

УДК 541.515; 539.2; 539.192; 547.413

ФЕРМИ-КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ π -РАДИКАЛАХ. РЕЛЕЙНЫЙ ЗАРЯДОВЫЙ ЭФФЕКТ ГРАНИЧНЫХ МО И ЕГО КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ INDO

Д.М. Смекалкин, *Б.К. Новосадов, Е.А. Поленов,

*МГУ им. М.В. Ломоносова

Впервые описано и теоретически проанализировано наблюдаемое в спектрах ЭПР фторалкилированных π -радикалов физическое явление. Оно названо релейным зарядовым эффектом фторного сверхтонкого взаимодействия (РЗЭ-Ф). Это ярко выраженная зависимость Ферми-контактной спиновой плотности на ядре ^{19}F от заряда радикала. Показана орбитальная природа эффекта.

При структурном сходстве с углеводородами электронные свойства фторорганических соединений часто необычны. Интерпретация валентных свойств атома фтора на основе аналогии с атомом водорода чаще всего неэффективна, и успешна на основе теории МО ЛКАО. Отличия отчётливо выражены у свободных радикалов.

Приведём три ярких примера:

– анион-радикал (АР) бензола $\text{C}_6\text{H}_6\bullet$ (А) является классическим плоским углеводородным π -радикалом, но его фторированный аналог $\text{C}_6\text{F}_6\bullet$ (В) неплоский, его структура нежёсткая, из-за эффекта Яна-Теллера плоское кольцо динамически искажается, возмущённые граничная π -ОЗМО и близлежащая σ -МО смешиваются, возмущение мигрирует в цикле, и в результате константа фторного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на полтора порядка выше, чем следует из формальной аналогии А и В. Этот механизм был детально исследован в работах [1, 2];

– существует первичный АР перфторциклобутана $\text{C}_4\text{F}_8\bullet$ (Н) [3], но углеводородный аналог – АР циклобутана $\text{C}_4\text{H}_8\bullet$ (I) неизвестен, это частица экзотичная и нереальная;

– структурно подобные АР $\text{CH}_3\text{NO}_2\bullet$ (С) и $\text{CF}_3\text{NO}_2\bullet$ (D) в соответствующих условиях устойчивы, но восстановление динитрометана $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ (Е) завершается образованием дианион-радикала

$\text{HC}(\text{NO}_2)_2\bullet = (\text{F})$, и напротив, АР дифтординитрометана $\text{F}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\bullet = (\text{G})$ устойчив и без нарушения структуры [4].

Из-за структурных аналогий пространственно зависимые электронно-ядерные взаимодействия на связях СН и CF передаются функциями с подобными характеристиками. Различны лишь их параметры.

В спектрах ЭПР алкил- и фторалкилзамещённых π -радикалов константы Ферми-контактных сверхтонких взаимодействий (СТВ) с ядрами ^1H и ^{19}F в β -положениях стереоспецифичны. Квантовомеханическое обоснование их конформационных зависимостей стало одной из методологически важных задач теории строения свободных радикалов, но простой вывод системы угловых функций (УФ) констант СТВ для различного числа ядер химически эквивалентных одновалентных атомов в структурных фрагментах $\bullet\text{C}-\text{CA}_n\text{B}_{3-n}$ ($0 \leq n \leq 3$) был осуществлён лишь в работах [5, 6]. Сопутствующее условие – сохранение локальной симметрии заместителя и радикального центра.

Строгость этого вывода ограничена лишь логической общностью теории МО ЛКАО, но из анализа многоцентрового уравнения Шрёдингера с одноэлектронным гамильтонианом в импульсном представлении следует, что его общие решения суть линейные комбинации собственных функций

одноцентровых слагаемых, и переход к спинорному описанию в рамках многоцентрового релятивистского уравнения Дирака принципиально ситуацию не меняет [7]. В настоящее время эти результаты и дают наиболее строгое обоснование одноэлектронной схемы метода МО ЛКАО, положения которой уже последовательно сводятся к аксиомам квантовой механики, превращая его из эвристической концепции в основу общей теории электронных оболочек молекулярных систем. Это качество распространяется на формы аналитического описания электронных свойств, получаемые из теории МО. В их число входят и угловые функции констант β -ядерного СТБ (1) во фрагментах: $\bullet\rangle\text{C-CR}$, $\bullet\rangle\text{C-R}$, $+\bullet\rangle\text{C-R}$, где $\text{R} = \text{CA}_n\text{B}_{3-n}$ ($0 \leq n \leq 3$ и $\text{A}, \text{B} = {}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}$), входящих в структуры соответственно АР, нейтральных радикалов (НР) и катион-радикалов (КР).

Константы СТБ a с ядрами A, B передаются формулой (1) и считаются линейными откликами π -спиновой заселённости $\rho^\pi 2p(\text{C})$ -АО тригонального атома $\bullet\rangle\text{C-}$, рассматриваемой в роли сигнального стартового фактора. Ориентация связи C-X определена двугранным углом ϑ между плоскостью X-C-C и осью $2p(\text{C})$ -АО ($\vartheta = \pi/2 - \angle\text{XCCC}$) и учитывается угловым множителем – функцией $R(\vartheta)$:

$$a = R(\vartheta) \rho^\pi, \quad (1)$$

и она для двух эквивалентных атомов CA_2B -группы принимает общий вид

$$R(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta + Q \sin 2\vartheta, \quad (2)$$

но $Q = 0$ в случае трёх эквивалентных атомов A в CA_3 -группе (I) и одиночного атома A в CAB_2 -группе (II), и получается частный случай – функция Хеллера–Мак Коннелла [8] (3):

$$R(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta, \quad (3)$$

и параметры $(B_0; B_2)$ в этих двух случаях различны.

При быстром вращении CA_3 -группы (CF_3 , CH_3) все три ядра динамически эквивалентны, а угловой множитель $R(\vartheta)$ усреднён по всем поворотным

ориентациям заместителя до постоянного значения, равного:

$$\langle R(\vartheta) \rangle = [R(\vartheta) + R(\vartheta + 2\pi/3) + R(\vartheta + 4\pi/3)]/3 = B_0 + B_2/2 = R(\pi/4) \quad (4)$$

Формула (4) удобна для определения средних значений $\langle R(\vartheta) \rangle$, получаемых из расчётов МО ЛКАО для серии π -радикальных CF_3 -замещённых гомологов и их изомеров.

Введём обозначение $\langle R^F(\vartheta) \rangle \equiv \langle R \rangle$ (для ядер ${}^{19}\text{F}$ во вращающейся CF_3 -группе).

Известно, что константы α -протонного СТБ в ион-радикальных парах альтернантных углеводородов в одних и тех же положениях во фрагменте $+\bullet\rangle\text{C-CH}$ больше, чем во фрагменте $\bullet\rangle\text{C-CH}$, но в любом случае отличие от фрагмента $\bullet\rangle\text{C-CH}$ в НР не более 15%.

Иная картина следует из экспериментальных данных для фторного СТБ в радикалах, содержащих CF_3 -группы. У АР гексакис(трифторметил)бензола $\text{C}_6(\text{CF}_3)_6\bullet$ (J), тетракис(трифторметил)этена $\text{C}_2(\text{CF}_3)_4\bullet$ (K) [9] и трифторэтильного НР $\bullet\text{H}_2\text{C-CF}_3$ (L) [10] динамически усреднённые константы фторного СТБ равны $[a^F(\text{A}), a^F(\text{B}), a^F(\text{B})] = [7.6, 22.4, 28.8]$ Э. Спиновые заселённости ρ^π определены лишь топологией структур (J, K, L) и симметрией нормированных π -ОЗМО: $[\rho^\pi(\text{A}), \rho^\pi(\text{B}), \rho^\pi(\text{B})] = [1/6; 1/2; 1]$, и их соотношение не зависит от расчётного приближения теории МО ЛКАО. В результате формула (1) приводит к значениям $[\langle R \rangle_{\text{A}}, \langle R \rangle_{\text{B}}, \langle R \rangle_{\text{B}}] \cong [46; 44; 29]$ G, и $\langle R \rangle_{\text{AP}} \approx 1.5 \langle R \rangle_{\text{НР}}$. Замена фрагмента $\bullet\rangle\text{C-CF}_3$ в НР фрагментом $\bullet\rangle\text{C-CF}_3$ в АР вызывает резкое возрастание множителя $\langle R \rangle$.

Этот скачок назовём «релейным зарядовым эффектом» β -фторного СТБ (РЗЭ-F).

Вероятно, ещё в работах [11, 12] РЗЭ-F наблюдался в изоэлектронных НР $\bullet\text{ON}(\text{CF}_3)_2$ (M) и АР $\bullet\text{OC}(\text{CF}_3)_2$ (N) в виде яркого, но эпизодического явления, проявившись в отличии и измеренных констант фторного СТБ, и вычисленных спиновых заселённостей $2s(\text{F})$ -АО (INDO).

Тем не менее, вывод об его общности тогда не последовал.

Для его моделирования следует расширить круг исследуемых объектов, организовав подходящую последовательность гомологов, в которой можно представить радикалы в различных зарядовых формах, и этой задаче посвящено настоящее исследование, где впервые проводится квантовохимическое исследование РЗЭ-Ф.

Для фторалкилированных КР экспериментальные данные отсутствуют, но РЗЭ-Ф был выявлен в ряду CF_3 -содержащих полиенов в триаде АР–НР–КР с помощью расчётов МО ЛКАО НХФ ССП по методу Рутаана и расчётов UB3LYP (6-31G) [13].

В настоящей работе методом INDO для установления РЗЭ-Ф были выполнены модельные квантовохимические расчёты плоских линейных ненасыщенных гомологов $\text{C}_n(\text{CF}_3)_m\text{H}_{n+2-m}$ ($n=1-8$, $1 \leq m \leq 6$) в нейтральных радикалах (НР) и АР. Гомологи с чётными цепями [$n=2k$, $k \in \mathbb{Z}_0 \{0,1,2,3,\dots\}$] были изучены в виде АР $\text{C}_{2k}\text{H}_{2k+2-m}(\text{CF}_3)_m$, а с нечётными цепями $\text{C}_{2k+1}\text{H}_{2k+3-m}(\text{CF}_3)_m$ ($n=2k+1$, $k \in \mathbb{Z}_0 \{0,1,2,3,\dots\}$) уже в основной конфигурации являются НР. Были изучены лишь изомеры без стерических напряжений в *транс*-конфигурациях плоских ненасыщенных углеродных цепей. Из них образована единая гомологическая серия с общей формулой $\text{C}_n(\text{CF}_3)_m\text{H}_{n+2-m}$ ($1 \leq n \leq 8$) в состояниях с открытыми оболочками, как то: CF_3 -замещённых метильных радикалов (I), этенов (II), аллилов (III), бутadiens (IV), пентадиенилов (V), гексатриенов (VI), гептатриенилов (VII), октатетраенов (VIII).

После формулы каждого исходного углеводородного НР или АР с цепью C_n в скобках перечислены изученные трифторметилированные гомологи и их изомеры. Простой символ молекулы введён в виде группы цифр, отделённых запятыми. Каждая цифра означает номер атома С, с которым в цепи C_n связана CF_3 -группа, и число цифр в выделенной запятыми группе (в изученном ряду не более пяти) равно числу CF_3 -групп в

изученном радикале, как то: $\text{CH}_3\bullet$ (1, 11, 111) (I); $\text{C}_2\text{H}_4\bullet$ (1, 11, 12) (II); $\text{C}_3\text{H}_5\bullet$ (1, 2, 12, 13) (III); $\text{C}_4\text{H}_6\bullet$ (1, 2, 12, 13, 14, 23, 134) (IV); $\text{C}_5\text{H}_7\bullet$ (1, 2, 3, 11, 12, 13, 14, 15, 23, 114, 115, 125, 135, 1145, 1155, 1245) (V); $\text{C}_6\text{H}_8\bullet$ (1, 2, 3, 12, 13, 14, 15, 16, 25, 34, 125, 134, 136, 145) (VI); $\text{C}_7\text{H}_9\bullet$ (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17) (VII); $\text{C}_8\text{H}_{10}\bullet$ (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 36, 45, 134, 136, 137, 237, 267, 278, 367, 1278, 1347, 1458, 12568) (VIII).

Всего изучено 107 модельных структур НР и АР с плоскими π -системами при полной оптимизации геометрии. Среди них системы с цепями C_n ($1 \leq n \leq 8$) без стерических напряжений, с симметрией не ниже точечной группы C_s , иногда C_{2h} , а также две ароматические серии паразамещённых НР феноксилов 4-Х- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}\bullet$ (IX) и АР цианбензолов 4-Х- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}\bullet$ (X), где $\text{X} = \text{CF}_n\text{H}_{3-n}$ и их «изоэлектронные» аналоги $\text{X} = \text{CYF}_{n-1}\text{H}_{3-n}$, где $\text{Y} = \text{F}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{OCF}_3$ [1]. Ориентация CF_3 -групп всюду общая: из трёх атомов F один лежит в узловой плоскости π -системы, и относительно неё симметрично расположены два других.

В НР (IX) и АР (X) РЗЭ-Ф был изучен вместе с эффектом изоэлектронной инвариантности угловых функций фторного СТВ, который был описан нами в работе [6].

Топологическое распределение парциальных заселённостей π -ОЗМО вдоль цепи нечётного полиена $\bullet\text{C}_n\text{H}_{n+2}$ ($n=3, 5, 7,\dots$) равномерно альтернировано, его вид $(k, 0, k, 0, \dots, k)$, где $k = 2/(n+1)$, поскольку через один атом С чередуются узлы граничной ОЗМО.

Во избежание физически не обоснованных и не контролируемых вычислительных погрешностей, усредняемых по изомерам искомым величин $\langle R \rangle$, в том числе и вследствие приближения НХФ, в анализ искомого РЗЭ-Ф не включались узловые положения ОЗМО, а также те положения у АР, где малы предписанные топологией одноэлектронные парциальные заселённости чисто делокализационной природы. Усреднённые угловые факторы были

найлены как безразмерные отношения $\langle R \rangle = 1/3[\Sigma \rho(2sF)]/\rho(2pC)$, где $\rho(2pC)$ – суммарная спиновая заселённость $2p$ -АО на радикальном центре $\bullet C-$ или $\bullet C-$. Она лишь незначительно отличается от ρ^π в уравнении (1), не меняет сути дела, но удобнее для вычислений.

Усреднённые по изомерам значения $\langle R \rangle$ экспоненциально зависят от числа CF_3 -групп в НР и АР гомологов с линейной структурой. Они представлены графически на рис. 1. В ряду АР этена $\bullet C_2H_4$ (II) у АР его производных $\bullet C_2(CF_3)_nH_{4-n}$ среди всех изученных радикалов значения $\langle R \rangle$ наивысшие. Они лежат выше области графика, на котором верхняя кривая принадлежит ряду C_4 . Среди НР наибольшие $\langle R \rangle$ в ряду НР $\bullet C(CF_3)_nH_{3-n}$ у производных метильного радикала $\bullet CH_3$ (I), но они ниже, чем в ряду АР (II). В рядах I и II π -системы малы, и возмущения наиболее резкие. Соответствующие значения $\langle R \rangle$ были исключены из статистических оценок вместе с данными для ряда C_7 из-за того, что в нём не представлено достаточное число структур. Все эти коррекции касаются лишь статистических аппроксимаций, не затрагивая физической сущности РЗЭ-Ф.

Факторы $\langle R \rangle$ у АР всюду выше, чем у НР. Они разделены «зоной», сужающейся с увеличением числа CF_3 -групп в радикале. Сопоставляя данные эксперимента и расчётов INDO, можно оценить её ширину примерно в $\sim 0.0015 \pm 0.0005$ а.е. по шкале INDO, и в единицах энергии в $\sim 5.5 \times 10^{-3}$ Дж/моль, а максимальное отличие $\langle R \rangle$ определяется непосредственно разностью экспериментальных значений во фрагментах $\bullet C-CF_3$ (у J, K) и $\bullet C-CF_3$ (у L) и составляет около 1.6×10^{-2} Дж/моль. Возможны и более точные оценки, но это не является целью работы. Верхняя граница этой зоны «запрещённых в INDO» значений почти плавно сочетает кривые АР с цепями $C_8-C_6-C_4$, а её нижняя граница совпадает с кривой НР с цепью C_5 .

Отметим, что в пределах изученной

серии радикалов области АР и НР линейных CF_3 -замещённых π -систем разделены на рис. 1 также горизонтальной границей, и по данным расчётов INDO UHF в этой графической форме наглядно проявляется РЗЭ-Ф.

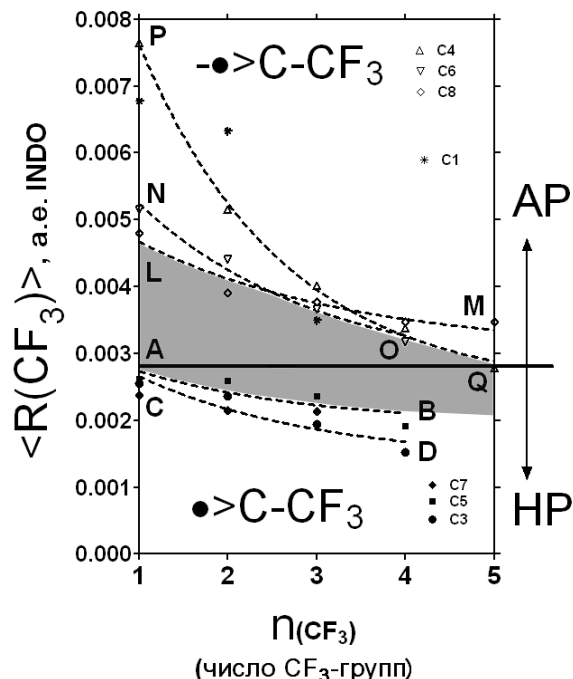


Рис. 1. Множители $\langle R(CF_3) \rangle$ в изомерах CF_3 -замещённых гомологов в линейных НР и АР $C_8 \geq C_n \geq C_3$. Релейный зарядовый эффект СТБ с ядрами ^{19}F по данным расчётов МО ЛКАО НХФ по методу INDO.

Вместе с рядами I–VIII были изучены *пара*-замещённые феноксильные НР и АР цианбензолов, параметры функции Хеллера–Мак Коннелла для CF_3 -групп равны: $(B_0 \times 10^3; B_2 \times 10^3) = (0.00; 3.815)$ у $4-CF_3-C_6H_4-O\bullet$ и $(B_0 \times 10^3; B_2 \times 10^3) = (-0.28; 11.76)$ у $4-CF_3-C_6H_4-CN\bullet$. Параметры B_0 пренебрежимо малы по сравнению с B_2 . В этой паре ароматических радикалов втрое увеличивается параметр B_2 при переходе от НР к АР, и подтверждается общая природа РЗЭ-Ф – он проявляется у систем с разной топологией

Введём модель, позволяющую объяснить механизм РЗЭ-Ф в триаде АР-НР-КР.

При обратимом превращении в ион-радикал нейтральная молекула (НМ) получает неспаренный электрон, и он

почти целиком локализован в π -системе. В граничную ОЗМО изоструктурных АР и КР превращаются разные МО исходной НМ: у АР это разрыхляющая НСМО с одноэлектронным избытком, а у КР это связывающая ВЗМО с одноэлектронным дефицитом. Учтём отличие в механизме электронного смещения между системой сопряжения и заместителем.

Невозмущённая π -ОЗМО с её разрыхляющим происхождением может быть в АР лишь электронным донором на заместитель, но атом F – лишь вынужденным акцептором, невзирая на его почти предельную электронную насыщенность в валентном состоянии при отсутствии вакантных АО в пределах базиса.

Напротив, в КР атом F является донором вследствие его электронной насыщенности и из-за суммарного электронного дефицита в π -фрагменте на связывающей ОЗМО.

Независимо от величины эффекта, от направления и степени смещения электронной плотности между π -системой и заместителем, его результатом может быть лишь понижение энергии системы. Обозначим заряд ион-радикала и свяжем его с электронным избытком или дефицитом в оболочке радикала $Q_{\pm} = -\Delta N = \pm 1$ и учтём последствия зарядовых перераспределений при формировании граничной МО.

Представим РЗЭ фторного СТБ в изоструктурной паре АР–КР как следствие изменения эффективных зарядов экранированных ядер в радиальных частях базисных АО. Для описания Ферми-контактного СТБ были бы пригодны ns -АО, полученные по методу Хартри–Фока, но у них есть лишь численное представление, и как базис они неудобны.

Приемлемы также и слэтеровские двухэкспонентные ns -АО в виде «дубль-дзета»-базиса, но теоретически наилучший базис из водородоподобных АО (ВАО) с варьируемыми параметрами

$$\Delta\zeta = \frac{\partial\zeta}{\partial\varepsilon_n} \cdot \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial E(1,2,3,\dots K)} \cdot \frac{\partial E(1,2,3,\dots K)}{\partial\delta_F(1,2,3,\dots K)} \cdot \frac{\partial\delta_F(1,2,3,\dots K)}{\partial N_{\pi}} \cdot \Delta N_{\pi} \quad (6)$$

Слэтера и эффективными зарядами ядер с его естественным достоинством – полнотой, исключающей излишние дополнения в обобщённых Фурье-разложениях.

Признаки одноэлектронных состояний наиболее близки к ВАО вблизи ядра, где и возникает Ферми-контактное СТБ. Отклонения от ВАО значительны при удалении от ядра – на периферии, где формируются валентные взаимодействия с соседними атомами.

Для явной имитации окооядерных эффектов за счёт валентной $2s(F)$ -АО в качестве базиса используем орбитальные уровни ВАО, задаваемые модифицированной формулой Бора (5), в которой с помощью эффективного заряда учитывается экранирование в непосредственной близости от ядра:

$$\varepsilon_n = -\frac{\zeta^2}{2n^2}; \quad (5)$$

О правомочности такого подхода говорит существование ридберговских уровней, которые удовлетворительно описываются методом квантового дефекта в твёрдом теле и в молекуле. И орбитальные уровни таких ВАО, и эффективный заряд следует считать функциями энергии оболочки:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= f[\zeta, E(1,2,3,\dots K)]; \\ \zeta &= F[\varepsilon_n, E(1,2,3,\dots K)]; \end{aligned}$$

где K – число электронов в оболочке, E – энергия оболочки.

Отметим, что уровень ε_n должен быть предельным решением «обратной» задачи – поиска оптимального спектра базисных ВАО из «реального» спектра многоэлектронных уровней молекулы, и в этом смысле его приходится считать величиной виртуальной.

Свяжем приращение эффективного заряда ядра ^{19}F с зарядом радикала через адиабатические изменения характеристик электронной оболочки. Возникает цепь производных:

Чем выше энергия МО, тем более диффузна МО. Связывая параметр Слэтера с энергией граничной ОЗМО, находим производную ζ' . Её знак отрицательный: $\text{sign}(\zeta') = -1$:

$$\zeta' = \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon_n} = \frac{\partial \sqrt{-2n^2 \varepsilon_n}}{\partial \varepsilon_n} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{(-2n^2)}{\sqrt{-2n^2 \varepsilon_n}} = -\frac{n^2}{\zeta} < 0 \quad (7)$$

$$\text{Производная (2)} \quad \varepsilon_n' = \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial E(1, 2, 3, \dots K)} > 0$$

отражает изменение орбитального уровня базисной АО при сдвиге всей электронной энергии радикала. Числитель и знаменатель изменяются, вероятно, симбатно, и производная ε_n' положительна: $\text{sign}(\varepsilon_n') = +1$.

Перемножая знаки всех производных, получаем искомый знак приращения эффективного заряда на ядре ^{19}F для трёх исследуемых зарядовых форм радикала:

$$\{\text{sign}[\Delta\zeta(^{19}\text{F})]\}_{\text{AP,HP,KP}} = [\text{sign}(\zeta') \cdot \text{sign}(\varepsilon_n') \cdot \text{sign}(E') \cdot \text{sign}(\delta_F')] \cdot \Delta N^\pi_{\text{AP,HP,KP}} = (-1) \cdot (+1) \cdot (-1) \cdot (+1) \cdot \Delta N^\pi_{\text{AP,HP,KP}} = +1; 0; -1. \quad (8)$$

Радиальная компонента нормированной 2s-ВАО создаёт контактную спиновую плотность на ядре, равную

$$|\Psi_{2s}(0)|^2 = |R_{2s}(r=0)|^2 = (Z/a_0)^3/2 \rightarrow \rightarrow (\zeta/a_0)^3/2, \quad (9)$$

где a_0 – борковский радиус.

Вводя эффективный заряд ядра, получаем сдвиги контактной плотности между формами АР–НР–КР в виде:

$$\Delta|\Psi_{2s}(0)|^2 = (3/2a_0^3)\zeta^2\Delta\zeta. \quad (10)$$

Согласно этой модели, константа СТВ с ядром ^{19}F по сравнению с НР увеличена в АР и уменьшена в КР, что и составляет суть РЗЭ-Ф. И его знак, и его величина отличают его от зарядовой зависимости СТВ с протонами в плоских ароматических АР и КР.

Эта теоретическая схема предназначена для явного учёта локальных эффектов химической структуры и реализует многоступенчатую модель

$$\text{Производная (3)} \quad E' = \frac{\partial E(1, 2, 3, \dots K)}{\partial \delta_F(1, 2, 3, \dots K)}$$

связана с изменением орбитальной энергии электрона при сдвиге энергии коллектива вследствие смещения заряда внутри структуры радикала. Величина E' может быть лишь отрицательной: $\text{sign}(E') = -1$.

$$\text{Производная (4)} \quad \delta_F' = \frac{\partial \delta_F(1, 2, 3, \dots K)}{\partial N^\pi}$$

отражает сдвиг парциальной электронной плотности на атоме F при изменении заряда радикала и может быть только положительной: $\text{sign}(\delta_F') = +1$.

Наконец, последняя величина ΔN^π представляет собою главную причину всех изменений – электронный избыток либо дефицит в радикале, т.е. $\Delta N^\pi = +1; 0; -1$ соответственно у АР, НР, КР.

«сигнал–отклик». Она может быть адаптирована для описания и структуры, и проблем элементарного превращения в кинетике, в том числе для учёта межмолекулярных взаимодействий, включая эффекты сольватации.

Отметим, что эффект зависимости фторного Ферми-контактного взаимодействия от зарядовой формы радикала уверенно воспроизводится на основе одноэлектронной теоретической схемы МО ЛКАО независимо от уровня расчётной схемы в методах как неэмпирических, так и полуэмпирических – на уровне INDO.

Это явное свидетельство физической природы впервые описанного эффекта, связывающего свойства граничного электронного слоя в открытой оболочке радикала с доступными для измерений контактными спиновыми плотностями непосредственно на ядрах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Shchegoleva, L. N. Potential energy surface of $C_6F_6^-$ radical-anion / L. N. Shchegoleva, I. V. Beregovaya, P. V. Schastnev // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 312, № 2-4. – P. 325–332.
2. Beregovaya, I. V. Potential energy surface of fluorobenzene radical-anions / I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva // Int. J. Quant. Chem. – 2002. – Vol. 88. – P. 481–488.
3. Shiotani, M. Electron Spin Resonance Spectrum of the Perfluorocyclobutane Radical Anion / M. Shiotani, F. Williams // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, № 13. – P. 4006–4007.
4. Сыркин, Я. К. К вопросу о строении анион-радикала дифтординитрометана / Я. К. Сыркин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 181, № 3. – С. 621–623.
5. Обоснование угловой зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в β -положении π -радикалов / Е. А. Поленов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 8. – С. 1909–1913.
6. Орбитальная модель сверхсопряжения, элементарная теория угловых функций стереоспецифических констант СТВ и их изоэлектронная инвариантность в галогеналкилзамещённых π -радикалах / Е. А. Поленов [и др.] // Изв. РАН, сер. физ. – 2004. – Т. 68, № 7 – С. 1066–1069.
7. Новосадов, Б. К. Методы решения уравнений квантовой химии: Основы теории молекулярных орбиталей / Б.К. Новосадов. – М.: Химия, 1988. – 184 с.
8. Heller, C. Radiation damage in organic crystals. II. Electron spin resonance of $(CO_2H)CH_2CH(CO_2H)$ in succinic acid / C. Heller, H. M. Mc Connell // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, № 5 – P. 1535–1539.
9. Поленов, Е. А. Спектры ЭПР анион-радикалов ряда этилена, содержащих группы CN и CF_3 / Е. А. Поленов, С. Р. Стерлин // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1978. – № 3. – С. 704–707.
10. Jinguji, M. Anisotropic fluorine and proton hyperfine interaction and motional effects in the electron spin resonance spectrum of the β,β,β -trifluoroethyl radical ($CF_3CH_2\cdot$) in an argon matrix at 4.2 K / M. Jinguji, K. C. Lin, C. A. McDowell, P. Raghunathan // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 65, № 10. – P. 3910–3914.
11. Knolle, W. The Structure of ketyl radicals. Carbon-13 splitting in electron spin resonance spectrum of hexafluoroacetone ketyl / W. Knolle, J. Bolton // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 19. – P. 5411–5412.
12. Morokuma, K. Molecular orbital interpretation on fluorine hyperfine splitting in the trifluoromethyl group / K. Morokuma // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 19. – P. 5412–5413.
13. Новосадов, Б. К. К вопросу о зарядовой зависимости констант СТВ в спектрах ЭПР органических π -радикалов / Б. К. Новосадов, Е. А. Поленов, Д. М. Смекалкин // Молекулярное моделирование : докл. 5 Всерос. конф. РАН. ГЕОХИ. МГУ, 18-20 апр. 2004. – М., 2004. – С. 79.