

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> . . . . .	8
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> . . . . .	12
<b>Глава 1</b>	
<b>ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ</b> . . . . .	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
<b>Глава 2</b>	
<b>ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ</b> . . . . .	107
2.1. Водородная связь в возбужденном состоянии ЭДА комплексов в растворе. Комплексы 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 . . . . . 164**

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. Каталитический 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

<b>КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДОРОДА . . . . .</b>	<b>211</b>
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. Основной 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 аденозинтрифосфорной кислоты в энергетическом обмене клетки . . . . .	269
4.10. Свойства и структура аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) . . . . .	273
4.11. Квантово-химический анализ механизма гидролиза АТФ . . . . .	277
Литература . . . . .	285

## Глава 5

### **ЭЛЕКТРОННО-ПРОТОННЫЙ ЭФФЕКТ**

#### **В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА . . . . . 288**

- 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 протонно-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 парамагнетизма .	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
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .</b>	<b>414</b>