. 103. № 4. С. 569-587.