

ВЗАИМОСВЯЗЬ СМЕЩЕНИЯ ЗАРЯДА И РЕОРГАНИЗАЦИИ СРЕДЫ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Кузьмин М.Г., Соболева И.В, Долотова Е.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра химической кинетики

В основе большинства теоретических подходов к механизму переноса электрона лежат два фундаментальных принципа: квантово-механический принцип смешивания волновых функций различных электронных состояний и принцип реорганизации среды и реагентов. Первый принцип отражает связь исходного состояния реагентов с конечным состоянием продуктов реакции. Второй отражает изменение энергии, связанное с изменением распределения зарядов в системе и вызывающее появление энергии активации при переносе электрона.

В данной работе показано, что современные экспериментальные данные по кинетике реакций переноса электрона требуют фундаментального расширения такой классической парадигмы и объединенного рассмотрения электронного взаимодействия исходного и конечного состояний и процессов реорганизации среды и реагентов. Предлагаемый объединенный подход демонстрирует возникновение принципиально нового механизма переноса электрона, при котором сильное электронное взаимодействие исходного и конечного состояний стимулирует реорганизацию среды и реагентов и приводит к исчезновению энергии активации. Этот механизм обеспечивает существенно более высокую скорость для слабо экзоэргических и эндоэргических реакций переноса электрона, представляющих наибольший интерес в природе и технике. Исследование спектров и кинетики испускания промежуточных продуктов, образующихся при таком механизме реакции – возбужденных комплексов с переносом заряда, называемых эксиплексами, позволило экспериментально доказать такой механизм реакций фотопереноса электрона и установить его закономерности.

В качестве примера рассмотрены реакции переноса электрона между возбужденными молекулами ароматических соединений и различными донорами и акцепторами электрона. Обсуждается связь скорости переноса электрона по различным механизмам с энергетикой реакции, полярностью среды и другими факторами. Сформулированы критерии доминирования того или иного механизма переноса электрона в зависимости от свойств реагентов и условий протекания реакции.