

УДК 541.64

**ЭЛЕКТРОННО-ПРОТОННЫЙ ЭФФЕКТ
И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

© 2008 К.К. Калниньш*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург**Статья поступила 14 декабря 2006 г.*

На примере донорно-акцепторных комплексов раскрывается суть электронно-протонного эффекта, показана его универсальная роль в ускорении фото- и темновых химических процессов на основе взаимосвязи между возбуждениями электрона и протона.

Ключевые слова: молекулярный комплекс с переносом заряда, электроно-донорно-акцепторная связь, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена рассмотрению нового явления — электронно-протонного эффекта, лежащего в основе ряда физических и химических процессов, в частности, без его учета невозможно адекватное описание каталитического снижения энергетических барьеров химических реакций. Электронно-протонный эффект — это физико-химическое явление, которое возникает при совместном согласованном действии двух основных типов межмолекулярной связи — электроно-донорно-акцепторной (ЭДА) связи и водородной связи. Эффект проявляется в огромном снижении возбужденных уровней ЭДА комплекса под действием внутри- или межмолекулярной водородной связи.

ЭДА взаимодействия и Н-связь относятся к так называемым специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Их энергии обычно невелики по сравнению с энергией химических связей (~100 ккал/моль), для нейтральных молекул в основном электронном состоянии энергия равна всего 3—5 ккал/моль. Первый тип специфических взаимодействий связан с перекрыванием электронных оболочек молекул (граничных орбиталей) и в основном электронном состоянии характеризуется небольшим смещением электронной плотности от молекулы-донора к молекуле-акцептору электрона. Под действием термо-, электро- или фотовозбуждения при достаточной энергии ЭДА комплексы могут перейти в электронно-возбужденное состояние, в котором от молекулы-донора к молекуле-акцептору переносится уже не малая доля электронной плотности, а целый электрон. Характерным признаком ЭДА комплексов в электронных спектрах является наличие полос поглощения, отвечающих межмолекулярному переносу электрона, частота этой полосы однозначно связана с потенциалом ионизации донора I_D и сродством к электрону акцептора E_A .

В возбужденном состоянии ЭДА комплекс преобразуется в нейтральную или заряженную химически активную радикальную пару (дирадикал), которая далее претерпевает излучательную (люминесценция, фосфоресценция) или безызлучательную дезактивацию (химическая реакция, диссипация энергии). ЭДА взаимодействия в химическом аспекте относятся к области окислительно-восстановительных реакций, которые характеризуются еще и как реакции переноса электрона.

* E-mail: karl@lp1884.spb.edu

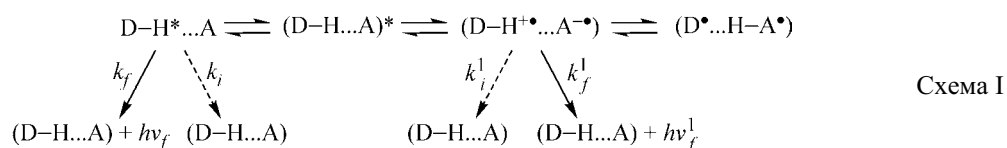
В водородной связи донор протона DH взаимодействует с электронодонорными группами молекулы акцептора протона A , при этом протон H^+ , в зависимости от силы взаимодействия, либо локализован у молекулы донора DH и лишь незначительно смещен вдоль водородной связи $D-H\dots A$ по направлению к акцептору A , либо полностью связывается с акцептором A : $D\dots H-A^+$. Последний случай относится к реакции переноса протона, которая протекает в колебательно-возбужденном состоянии водородной связи. В химии взаимодействия посредством водородной связи составляют обширную область кислотно-основных реакций.

Комплексы с переносом заряда и водородная связь традиционно исследуются независимо друг от друга вне какой-либо взаимосвязи между собой, хотя вполне очевидно, что эти два типа межмолекулярных взаимодействий должны определенным образом влиять друг на друга и совместно определять течение физических и химических процессов. В терминах электронных состояний влияние H -связи на ЭДА комплексы заключается в значительном уменьшении энергии и времени жизни низших возбужденных уровней, имеющих характер переноса заряда (электрона), но в литературе известны лишь единичные разрозненные экспериментальные данные, подтверждающие этот наш вывод. Литературные факты взаимного влияния комплексов с переносом заряда и H -связи не обобщены и сами по себе не дают оснований для каких-либо далеко идущих заключений. Отсутствуют попытки оценить это влияние на количественном уровне, что могло бы дать предсказательную силу рассуждениям о роли водородной связи в процессах переноса электрона.

В связи с этим принципиальное значение имеет экспериментальное обнаружение и теоретическое обоснование электронно-протонного эффекта [1–10], который устанавливает фундаментальную связь между электроно-донорно-акцепторными и протоно-донорно-акцепторными взаимодействиями молекул. Спектральным проявлением эффекта является значительное (до 1,5 эВ и более) понижение энергии возбужденных уровней ЭДА комплекса при образовании H -связи. Данный эффект лежит в основе таких физических явлений, как тушение люминесценции с водородной связью или парамагнетизм соединений с водородной связью, в химии он определяет протекание разнообразных и многочисленных реакций, связанных с переносом электрона и протона (суммарно атома водорода). Исключительно важную роль электронно-протонный эффект играет в кислотно-основном, ферментативном катализе.

1. ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМАХ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Взаимное влияние ЭДА комплексов и H -связи многообразно и наиболее ярко проявляется в возбужденных молекулярных комплексах. Известны фотофизические исследования японского ученого Н. Матаги (Noboru Mataga) с использованием новейших средств регистрации молекулярных спектров. Уровень временного разрешения по мере совершенствования лазерной техники с 50-х годов XX века по настоящее время вырос от микросекунд (10^{-6} с) до фемтосекунд (10^{-15} с). В многочисленных работах, посвященных изучению фотоиндуцированного переноса электрона, получен важный результат, показывающий, что если π -электронные системы донора электрона и протона $D-H$ и акцептора электрона и протона A непосредственно связаны водородной связью ($D-H\dots A$), то возбуждение $D-H^*$ сопровождается чрезвычайно быстрым переносом электрона с образованием ион-радикальной пары ($D-H^{+\bullet}\dots A^{-\bullet}$):



Состояние исследований на период до 1980 г. изложено в обзорной статье Н. Матаги [11], в которой сделан неутешительный вывод о том, что "... механизм чрезвычайно эффективного тушения флуоресценции в водородно-связанных комплексах остается невыясненным". Действительно, H -связь между $D-H$ и A резко увеличивает (более чем в 100 раз) скорость разделения зарядов с образованием ион-радикальной пары ($D-H^{+\bullet}\dots A^{-\bullet}$) в сравнении с подобными

комплексами без водородной связи, но, в отличие от последних, для которых наблюдается экзиплексное свечение, в данном случае флуоресценция полностью или практически полностью гасится. Вместо свечения в переходных спектрах возбужденного комплекса наблюдается поглощение ион-радикальных или радикальных (в случае переноса электрона и протона) частиц (см. схему I).

В последующие годы проблема тушения люминесценции донора или акцептора протона в системах с водородной связью по-прежнему находилась в центре внимания, и решали ее с применением уже пикосекундной и фемтосекундной спектроскопии [12—15]. В частности, работе [13] на примере системы 1-аминопирен — пиридин получены количественные данные о вероятностях излучательных k_f и безызлучательных k_i переходов, а также проведены оценки энергетической щели $-\Delta G_{ip}$ между состоянием ионной пары ($D-H^+ \dots A^-$) и основным состоянием ($D-H \dots A$). Обычные методы оценки $-\Delta G_{ip}$ приводят к большим величинам порядка 4 эВ, которые в действительности, по мнению авторов [13], из-за эффектов Н-связи должны быть существенно меньше. Это противоречие между расчетом и экспериментом отчасти снимается предположением о том, что водородная связь значительно понижает энергию ионной пары, образованной в результате переноса электрона, при этом перенос электрона индуцирует сдвиг протона по направлению к акцептору А, который, в свою очередь, приводит к дальнейшей стабилизации ионной пары. Утверждается также, что под действием Н-связи в системе 1-аминопирен—пиридин состояние ионной пары стабилизируется на величину порядка 1 эВ, со ссылкой на ранее выполненную работу [16], в которой найдено уменьшение потенциала ионизации дибензокарбазола под влиянием Н-связи с пиридином на величину 0,8 эВ.

Трудности в объяснении механизма тушения флуоресценции в системах с водородной связью возникают из-за невозможности прямого наблюдения неравновесного основного состояния, возникающего непосредственно из состояния ионной пары ($D-H^+ \dots A^-$). Структура этого неравновесного состояния, по-видимому, в большой степени отличается от структуры исходного комплекса, о чем говорится в работе [13]. Перенос электрона в подобных водородно-связанных системах сопровождается значительным изменением геометрии комплекса, что, в соответствии с принципом Франка—Кондона, накладывает запрет на излучательный переход в основное состояние и, следовательно, вызывает тушение люминесценции.

Таким образом, в силу того, что электронные взаимодействия (в наших терминах ЭДА взаимодействия) и водородная связь предъявляют различные геометрические требования — плоскопараллельное расположение молекул (в случае ароматических соединений) и линейная ориентация Н-связи $X-H \dots Y$, эти требования не могут быть удовлетворены в равной степени в основном и возбужденном электронных состояниях. Поэтому электронный переход с необходимостью вызывает значительные структурные перестройки комплекса и, как следствие, резкое уменьшение константы скорости излучательных переходов k_f (см. схему I).

Вопрос о тушении люминесценции с водородной связью имеет непосредственное отношение к предмету настоящей статьи, и далее он будет в той или иной мере затрагиваться в связи с обсуждением собственных экспериментальных данных.

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ДЛЯ ФОТО- И ТЕРМОПРОЦЕССОВ

В термохимии одним из центральных вопросов является объяснение механизма реакций. Мы исходим из представлений о том, что в элементарном процессе осуществляется термическое электронное возбуждение в низколежащее состояния ($E < 1$ эВ), в котором происходит перенос электрона или электрона и протона (атома водорода H^*) [1]. Последующая рекомбинация образующихся радикальных частиц на завершающей стадии реакции приводит к устойчивому продукту. Концепция электронного возбуждения нами обобщена на реакции различных типов, в том числе на каталитические реакции, причем к последним отнесены многие так называемые некаталитические реакции. Основание для такого отнесения вытекает из фундаментальной роли электронно-протонного эффекта в протекании элементарного химического процесса, что по ряду причин ранее не учитывалось.

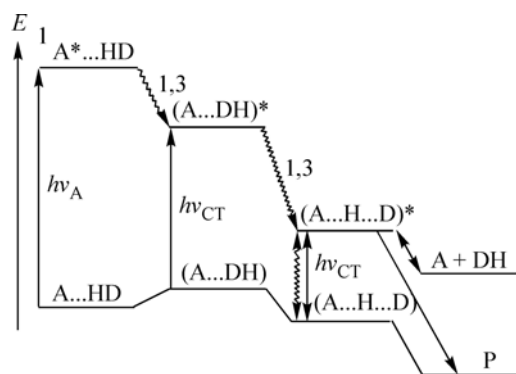


Рис. 1. Схема энергетических уровней для фото- и термопроцессов

($A^*...DH$) и на смещенные в область меньших энергий возбужденные уровни электроно-донорно-акцепторного комплекса ($A...DH$)* и $^{1,3}(A^...H...D)^*$. Последний уровень, характеризующий ЭДА комплекс с водородной связью, отделен от уровня свободных реагентов в растворе $A+DH$ небольшим энергетическим интервалом, который может быть легко преодолен в процессе термического возбуждения молекул при обычных условиях. Волнистыми линиями показаны неоптические, термически инициированные переходы между электронными состояниями.

Схема на рис. 1 иллюстрирует простейший вариант катализа посредством водородной связи в возбужденном состоянии ЭДА комплекса. Важно отметить, что здесь речь идет о возбуждении электроно-донорно-акцепторного комплекса, а не водородно-связанного комплекса. Если заместить подвижный атом водорода в молекуле донора электрона DH на группу CH_3 , то водородная связь между донором $D-CH_3$ и акцептором A , как и каталитическое снижение уровней в подобной системе, не будут иметь места. При традиционном рассмотрении два указанных случая — с водородной связью между донором и акцептором электрона и без нее — относят к различным классам химических соединений, при этом полностью утрачивается закономерная связь между приведенным выше примером, в котором отмечается роль водородной связи в снижении уровней, и случаем кислотно-основного катализа.

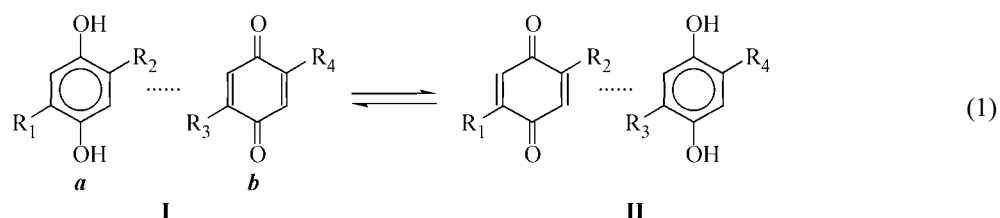
Рассмотрим простой, но вместе с тем широко распространенный случай взаимодействия донора электрона и протона DH и акцептора электрона и протона A . Перенос электрона (электронное возбуждение) между донором и акцептором электрона, молекулы которых содержат подвижные атомы водорода, необходимо рассматривать совместно с переносом протона.

3. ЭЛЕКТРОНО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И ПРОТОНО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ И ГИДРОХИНОНОВ

Для экспериментального исследования электроно-протонного эффекта одним из наиболее удобных объектов являются кристаллические комплексы между хинонами и гидрохинонами, так называемые хингидроны, представляющие собой частный случай π -комплексов с водородной связью. Возбужденные состояния таких комплексов ответственны за термоперенос атома водорода [5], составляющий элементарную стадию широкого круга органических реакций. Существенная особенность этих структур, в отличие от водородно-связанных комплексов в растворе, рассмотренных в разделе 1, состоит в том, что в кристаллических хингидронах максимально удовлетворены геометрические требования ЭДА взаимодействий и H -связи. Кроме того, в твердой кристаллической фазе при электронном возбуждении не происходит изменения структуры исходного основного состояния.

Специфическая структура хингидронов в кристалле образована за счет донорно-акцепторной связи и цепочечной системы водородных связей [17—19]. Необычные спектральные и химические свойства хингидронов обусловлены эффектами стабилизации возбужденных состояний комплексов за счет водородной связи. В настоящее время известно не более трех десятков хингидронов, в основном между производными 1,4-нафтохинона и n -бензохинона (БХ) и соответствующими восстановленными формами [19, 20].

В наших исследованиях использованы *n*-бензохинон и его замещенные, отличающиеся электроноакцепторными и протонноакцепторными свойствами. В соответствующих гидрохинонах путем вариации заместителей возможно изменение электронодонорных и протоннодонорных свойств. Для каждого хингидронового комплекса (I) существует сопряженный ему комплекс (II), возникающий в результате переноса двух атомов водорода:



Определяющими в формировании хингидрона являются следующие четыре характеристики: электронодонорные и протоннодонорные свойства производных гидрохинона и электроноакцепторные и протонноакцепторные свойства соответствующих производных хинона, кроме того, существенны стерические эффекты заместителей. Для понимания природы электронно-протонного эффекта необходимо исследовать взаимосвязь между четырьмя указанными ЭДА и ПДА характеристиками, что удобнее всего выполнить на примере ряда гидрохинонов и соответствующих окисленных форм.

Протоннодонорные свойства замещенных гидрохинона можно оценить по величине спектральных сдвигов валентных колебаний $\Delta\nu_{\text{OH}}$ при образовании водородной связи со стандартным акцептором протона — тетрагидрофураном (табл. 1). В ИК спектрах гидрохинона (ГХ) (**1a**) и метилгидрохинона (МГХ) (**2a**) в изолированной, мономерной форме наблюдаются одиночные полосы, частоты которых близки к частотам ν_{OH} соответствующих фенолов [21]. В случае метокси-, хлор- и бромзамещенных гидрохинона (**3a—5a**) гидроксильная группа, ближайшая к заместителю, образует внутримолекулярную водородную связь, что приводит к низкочастотному сдвигу полосы ν_{OH} (см. табл. 1). Частоты колебаний этих групп в свободном состоянии приняты равными частотам ν_{OH} для *meta*-замещенных фенола.

В тетрагидрофуране все изученные производные гидрохинона при низкой концентрации $<0,05$ моль/л дают одиночные полосы, относящиеся к водородно-связанным формам $\text{O—H}\dots\text{O}$. Спектральные сдвиги по отношению к полосе соответствующей мономерной формы $\Delta\nu_{\text{OH}}$ линейно связаны с величинами констант кислотности pK_a , причем по возрастанию кислотности замещенные гидрохинона располагаются в следующий ряд: **2a** \approx **3a** $<$ **1a** $<$ **5a** $<$ **4a** \approx **6a**.

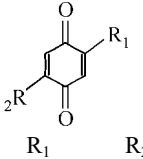
Протонноакцепторные свойства хинонов характеризуются величиной спектрального сдвига $\Delta\nu_{\text{OH}}$ стандартного донора протонов ROH при образовании водородной связи $\text{C=O}\dots\text{H—OR}$.

Т а б л и ц а 1

Электронодонорные и протоннодонорные свойства замещенных гидрохинона

<i>N</i>		I_D , эВ	$I_D^{\text{расч}}$, эВ	pK_a	ν_{OH} , cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{OH}}$, cm^{-1}	
2a	CH ₃	H	7,70	8,18	10,05	3618	251
3a	OCH ₃	H	7,65	8,11	9,91	3617, 3569	259
1a	H	H	7,83	8,28	9,91	3617	278
4a	Cl	H	7,96	8,36	8,09	3614, 3559	327
5a	Br	H	7,90	8,40	—	3612, 3543	318
6a	Cl	Cl	8,16	8,42	7,90	3553	375
7a	C ₆ H ₅	H		8,04			

Т а б л и ц а 2
Электронакцепторные и протонакцепторные свойства хинонов

N			I_A , эВ	$I_A^{\text{расч}}$, эВ	$\Delta\nu_{\text{OH}}$, см ⁻¹
	R ₁	R ₂			
2b	CH ₃	H	1,79	2,04	109
3b	OCH ₃	H	1,60	2,03	96
1b	H	H	1,88	2,07	93
4b	Cl	H	2,10	2,28	69
5b	Br	H	2,15	2,34	—
6b	Cl	Cl	2,26	2,46	54
7b	C ₆ H ₅	H	—	2,32	—

Характер спектральных сдвигов $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (см. табл. 1, 2) показывает, что природа заместителей противоположным образом влияет на протодонорные свойства гидрохинонов (**1a—6a**) и на протонакцепторные свойства соответствующих окисленных форм (**1b—6b**). Так, метилгидрохинон в данном ряду соединений является наихудшим донором протона, тогда соответствующая окисленная форма метилбензохинон, напротив, проявляет хорошие протонакцепторные свойства. Электронакцепторный заместитель Cl улучшает протодонорные свойства гидрохинона, но снижает протонакцепторные свойства окисленной формы.

Электродонорные свойства соединений (**1a—6a**), выражаемые величинами потенциала ионизации I_D , можно оценить либо теоретически, либо по полосам переноса заряда (ПЗ) для

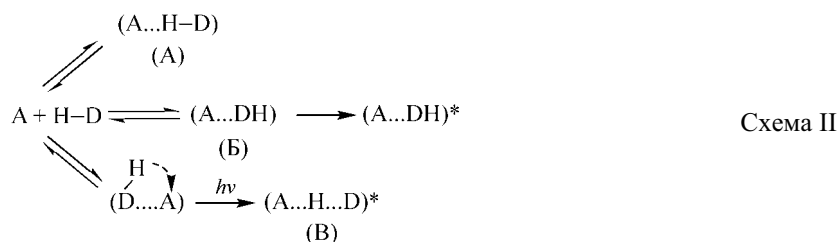
комплексов этих соединений со стандартным акцептором электрона — 1,3,5-тринитробензолом (см. табл. 1). Для группы доноров электрона с известными потенциалами ионизации [22] и энергиями $E_{\text{ПЗ}}$ выявлена линейная корреляционная зависимость:

$$I_D = 1,31 \cdot 10^{-4} E_{\text{ПЗ}} + 4,49 \text{ эВ}, \quad \rho = 0,982. \quad (2)$$

Уравнение (2) использовано для нахождения потенциалов ионизации замещенных гидрохинона (**1a—6a**), причем для соединения **1a** потенциал ионизации $I_D = 7,83$ эВ близок к ранее полученной величине 7,86 эВ [22]. Величины сродства к электрону E_A соединений **1b—6b** определены Бриггсом [23] и позднее уточнены в [24]. В табл. 2 приведены значения E_A , в которые введены небольшие поправки на основе сравнения энергий ПЗ различных соединений.

В целом можно заключить, что усиление электродонорных свойств гидрохинонов сопровождается ослаблением их протодонорных свойств. Аналогичный вывод справедлив в отношении электронакцепторных и протонакцепторных свойств хинонов. Полученные экспериментальные зависимости являются выражением универсальной антибатной зависимости между сродством молекул к электрону и протону.

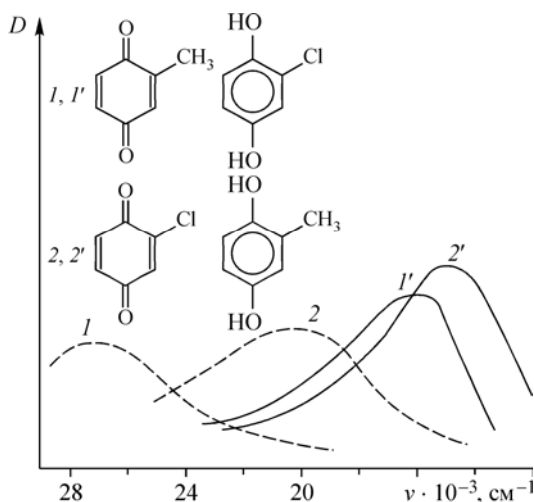
Взаимодействие хинона (акцептора электрона и протона) А и гидрохинона (донора электрона и протона) D—H включает следующие стадии:



где (A...H—D) — комплекс с водородной связью, (A...DH) — π -комплекс и A...D — π -комплекс с водородной связью. Образование структур А и В возможно как в растворе, так и в кристалле, тогда как структура В в основном электронном состоянии существует преимущественно в кристалле.

Компромисс между донорно-акцепторным взаимодействием, требующим плоскостной ориентации молекул, и водородной связью O—H...O=C приводит к специфической структуре кристалла, например, для комплекса (**1a—1b**) межплоскостное расстояние составляет 3,16 Å при длине водородной связи 2,72 Å [17].

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов метилбензохинон (МБХ)—хлоргидрохинон (ХГХ) и хлорбензохинон (ХБХ)—метилгидрохинон (МГХ) в ацетонитриле (1, 2) и в КВг (1', 2')



Наиболее существенной особенностью хингидроновых комплексов является значительное уменьшение энергии ПЗ при переходе от раствора к кристаллу (рис. 2, табл. 3), зависящее от природы заместителя, способа приготовления комплекса и образца. Например, растирание в вазелиновом масле кристаллического комплекса приводит к более низким значениям $E_{ПЗ}$ (на 1000—1500 см^{-1}), чем пресование в КВг. Эти факторы, в конечном счете, отражаются на состоянии водородной связи, которая наиболее чувствительным образом влияет на величину $E_{ПЗ}$. Основной вклад в этот сдвиг, помимо эффектов, связанных с фазовым переходом, вносит стабилизация возбужденного состояния π -комплекса $(A...DH)^*$ за счет водородной связи, поэтому разность $E_{ПЗ}^{P-P} - E_{ПЗ}^{K-P}$ служит мерой участия водородной связи в формировании хингидрона.

Для хингидронов характерны большие сдвиги полосы валентных колебаний ОН $\Delta\nu_{ОН}$ в кристалле по сравнению с раствором, например, для комплекса (4a—4b) в кристалле $\Delta\nu_{ОН} = 360 \text{ см}^{-1}$, а в растворе — всего 90 см^{-1} . Это указывает на значительное увеличение прочности водородной связи в кристаллической фазе. С другой стороны, относительный сдвиг при переходе от одного комплекса к другому $\Delta(\Delta\nu_{ОН})/\Delta\nu_{ОН}$ в кристалле в несколько раз меньше, чем в растворе. Например, для пары комплексов 2a—4b (слабый донор протонов и сильный акцептор электронов) и 4a—2b (сильный донор протонов и слабый акцептор электронов) относительный сдвиг составляет 0,2 в кристалле и 1,0 в растворе. Эти особенности хингидронов связаны с тем, что в кристаллической фазе водородная связь сосуществует с донорно-акцепторной связью.

В ИК спектрах комплексов (1a—2b) наблюдается несколько сравнительно узких полос валентных колебаний ОН, что указывает на наличие нескольких неравноценных по энергии водородных связей в элементарной ячейке кристалла. Кроме того, в кристалле на прочность водо-

Т а б л и ц а 3

Спектральные и термодимические характеристики хингидронов

N			$E_{ПЗ}, \text{см}^{-1},$ раствор	$E_{ПЗ}, \text{см}^{-1},$ кристалл. в КВг	$\Delta E_{ПЗ}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{ОН}, \text{см}^{-1}$	$E_a, \text{см}^{-1}$	Пред- экспоненциальный множитель
1a—1b	H	H	24000	16800	7200	390	17400	31 [37]
1a—2b	H	CH ₃	25000	18200	6800	460, 360, 320		
2a—1b	CH ₃	H	23000	17200	6900	350	14300	24
2a—2b	CH ₃	CH ₃	24100	16400	7700	320		
1a—4b	H	Cl	22100	16600	5500	360	14400	22,9
4a—1b	Cl	H	26000	17900	8100	370		
4a—4b	Cl	Cl	23500	18100	6400	360, 225		
2a—4b	CH ₃	Cl	21200	15600	5600	380	12200	20
4a—2b	Cl	CH ₃	26800	17400	9400	360		

родной связи оказывает влияние стерический фактор со стороны объемных заместителей. Например, метильная группа в акцепторном фрагменте комплекса создает стерические препятствия при формировании кристаллического хингидрона. Этим можно объяснить ослабление Н-связи в комплексе (**1a—2b**) по сравнению с (**1a—1b**) (см. табл. 3), хотя по протонакцепторным свойствам метилбензохинон (**2b**) превосходит *n*-бензохинон (**1b**).

4. КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Парные комплексы между хиноном и гидрохиноном в растворе имеют характер обычных ЭДА комплексов без водородной связи, об этом свидетельствует линейная зависимость с близким к единице наклоном между энергией ПЗ и разностью $I_D - E_A$ (рис. 3, прямая А). Подобные зависимости получены для большого числа ЭДА комплексов без водородной связи в растворе [25, 26], причем переход к твердой фазе вызывает лишь незначительное уменьшение $E_{ПЗ}$ (не более чем на 0,3 эВ). В противоположность этому, полосы ПЗ для комплексов хинонов с гидрохинонами при переходе от раствора к твердой фазе испытывают значительный низкочастотный сдвиг, зависящий от химического строения молекул. Для однотипных комплексов построена прямая В с наклоном 0,6 на рис. 3, а наиболее низкие значения $E_{ПЗ}$ аппроксимированы прямой В.

Наибольший сдвиг $E_{ПЗ} = 9400 \text{ см}^{-1}$ наблюдается для комплекса между слабым акцептором электрона метил-*n*-бензохиноном (МБХ) (**2b**) и относительно слабым донором электрона хлор-гидрохиноном (ХГХ) (**4a**), в то время как для сопряженного комплекса **4b—2a** сдвиг уменьшается до 5600 см^{-1} . В других случаях сдвиги варьируют в пределах $5000—10\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 3), причем выполняется правило: для пары сопряженных комплексов больший сдвиг имеет тот из них, который обладает более слабыми ЭДА характеристиками.

Структура в кристаллической фазе определена только для одного из приведенных в табл. 3 комплексов, **1a—1b** [17]. Известны еще два рентгеноструктурных исследования хингидронов — комплекса 1,4-нафтохинона с гидрохиноном [27] и комплекса 2-фенил-1,4-гидрохинона с *n*-хлорбензохиноном [28]. Можно полагать на основании спектральных данных, что характерная хингидроновая структура присуща и другим исследованным кристаллическим комплексам.

Поскольку термохимические превращения хингидронов совершаются в направлении увеличения разности $I_D - E_A$ [29], например, **2a—4b** → **4a—2b**, то в ходе реакции ослабевают ЭДА и усиливаются ПДА свойства. Сильные доноры и акцепторы электрона являются соответственно слабыми донорами и акцепторами протона и наоборот. Следовательно, для комплексов, в которых сосуществуют ЭДА взаимодействия и водородная связь, энергии этих взаимодействий находятся в обратной зависимости. Именно таковыми являются кристаллические хингидроны и некоторые другие ЭДА комплексы с водородной связью.

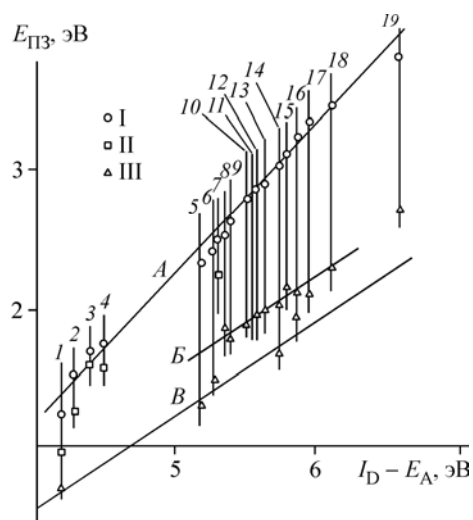


Рис. 3. Зависимость между энергией переноса заряда $E_{ПЗ}$ и разностью $I_D - E_A$ для комплексов в растворе (I), кристалле без водородной связи (II) и в кристалле с водородной связью (III): 1 — тетрацианхинодиметан:бензидин; 2 — дихлор-ПМ:ТМФД; 3 — хлор-БХ:ТМФД, 4 — ПМ:ТМФД; 5 — БХ:*n*-ФД; 6 — БХ:бром-*n*-ФД; 7 — 1,3,5-тринитробензол:*n*-ФД; 8 — БХ:2,6-дихлор-*n*-ФД; 9 — бром-БХ:метил-ГХ; 10 — бром-БХ:ГХ; 11 — хлор-БХ:ГХ; 12 — БХ:метил-ГХ; 13 — метил-БХ:метил-ГХ; 14 — БХ:ГХ; 15 — метил-БХ:ГХ; 16 — БХ:хлор-ГХ; 17 — метил-БХ:хлор-ГХ; 18 — метил-БХ:2,5-дихлор-ГХ; 19 — БХ:фенол. ПМ — пиромеллитовый диангидрид; ТМФД — N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин; *n*-ФД — *n*-фенилендиамин; БХ — *n*-бензохинон; ГХ — гидрохинон. Обозначения прямых А, В, В' — в тексте

В результате совместного, но противоположно направленного действия ЭДА и ПДА свойств хинонов и гидрохинонов энергия ПЗ в ряду комплексов выравнивается и становится слабо зависящей от разности $I_D - E_A$, тогда как для тех же комплексов без водородной связи в растворе зависимость $E_{ПЗ} \sim I_D - E_A$ носит линейный характер с близким к единице наклоном. Другими словами, Н-связь в определенной степени компенсирует изменение ЭДА свойств взаимодействующих молекул, в результате чего в твердом состоянии сильные и слабые донорно-акцепторные пары имеют близкие значения $E_{ПЗ}$.

Энергию водородной связи можно оценить по величине сдвига полосы валентных колебаний $\nu_{ОН}$, используя эмпирическую формулу:

$$E_H = 0,33(\Delta\nu_{ОН} - 40)^2 \text{ ккал/моль.} \quad (3)$$

Оценки показывают, что чем прочнее Н-связь, тем сильнее сдвигается полоса ПЗ при образовании Н-связи, что подтверждает закономерную связь между этими двумя величинами. Для двух сопряженных комплексов **4а—2в** и **2а—4в** разница в энергии Н-связи равна 0,6 ккал/моль, что составляет около 10 % от величины $\Delta E_{ПЗ}$. Следовательно, небольшие изменения энергии Н-связи в основном состоянии могут вызвать значительные сдвиги полос ПЗ.

5. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ХИНГИДРОНЫ С ВКЛЮЧЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Величины $E_{ПЗ}$, приведенные в табл. 3, получены для прессованных твердых растворов хингидронов в КВr, в которых сохраняется преимущественно кристаллическая структура комплексов [20]. Отмеченная выше сильная зависимость величины $E_{ПЗ}$ от состояния Н-связи открывает интересную возможность воздействовать на ее прочность путем модификации кристаллической структуры. Один из способов такой модификации заключается в том, что в решетку кристалла внедряются посторонние молекулы (структуры типа "гость—хозяин"), которые меняют межстопочное и межплоскостное расстояния. Примером таких структур являются комплексы тетрацианхинодиметана с бензидином [30].

В случае хингидронов кристаллические структуры с внедренными молекулами растворителя нестабильны при комнатной температуре, но при низкой температуре $-40 \dots -60 \text{ }^\circ\text{C}$ в смешанном растворителе ацетонитрил:хлороформ (хлористый метилен) при определенном соотношении полярного и неполярного компонентов (1:1,5—1:2) такие структуры существуют в течение многих часов в виде мелкокристаллической взвеси синего или голубого цвета. Кристаллы имеют столь малые размеры, что визуально не обнаруживаются и детектируются лишь по появлению некоторой мутности среды.

Спектр поглощения мелкокристаллической взвеси (рис. 4) зависит от состава растворителей и природы инертного компонента: CHCl_3 или CH_2Cl_2 , причем с увеличением концентрации неполярного компонента, например хлористого метилена, частота полосы ПЗ понижается. Обесцвечивание раствора при его нагревании и последующее окрашивание при охлаждении полностью обратимы. Наиболее низкочастотное положение полосы ПЗ кристаллического комплекса $13\,000 \text{ см}^{-1}$ смещено относительно $E_{ПЗ}$ твердофазного комплекса на 4000 см^{-1} , а по отношению к раствору, в котором существуют парные ЭДА комплексы без водородной связи, сдвиг составляет громадную величину $11\,000 \text{ см}^{-1}$.

Можно предположить, что при кристаллизации из смешанного растворителя возникают структуры типа "гость—хозяин", включающие молекулы растворителя, например, хлороформа, что благоприятствует формированию прочной водородной связи и при-

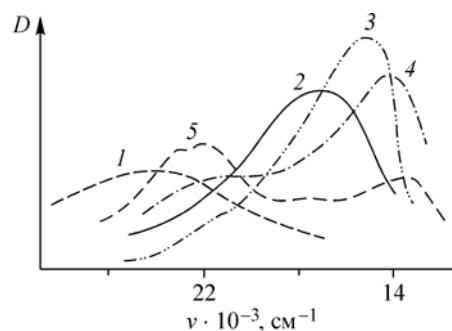


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов *n*-бензохинона и гидрохинона: 1 — раствор в ацетонитриле, $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 — кристаллический комплекс в КВr; 3—5 — мелкокристаллическая взвесь в смешанном растворителе ацетонитрил—хлористый метилен (3 — 1:1,5; 4 — 1:2) и ацетонитрил—хлороформ (5 — 1,5:1) при $-50 \text{ }^\circ\text{C}$

водит к уменьшению энергии ПЗ. Столь низкие энергии возбужденных состояний с переносом заряда ($\sim 13\,000\text{ см}^{-1}$) для относительно слабых доноров и акцепторов электрона, какими являются БХ и ГХ, указывают на существование специфических механизмов стабилизации состояний ПЗ.

Таким образом, ЭДА и ПДА характеристики хинонов и гидрохинонов находятся в обратной зависимости по отношению друг к другу: чем выше сродство к электрону хинона, тем ниже его сродство к протону (т.е. способность к образованию Н-связи), и, наоборот, чем выше электронодонорная способность гидрохинона, тем слабее его протондонорная способность. Эта вполне очевидная зависимость, обусловленная противоположным знаком зарядов элементарных частиц электрона (–) и протона (+), имеет глубокие химические следствия, главным из которых является значительное снижение и выравнивание энергии возбужденных уровней комплексов, определяющих скорость химической реакции.

6. ПИКОСЕКУНДНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Продуктом реакции переноса двух атомов водорода в хингидронах является сопряженный кристаллический комплекс, причем энергия активации термохимической реакции сравнима с энергиями оптического перехода с переносом заряда [5]. Эти данные дают основание утверждать, что возбужденное состояние комплексов с водородной связью ответственно за термохимические превращения хингидронов, однако время жизни и пути дезактивации этих состояний изучены недостаточно. Возможны два способа формирования возбужденного состояния комплексов. Первый состоит в фотовозбуждении молекул одного из компонентов, например донора электрона, которые при встрече с молекулами другого компонента в основном состоянии образуют возбужденные комплексы (эксиплексы), претерпевающие далее излучательную (флюоресценция) или безызлучательную дезактивацию.

При втором способе комплекс возбуждается по полосе переноса заряда в основном электронном состоянии. Оба эти способа приводят к одним и тем же возбужденным частицам, но существенное отличие между ними обнаруживается при попытке определения энергетической щели между возбужденным и основным состояниями комплекса. Формирование эксиплекса через возбуждение одного из компонентов (первый способ) реализовано в фундаментальных работах Н. Матаги (см. раздел 1), но в этом случае прямым образом не может быть определена упомянутая энергетическая щель, знание которой необходимо для оценки вероятности термических переходов между основным и возбужденным состояниями.

Второй вариант (возбуждение по полосе ПЗ), который применен в данной работе, позволяет определять смещение электронных уровней за счет водородной связи и, следовательно, оценивать вероятность их термического заселения. В связи с этим изучение переходных спектров при возбуждении твердофазных хингидронов по полосе ПЗ в основном состоянии представляет значительный интерес.

Переходные спектры поглощения с временным разрешением в диапазоне 420—765 нм получены на пикосекундном спектрометре [31]. Использование оптического параметрического генератора позволяло плавно перестраивать длину волны возбуждения во всем видимом спектральном диапазоне. Энергии импульса возбуждения составляли приблизительно 0,05 мДж ($\lambda_{\text{возб}} = 500\text{—}530\text{ нм}$) и 0,3 мДж ($\lambda_{\text{возб}} = 532\text{ нм}$) при ширине импульса 20 пс. Флуктуация лазерного луча на микрокристаллах образца, запрессованного в КВг, приводила к разбросу измеряемых оптических плотностей, поэтому наблюдаемые спектральные кривые подвергали математической обработке. Кинетические зависимости представляли в виде суммы нескольких, обычно двух экспонент:

$$A(t) = A_{10} \exp(-t/t_1) + A_{20} \exp(-t/t_2). \quad (4)$$

Сопряженный комплекс II поглощает в более высокочастотной области по сравнению с исходным комплексом I (уравнение 1), однако сдвиг не превышает $1000\text{—}2000\text{ см}^{-1}$, например, для комплексов $2\mathbf{a}\text{—}1\mathbf{b} \rightarrow 1\mathbf{a}\text{—}2\mathbf{b}$ и $2\mathbf{a}\text{—}4\mathbf{b} \rightarrow 4\mathbf{a}\text{—}2\mathbf{b}$ сдвиги равны 1000 и 1800 см^{-1} соответственно. Полосы ПЗ исходного и сопряженного комплексов из-за большой ширины (5000—

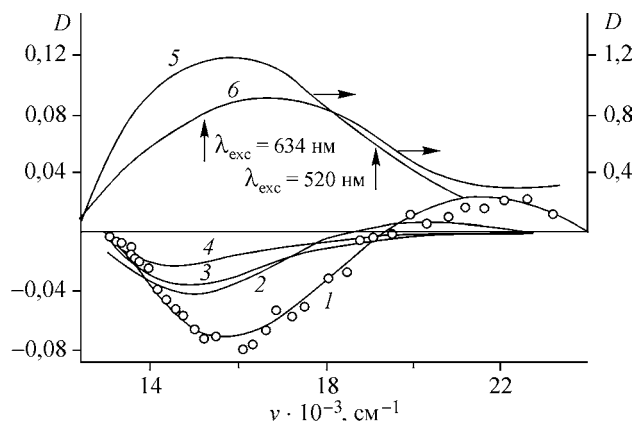


Рис. 5. Переходные (1—4) и стационарные спектры поглощения комплексов **7a—1b** (5) и **1a—7b** (6) в KBr таблетках (твердофазное смещение): 1 и 2 — возбуждение комплекса **7a—1b** на длине волны 634 нм; 3 и 4 — возбуждение комплекса **1a—7b** при 520 нм; 1 и 3 — задержка 0 пс; 2 и 4 — задержка 600 пс; экспериментальные точки в спектрах 2—4 опущены

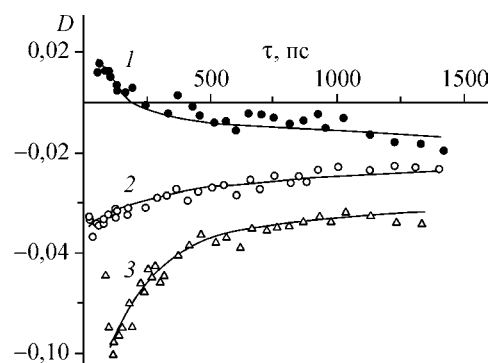


Рис. 6. Кинетика переходного поглощения комплекса **7a—1b** при длинах волн зондирования: 1 — 438 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм); 2 — 586 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 512$ нм); 3 — 581 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 520$ нм). Комплексы получены кристаллизацией (1, 2) или твердофазным смещением (3)

7000 cm^{-1}) заметно перекрываются, и по этой причине при лазерном облучении по полосе ПЗ возбуждаются оба комплекса. Это обстоятельство является одной из причин низкой фотохимической активности хингидронов. Большая ширина полос ПЗ может объясняться как структурной неоднородностью поликристаллического образца, так распределением энергий электронных переходов в упорядоченной системе водородно-связанного комплекса. Для выяснения механизма уширения были выбраны две длины волны возбуждения на высокочастотном и низкочастотном склонах полосы ПЗ. На рис. 5 показаны стационарные и переходные спектры кристаллических комплексов **7a—1b**. Аналогичная спектральная картина наблюдается для других исследованных комплексов **1a—1b** и **1a—2b**.

Кривая просветления (уменьшения оптической плотности) основного состояния в начальный момент времени подобна полосе переноса заряда в стационарном спектре, и при задержке $\tau = 0$ пс обе полосы имеют одну и ту же частоту 15 800 cm^{-1} . Сравнение оптической плотности в стационарном и индуцированном спектрах показывает, что каждый лазерный импульс переводит в возбужденное состояние 5—15 % молекул комплекса. Следовательно, за время записи спектра (более 1000 лазерных импульсов) каждая молекула комплекса многократно возбуждается в состояние с переносом заряда. В области положительного поглощения 20 000—24 000 cm^{-1} , несмотря на высокий уровень шума, удается регистрировать две слабые полосы 21 000 и 23 000 cm^{-1} , которые отнесены к радикальным частицам.

7. КИНЕТИКА ПЕРЕХОДНЫХ СПЕКТРОВ

Кинетика дезактивации возбужденного состояния (рис. 6, кривая 1) может быть аппроксимирована двумя экспонентами с характеристическим временем 80 и 3500 пс. Изменение знака оптической плотности в области 200 пс указывает на то, что положительное поглощение, связанное с ион-радикалами, исчезает быстрее, чем наведенное поглощение, относящееся к комплексу в возбужденном состоянии. Следовательно, между первичным актом переноса электрона в результате фотовозбуждения и восстановлением поглощения основного состояния исходного комплекса протекают процессы релаксации возбужденного состояния с переносом заряда. Эти процессы связаны с переносом протона и могут быть отслежены только кинетически. Аналогичная кинетическая кривая наблюдается для сопряженного комплекса **7a—1b**.

Кинетика убыли индуцированного поглощения на частоте 17 212 cm^{-1} (581 нм) в области полосы ПЗ ($\lambda_{\text{exc}} = 19 230$ cm^{-1} , 520 нм) (см. рис. 6, кривая 3) также содержит два участка: бы-

строе затухание с константой скорости $7 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ и медленное затухание ($1,85 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$). Возбуждение на длинноволновом склоне полосы ПЗ при частоте $15\,780 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\text{probe}} = 610 \text{ нм}$) приводит к аналогичным кинетическим кривым. Следовательно, кинетика фотосостояний не зависит от длины волны возбуждения в области полосы ПЗ, а дезактивация возбужденного состояния для этих образцов, полученных твердофазным смешением, протекает в две стадии, скорость которых различается в 40 раз.

Существенно другая кинетика получена для комплексов, приготовленных кристаллизацией из раствора CH_2Cl_2 . В этом случае кривые затухания могут быть аппроксимированы моноэкспоненциальной кинетикой со временем жизни 1700 пс (см. рис. 6, кривая 2), а вклад начального быстрого этапа незначителен. Характер кинетики зависит не только от способа приготовления образца (твердофазное смешение или кристаллизация), но и от степени размола кристаллов перед прессованием с КВг. Найдено, что интенсивное измельчение кристаллов приводит к двухстадийной кинетике, характерной для твердофазного смешения.

Совпадение максимумов ($15\,800 \text{ см}^{-1}$) и формы полосы в стационарном и переходном спектрах при $\tau = 0$, а также слабая зависимость этих характеристик от длины волны возбуждения (см. рис. 6) указывают на то, что уширение полосы ПЗ обусловлено не структурной неоднородностью образцов, а природой электронных переходов в кристаллической фазе образца.

При большом времени задержки зондирующего импульса полоса поглощения в переходном спектре сдвигается в низкочастотную область (см. рис. 5). Этот сдвиг характерен для всех исследуемых образцов и вызван быстро нарастающим отрицательным поглощением у $13\,000 \text{ см}^{-1}$, которое суммируется с наведенным поглощением и приводит к сдвигу максимума полосы. По мере уменьшения частоты зондирования максимум кинетической кривой сдвигается от 300 пс (742 нм) до 800—1000 пс (974 нм). В этом спектральном диапазоне наведенное поглощение имеет низкую интенсивность, поэтому отрицательное поглощение должно быть отнесено к испусканию комплекса, которое, складываясь с наведенным поглощением, приводит к сдвигу максимума полосы. Полоса люминесценции кристаллического комплекса, возникающей за счет рекомбинации ион-радикалов, имеет большую ширину, ее максимум, по-видимому, лежит в диапазоне $10\,000$ — $13\,000 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что люминесценция комплексов в виде слабой полосы в диапазоне 400—500 нм наблюдалась также и в работе Н. Матаги [13] при возбуждении 1-аминопирена в присутствии большого избытка пиридина. Эта полоса предположительно отнесена к равновесному состоянию $(\text{D}^*-\text{H}\dots\text{A}) \rightleftharpoons (\text{D}^+-\text{H}\dots\text{A}^-)$.

8. ТЕРМО- И ФОТОПЕРЕНОС АТОМА ВОДОРОДА

Перенос атома водорода как элементарный химический процесс состоит из последовательных стадий переноса электрона и протона, которые наблюдаются изолированно в фотофизических экспериментах с временным разрешением [32—34] или в термохимических реакциях при достаточной стабильности образующихся промежуточных ион-радикальных частиц [35]. Однако в большинстве химических реакций стадии переноса электрона и протона не регистрируются изолированно и сливаются в единый процесс переноса атома водорода. По этой причине химические реакции обычно рассматриваются в рамках традиционной концепции переходного состояния [36] без учета переноса электрона как необходимой и существенной стадии реакции.

Хингидроны являются удобной моделью для исследования механизма переноса атома водорода, так как окислительно-восстановительные превращения протекают в упорядоченной кристаллической фазе, и измеряемые термодинамические характеристики могут быть сопоставлены с определенными электронными состояниями кристалла. В ходе реакции сохраняется кристаллическое состояние и лишь незначительно меняются параметры решетки, поэтому элементарный процесс переноса атома водорода (электрон+протон) можно изучить в наиболее чистом виде.

В работах [8, 9, 29] использована процедура твердофазного смешения, которая позволяет получать мелкокристаллические образования, по-видимому, содержащие довольно много де-

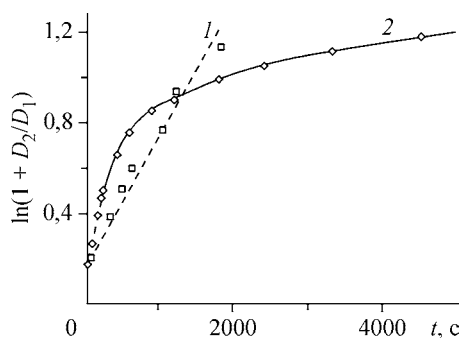


Рис. 7. Термокинетика реакции в хингидроне **7a**—**1b**: 1 — кристаллы, выращенные из раствора, 120 °С; 2 — твердофазное смешение **7a**+**1b**, 70 °С; D_1 и D_2 — оптическая плотность полос поглощения 872 см⁻¹ (*n*-бензохинон) и 900 см⁻¹ (фенилбензохинон)

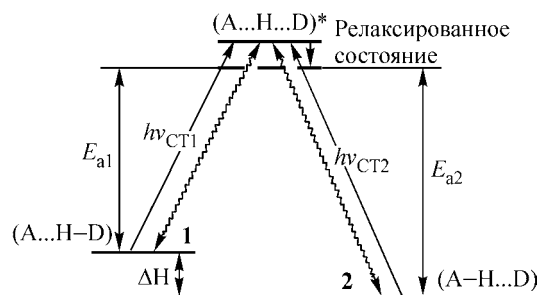


Рис. 8. Энергетическая диаграмма термопереноса атома водорода в кристаллических комплексах

фектов решетки. Наблюдение за ходом реакции осуществлялось с помощью метода ИК спектроскопии по полосам поглощения одного из компонентов. Данная методика неприменима к симметричным комплексам, таким как *n*-бензохинон—гидрохинон, в которых осуществляется взаимопревращение компонентов. В единственной известной в литературе работе [37] использовали дейтерированные компоненты, что позволяло следить за ходом реакции, однако кинетические результаты в этой работе трактовали по традиционной схеме.

В случае идеальной структуры комплекса превращение (1) справедливо рассматривать как реакцию первого порядка, которая описывается уравнением

$$-\ln(1 - x/x_0) = k_1 t \quad (5)$$

при $k_{-1} = 0$. В реальном кристалле наличие нескольких структурных модификаций комплекса усложняет кинетику реакции, которая утрачивает моноэкспоненциальный характер и становится многостадийной (рис. 7).

Важной особенностью данных систем является строгая эквимольность превращения **I** → **II** при сохранении практически неизменной кристаллической структуры комплекса. Поэтому кинетические кривые можно строить по изменению концентрации любого из четырех компонентов системы, но для расчета термокинетических характеристик целесообразно использовать начальные участки кинетических кривых (см. рис. 7). Термохимическая реакция (1) в твердой фазе протекает практически до конца в узком температурном интервале, в то время как в растворе устанавливается обратимое равновесие [8].

В табл. 3 приведены спектральные и термохимические характеристики комплексов, полученных твердофазным смешением. Процедуру измерений можно рассмотреть на примере двух комплексов, имеющих один и тот же донор метилгидрохинон (**2a**) и два различающихся по своим характеристикам акцептора БХ (**1b**) и ХБХ (**4b**). Для случая МГХ—БХ получена энергия активации 41 ккал/моль (14300 см⁻¹) с предэкспоненциальным множителем $10^4 = 10^{24} \text{ с}^{-1}$, большая величина которого свидетельствует о кооперативном характере реакции. Энергия активации термической реакции 41 ккал/моль близка к энергии ПЗ в кристалле 48 ккал/моль. Во втором случае, МГХ—ХБХ, энергия активации реакции составляет 35 ккал/моль при $A = 21$. Сопоставление двух близких по строению комплексов ГХ—ХБХ и МГХ—ХБХ выявляет отчетливую связь между изменением $E_{ПЗ}$ и E_a (см. табл. 3).

На энергетической схеме твердофазной реакции в хингидронах (рис. 8) показаны пути фото- и термопереходов (волнистые линии). Разница между энергиями оптических переходов с переносом заряда для конечного (2) и начального комплексов (1) в первом приближении должна равняться теплоте реакции

$$\Delta H = E_{CT2} - E_{CT1} \quad (6)$$

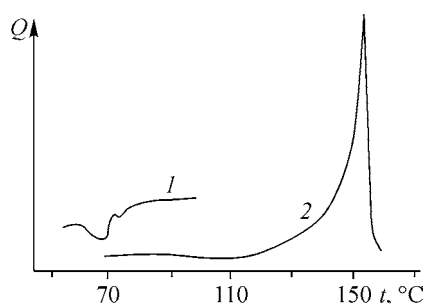


Рис. 9. Калориметрические кривые (2 °С/мин) твердофазных комплексов: 1 — МГХ/БХ (твердофазное смешение); 2 — ГХ/БХ (кристаллизация)

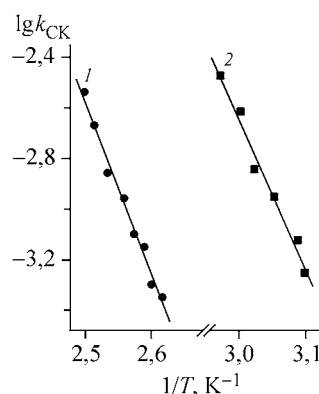


Рис. 10. Зависимость константы скорости реакции в хингидроне **7a—1b** от температуры: 1 — кристаллы комплекса, выращенные из раствора; 2 — твердофазное смешение компонентов

Это важное следствие теории оказалось возможным проверить экспериментально. Тепловой эффект реакции МГХ—БХ → ГХ—МБХ (рис. 9), который в результате интегрирования кривой 1 найден равным $\Delta H = -9$ кДж/моль, удовлетворительно согласуется с разностью $E_{CT2} - E_{CT1} = -12$ кДж/моль.

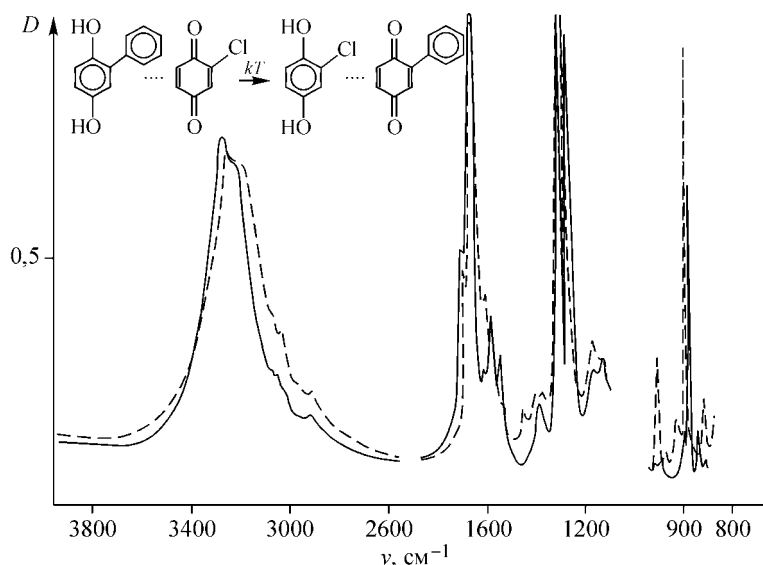
Большой интерес представляет исследование окислительно-восстановительных превращений на примере кристаллов хингидронов, выращенных из раствора. Для этой цели оказались пригодными только два комплекса фенилгидрохинона **7a—1b** (ФГХ—БХ) и **7a—4b** (ФГХ—ХБХ), кристаллы которых были выращены из хлористого метилена при низкой температуре. Пластинчатые кристаллы комплекса **7a—1b** устойчивы на воздухе в течение нескольких месяцев. ХБХ является более сильным акцептором электрона по сравнению с БХ (величины $E_A^{расч}$ равны 2,28 и 2,07 эВ соответственно), что объясняет низкочастотный сдвиг полосы ПЗ для комплексов в твердой фазе **7a—1b** → **7a—4b**: $16\ 000\text{ см}^{-1} \rightarrow 15\ 400\text{ см}^{-1}$ и увеличение реакционной способности соответствующих хингидронов. Кристаллический комплекс **7a—4b** при комнатной температуре претерпевает медленное превращение в сопряженный комплекс **4a—7b**.

В отличие от комплексов, которые исследовали в запрессованных таблетках с КВг (твердофазное смешение), в данном случае кристаллы хингидронов прогревали в специальных ампулах без механической обработки с тем, чтобы не создавать дефектность кристаллов. Способ приготовления комплекса существенно влияет на кинетику реакции. При твердофазном смешении компонентов кинетика имеет отчетливо выраженный двухстадийный характер (см. рис. 7), тогда как для хингидронов, полученных кристаллизацией из раствора, наблюдается строго одностадийная кинетика, которая указывает на существование единственного химического процесса.

Из кинетических данных следует строго мономолекулярный характер реакция **7a—1b** → **1a—7b** для кристаллического комплекса, протекающей в узком температурном интервале 115—130 °С, причем скорость реакции не зависит от конверсии (см. рис. 7). Первая быстрая стадия реакции для комплекса **7a—1b**, полученного твердофазным смешением, протекает при температурах на 50° ниже (рис. 10), и это ускорение реакции, по всей видимости, обусловлено дефектностью комплекса.

Кинетическое исследование реакции **7a—1b** → **1a—7b** для кристаллов комплекса, выращенных из раствора, приводит к энергии активации $E_a = 42,2$ ккал/моль (см. рис. 10). При этом скорость реакции подчиняется уравнению $K(\text{с}^{-1}) = 10^{20} \exp(-176/RT)$. Близость величин энергии активации термохимической реакции ($14\ 800\text{ см}^{-1}$) к энергии ПЗ ($16\ 000\text{ см}^{-1}$) подтверждает сделанное ранее [5] предположение о том, что термическое электронное возбуждение ком-

Рис. 11. ИК спектры поглощения кристаллического комплекса **7a—4b**, выращенного из CH_2Cl_2 (сплошная линия), и продукта реакции **4a—7b** (штриховая линия), полученного прогреванием исходного комплекса при 70°C



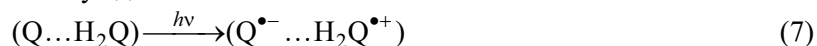
плекса реагентов составляет первичную элементарную стадию реакции. При твердофазном смешении скорость окислительно-восстановительного превращения комплекса **7a—1b** резко возрастает: $K(\text{с}^{-1}) = 10^{21} \exp(-155/RT)$, при этом рост скорости происходит в основном за счет уменьшения энергии активации, которая становится равной $37,3$ ккал/моль.

В случае весьма реакционноспособного комплекса **7a—4b** кинетические кривые реакции **7a—4b** \rightarrow **4a—7b** в координатах $\ln(1+D_2/D_1) \sim t$ также имеют вид прямых, подобно комплексу **7a—1b**, что говорит о строго мономолекулярном характере реакции. Энергия активации реакции составляет $37,4$ ккал/моль ($13\,000\text{ см}^{-1}$) и близка к энергии ПЗ комплекса $15\,400\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, исследование двух хингидроновых комплексов, полученных кристаллизацией из раствора, подтвердило выводы [8—10] о близости энергии активации термической реакции и энергии оптического перехода с переносом заряда, причем в силу строго мономолекулярного характера реакции возможно более точное определение кинетических характеристик. Высокие значения предэкспоненциального множителя 10^{20} — 10^{21} указывают на кооперативный характер процессов переноса электрона и протона в упорядоченной кристаллической решетке комплекса.

В ИК спектрах исходного **7a—4b** и сопряженного комплексов **4a—7b** (рис. 11) наблюдаются чрезвычайно узкие полосы, характерные для кристаллического состояния. Малую ширину (около 100 см^{-1}) имеют каждая из двух полос валентных колебаний ОН 3275 и 3230 см^{-1} , относящихся к двум неэквивалентным гидроксильным группам. Сопряженный комплекс **4a—7b** поглощает при более низких частотах 3250 и 3200 см^{-1} , что говорит о более прочной Н-связи между сильными донором ХГХ (**4a**) и акцептором протона ФБХ (**7b**) по сравнению с компонентами исходного комплекса **7a** и **4b**. Окислительно-восстановительное превращение **7a—4b** \rightarrow **4a—7b** сопровождается повышением энергии ПЗ с $15\,400$ до $16\,000\text{ см}^{-1}$ в результате ослабления ЭДА свойств компонентов и понижением частоты валентных колебаний ОН на 50 см^{-1} , свидетельствующим об увеличении прочности водородной связи.

Первичным актом лазерного возбуждения по полосе ПЗ



является перенос электрона, приводящий к радикальным частицам, поглощение которых наблюдается в переходных спектрах в диапазоне $20\,000$ — $24\,000\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). В случае термодинамически выгодной реакции, например **7a—1b** \rightarrow **1a—7b**, усиление ПДА свойств, вызванное переносом электрона, стимулирует перенос протона, в результате которого возникают семихиноновые радикалы, и далее следует перенос второго протона, приводящий к образованию сопряженного комплекса **1a—7b**:

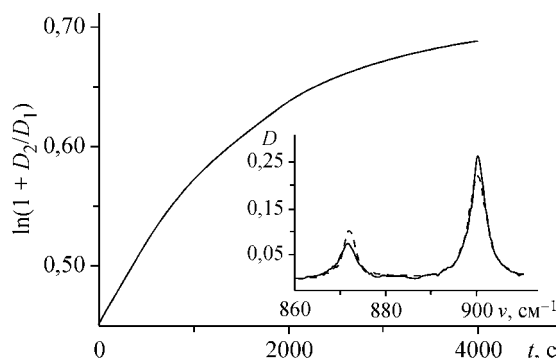
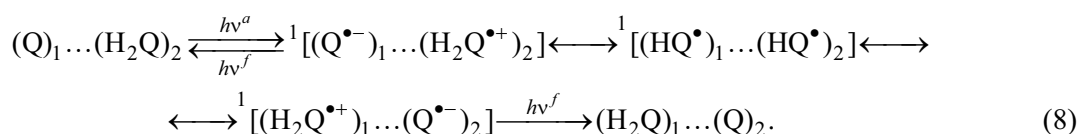


Рис. 12. Фотохимическая реакция $7a-1b \rightarrow 1a-7b$ в таблетке КВг при облучении аргоновым лазером мощностью 1 Вт; вставка: ИК спектр комплексов



Из-за низкой интенсивности полос поглощения обнаружение семихиноновых радикалов в переходных спектрах затруднительно, однако их образование подтверждают кинетические данные. В частности, более быстрое затухание поглощения ион-радикалов $(H_2Q^{\bullet+})_1 \dots (Q^{\bullet-})_2$ по сравнению с убывлю наведенного поглощения (см. рис. 6) говорит о наличии промежуточной стадии, связанной с переносом протона. Возникающие при этом радикалы нестабильны и после переноса второго протона быстро превращаются в сопряженный комплекс.

Вследствие высокой скорости термической окислительно-восстановительной реакции обнаружение фотопереноса атома водорода весьма затруднительно. Медленную фотореакцию $7a-1b \rightarrow 1a-7b$ все же удастся регистрировать при облучении образца комплекса $7a-1b$ расфокусированным лучом аргонового лазера непрерывного действия мощностью 1 Вт (рис. 12). Значительно меньший эффект достигается облучением гармоникой импульсного гранатового лазера 532 нм мощностью ~1 мВт, при этом за несколько часов облучения кристаллический комплекс испытывает многократное возбуждение в состояние ПЗ. Следовательно, фотохимическая реакция (уравнение 8) протекает с низкой эффективностью, возможно, вследствие сильного перекрывания полос ПЗ начального и конечного комплексов.

9. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ ЭДА КОМПЛЕКСА В РАСТВОРЕ

В наиболее ярком виде электронно-протонный эффект наблюдается в кристаллических хингидроновых комплексах, однако явление носит общий характер и должно проявляться в разнообразных системах, включая и комплексы в растворе. Для парных комплексов $D-H \dots A$ сосуществование электроно-донорно-акцепторной связи и Н-связи маловероятно при плоскопараллельном расположении молекул, но может реализоваться для тройных и более сложных структур. Тройные комплексы $A \dots D-H \dots X$ исследованы в работах [38—42].

Стабилизация возбужденных состояний комплексов за счет Н-связи может быть оценена теоретически, вместе с тем природа этого интересного явления оставалась не вполне ясной. Сдвиги полос поглощения и люминесценции молекул при образовании Н-связи обычно не превышают 0,04—0,07 эВ [43, 44], что на порядок величины меньше эффектов, наблюдаемых для комплексов. В связи с этим представляет интерес рассмотреть ЭДА комплексы, в которых донор электрона (например, фенол) является также и донором протона и, следовательно, способен образовывать водородную связь с третьим компонентом, например, с молекулой растворителя.

ЭДА комплекс хлоранила с анизолом ($I_D = 8,22$ эВ), аналогом фенола ($I_D = 8,5$ эВ), не содержащим подвижного атома водорода, характеризуется полосой переноса заряда $21\,800\text{ см}^{-1}$ ($f = 0,014$) в CCl_4 . В случае фенола, наряду с собственными полосами хлоранила и фенола, появляется новая полоса $24\,000\text{ см}^{-1}$, претерпевающая обратимые температурные изменения, которая смещена относительно полосы ПЗ комплекса хлоранил/анизол на величину 0,28 эВ, рав-

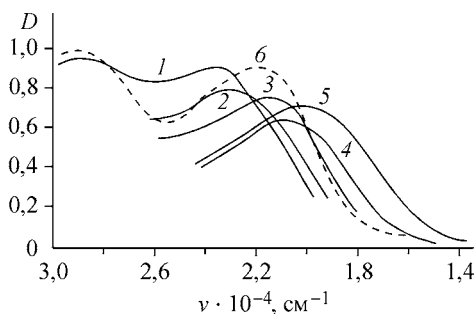


Рис. 13. Спектры поглощения (1 — $\times 40$, 2—5 — $\times 10$) комплексов хлоранила (0,002 М) в CCl_4 (1, 2) и в CCl_4 с добавками ацетонитрила (3), ТГФ (4), диметилацетамида (5); концентрация фенола 0,005 (1) и 0,035 М (3—5); 6 — спектр поглощения комплекса хлоранил/анизол

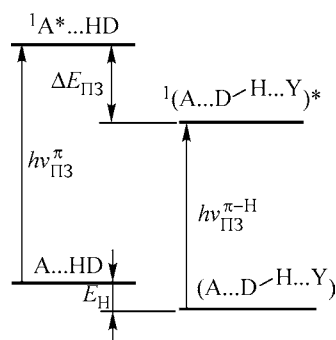


Рис. 14. Схема энергетических уровней ЭДА комплекса при образовании водородной связи

ную разности потенциалов ионизации фенола и анизол, что указывает на ее принадлежность к переносу заряда. Добавление в эту систему небольших количеств протоноакцепторных растворителей (например, диметилсульфоксида), обеспечивающих полное связывание фенола, приводит к значительному низкочастотному сдвигу полосы ПЗ (рис. 13).

Этот сдвиг однозначно коррелирует с энергией водородной связи между фенолом и протоноакцепторным растворителем, которая для основного электронного состояния оценена по величине низкочастотного сдвига полосы валентных колебаний групп ОН с использованием эмпирической зависимости (3). Для выбранного ряда растворителей величины E_H не превышают 0,3 эВ и достаточно близко характеризуют Н-связь в основном состоянии ЭДА комплекса. Понижение уровня возбужденного состояния комплекса при образовании Н-связи составит:

$$\Delta E_{\text{ПЗ}} = h\nu_{\text{ПЗ}}^{\pi} - h\nu_{\text{ПЗ}}^{\pi-H} + E_H, \tag{9}$$

где $h\nu_{\text{ПЗ}}^{\pi}$ и $h\nu_{\text{ПЗ}}^{\pi-H}$ — частоты переходов для комплексов без Н-связи и с Н-связью (рис. 14). Энергия стабилизации $\Delta E_{\text{ПЗ}}$, имеющая смысл энергии Н-связи в возбужденном состоянии комплекса, линейно зависит от энергии Н-связи в основном состоянии с наклоном, равным 2,6 (рис. 15, прямая А). Следовательно, в франк-кондоновском возбужденном состоянии, по сравнению с основным состоянием, энергия Н-связи возрастает в 2,6 раза. На рис. 15 приведены также спектральные сдвиги для комплекса хлоранила с 2,4-дихлорфенолом, которые близки к соответствующим сдвигам для комплексов хлорфенола [38]. Подобные зависимости характерны также для ряда других комплексов.

Представляет интерес сравнить энергии Н-связи фенола с диоксаном в основном состоянии S_0 (5,5 ккал/моль) [45], в возбужденном синглетном состоянии S_1 (6,5 ккал/моль) и в возбужденном состоянии ЭДА комплекса $S_1^{\text{ПЗ}}$ (12,1 ккал/моль). Значительное различие в величинах энергии для двух случаев $S_1^{\text{ПЗ}}$ и S_1 объясняется распределением заряда в молекуле фенола в возбужденном состоянии. В первом случае возбуждение по полосе ПЗ ЭДА комплекса приводит к переносу электрона между молекулами фенола и хлоранила, и водородная связь образуется между акцептором протона (диоксаном) и катион-радикалом фенола, для которого потеря электрона сопровождается резким усилением протонодонорных свойств. В случае возбуждения по полосе фенола в водородно-связанном комплексе электронная плотность перераспределяется в пределах молекулы фенола, и изменение протонодонорных свойств невелико.

Расчетные потенциальные кривые Н-связи фенола и катион-радикала $\Phi^{\bullet+}$ с тетрагидрофураном (рис. 16) существенно различаются как по глубине, так и по положению минимума, что связано со значительно более высокими протонодонорными свойствами $\Phi^{\bullet+}$ по сравнению с Φ , а также вкладом ион-дипольных взаимодействий в суммарную теплоту образования Н-связи.

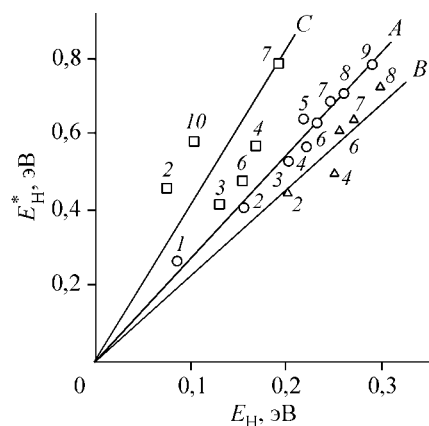


Рис. 15. Зависимость между энергией Н-связи в возбужденном (E_{H}^*) и основном (E_{H}) состояниях ЭДА комплекса Ф(А) и ДХФ(В) с хлоранилом; акцепторы протона: 1 — нитрометан, 2 — ацетонитрил, 3 — диоксан, 4 — диэтиловый эфир, 5 — диметилформамид, 6 — ТГФ, 7 — диметилацетамид, 8 — ДМСО, 9 — гексаметапол, 10 — диметиловый эфир; С — зависимость между расчетными теплотами образования Н-связи катион-радикала фенола с акцепторами протона и соответствующими величинами для фенола

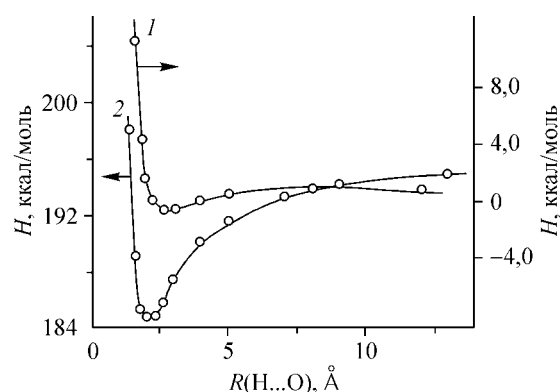


Рис. 16. Расчетная зависимость теплоты образования Н-связи фенола (1) и катион-радикала фенола (2) с ТГФ от расстояния Н...О

Зависимость между расчетной теплотой образования Н-связи фенола в катион-радикальном Φ^{*+} и основном Φ состояниях (см. рис. 15, кривая С; табл. 4) при некотором разбросе в целом можно аппроксимировать прямой линией с наклоном 4,1, который сопоставим с коэффициентом (2,6) линейной зависимости между экспериментальными величинами энергии Н-связи в возбужденном и основном состояниях ЭДА комплекса (см. рис. 15, кривая А).

Расчеты, таким образом, подтверждают сделанное на качественном уровне заключение о том, что значительные низкочастотные сдвиги полос переноса заряда ЭДА комплексов в присутствии акцепторов протона обусловлены Н-связью между донором электрона, в данном случае фенолом, в катион-радикальной форме и акцептором протона, выступающим в качестве третьего компонента. Второй компонент ЭДА комплекса — акцептор электрона хлоранил

Т а б л и ц а 4

Расчетная теплота образования Н-связи фенола с ТГФ $-\Delta H$ (ккал/моль), длина Н-связи R (Å), потенциал ионизации (I_D) и заряд на атомах (q_O и q_H)

Молекула, комплекс	Состояние	$-q_O$	q_H	I_D	R	$-\Delta H$
Ф	S_0	0,228	0,196	9,17		
Ф...ТГФ	S_0	0,256	0,227	8,84	2,77	2,73
Ф	T_1	0,145	0,197	2,57		
Ф...ТГФ	T_1	0,170	0,229	2,25	2,72	2,83
Ф	S_1	0,140	0,198	2,50		
Ф...ТГФ	S_1	0,172	0,230	2,20	2,76	4,11
Φ^{*+}		0,075	0,258	14,93		
Φ^{*+} ...ТГФ		0,106	0,290	14,44	2,71	12,56

(Хл) — в возбужденном состоянии ПЗ становится анион-радикалом, поэтому для него также можно ожидать увеличения энергии Н-связи по сравнению с основным состоянием. Расчетные данные подтверждают эти соображения: теплота образования Н-связи $\text{Хл}^{\bullet-}$ с муравьиной кислотой (13,7 ккал/моль) более чем в 4 раза превышает соответствующую величину для хлоранила в основном состоянии (3,0 ккал/моль).

Следовательно, эффекты Н-связи в возбужденном состоянии ЭДА комплекса являются результатом электронного переноса и вызванного этим резкого усиления протоно-донорно-акцепторных свойств молекул, составляющих комплекс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для типичного случая взаимодействия донора электрона и протона ДН и акцептора электрона и протона А возникают особые электронно-возбужденные состояния, обозначенные $(\text{D}\dots\text{H}\dots\text{A})^*$, характерным свойством которых является сопряжение двух фундаментальных процессов — переноса (возбуждения) электрона и протона. Энергия этого состояния определяется как электроно-донорно-акцепторными, так и протоно-донорно-акцепторными свойствами компонентов комплекса. Характеристики двух совместно существующих и сопряженных взаимодействий — ЭДА комплекса и водородной связи — находятся в антибатной зависимости: чем прочнее ЭДА взаимодействия между молекулами ДН и А, т.е. чем меньше энергия переноса заряда, тем слабее водородная связь $\text{D}-\text{H}\dots\text{A}$. Благодаря эффекту водородной связи возбужденные уровни ЭДА комплекса понижаются по сравнению с комплексом без водородной связи на огромную величину (1,5 эВ и более) и смещаются в область термических значений (< 1 эВ). Такие низколежащие электронные состояния $(\text{D}\dots\text{H}\dots\text{A})^*$ эффективно заселяются при комнатной температуре, и, следовательно, они ответственны за протекание термических реакций переноса атома водорода, составляющих значительную долю органических каталитических реакций.

Взаимосвязь двух фундаментальных процессов переноса (возбуждения) электрона и протона определяется электронно-протонным эффектом, который лежит в основе целого ряда физических (см. тушение люминесценции с водородной связью, электропроводность систем с водородной связью) и химических (реакции переноса атома водорода, кислотно-основной катализ) явлений. Любой фактор, уменьшающий энергию электронно-возбужденного уровня комплекса реагентов и, следовательно, увеличивающий скорость реакции, необходимо квалифицировать как элемент катализа. В этом смысле найденный нами электронно-протонный эффект оказывает наиболее мощное каталитическое действие. Классическая каталитическая система "реагент 1 + реагент 2 + катализатор" оказывается лишь частным случаем катализа. Гораздо большее распространение имеют бимолекулярные реакции по схеме "реагент 1 ... взаимодействие 1 + взаимодействие 2 ... реагент 2", в которых молекулы реагентов образуют между собой несколько типов связей, например, комплекс с переносом заряда и Н-связь. При этом каталитическую функцию осуществляет не внешний агент-катализатор, а специфическое взаимодействие между молекулами реагентов, например водородная связь. В случае тройных комплексов $\text{A}\dots\text{D}-\text{H}\dots\text{X}$, в которых ЭДА взаимодействие $\text{A}\dots\text{DN}$ дополняется водородной связью с третьим компонентом X, влияние внешней водородной связи $\text{D}-\text{H}\dots\text{X}$ также весьма значительно, причем уменьшение энергии ПЗ в несколько раз превышает энергию Н-связи в основном электронном состоянии. Для подобных комплексов по мере снижения абсолютных значений энергии ПЗ, т.е. при переходе к сильным ЭДА парам, поглощающим в ИК области спектра, величина каталитического эффекта Н-связи уменьшается.

Представленные экспериментальные материалы открывают новый подход к пониманию физических и химических явлений, связанных с электронным возбуждением в системах с водородной связью. Важнейшим проявлением электронно-протонного взаимодействия в подобных системах является значительное снижение энергии электронно-возбужденных уровней, вызывающее ускорение физических и химических процессов. Электронно-протонный эффект универсален и действует всюду в органической и неорганической природе, независимо от конкретного химического строения вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. – СПб.: Изд. СПГУТД, 1998.
2. Kalninsh K.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1981. – **77**. – P. 227 – 238.
3. Kalninsh K.K. // Chem. Phys. Lett. – 1981. – **79**, N 3. – P. 427 – 431.
4. Kalninsh K.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1982. – **78**. – P. 327 – 338.
5. Kalninsh K.K. // Ibid. – 1984. – **80**, N 12. – P. 1529 – 1538.
6. Калниньш К.К., Павлова Л.П. Вода — родник жизни. – СПб.: Изд. СПГУТД, 2005.
7. Kalninsh K., Gadonas R., Krasauskas V., Pugzlys A. // Chem. Phys. Lett. – 1993. – **209**, N 1, 2. – P. 63 – 66.
8. Калниньш К.К. // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 8. – С. 2081 – 2086.
9. Калниньш К.К. // Там же. – 1982. – **56**, № 5. – С. 1125 – 1128.
10. Калниньш К.К., Щукарева В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 1. – С. 95 – 102.
11. Mataga N. Молекулярные взаимодействия / Ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томас. – М.: Мир, 1984. – С. 503 – 567.
12. Mataga N. // Pure and Appl. Chem. – 1997. – **69**, N 4. – P. 729 – 734.
13. Miyasaka H., Tabata A., Kamada K., Mataga N. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, N 16. – P. 7335 – 7342.
14. Martin M.M., Miyasaka H., Karen A., Mataga N. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 1. – P. 182 – 198.
15. Martin M.M., Ikeda N., Okada T., Mataga N. // Ibid. – 1982. – **86**, N 21. – P. 4148 – 4156.
16. Martin M.M., Grand D., Ikeda N., Okada T., Mataga N. // Ibid. – 1984. – **88**, N 1. – P. 167 – 175.
17. Matsuda H., Osaki K., Nitta J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1958. – **31**. – P. 611 – 626.
18. Sakurai T. // Acta Crystallogr. – 1965. – **19**, N 3. – P. 320 – 331.
19. Shipley G.G., Walwork S.C. // Ibid. – 1967. – **22**, N 5. – P. 585 – 600.
20. Patial A.O., Curtin D.Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**, N 2. – P. 348 – 353.
21. Lutz E.T.G., Van der Maas J.H. // Spectrochem. Acta. – 1983. – **39A**, N 11. – P. 1007 – 1018.
22. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / В.И. Кондратьев. – М.: Наука, 1974.
23. Briegleb G. // Angew. Chem. – 1964. – **Bd.76**, N 4. – S. 326 – 336.
24. Farragher A.F., Page F.A. // Trans. Faraday Soc. – 1966. – **62**. – P. 3072 – 3080.
25. Foster R. Organic Charge Transfer Complexes. – N. Y.: Acad. Press, 1969.
26. Камар В.Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1984. – № 5. – С. 585 – 601.
27. Thozet A., Gaultier J. // Acta Crystallogr., Sect B. – 1977. – **B33**. – P. 1052 – 1065.
28. Desiraju G.R., Curtin D.Y., Paul I.C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1979. – **52**. – P. 259 – 266.
29. Калниньш К.К., Щукарева В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 1. – С. 95 – 102.
30. Yakushi K., Iguchi M., Kuroda H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1979. – **52**. – P. 3180 – 3191.
31. Gadonas R., Danielius R., Piskarskas A. // Quant. Electron. – 1981. – **8**. – P. 669 – 680.
32. Ikeda N., Miyasaka H., Okada T., Mataga N. // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 5206 – 5220.
33. Miyasaka M., Morita K., Kamada K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – **64**. – P. 3229 – 3244.
34. Okada T., Tashita N., Mataga N. // Chem. Phys. Lett. – 1980. – **75**, N 2. – P. 220 – 225.
35. Калниньш К.К., Любимова Г.В. // Высокомогл. соед. – 1982. – **24**, № 7. – С. 1446 – 1455.
36. Dewar M.J.S., Dougherty R.C. Orbital topology and elementary processes. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1976.
37. Бродский А.И., Грагеров И.П. // Докл. АН СССР. – 1951. – **79**. – С. 277 – 281.
38. Калниньш К.К. // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 8. – С. 2081 – 2086.
39. Калниньш К.К., Бедрина М.Е., Семенов С.Г., Глебовский Д.Н. // Там же. – 1988. – **62**, № 6. – С. 1563 – 1568.
40. Калниньш К.К., Бурсиан А.Э. // Там же. – 1992. – **66**, № 4. – С. 1007 – 1013.
41. Калниньш К.К., Бурсиан А.Э. // Там же. – 1996. – **70**, № 12. – С. 2214 – 2219.
42. Калниньш К. // Высокомогл. соед. А. – 1988. – **30**, № 3. – С. 521 – 527.
43. Vabe H., Suzuki S. // J. Chem. Phys. – 1961. – **35**, N 3. – P. 1118 – 1127.
44. Suzuki S., Vabe H. // Ibid. – 1964. – **38**, N 2. – P. 349 – 353.
45. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Изд-во иностр. лит, 1964.