

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.Н.ВОРОЖЦОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

---

На правах рукописи

**БЕРЕГОВАЯ Ирина Владимировна**

**Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа  
квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной  
способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными  
молекулами**

1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант  
д.х.н. Щеголева Людмила Николаевна

Новосибирск – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ И ТОЛКОВАНИЕ ТЕРМИНОВ .....	12
ГЛАВА 2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	16
2.1. Поверхности потенциальной энергии анион-радикалов полифторароматических соединений. Интерпретация данных экспериментальных методов (ОД ЭПР и ВМЭ)..	16
2.1.1. Литературные данные.....	16
2.1.2. Анион-радикал 1,3,5-трифторбензола.....	19
2.1.3. Анион-радикал 1,2,4-трифторбензола.....	22
2.1.4. Анион-радикалы изомерных 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолов .....	28
2.1.5. Расширение ароматической системы. Анион-радикалы октафтор- и изомерных тетрафторнафталинов .....	32
2.1.6. Поверхности потенциальной энергии АР полифтораренов, содержащих многоатомный заместитель (NH <sub>2</sub> , COO <sup>-</sup> ).....	38
2.1.7. АР перфторбензоциклобутена .....	45
2.2. Мономолекулярная фрагментация анион-радикалов полифторированных ароматических соединений и их производных .....	48
2.2.1. Предварительные замечания и литературные данные .....	48
2.2.2. Фрагментация АР октафторнафталина. Псевдовращение – механизм переноса плотности неспаренного электрона .....	54
2.2.3. АР пентафторанилина. Фрагментация в неполярном растворителе .....	59
2.2.4. ППЭ АР 2-аминогептафторнафталина.....	63
2.2.5. Позиционная зависимость механизма фрагментации АР фторзамещенных бензоатов.....	65
2.2.6. Квантовохимическая интерпретация результатов восстановительного гидродегалогенирования 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина .....	74
2.2.7. Восстановительное гидродефторирование изомерных полифторксилолов. Анализ с точки зрения строения ППЭ промежуточно образующихся анион-радикалов.....	80
2.2.8. О неприменимости метода координаты реакции к исследованию фрагментации АР галогенаренов.....	94
ГЛАВА 3. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКАНОВ.....	96
3.1. ППЭ и константы СТВ КР циклогексана.....	96
3.2. Потенциальные поверхности КР алкилзамещенных циклогексанов.....	98

3.3. Сходство и различия в строении ППЭ КР изомерных декалинов .....	103
3.4. Корреляция экспериментально определённых времён спин-решёточной релаксации и рассчитанных высот барьеров псевдovращения.....	110
3.5. Поверхность потенциальной энергии и константы протонного СТВ катион-радикала циклопентана .....	112
<b>ГЛАВА 4. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ДИМЕРЫ И АССОЦИАТЫ: СТРОЕНИЕ ППЭ И СТРУКТУРНАЯ НЕЖЁСТКОСТЬ .....</b>	<b>123</b>
4.1. Псевдovращение катион-радикала бензола, ассоциированного с нейтральными молекулами $M = \text{HCN}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$ .....	123
4.2. ППЭ сэндвичего димера бензола и его катион-радикала.....	132
4.2.1. Обзор литературных данных, постановка задачи и обсуждение путей и методов её решения.....	132
4.2.2. Построение схемы ППЭ для сэндвичего димера бензола .....	135
4.2.3. Качественное построение схемы ППЭ $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+\cdot}$ .....	142
4.2.4. Результаты расчётов.....	145
4.3. Анион-радикальные димеры полифтораренов.....	157
4.3.1. Сэндвичевые анион-радикальные димеры .....	159
4.3.2. АРД 4-амино-нонафторбифенила.....	164
<b>ГЛАВА 5. ИОН-МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА (АТОМА ВОДОРОДА) .....</b>	<b>169</b>
5.1. Механизм фрагментации катион-радикала 1,2-диметоксиэтана (моноглима) ..	169
5.2. Квантовохимическая модель ионизации этиленкарбоната. Снятие противоречия между экспериментальными данными.....	174
5.2.1. Потенциальная поверхность КР этиленкарбоната.....	175
5.2.2. Результаты расчётов димерных ассоциатов нейтральных молекул этиленкарбоната .....	176
5.2.3. Ионизация ассоциатов $(\text{EC})_2$ и трансформации дочерних катион-радикальных структур .....	179
5.2.4. Орбитальная изомерия $(\text{EC})_2^{+\cdot}$ .....	188
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>190</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>191</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>193</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>195</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. СПЕКТРЫ ОД ЭПР .....</b>	<b>212</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Управление химическими процессами и создание технологий получения востребованных продуктов и новых материалов невозможно без детального понимания механизмов химических реакций. В этой связи, одной из основных проблем современной органической химии является изучение реакционных интермедиатов, их строения, свойств и взаимодействия с молекулами окружения. Многие химические и биологические процессы протекают с промежуточным образованием ион-радикалов (ИР), например, такие синтетически значимые реакции, как ароматическое электрофильное замещение, нуклеофильное замещение по механизму  $S_{RN}1$ , восстановительное дегалоидирование, электрохимический синтез нитроксильных радикалов. ИР возникают при облучении вещества, играя ключевую роль в фото- и радиационной химии. Одноэлектронное окисление и восстановление являются эффективными способами активации молекул к разнообразным химическим превращениям.

Достигнутый уровень экспериментальных методов исследования радикальных интермедиатов, в первую очередь – методов электронного магнитного резонанса, даёт возможность регистрировать и изучать строение и свойства частиц с очень короткими временами жизни, вплоть до нескольких наносекунд. А современное развитие вычислительной техники позволяет сделать квантовую химию действительно эффективным инструментом, как для интерпретации экспериментальных результатов, так и для получения информации о недоступных для экспериментального исследования интермедиатах и переходных состояниях химических реакций.

Высокая химическая (и биологическая) активность ион-радикальных частиц в значительной мере обусловлена возможностью, разнообразием и легкостью их структурных изменений. Для теоретической интерпретации спектрального поведения и реакционной способности структурно нежестких объектов, как правило, недостаточно рассмотрения только одной стационарной структуры, пусть даже минимальной энергии. В таких случаях необходимо исследование полной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) или ее фрагментов. Более того, поскольку ситуация изолированной частицы достаточно редко реализуется в природе или условиях эксперимента, желательно, а часто и необходимо, непосредственное включение в расчеты молекул среды, противоиона, партнера реакции и др. Подобные ресурсоемкие исследования стали возможны сравнительно недавно.

В свете вышесказанного, представленные в диссертации систематические исследования электронного строения и потенциальных поверхностей органических ИР и их ассоциатов с молекулами окружения, направленные на интерпретацию наблюдаемых спектральных свойств и реакционной способности изучаемых объектов, а также на расширение теоретических представлений об элементарных стадиях и механизмах химических процессов, протекающих с промежуточным образованием ИР, безусловно, являются актуальными.

**Степень разработанности темы исследований.** Отправной точкой настоящего исследования послужили работы моего учителя и научного консультанта Щёголевой Людмилы Николаевны с соавторами. Эти пионерские работы по интерпретации констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и установлению строения ППЭ анион-радикала (АР) гексафторбензола стали краеугольным камнем для исследований, которые продолжаются до сих пор. К началу работ, представленных в диссертации, уже были установлены причины и закономерности возникновения разнообразных структурных искажений в ИР ароматических и ненасыщенных соединений; показано, что ППЭ низкосимметричных производных ян-теллеровских (ЯТ) ионов могут сохранять вид поверхностей псевдовращения; проанализирована возможность пересечения термов  $\pi$ -состояний в рядах ИР низкосимметричных частично фторированных бензолов и показано, что в случае АР псевдовращение не зависит от наличия пересечения  $\pi$ -термов, поскольку является обходом пересечения потенциальных поверхностей неплоских ядерных конфигураций; были изучены ППЭ и предсказана структурная нежесткость АР 1,2,3-трифторбензола и декафторбифенила; проанализирована связь структурных искажений с перераспределением электронной плотности; определены основные механизмы молекулярного распада галогенароматических АР с отщеплением галогенид-иона и предложена интерпретация закономерностей протекания данной реакции в рядах АР галогензамещенных бензонитрилов и бензоатов.

Изучение потенциальных поверхностей ИР органических молекул является сравнительно новой темой. Подобные расчеты столь больших систем с открытой оболочкой были просто невозможны до появления мощных современных компьютеров. Да и подход к описанию свойств молекулярных систем на основе рассмотрения только структуры минимальной энергии оказался весьма устойчивым. В силу этого степень разработанности заявленной темы к началу работы над диссертацией не была, да и не могла

быть, высокой. Кроме того, научная работа, отвечая на одни вопросы, порождает другие. Необходимо было продолжить накопление фактического материала, расширить круг изучаемых объектов, повысить уровень расчетов. В представленной диссертации помимо ИР ароматических молекул рассмотрены катион-радикалы (КР) циклических алканов, бициклические и димерные ион-радикальные системы. Предшествующие исследования практически не коснулись таких вопросов, как влияние сольватации на строение ППЭ или возможность сохранения структурной нежесткости по отношению к псевдотворщению при взаимодействиях ЯТ ИР с молекулами окружения. Насколько нам известно, последний вопрос до наших работ в литературе не поднимался.

**Целью** работы является систематическое изучение методами квантовой химии органических ион-радикалов – короткоживущих реакционных интермедиатов, их строения, свойств и взаимодействия с молекулами окружения.

Были поставлены и решены следующие основные **задачи**:

1. Продолжено изучение ППЭ АР полифторароматических соединений с целью анализа влияния на их строение симметрии молекулы-предшественника, растворителя, введения многоатомного заместителя, расширения ароматической системы. Интерпретированы спектральные и химические свойства изученных частиц, определяемые строением ППЭ.

2. ППЭ КР ряда циклических алканов рассмотрены на предмет обнаружения связи строения ППЭ с особенностями парамагнитной релаксации этих КР.

3. Для широкого круга АР полифторсодержащих ароматических соединений установлен механизм их мономолекулярной фрагментации с отщеплением фторид-иона и дана интерпретация закономерностей восстановительного дефторирования их нейтральных предшественников.

4. Изучено влияние ион-молекулярной ассоциации на строение и структурную жесткость ИР ароматических молекул. Рассмотрены потенциальные поверхности (или их фрагменты) образующихся ассоциатов.

5. Найдены пути трансформации первичных катион-радикальных частиц, возникающих при ионизации диметилловых эфиров полиэтиленгликолей (глимов) и этиленкарбоната, согласующиеся с данными времязрешенного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар (ВМЭ).

### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.**

Впервые детальные исследования адиабатических ППЭ легли в основу систематических исследований структурных особенностей и физико-химических свойств ИР широкого круга органических соединений. Полученные результаты показали эффективность такого подхода, существенно расширив общие представления об этих объектах и позволив дать теоретическую интерпретацию большому числу экспериментально наблюдаемых фактов и закономерностей. Сделанные в ходе работы теоретические предсказания, определив интересные для изучения объекты, привели к проведению новых экспериментальных исследований и стимулировали модернизацию установки для проведения экспериментов методом ВМЭ.

Научная новизна представленных результатов обеспечена также уникальностью экспериментальной базы и высочайшей научной квалификацией наших соавторов-физиков (ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН): значительное число ион-радикальных частиц и ассоциатов, рассмотренных в диссертации, зафиксированы ими впервые. Соответственно и данные о свойствах этих объектов не имеют аналогов в литературе.

Однако нам удалось получить новую информацию и об объектах, давно и тщательно изучаемых, а именно о нейтральном и катион-радикальном димерах бензола. Особенно хочется отметить, что, казалось бы, очевидное представление о последнем как об ЯТ ионе, на поверку оказывается не верным.

Мы полагаем, что обладаем приоритетом в таких вопросах, как сохранение структурной нежесткости ЯТ ИР при их взаимодействиях с молекулами окружения и роль псевдовращения в селективности мономолекулярной фрагментации АР полифторароматических соединений.

Новым является и вывод о необходимости учёта слабых межмолекулярных взаимодействий при рассмотрении процессов первичной ионизации в полярных жидкостях.

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении глубокой внутренней связи структурной нежесткости (ион-радикальных) молекулярных систем с их химической активностью и механизмами превращений и в отработке подходов к изучению этой связи.

Получение информации о строении и свойствах короткоживущих активных частиц, установление механизмов их превращений и факторов, влияющих на реализацию

этих механизмов – всё это, являясь предпосылками целенаправленного синтеза, придаёт нашим исследованиям практическую значимость.

### **Методология и методы исследования.**

Квантовохимические расчеты, главным образом, проводились в рамках теории функционала плотности (DFT), с использованием широко употребляемых функционалов (B3LYP, BHHLYP,  $\omega$ B97X-D и др.) и базисов. Расчёты включали локализацию стационарных точек ППЭ, определение их типа и установление связей между ними. В отдельных случаях были выполнены расчёты методами MP2, OO-RI-MP2 и EOM-IP-CCSD.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. ППЭ ИР многих циклических органических молекул, как насыщенных, так и ненасыщенных, имеют сложное многоямное строение, что находит отражение в физико-химических свойствах этих объектов. Несмотря на вибронную природу таких ППЭ, пути обхода конических превращений могут быть рассчитаны в рамках адиабатического приближения.
2. Скорость спин-решёточной релаксации КР циклических алканов связана с их структурной нежесткостью по отношению к псевдовращению.
3. Экспериментально наблюдаемые закономерности восстановительного гидродефторирования полифторароматических соединений обусловлены закономерностями мономолекулярной фрагментации промежуточно образующихся АР.
4. ЯТ КР бензола сохраняет структурную нежесткость по отношению к псевдовращению при образовании ассоциатов с молекулами растворителя или нейтральным предшественником – молекулой бензола.
5. Внеплоскостные искажения, присущие АР полифтораренов, препятствуют образованию димерных структур при взаимодействии этих АР с нейтральными молекулами-предшественниками.
6. Предложенная квантовохимическая модель ионизации этиленкарбоната позволяет дать непротиворечивую интерпретацию экспериментальных результатов, полученных методами ВМЭ и импульсного радиолиза.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов данной работы обеспечена применением современных методов квантовой химии, проведением расчетов разными методами, тщательным анализом результатов и обязательным их сопоставлением с имеющимися экспериментальными данными. Корректность описания потенциальных



поверхностей подтверждается адекватностью интерпретации спектральных данных ЭПР (включая температурную зависимость спектров), основанной на расчётах магнитно-резонансных и энергетических параметров для стационарных структур этих ППЭ.

**Апробация результатов.** Работы выполнялись в соответствии с программами и планами НИР НИОХ СО РАН, их результаты включены в отчеты института. Исследования неоднократно поддерживались грантами РФФИ (08-03-00495, 13-03-000427, 17-03-00564). Доклад на основе публикаций [31, 39, 40, 44, 46], представленный соискателем на конкурсе научных работ НИОХ СО РАН 2015 года, занял первое место. Результаты исследования были представлены на 12-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Kazan, 2009), DAE-BRNS Eleventh Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (India, 2012), VIII и IX International Voevodsky Conferences Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Russia, 2012, 2017), XX, XXI, XXIV, XXV и XXXI конференциях «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008, 2009, 2012, 2013, 2019), Всероссийской конференции по квантовой и математической химии (Уфа, 2017), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017, 2021, 2022), и других российских и международных конференциях.

**Личный вклад соискателя** состоит в постановке цели и выборе задач представленного теоретического исследования; анализе литературы, построении квантовохимических моделей и проведении основной массы расчётов; в интерпретации данных и оценке применимости расчётных методов; в непосредственном участии в обработке, обсуждении и обобщении результатов, полученных лично или в соавторстве. Все экспериментальные данные, представленные в диссертации, получены соавторами или взяты из литературных источников.

**Публикации.** По материалам работы опубликован один обзор и 21 статья в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также тезисы докладов на научных конференциях и симпозиумах.

В тексте диссертации и списке литературы номера публикаций, содержащих материал диссертационной работы, выделены подчёркиванием.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав (первая глава содержит описание расчётных методов и комментарии относительно

терминов, не являющихся общеупотребимыми; остальные главы посвящены описанию результатов), заключения и выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы и приложения. Она изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 39 таблиц. Список литературы включает 175 наименований, в число которых входят 23 работы автора по теме диссертации.

**Содержание диссертации соответствует п. 2:** «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры и спектральные характеристики изолированных атомов и молекул, а также их ионов; структура и свойства ... кластеров, ассоциатов...»; **п. 5:** «поверхности потенциальной энергии взаимодействующих атомно-молекулярных частиц, квантово-химические методы их расчета; химические механизмы реакций»; **п. 9:** «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» **паспорта научной специальности 1.3.17** – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (отрасль науки – химические).

### Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность всем, кто способствовал появлению данной диссертационной работы. В первую очередь своему научному руководителю, научному консультанту, наставнику и соратнику, д.х.н. Щёголевой Людмиле Николаевне, без которой мой путь в науке мог бы и вовсе не состояться. Особая признательность соавторам за радость совместного творчества, за уникальные экспериментальные результаты, потребовавшие квантовохимической интерпретации: советнику РАН академику Молину Юрию Николаевичу, д.ф.-м.н. Багрянскому Виктору Андреевичу, д.ф.-м.н. проф. Боровкову Всеволоду Игоревичу, к.х.н. Третьяковой Ирине Сергеевне, проф. НГУ д.х.н. Штейнгарцу Виталию Давидовичу (1937–2015 гг.), к.х.н. Лаеву Сергею Сергеевичу, к.х.н. Селивановой Галине Аркадьевне, к.х.н. Гурской Ларисе Юрьевне, к.х.н. Краснову Вячеславу Ивановичу, д.х.н. Платонову Вячеславу Евдокимовичу. Искреннюю благодарность автор выражает д.х.н. Карпову Виктору Михайловичу и д.х.н. Меженковой Татьяне Владимировне за сотрудничество, предоставленные образцы и консультации. Я благодарю Сальникова Георгия Ефимовича и к.х.н. Андреева Родиона Викторовича за помощь с программами и техникой, за дистанционный доступ к компьютерам, за то, что у нас всегда всё работает.

Большое спасибо директору НИОХ СО РАН д.ф.-м.н., проф. Багрянской Елене Григорьевне и заведующему ЛЭАСМ д.х.н. Шундрину Леониду Анатольевичу за настойчивое подталкивание к завершению данного труда и предоставление комфортного режима работы. Автор благодарит работников библиотеки НИОХ СО РАН за отзывчивость и помощь в нахождении нужной информации.

## ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ И ТОЛКОВАНИЕ ТЕРМИНОВ

Практически все исследованные в работе объекты имеют открытую электронную оболочку, поэтому по умолчанию квантовохимические расчёты проведены с использованием неограниченных по спину методов. Применение для незамкнутой оболочки ограниченных по спину методов RO указано явно.

Основная часть расчетов выполнена в рамках теории функционала плотности (DFT) с функционалами B3LYP, BHHLYP, M06-2X,  $\omega$ B97X-D и др. Функционал  $\omega$ B97X-D содержит поправку на дисперсионные взаимодействия, он применялся для расчетов димерных структур и ион-молекулярных ассоциатов. При проведении подобных расчетов с использованием других функционалов включали дисперсионную поправку D3 [1], соответствующее указание добавлено к обозначениям метода. При необходимости сопоставления результатов или исследовании их зависимости от метода проводились вычисления методами MP2, OO-MP2, а также EOM-IP-CCSD. Детали приведены в соответствующих разделах. Как правило, использовали значения критериев сходимости «по умолчанию». Повышение точности расчетов оговаривается в каждом случае.

Большинство расчетов выполнено с использованием программного пакета GAMESS [2]. Для расчетов в приближениях OOMP2 и EOM-IP-CCSD применяли программу ORCA [3]. Изображения структур и молекулярных орбиталей (МО) получены с помощью программы MOLDEN [4]. Если не указано иное, при построении МО использовано значение контура изоповерхности, отвечающее электронной плотности 0.05 а.е.

Исследования ППЭ включали локализацию стационарных структур, анализ нормальных колебаний на основе расчетов гессиана, установление взаимосвязей между стационарными точками ППЭ путем расчетов внутренней координаты реакции (IRC). При поиске стационарных структур, как правило, стартовали с геометрии, максимально симметричной для исследуемого объекта, затем рассматривали последовательное понижение его симметрии, анализируя возможные проявления эффекта и/или псевдоэффекта Яна-Теллера (ЯТ). Данный подход позволяет не только получить полный набор возможных структур, но и выявить их взаимосвязи. Эффекту и псевдоэффекту ЯТ посвящено много работ [5 – 7], в диссертации приводятся лишь сведения, необходимые

для обсуждения представленного материала.

Учет сольватации проводился в рамках континуальной модели РСМ [8]. При необходимости учёта специфических взаимодействий с растворителем, его молекулы включались в расчет явно – подход супермолекулы. Использовалась и комбинированная модель, сочетающая подход супермолекулы с использованием континуальной модели.

Приведённые в таблицах относительные энергии определены относительно структуры, которой сопоставлено нулевое значение, как правило, это структура минимальной энергии рассматриваемой ППЭ. При определении высоты энергетических барьеров поправки на энергию нулевых колебаний не учитывали, так как, зачастую, исследуемые ППЭ достаточно пологи в окрестности критических точек, и расчет гессианов, основанный на гармоническом приближении, может быть некорректным. Проведённые ранее тесты не выявили необходимость данных поправок.

На схемах ППЭ стрелочки направлены в сторону понижения энергии, то есть, от ПС к минимумам ППЭ.

Экспериментальные исследования, проведенные сотрудниками ИХКГ СО РАН в рамках совместных работ, выполнены методом оптически детектируемого электронного парамагнитного резонанса (ОД ЭПР) и методом ВМЭ.

Одним из наиболее часто употребляемых в данном тексте терминов является «псевдовращение». The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) даёт ему следующее определение [9] (с точностью до перевода): стереоизомерия, приводящая к структуре, которая кажется полученной вращением исходной молекулы как целого и способной совпасть с исходной молекулой при наложении, если только разные положения не выделяются замещением, в том числе изотопным замещением.

Концепция псевдовращения была выдвинута [10] при интерпретации термодинамических характеристик циклопентана. Было показано, что молекула циклопентана не обладает максимально возможной симметрией  $D_{5h}$ , а последовательно принимает ряд энергетически эквивалентных неплоских конформаций. Переход между конформациями происходит в результате изменений длин связей и углов, а результат этих изменений выглядит как вращение частицы.

Подобное динамическое поведение оказалось присуще и другим циклическим молекулам, а также системам с вырожденным электронным состоянием в частности – ИР высокосимметричных органических молекул [11, 12]. Последние являются ян-

теллеровскими (ЯТ) системами, которым свойственна **орбитальная изомерия** [13, 14], связанная с коническим пересечением термов электронных состояний разной симметрии. В этом случае, псевдовращение является путём (способом) обхода конического пересечения.

В наших работах (и, соответственно, в диссертации) термин «псевдовращение» используется также по отношению к объектам, не обладающим высокой пространственной симметрией; конформации этих объектов уже не могут рассматриваться как полученные в результате вращения. Однако мы считаем использование данного термина правомерным в ситуациях, когда ППЭ низкосимметричной системы сохраняет такие особенности ЯТ систем, как коническое пересечение и его обход. Реакционную координату, отвечающую трансформации стационарных структур жёлоба псевдовращения друг в друга, мы называем **координатой псевдовращения**, а соответствующую ППЭ – **поверхностью псевдовращения**.

Примером традиционного применения термина «псевдовращение» к низкосимметричным объектам являются работы, рассматривающие складчатые деформации (puckering) пятичленных циклов [15 – 17 и многие другие].

Начальное направление и симметрию пути реакции или конформационной трансформации задаёт переходный вектор, который соответствует нормальному колебанию, имеющему мнимую частоту. Это колебание (мода) и координата, задаваемая переходным вектором, в наших работах характеризуются как **«активные»**.

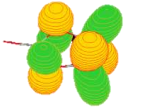
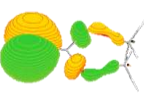
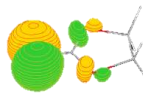
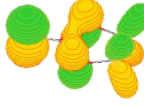
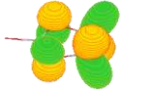
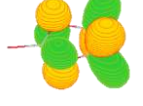
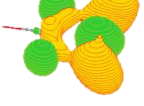
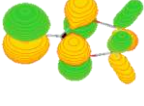
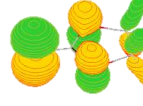
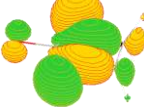
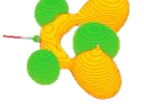
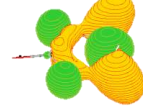
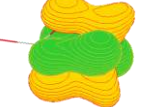
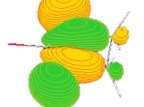
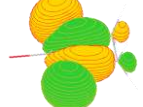
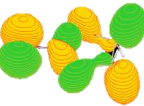
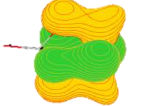
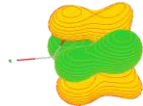
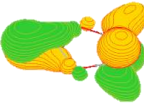
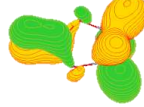
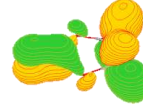



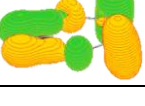
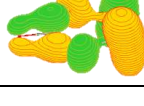
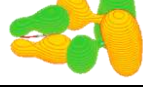
Распределение спиновой плотности в радикале определяется строением однозаполненной молекулярной орбитали (ОЗМО). Это строго так в приближении ROKS (ограниченный по спине вариант приближения Кона-Шэма для систем с открытой оболочкой). В случае КР, неограниченные по спине расчёты (приближение UKS) могут приводить к заметным отличиям в строении верхней заполненной  $\alpha$ -орбитали ( $\alpha$ -ВЗМО) и нижней свободной  $\beta$ -орбитали ( $\beta$ -НСМО). В Таблице 1.1 это продемонстрировано на примере молекулярных орбиталей (МО) КР этиленкарбоната ( $\text{EC}^{*+}$ ).<sup>1</sup>

В ряду заполненных  $\alpha$ -МО орбиталь, идентичная ОЗМО ограниченного по спине метода, отсутствует. Помимо того, что происходит перестановка уровней, орбитали

---

<sup>1</sup> Данный материал опубликован в качестве дополнительной информации к работе [169].

**Таблица 1.1.** Сопоставление МО, полученных методами U-CAMB3LYP и RO-CAMB3LYP для  $C_2(^2B)$  структуры катион-радикала этиленкарбоната

N	$\alpha$ -МО	$\beta$ -МО	RO МО
23	 ВЗМО	 НСМО	 ОЗМО
22	 ВЗМО-1	 ВЗМО	 ОЗМО-1
21	 ВЗМО-2	 ВЗМО-1	 ОЗМО-2
20	 ВЗМО-3	 ВЗМО-2	 ОЗМО-3
19	 ВЗМО-4	 ВЗМО-3	 ОЗМО-4
18	 ВЗМО-5	 ВЗМО-4	 ОЗМО-5
17	 ВЗМО-6	 ВЗМО-5	 ОЗМО-6
16	 ВЗМО-7	 ВЗМО-6	 ОЗМО-7
15	 ВЗМО-8	 ВЗМО-7	 ОЗМО-8

одной симметрии смешиваются, образуя новые линейные комбинации,  $MO = LCAO$ . Такого не происходит в ряду  $\beta$ -МО.  $\beta$ -НСМО чрезвычайно близка ОЗМО, более глубокие МО также сохраняют вид дваждызаполненных в приближении ROKS орбиталей. Поскольку в UKS приближении спиновая плотность определяется выражением  $\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$ , распределение спиновой плотности в этом методе соотносится с распределением  $\beta$ -НСМО, ведь именно эта орбиталь характеризует дырку. Лучшее соответствие  $\beta$ -НСМО распределению спиновой плотности отмечали в [18] при рассмотрении радикалов разного типа. В свете вышесказанного, при обсуждении результатов UKS для КР под ОЗМО мы подразумеваем  $\beta$ -НСМО – «МО дырки».

## ГЛАВА 2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Интерес к исследованию АР полифторароматических соединений в первую очередь связан с их ролью интермедиатов синтетически важных превращений фтораренов. Строение и реакционная способность АР определяют закономерности этих превращений. Представители ряда АР полифторароматических соединений существенно различаются по своему электронному и пространственному строению, времени жизни и реакционной способности, являясь подходящими объектами для отработки подходов к решению одной из основных задач физической химии – установлению связи строения частицы с её свойствами.

### 2.1. Поверхности потенциальной энергии анион-радикалов полифторароматических соединений. Интерпретация данных экспериментальных методов (ОД ЭПР и ВМЭ)

#### 2.1.1. Литературные данные

Родоначальником большого класса ароматических соединений является бензол. Его молекула (как и молекула гексафторбензола) принадлежит точечной группе симметрии  $D_{6h}$ . ИР циклических органических молекул, обладающих высокой симметрией, являются ЯТ частицами. ППЭ ЯТ ИР – поверхности конического пересечения. Структура ИР, обладающая максимальной симметрией (как правило, это симметрия нейтральной молекулы), отвечает точке пересечения термов – в этой точке ИР находится в вырожденном электронном состоянии. Согласно теореме ЯТ нелинейная молекулярная система с вырожденным электронным состоянием неустойчива по отношению к понижению симметрии со снятием вырождения. Адиабатическая ППЭ ЯТ ИР имеет форму «мексиканской шляпы», по полям которой проходит путь взаимопревращений структур пониженной симметрии – путь обхода конического пересечения. Взаимопревращения структур осуществляются в результате псевдовращения - особого согласованного движения ядер, создающего иллюзию поворота системы в целом. Малая высота энергетических барьеров на этом пути обуславливает структурную нежесткость ионов по отношению к псевдовращению. Однако данный тип структурной нежесткости не является исключительным свойством



ЯТ ИР. На ППЭ их низкосимметричных производных также имеют место конические пересечения и их обход [19].

Захват добавочного электрона молекулами  $C_6H_6$  и  $C_6F_6$  осуществляется на дважды вырожденную  $\pi$ -орбиталь  $e_{2u}$ . Вследствие эффекта ЯТ происходит понижение симметрии, вырождение снимается. Последовательное понижение симметрии AP  $C_6H_6^{\cdot-}$  и  $C_6F_6^{\cdot-}$  и строение их ППЭ были детально изучены [20, 21]. Высокосимметричная структура  $D_{6h}$  в обоих случаях является точкой конического пересечения. Искажение этой структуры вдоль ЯТ моды приводит к понижению симметрии молекулярного остова до  $D_{2h}$  и расщеплению вырожденного электронного состояния  ${}^2E_{2u}$  на  ${}^2B_{1u}$  и  ${}^2A_u$ . Искажение проявляется в «сжатии» или «растяжении» молекулярного остова, и, поскольку исказить шестиугольник можно в трех направлениях – возникает по три структуры каждого типа,  $D_{2h}({}^2B_{1u})$  и  $D_{2h}({}^2A_u)$ .<sup>1</sup> Взаимопревращения этих структур происходят при движении вдоль жёлоба псевдовращения. Эквивалентные структуры жёлоба различаются положениями локализации ОЗМО, а псевдовращение является способом переноса плотности ОЗМО между положениями бензольного кольца.

Согласно данным квантовохимических расчетов, обе описанные  $D_{2h}$  структуры  $C_6F_6^{\cdot-}$  [21] и  $D_{2h}({}^2B_{1u})$  структура  $C_6H_6^{\cdot-}$  [20] неустойчивы по отношению к дальнейшему понижению симметрии, связанному с нарушением плоской структуры AP. Искажения происходят в результате псевдоэффекта ЯТ – взаимодействия основного  $\pi$ - и низколежащего  $\sigma$ -состояния. Если в случае  $C_6F_6^{\cdot-}$  это взаимодействие ожидаемо, в силу, так называемого, перфторэффекта (при накоплении атомов фтора в бензольном кольце энергетические уровни  $\sigma$ -МО понижаются быстрее, чем  $\pi$ -МО), то  $C_6H_6^{\cdot-}$  долгое время считался плоским, лишь совсем недавно квантовохимическими расчетами достаточно высокого уровня (CCSD(T)/cc-pVTZ) было показано [20], что глобальному минимуму ППЭ AP бензола соответствует неплоская структура симметрии  $C_2$ . Энергия стабилизации за счет внеплоскостных искажений чрезвычайно мала, как малы и сами искажения; видимо, поэтому авторы изображают схему псевдовращения  $C_6H_6^{\cdot-}$  как путь взаимодействия шести плоских стационарных  $D_{2h}$  структур. Высота барьера псевдовращения оценена как 0.12 ккал/моль, то есть, можно говорить о практически свободном псевдовращении данной частицы.

В случае  $C_6F_6^{\cdot-}$  в псевдовращение вовлечены неплоские структуры симметрии  $C_2$ ,

<sup>1</sup> Структуры  $D_{2h}({}^2B_{1u})$  и  $D_{2h}({}^2A_u)$  - орбитальные изомеры.

и  $D_2$  [21], первая из которых является минимумом, вторая – переходным состоянием (ПС). Внеплоскостные искажения сильно выражены. Соответствующий выигрыш в энергии обуславливает положительное адиабатическое сродство к электрону молекулы гексафторбензола [22, 23], при том, что её вертикальное сродство – отрицательно [24]. В силу зеркальной симметрии внеплоскостных искажений число стационарных структур жёлоба псевдовращения удваивается по сравнению со случаем плоского АР бензола. Высота барьера псевдовращения достаточно мала ( $\sim 0.25$  ккал/моль по оценкам МР2 расчетов [21] и  $0.34$  по данным V3LYP [25]). Перенос плотности ОЗМО между положениями кольца, происходящий при псевдовращении  $C_6F_6^{\cdot-}$ , неразрывно связан с инверсией внеплоскостных искажений, однако данный путь, в отличие от пути прямой инверсии, не проходит через плоскую структуру АР.

Молекулы частично фторированных бензолов имеют плоскую геометрию, принадлежащую (в зависимости от числа и взаимного расположения атомов фтора) различным подгруппам группы  $D_{6h}$ . Было показано [26 – 28], что ППЭ АР симметрично замещенных фторбензолов, молекулы которых принадлежат точечным группам симметрии  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$ , сохраняют черты, присущие ЯТ ионам – коническое пересечение и его обход по координате псевдовращения. ППЭ этих АР являются поверхностями псевдовращения, но возмущенными: минимумы и ПС могут быть не эквивалентны, число стационарных точек может отличаться от такового для потенциальных поверхностей  $C_6H_6^{\cdot-}$  и  $C_6F_6^{\cdot-}$ . Стационарные структуры, ОЗМО которых в значительной степени локализованы на атомах углерода, связанных с атомами фтора, подвержены псевдо-ян-теллеровским внеплоскостным искажениям. Высота барьера псевдовращения зависит от энергетического расщепления компонент вырожденного в случае высокосимметричных аналогов  $^2E_{2u}$ -состояния и энергии псевдо-ЯТ стабилизации. В случае низких барьеров псевдовращения АР является структурно нежесткой частицей, что необходимо учитывать при интерпретации его спектральных и химических свойств.

Нарушение плоской структуры приводит к большим значениям констант СТВ с ядрами  $^{19}F$  [29], что делает эти АР подходящими объектами для исследований методом ЭПР. Однако малое время жизни в растворах затрудняет создание стационарных концентраций, необходимых для регистрации этих частиц. Преодолеть это препятствие позволяет использование метода ОД ЭПР, в котором спектр регистрируется по изменению интенсивности люминесценции продуктов рекомбинации ион-радикальных

пар. Благодаря своей высокой чувствительности, на несколько порядков превосходящей чувствительность традиционного варианта, метод ОД ЭПР позволяет регистрировать спектры короткоживущих ИР (с временами жизни вплоть до  $10^{-8}$  с) в жидких растворах при обычных температурах [30]. Еще одним экспериментальным методом, успешно применяющимся для исследования столь (и даже более) короткоживущих АР, является ВМЭ [30, 31].

Методами ЭПР и ОД ЭПР были зарегистрированы АР гексафторбензола [32, 33], пента- и 1,2,4,5-тетрафторбензола [34], 1,2,3-трифторбензола [28], декафторбифенила [35]. Для всех определены параметры СТВ. Однако только в случае АР пентафторбензола эти параметры были интерпретированы на основании квантовохимических расчетов только структуры минимальной энергии [36]. В случае АР 1,2,4,5-тетрафторбензола наблюдалась сильная зависимость результатов от метода, константы СТВ, рассчитанные методом V3LYP/6-31+G\*, заметно превышали экспериментальные значения [36]. Для интерпретации спектров остальных АР потребовалось изучение строения их потенциальных поверхностей [21, 28, 35]. Хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными данными, достигнутое в случае АР 1,2,3-трифторбензола, позволило говорить об экспериментальном подтверждении предсказанной расчетами сложной многоямной структуры ППЭ и связанной с ней структурной нежесткости этого АР.

Таким образом, к началу работы над диссертацией был накоплен и обобщен обширный материал, касающийся строения АР фторированных производных бензола, выработаны подходы к их теоретическому и экспериментальному исследованию. Строение ППЭ АР полифторбензолов, ранее не изученных (или изученных [26, 37] только на ХФ уровне), рассмотрено в данной главе. Помимо этого исследована возможность пересечения термов разных электронных состояний и его обхода при расширении ароматической системы (при переходе от АР фторбензолов к АР конденсированных систем) и рассмотрено влияние функциональных заместителей, отличных от атомов галогенов, на строение ППЭ АР ароматических соединений.

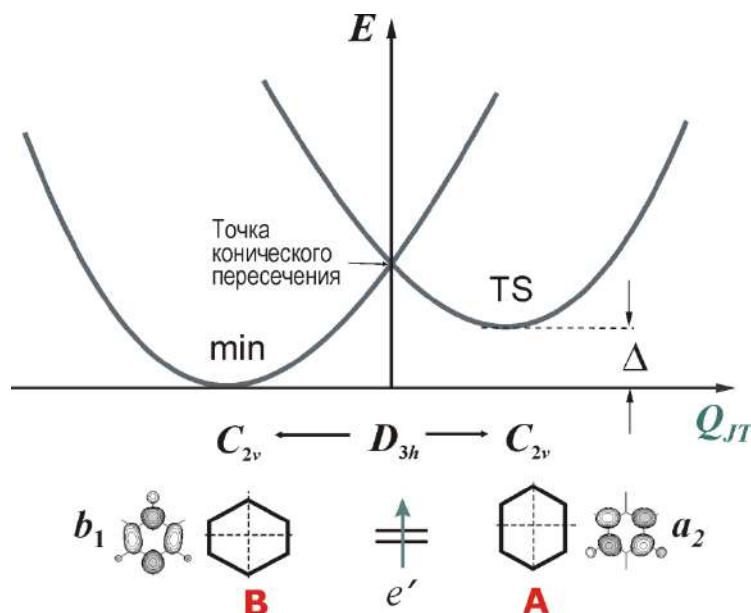
### 2.1.2. Анион-радикал 1,3,5-трифторбензола

АР 1,3,5-трифторбензола ( $1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$ ) зафиксирован [38] в экспериментах MARY в парах с КР дейтерированного *para*-терфенила (ПТФ) или дейтеробензола.

Определены константа СТВ с тремя эквивалентными ядрами атомов фтора  $a_F(3F) = 7.2 - 7.5$  мТл и время жизни этой частицы ( $\sim 20$  нс).

Первые попытки зарегистрировать спектр ЭПР этого АР с помощью матричной изоляции [32] и методом ОД ЭПР в охлажденном сквалановом растворе [34] окончились неудачей. Впервые этот спектр (Приложение А.1) получен [39] нашими коллегами из ИХКГ методом ОД ЭПР при комнатной температуре в сквалановом растворе с добавлением дейтерированного ПТФ в качестве люминесцирующей добавки. Спектр содержит сигнал, соответствующий СТВ с тремя эквивалентными ядрами со спином  $s = \frac{1}{2}$ , константе СТВ 7.4 мТл и  $g$ -фактору 2.0039. Данная константа СТВ приписана ядрам атомов F, ее значение согласуется с оценкой, полученной в MARY экспериментах [38].

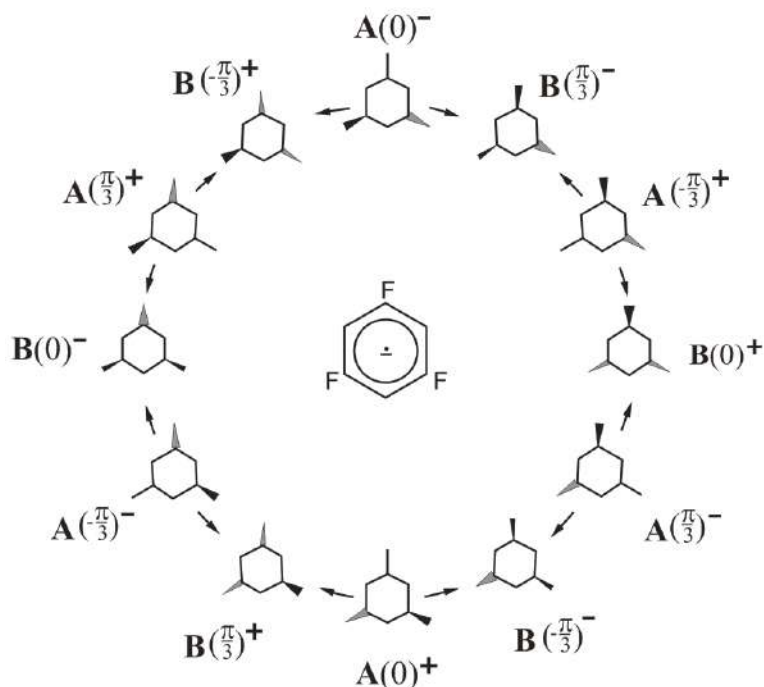
С целью интерпретации полученных экспериментальных данных нами выполнено [39] квантовохимическое исследование потенциальной поверхности  $1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  (Рисунки 2.1 и 2.2) и рассчитаны константы СТВ ядрами  $^{19}\text{F}$  (Таблица 2.1).



**Рисунок 2.1.** Схематическое изображение сечения ППЭ АР 1,3,5-трифторбензола вдоль полностью симметричной в группе  $C_{2v}$  координаты  $Q_{JT}$ ,  $\Delta$  - барьер псевдowращения плоских стационарных структур  $C_{2v}(^2B_1)$  и  $C_{2v}(^2A_2)$ , в нижней части рисунка даны схематические изображения этих структур и вид соответствующих ОЗМО.

Особенности электронного и геометрического строения  $1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$ , как и в случае описанного выше  $\text{C}_6\text{F}_6^{\cdot-}$  [21], обусловлены высокой симметрией молекулы-предшественника и сочетанием эффекта и псевдоэффекта ЯТ. Для плоской  $D_{3h}$  структуры этого АР основным является вырожденное  $\pi$ -состояние  $^2E'$ . ЯТ искажение

понижает симметрию частицы до  $C_{2v}$  (Рисунок 2.1). Дальнейшее понижение симметрии, наиболее ярко проявляющееся в отклонении связей С-Ф от плоскости ароматического кольца, происходит в результате вибронного взаимодействия с полностью симметричным возбужденным  $\sigma$ -состоянием. Результирующие стационарные структуры имеют симметрию  $C_s$  и  $C_2$ .



**Рисунок 2.2.** Схема псевдовращения AP 1,3,5-трифторбензола.

**Таблица 2.1.** Высота барьера псевдовращения  $\delta$  и константы  $a_F$ , рассчитанные для AP 1,3,5-трифторбензола (базисный набор 6-31+G\*).

Метод расчета	$\delta$ ккал/моль	$a_F$ ( $C_s$ структура) мТл	$a_F^{\text{усредн}}$ мТл
MP2	9.1	24.1 (1F), 2.3 (2F)	9.6
B3LYP	3.2	23.0 (1F), 1.9 (2F)	8.9
M06-2X	3.6	17.3 (1F), 1.2 (2F)	6.6
BHNLYP	4.3	20.8 (1F), 0.9 (2F)	7.5

Эти структуры соответствуют минимумам ( $C_s$ ) и переходным состояниям ( $C_2$ ) высокосимметричной ППЭ  $1,3,5-F_3C_6H_3^-$ , которая имеет форму замкнутого цикла и является поверхностью псевдовращения (Рисунок 2.2). На рисунке (и далее) использованы обозначения стационарных структур, введенные в [26]; в скобках указан угол поворота локальной системы координат, знаки «плюс» и «минус» относятся к структурам, связанным операцией инверсии. Рассчитанные высоты барьеров

псевдовращения, определенные как разность полных энергий  $C_s$  и  $C_2$  структур ( $\delta = E(C_s) - E(C_2)$ ), и константы СТВ для структуры минимальной энергии приведены в Таблице 2.1.

В отличие от 1,2,3- $F_3C_6H_3^-$  [27, 28], результаты расчетов 1,3,5- $F_3C_6H_3^-$  заметно зависят от метода. Тем не менее, качественно они согласуются друг с другом. В структуре  $C_s$  один из атомов фтора сильно отклонен от плоскости кольца (на  $\sim 40^\circ$ ) и в результате имеет большую константу СТВ (Таблица 2.1). Два эквивалентных атома фтора практически лежат в плоскости кольца, их константы СТВ малы (Таблица 2.1). Экспериментально наблюдаемая эквивалентность трёх атомов фтора может возникать как результат усреднения констант СТВ по трем положениям за счет быстрого псевдовращения. Это предположение подтверждается достаточно низкими величинами энергетических барьеров на пути псевдовращения, полученными в DFT-расчетах. Усредненные по минимумам значения констант СТВ лежат в диапазоне 8.9 – 6.6 мТл (Таблица 2.1). Величина, наиболее близкая к экспериментальной константе, получена с применением функционала BHHLYP.

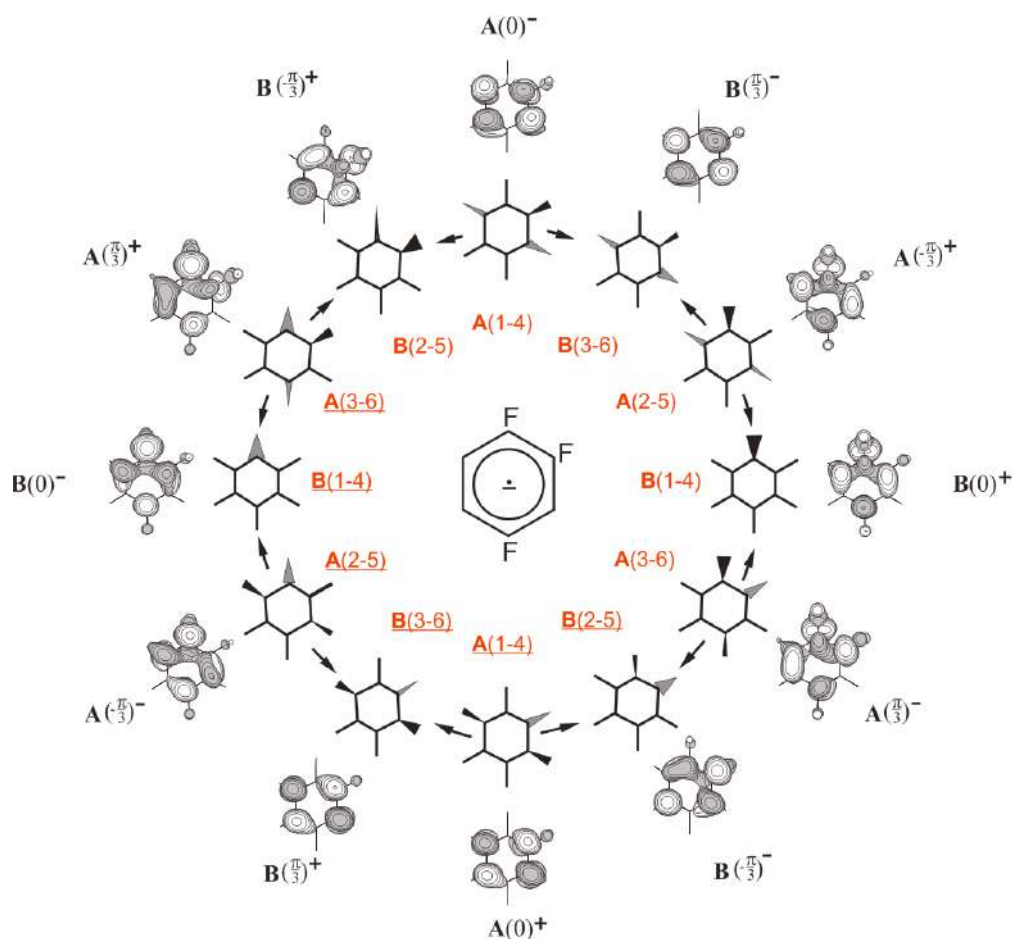
ППЭ AP 1,3,5-трифторбензола является поверхностью псевдовращения, топографически подобной ППЭ AP гексафторбензола; низкий барьер псевдовращения обеспечивает возможность быстрых взаимопревращений неплоских конформаций этого AP, что согласуется с экспериментальными данными ОД ЭПР [39].

### 2.1.3. Анион-радикал 1,2,4-трифторбензола

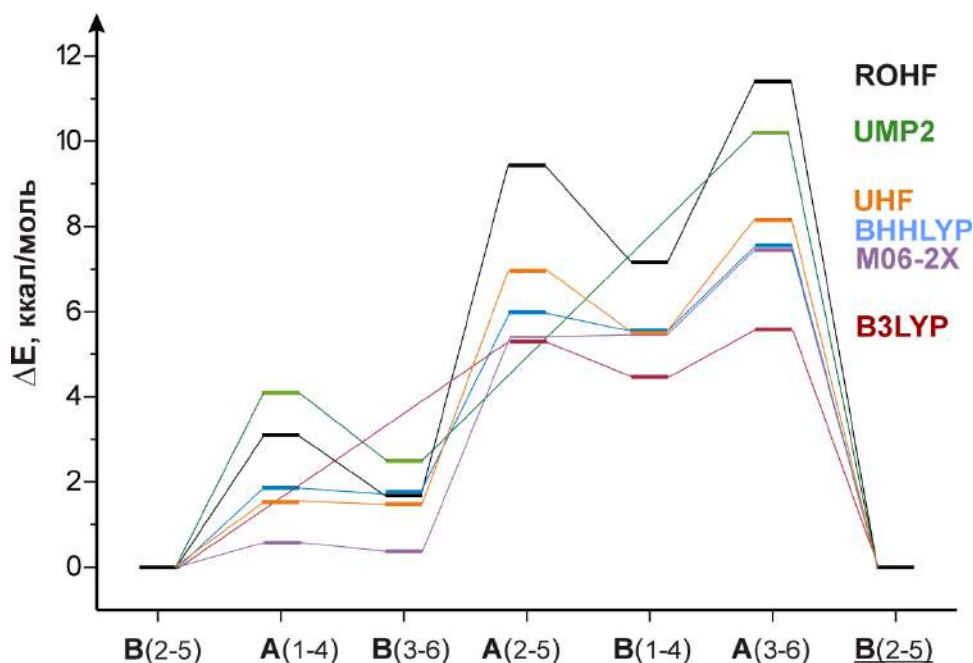
Молекула 1,2,4-трифторбензола - самый низкосимметричный представитель ряда фторзамещенных бензолов. Она принадлежит точечной группе симметрии  $C_s$ . В этом случае анионные  $\pi$ -состояния, отвечающие заселению неспаренным электроном разных компонент вырожденной в случае гексафторбензола  $e_{2u}$  МО, принадлежат одному и тому же неприводимому представлению. Это ставило под сомнение сохранение сложной архитектуры ППЭ в случае 1,2,4-трифторбензола (1,2,4- $F_3C_6H_3^-$ ). Результаты RОНF и MP2//RОНF расчётов [37] противоречили друг другу. Первые свидетельствовали в пользу многоямной ППЭ, топографически подобной ППЭ  $C_6F_6^-$ ; вторые предсказывали двухминимумный характер ППЭ, согласующийся с низкой симметрией объекта. Требовалось повышение уровня расчётов и(или) проведение эксперимента.

Спектр ОД ЭПР АР  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  (Приложение А.2) был зарегистрирован [40] нашими соавторами – экспериментаторами из ИХКГ СО РАН. При  $T=259$  К этот спектр содержит мультиплет, приписанный сверхтонкому взаимодействию с тремя неэквивалентными ядрами фтора в  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  с константами СТВ 12.1, 3.5 и 0.7 мТл. При варьировании температуры в диапазоне 243-309 К линии, относящиеся к  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$ , сдвигаются, но их уширения не происходит. При возрастании температуры наибольшая константа СТВ уменьшается (на ~4%), при этом изменения двух меньших констант СТВ малы и не выходят за пределы погрешности эксперимента.

Новое рассмотрение [40] ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  было выполнено на уровне DFT и MP2. Проведённые расчёты показали, что ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  имеет многоямное строение и является, как и в случае АР других фторбензолов [19], поверхностью псевдовращения (Рисунок 2.3). Однако было обнаружено, что число стационарных структур и высоты барьеров на пути псевдовращения зависят от метода расчета (Рисунок 2.4).



**Рисунок 2.3.** Схема псевдовращения  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  при условии наличия на ППЭ минимумов, отвечающих структурам  $\mathbf{B(3-6)}$  и  $\mathbf{B(3-6)}$ . Вид ОЗМО.



**Рисунок 2.4.** Сечение ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  вдоль жёлоба псевдповращения по данным разных методов расчета (базисный набор 6-31+G\* во всех случаях). Показана половина сечения, вторая его половина образована инвертированными структурами **A** и **B**.

В симметричных AP смешение молекулярных орбиталей *a* и *b*-типа невозможно, и положение стационарных точек на координате псевдповращения (которой может быть сопоставлен угол поворота локальной системы координат [26]) достаточно жестко определяется симметрией. В случае же AP  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  положение минимумов и ПС на пологом участке ППЭ может существенно зависеть от метода расчета. Поэтому обозначения стационарных структур  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  в [40] отличаются от введённых в [26]. Буквенные обозначения **A** или **B** (в зависимости от типа ОЗМО,  $a_2$  или  $b_1$  в терминах неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ ) сохранены, но дополнены цифрами, которые для структур **A** являются номерами атомов углерода, через которые проходит узловая плоскость ОЗМО, а для структур **B** - номерами атомов углерода, на которых ОЗМО локализована максимально. Нотация одной из пары структур, связанных операцией инверсии, подчеркнута. Однако вид ОЗМО и тип внеплоскостных искажений допускают однозначное соотнесение стационарных структур низкосимметричного  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  с соответствующими структурами AP, обладающих более высокой симметрией, поэтому для удобства сопоставления с другими объектами на Рисунке 2.3 использованы оба типа обозначений.

Глобальному минимуму ППЭ отвечает структура **B(2-5)** (Рисунки 2.3, 2.4), однако рассчитанные для нее константы СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  зависят от метода (Таблица 2.2). Во



всех случаях наибольшая по величине константа  $a(F^2)$  примерно вдвое превышает наибольшее из экспериментально полученных значений. Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР не может быть объяснен на основе только одной структуры AP (структуры минимальной энергии).

**Таблица 2.2.** Константы СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  (мТл), рассчитанные для структур **B(2-5)** и **B(3-6)** AP 1,2,4-трифторбензола

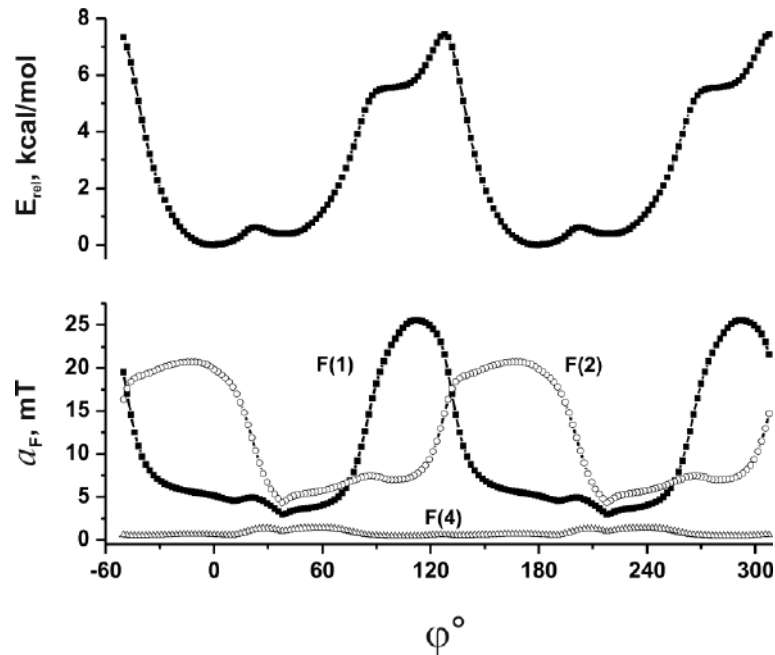
Метод	B(2-5)			B(3-6)		
	$a(F^1)$	$a(F^2)$	$a(F^3)$	$a(F^1)$	$a(F^2)$	$a(F^3)$
BHNLYP/6-31+G*	4.49	23.14	0.40	2.26	5.60	0.62
M06-2X/6-31+G*	5.46	19.55	0.78	3.76	5.51	1.43
M06-2X/aug-cc-pVDZ	4.79	18.83	0.61	2.84	4.24	0.97
B3LYP/6-31+G*	6.34	25.10	1.34	-	-	-

Для возможности динамического усреднения СТВ в результате быстрых переходов между стационарными структурами AP принципиально важным является существование локального минимума ППЭ, отвечающего структуре **B(3-6)**, поскольку эта структура имеет ОЗМО, в которой вклады орбиталей атомов фтора минимальны (Рисунок 2.3) и значения  $a_F$  малы (Таблица 2.2). Данная структура определяется как минимум ППЭ расчетами в приближениях HF, MP2 и в ряде вариантов метода DFT (Рисунок 2.4), при условии, что используемый функционал содержит заметный вклад ХФ обмена (BHNLYP, M05-2X, M06-2X, M06-HF). Однако по данным расчетов с функционалами BLYP, X3LYP, PBE, а также B3LYP, который хорошо описывает параметры СТВ AP 1,2,3-трифторбензола [28] и гексафторбензола [25], структура **B(3-6)** не является стационарной.

В случаях, когда структура **B(3-6)** существует на ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  как стационарная, величина барьера между минимумами **B(2-5)** и **B(3-6)** мала (0.5 – 2 ккал/моль), что указывает на возможность быстрых переходов между ними. На Рисунке 2.5 показано сечение ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  вдоль координаты псевдовращения и изменения  $a_F$  вдоль этой кривой, рассчитанные в приближении M06-2X/6-311+G\*\*.

Как видно из Рисунков 2.4 и 2.5, ППЭ  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^{\cdot-}$  имеет практически двухъямное строение со сложным рельефом дна ям. Однако именно на дне этих ям происходит резкое изменение  $a(F^2)$  - наибольшей из констант СТВ (Рисунок 2.5).

Высокая чувствительность этой константы к геометрической структуре АР существенно затрудняет воспроизведение её экспериментального значения расчетными методами.



**Рисунок 2.5.** Изменение энергии и констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  при движении вдоль координаты псевдовращения по данным M06-2X/6-311+G\*\* расчетов. Полный цикл псевдовращения соответствует повороту локальной системы координат на  $360^\circ$ , значение  $\varphi = 0^\circ$  приписано структуре В(2-5).

В приближении быстрого спектрального обмена значения наблюдаемых констант СТВ могут быть рассчитаны из распределения Больцмана (1), где интегрирование вдоль координаты псевдовращения  $Q$  заменено суммированием по точкам  $Q_i$ , для которых проведены расчеты значений энергии  $E(Q_i)$  и константы СТВ  $a(Q_i)$ . Результаты такого усреднения для констант СТВ с атомами фтора, полученные методом M06-2X/6-311+G\*\*, приведены в Таблице 2.3.

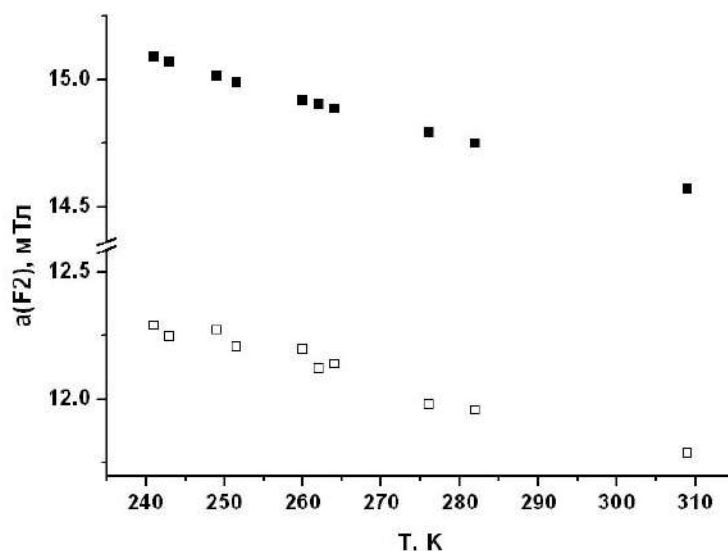
$$a_{cp} = \frac{\sum_i e^{-\frac{E(Q_i)}{kT}} a(Q_i)}{\sum_i e^{-\frac{E(Q_i)}{kT}}} \quad (1)$$

На Рисунке 2.6 приведено сопоставление наблюдаемой и рассчитанной температурной зависимости наибольшей константы СТВ в АР  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$ . Как видно, расчеты хорошо воспроизводят температурную зависимость константы, однако полученные значения превышают экспериментальные примерно на 20%, что может

быть связано с недооценкой вклада структуры **B(3-6)**. Расширение базисного набора приводит к последовательному уменьшению относительной энергии этой структуры, так по данным M06-2X/aug-cc-pVDZ расчетов разница в энергии минимумов **B(2-5)** и **B(3-6)** составляет всего 0.3 ккал/моль, а расчеты в приближении M06-2X/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G\*\* дают значение 0.1 ккал/моль. Величины  $a_F$ , (3.8, 11.5, 0.8 мТл), рассчитанные как среднее арифметическое значений, полученных для структур **B(2-5)** и **B(3-6)** методом M06-2X/aug-cc-pVDZ, почти попадают в интервалы экспериментальных значений.

**Таблица 2.3.** Константы СТВ на ядрах  $^{19}\text{F}$  в интервале температур 241 - 309 К. Экспериментальные данные и расчет методом M06-2X/6-311+G\*\*.

	$a(\text{F}^1)$ , мТл	$a(\text{F}^2)$ , мТл	$a(\text{F}^4)$ , мТл
Эксперимент	$3.50 \pm 0.05$	$12.29 \div 11.79$	$0.70 \pm 0.05$
Расчёт	$4.73 \div 4.71$	$15.09 \div 14.57$	$0.81 \div 0.84$



**Рисунок 2.6.** Сопоставление экспериментальной (светлые значки) температурной зависимости наибольшей константы СТВ  $a(\text{F}^2)$  в АР  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  с рассчитанной (темные значки) в рамках классического распределения Больцмана методом M06-2X/6-311+G\*\*.

Показано, что ППЭ низкосимметричного АР  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  имеет вид поверхности псевдовращения с низкими энергетическими барьерами. Структурная нежесткость АР проявляется в температурной зависимости его

констант СТВ. Удовлетворительное описание наблюдаемой экспериментально зависимости наибольшей фторной константы получено в предположении быстрых переходов между конформациями.

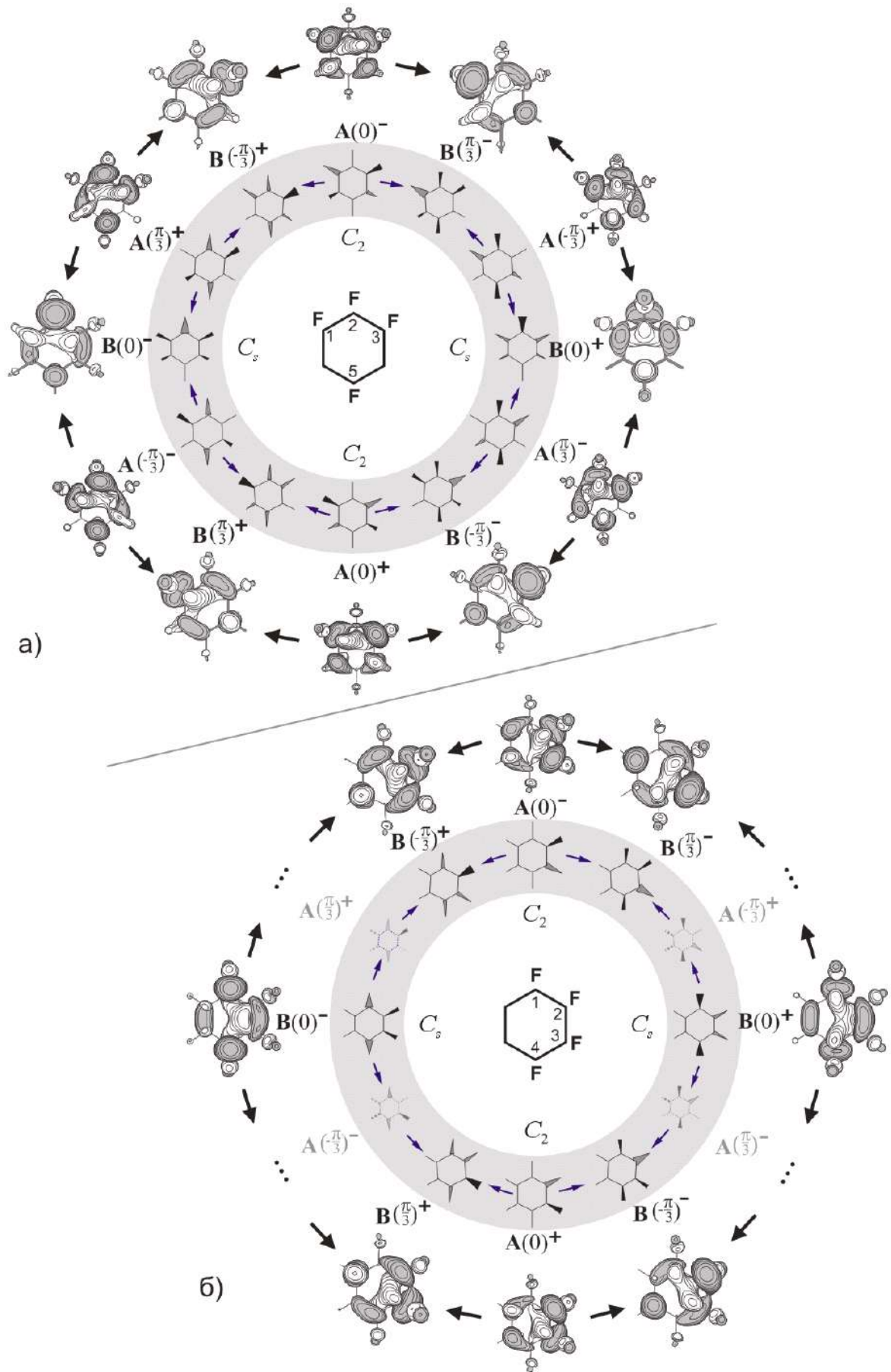
#### 2.1.4. Анион-радикалы изомерных 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолов

Согласно данным расчетов (B3LYP/6-31+G\*), AP 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолов характеризуются заметными внеплоскостными искажениями и многоямным строением ППЭ (Рисунок 2.7), которые являются поверхностями псевдовращения. Результаты расчетов стационарных структур данных ППЭ приведены в Таблице 2.4.

Архитектура ППЭ 1,2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-•</sup> (Рисунок 2.7а) аналогична таковой для AP гексафторбензола [21] и многих других AP частично фторированных бензолов (включая ППЭ рассмотренных выше 1,2,3-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>-•</sup> и 1,2,4-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>-•</sup>). Структуры, отвечающие минимумам ППЭ (Рисунок 2.8), различаются распределением плотности неспаренного электрона: в глобальных минимумах, которым отвечают структуры C<sub>1</sub>, она локализована преимущественно на связях C<sup>1(3)</sup>-F, а в локальных, C<sub>s</sub>, – на C<sup>2</sup>-F. Рассчитанные параметры СТВ для этих структур также приведены на Рисунке 2.8.

Малая высота энергетических барьеров на пути псевдовращения (Таблица 2.4), позволяет ожидать проявлений спектрального обмена в спектрах ЭПР. Полученные расчётные данные инициировали экспериментальные исследования 1,2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-•</sup>. В результате этот AP был зафиксирован методами ОД ЭПР (спектр см. в Приложении А.3) и ВМЭ [31]. Оба метода привели к одному набору констант СТВ с ядрами <sup>19</sup>F:  $a(2F) = 14.1$ ,  $a(1F) = 9.5$ ,  $a(1F) = 1.5$  мТл. Эти значения  $a_F$  хорошо воспроизводятся расчетами в предположении динамического усреднения по глобальным минимумам ППЭ,  $a(2F) = 16$ ,  $a(1F) = 10$  и  $a(1F) = 1.6$  мТл. Полученное согласие результатов имело важное методическое значение, так как показало применимость высокочувствительного метода ВМЭ (способного регистрировать частицы с временами жизни всего несколько наносекунд) для регистрации AP фтораренов [31].

Схема ППЭ 1,2,3,4-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-•</sup> (Рисунок 2.7б) отличается от описанной выше наличием минимумов только одного типа. Этим минимумам соответствуют структуры  $\mathbf{B}(\pm\pi/3)^{\pm}$ . Структуры  $\mathbf{B}(0)^{\pm}$  отвечают ПС, а  $\mathbf{A}(\pm\pi/3)^{\pm}$  - не являются стационарными.

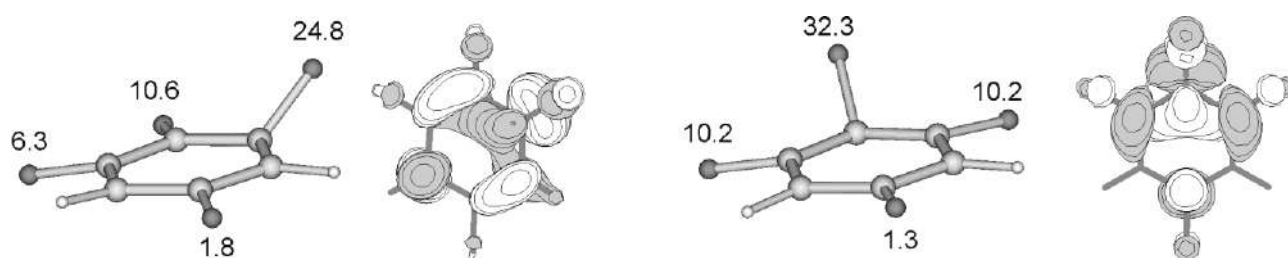


**Рисунок 2.7.** Схемы ППЭ 1,2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> (а) и 1,2,3,4-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> (б). Мелкие структуры, показанные серым цветом, не являются стационарными. Вид ОЗМО.

**Таблица 2.4.** Полные (E, а. е.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии стационарных структур AP 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолов

структура	1,2,3,4-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>			1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
	симметрия, тип точки <sup>a)</sup>	E	$\Delta E$	симметрия, тип точки <sup>a)</sup>	E	$\Delta E$
A(0) <sup>±</sup>	C <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A), 1	-628.922670	0.45	C <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A), 1	-628.923117	1.47
B(± $\pi$ /3) <sup>±</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A), 0	-628.923382	0	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A), 0	-628.925457	0
A(± $\pi$ /3) <sup>±</sup>	<i>нестационарная точка</i>			C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A), 1	-628.921545	2.45
B(0) <sup>±</sup>	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A'), 1	-628.915063	5.22	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A'), 0	-628.922446	1.89

<sup>a)</sup> Количество отрицательных силовых постоянных в матрице Гессе.



**Рисунок 2.8.** Структуры C<sub>1</sub> (слева) и C<sub>s</sub> (справа), отвечающие соответственно глобальному и локальному минимумам ППЭ AP 1,2,3,5-тетрафторбензола, вид соответствующих ОЗМО. Цифрами даны константы СТВ с ядрами <sup>19</sup>F (мТл).

В результате исследований, описанных в параграфах 2.1.2 – 2.1.4, ряд AP фторбензолов, для которых изучено строение ППЭ, стал полным. Потенциальные поверхности всех двенадцати представителей ряда являются поверхностями псевдовращения. Таблица 2.5 содержит относительные энергии стационарных структур (минимумов и ПС), принадлежащих желобам псевдовращения AP фторбензолов. Данные величины получены двумя методами, наиболее часто применяемыми нами, V3LYP/6-31+G\* и VNNLYP/6-31+G\*. В рамках использованных методов высота барьера псевдовращения  $\delta$  (наибольшая величина для каждого AP) варьируется в ряду AP фторбензолов от 0.2 ккал/моль для ЯТ C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>-</sup> до 10 ккал/моль для 1,4-дифторбензола. Как правило, расчеты с функционалом VNNLYP приводят к более высоким значениям  $\delta$ , но в целом наблюдается качественное согласие результатов, полученных двумя методами. Существенное исключение – различия в описании ППЭ для AP 1,2,4- трифторбензола - обсуждалось в 2.1.3. Менее значимое - разные структуры предсказаны как отвечающие глобальному минимуму ППЭ AP 1,3-дифторбензола. Однако, в последнем случае разница в энергиях структур действительно мала.

**Таблица 2.5.** Относительные энергии<sup>a)</sup> (ккал/моль) стационарных структур, отвечающих минимумам ППЭ и ПС псевдовращения, для AP фторзамещенных бензолов (ВННLYP/6-31+G\*, в скобках В3LYP/6-31+G\*)

AP	$\mathbf{A}(0)^{\pm \text{б)}}$	$\mathbf{B}(\pm\pi/3)^{\pm}$	$\mathbf{A}(\pm\pi/3)^{\pm}$	$\mathbf{B}(0)^{\pm}$
<b>1</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sup>-</sup>	0.	- <sup>в)</sup>	4.96 (3.81)	2.91 (1.74)
<b>2</b> 1,2-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.38 (2.56)	0.	1.91 (2.17)	1.35 (2.15)
<b>3</b> 1,3-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.78 (4.30)	0.34 (0.)	1.76 (1.43)	0. (0.38)
<b>4</b> 1,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.	- <sup>в)</sup>	10.08 (8.04)	9.17 (6.87)
<b>5</b> 1,2,3-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.70 (3.92)	1.57 (1.76)	2.67 (2.31)	0.
<b>6</b> 1,2,4-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>-r)</sup>	1.81 <sup>r1)</sup>	0. <sup>r2)</sup> 1.79 <sup>r3)</sup>	6.02 <sup>r4)</sup> 7.30 <sup>r5)</sup>	5.65 <sup>r6)</sup>
<b>7</b> 1,3,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.33	0.	4.33	0.
<b>8</b> 1,2,3,4-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.89 (0.45)	0.	- <sup>в)</sup>	6.27 (5.22)
<b>9</b> 1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.40 (1.47)	0.	4.03 (2.45)	3.37 (1.89)
<b>10</b> 1,2,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.75 (5.00 <sup>д)</sup> )	- <sup>в)</sup>	- <sup>в)</sup>	0.
<b>11</b> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H <sup>-</sup>	7.03 (4.79)	- <sup>в)</sup>	- <sup>в)</sup>	0.
<b>12</b> C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0.81 (0.21)	0.	0.81 (0.21)	0.

<sup>a)</sup> Даны по отношению к структуре минимальной энергии. Курсив использован для структур, отвечающих ПС.

<sup>б)</sup> В случаях C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sup>-</sup> и 1,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup> структура  $\mathbf{A}(0)$  плоская.

<sup>в)</sup> Структура не является стационарной.

<sup>р)</sup> Об обозначениях структур AP 1,2,4-тетрафторбензола см. в параграфе 2.1.3. Структуры  $\mathbf{A}(1-4)$  и  $\mathbf{B}(3-6)$  не являются стационарными на уровне В3LYP расчетов.

<sup>r1)</sup> относительная энергия структуры  $\mathbf{A}(1-4)$ ; <sup>r2)</sup> -  $\mathbf{B}(2-5)$ ; <sup>r3)</sup> -  $\mathbf{B}(3-6)$ ; <sup>r4)</sup> -  $\mathbf{A}(2-5)$ ; <sup>r5)</sup> -  $\mathbf{A}(3-6)$ ; <sup>r6)</sup> -  $\mathbf{B}(1-4)$ .

<sup>д)</sup> Ранее было получено значение 4.26 [36]. Различия, по-видимому, связаны с изменением параметров расчета «по умолчанию» в обновленной версии программы.

Завершено рассмотрение полного ряда AP фторсодержащих бензолов, показавшее, что ППЭ всех членов этого ряда, независимо от количества атомов фтора и симметрии предшественников, сохраняют основные черты ППЭ AP высокосимметричных молекул бензола и гексафторбензола. Общая природа рассмотренных ППЭ позволяет, на наш взгляд, говорить о «псевдовращении» низкосимметричных систем, несмотря на то, что их конформационные превращения уже не создают иллюзию вращения объекта как целого. Псевдовращение может проявляться в спектральных и/или

химических свойствах частиц, при условии, что соответствующие барьеры достаточно низки и могут быть преодолены в условиях эксперимента. Подобная точка зрения оказалась применима и за рамками ряда АР галогензамещённых бензолов.

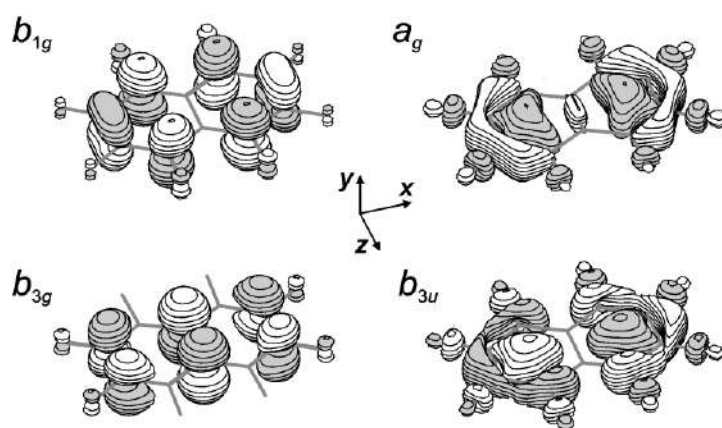
### 2.1.5. Расширение ароматической системы. Анион-радикалы октафтор- и изомерных тетрафторнафталинов

АР октафторнафталина ( $C_{10}F_8^{\cdot-}$ ) был зарегистрирован методом ЭПР спектроскопии [41, 42]. Достаточно большие константы СТВ с ядрами  $^{19}F$  (28.5 и 22.1 Гс [41]) указывают на неплоское строение данного АР, однако теоретического анализа параметров СТВ в цитируемых работах не проводилось. Оптимизация геометрии на уровне B3LYP/DZP++ [43] привела к структуре, симметрии  $C_{2h}$ , в которой атомы фтора отклонены от плоскости колец на углы порядка 5-6°. Поскольку внеплоскостные искажения обладают зеркальной симметрией, было очевидно, что ППЭ  $C_{10}F_8^{\cdot-}$  не является одноямной. Мы провели исследование этой потенциальной поверхности методами ROHF/6-31G\* и UB3LYP/6-31+G\* [44]. Первый из методов оказался не способен правильно описать пространственное и электронное строение  $C_{10}F_8^{\cdot-}$ , но результаты, полученные на данном уровне, стали удобной отправной точкой для понимания природы ППЭ этого АР.

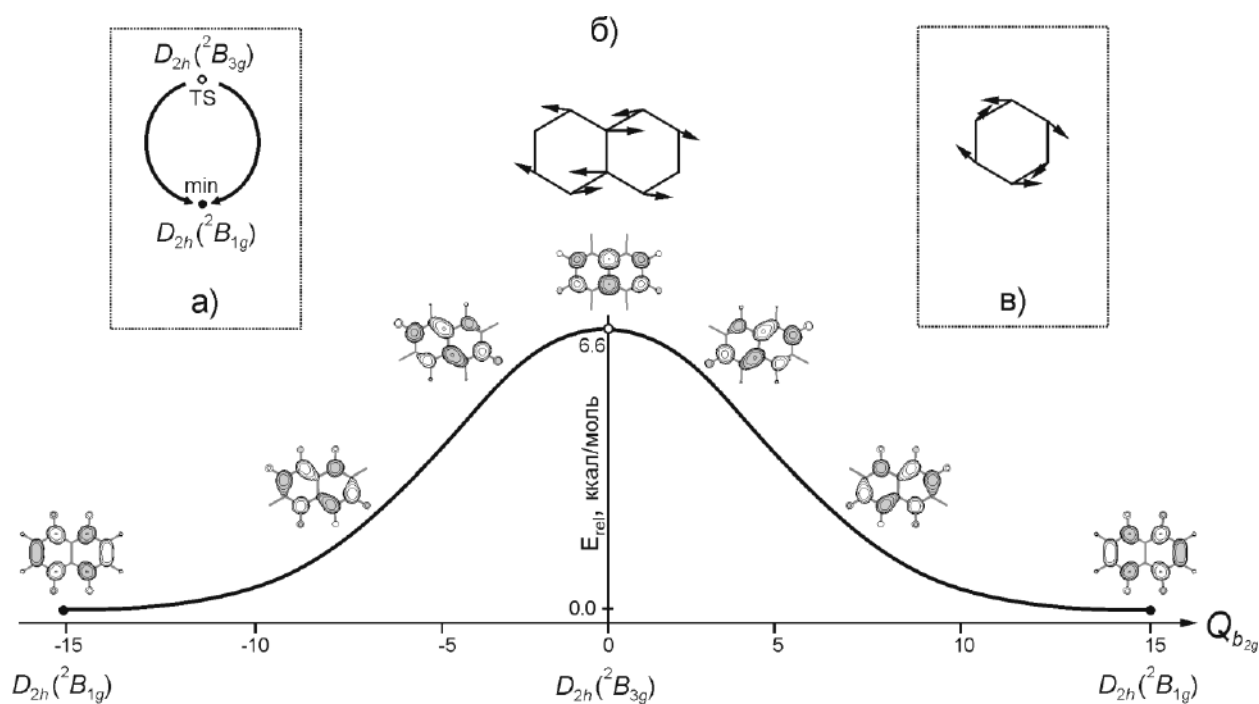
На Рисунке 2.9 изображены ОЗМО низколежащих вертикальных анионных состояний  $C_{10}F_8$  (группа симметрии  $D_{2h}$ ), которые вносят вклад в формирование ППЭ  $C_{10}F_8^{\cdot-}$ . Ключевую роль играет обход пересечения термов нижних  $\pi$ -состояний,  ${}^2B_{1g}$  и  ${}^2B_{3g}$ . По данным расчетов на уровне ROHF, стационарные структуры, соответствующие этим состояниям, являются минимумом ППЭ ( $D_{2h}({}^2B_{1g})$ ) и ПС ( $D_{2h}({}^2B_{3g})$ ), разница их полных энергий составляет 6.6 ккал/моль (Рисунок 2.10).

Как показано на Рисунке 2.10, спуск от ПС вдоль обоих направлений активной координаты  $Q(b_{2g})$  приводит к структуре  $D_{2h}({}^2B_{1g})$ , то есть, ППЭ  $C_{10}F_8^{\cdot-}$  имеет циклическое строение (Рисунок 2.10а). Показанное на Рисунке 2.10б изменение ОЗМО отражает происходящее по мере спуска понижение симметрии АР до  $C_{2h(y)}$  и смешение  $b_{1g}$  и  $b_{3g}$  МО. При достижении минимума исходная симметрия системы восстанавливается со сменой электронного состояния, происходит обход пересечения термов  ${}^2B_{1g}$  и  ${}^2B_{3g}$ -состояний.





**Рисунок 2.9.** ОЗМО вертикальных  $\pi$  и  $\sigma$  анионных состояний  $C_{10}F_8$ . По данным ROHF/6-31G\* расчетов.



**Рисунок 2.10.** а) Схема ППЭ  $C_{10}F_8^{-}$  по данным ROHF/6-31G\* расчетов. б) Сечение ППЭ вдоль координаты псевдовращения  $Q(b_{2g})$  (на оси абсцисс обозначены номера точек в IRC расчетах), вид ОЗМО в избранных точках, вид активной моды в ПС. в) Мода псевдовращения для  $C_6H_6^{-}$ .

Заметим, что в конечных точках IRC расчетов, соответствующих одной и той же  $D_{2h}(^2B_{1g})$  структуре, ОЗМО имеет разные знаки составляющих её атомных орбиталей (Рисунок 2.10б), то есть, обход пересечения сопровождается скачком фазы волновой функции. Таким образом, ППЭ  $C_{10}F_8^{-}$  обладает особенностями, характерными для ППЭ

высокосимметричных ЯТ ИР (см. 2.1.1), в частности, АР бензола. Более того, активная мода  $D_{2h}({}^2B_{3g})$  структуры АР октафторнафталина (Рисунок 2.10б сверху) подобна псевдovращательной моде плоской  $D_{2h}({}^2A_u)$  структуры  $C_6H_6^{-\cdot}$  (Рисунок 2.10в), но представляет собой согласованное изменение геометрии двух колец. Конечно, в отличие от классических случаев псевдovращения, конформационные изменения  $C_{10}F_8^{-\cdot}$  не напоминают вращение молекулы как целого. Тем не менее, отмеченные выше особенности, позволяют говорить о ППЭ  $C_{10}F_8^{-\cdot}$  как о поверхности псевдovращения и использовать термин «псевдovращение» при описании конформационных изменений этого АР.

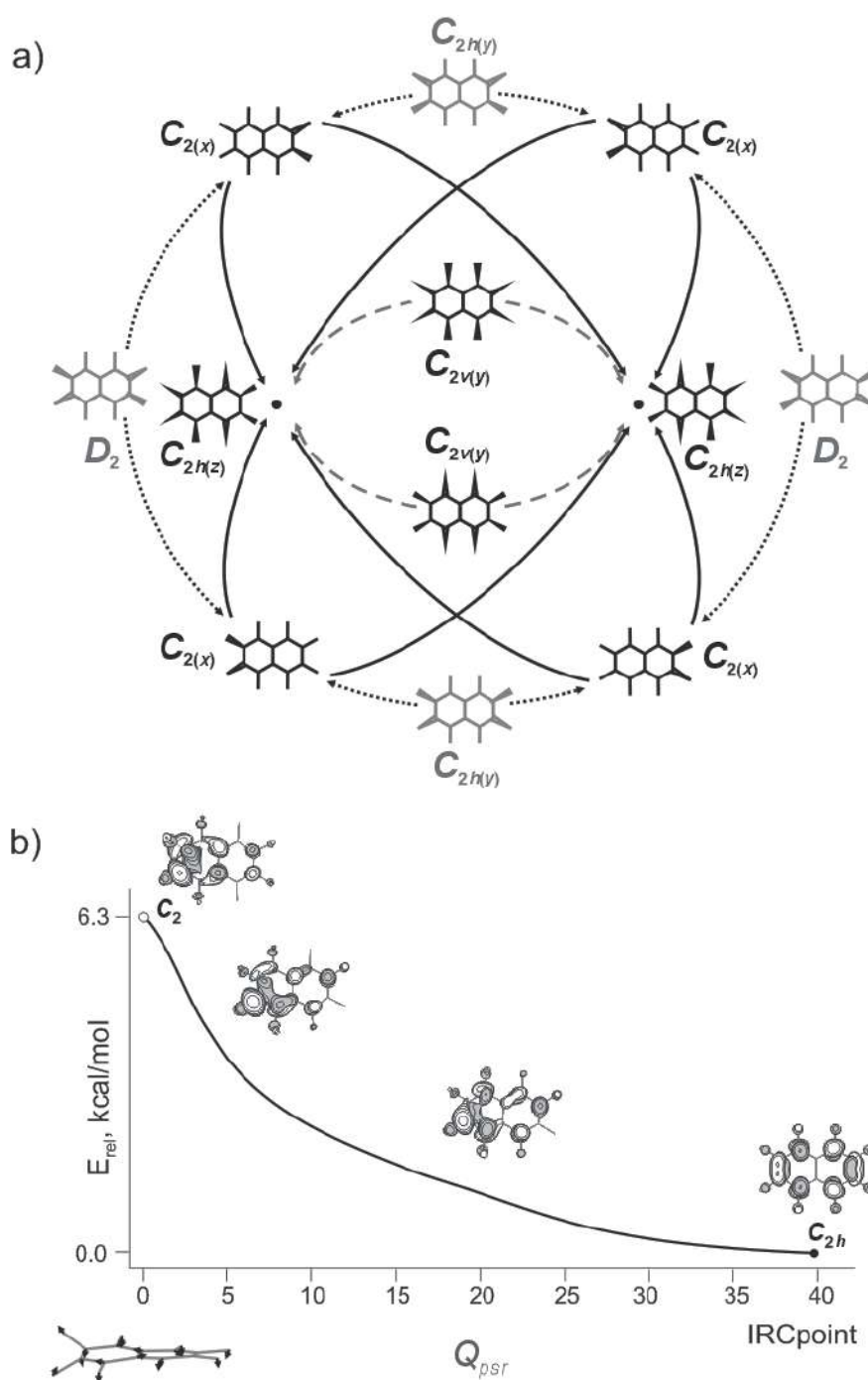
Таким образом, по данным ROHF расчетов псевдovращение, свойственное АР фторзамещенных бензолов (см. [26] и параграфы 2.1.1 – 2.1.4), сохраняется при расширении ароматической системы. Однако, в отличие от представителей бензольного ряда, в частности, АР гексафторбензола [21], в случае октафторнафталина в псевдovращении участвуют плоские структуры. Последний результат противоречит упомянутым в начале данного параграфа данным ЭПР [41] и расчетов [43].

Учет электронной корреляции на уровне V3LYP значительно усложняет строение ППЭ АР октафторнафталина (Таблица 2.6, Рисунок 2.11).

**Таблица 2.6.** Стационарные структуры ППЭ АР октафторнафталина по данным V3LYP/6-31+G\* расчетов

структура	$E$ , а. е.	$\Delta E$ , ккал/моль	точка ППЭ	$R_{CF}$ , Å <sup>a</sup>	
				$\alpha$	$\beta$
$D_{2h}({}^2B_{1g})$	-1179.306930	0.7	SPII	1.370	1.362
$C_{2h(z)}({}^2A_g)$	-1179.308093	0	Min	1.370	1.365
$C_{2v(y)}({}^2B_2)$	-1179.307375	0.5	TS <sub>inv</sub>	1.371	1.363
$D_2({}^2B_2)$	-1179.296065	7.6	SPII	1.366	1.375
$C_{2h(x)}({}^2A_g)$	-1179.297185	6.8	SPII	1.362	1.378
$C_{2(x)}({}^2A)$	-1179.298081	6.3	TS <sub>psr</sub>	1.372	1.401

<sup>a</sup> В случае структуры  $C_{2(x)}({}^2A)$  приведены значения  $R_{CF}$  для кольца с бóльшей локализацией SOMO.



**Рисунок 2.11.** а). Схема ППЭ АР октафторнафталина по данным UB3LYP/6-31+G\* расчетов. Пунктирные линии – пути инверсии  $C_{2h(z)}$  структур. Серым цветом показаны структуры, отвечающие седловым точкам второго порядка, точечные линии - их трансформация в структуры  $C_{2(x)}(^2A)$ . Пересечение циклов псевдовращения – кажущееся. б). Пример сечения ППЭ вдоль координаты псевдовращения от ПС к минимуму ППЭ. Изменение ОЗМО, вид активной координаты.

Вибронное взаимодействие основного  $\pi$ - и возбужденных  $\sigma$ -состояний плоского АР приводит к внеплоскостным искажениям. Для обеих  $\pi$ -структур,  $D_{2h}(^2B_{1g})$  и  $D_{2h}(^2B_{3g})$ , вибронно активными являются  $^2A_g$  и  $^2B_{3u}$   $\sigma$ -состояния (ОЗМО электронных состояний показаны на Рисунке 2.9). В результате  $D_{2h}(^2B_{1g})$  структура, которая на ХФ уровне

рассмотрения отвечала минимуму ППЭ, становится седловой точкой второго порядка (СПИ). Движение вдоль активных мод  $b_{1g}$  и  $b_{2u}$  приводит к структурам более низкой симметрии  $C_{2h(z)}$  и  $C_{2v(y)}$ . Зеркально-симметричные  $C_{2h(z)}(^2A_g)$  структуры отвечают минимумам ППЭ, а структуры  $C_{2v}(^2B_2)$  являются ПС инверсии внеплоскостных искажений ( $TS_{inv}$ ). Высота барьера инверсии  $\sim 0.5$  ккал/моль.

Искажения  $D_{2h}(^2B_{3g})$  структуры приводят к седловым точкам второго порядка - структурам  $D_2(^2B_2)$  и  $C_{2h(x)}(^2A_g)$  (Таблица 2.6, Рисунок 2.11 а). Обе эти структуры неустойчивы по отношению к дополнительному понижению симметрии, приводящему к неэквивалентности колец (плотность неспаренного электрона при этом локализуется преимущественно на  $\beta$ -связях CF одного из них). Результирующие низкосимметричные структуры  $C_2(^2A)$  являются ПС псевдповращения ( $TS_{psr}$ ). В итоге, на данном уровне теоретического рассмотрения жёлоб псевдповращения  $C_{10}F_8^{\cdot\cdot}$  имеет два минимума  $C_{2h(z)}(^2A_g)$ , связанных посредством четырёх ПС  $C_{2(x)}(^2A)$ . Заметим, что учет электронной корреляции, хотя и привел к столь значительным изменениям структуры ППЭ по сравнению с данными ХФ расчетов, практически не повлиял на высоту барьера псевдповращения.

Как и в случае  $C_6F_6^{\cdot\cdot}$  [21], псевдповращение является путем инверсии неплоских структур  $C_{10}F_8^{\cdot\cdot}$ . Однако, высота барьера псевдповращения в случае  $C_{10}F_8^{\cdot\cdot}$  значительно превышает высоту барьера прямой инверсии.

Полная схема ППЭ  $C_{10}F_8^{\cdot\cdot}$  дана на Рисунке 2.11а. На Рисунке 2.11 б приведено сечение ППЭ AP октафторнафталина вдоль координаты псевдповращения, изображена активная координата, имеющая симметрию  $b$ , показано изменение ОЗМО при движении вдоль данной координаты.

Наличие внеплоскостных искажений подтверждается расчетами констант СТВ с ядрами  $^{19}F$  (Таблица 2.7). Рассчитанные в приближении UB3LYP/6-31+G\* значения  $a_F$  для плоской  $D_{2h}(^2B_{1g})$  структуры составили 11.0 (4F) и 3.2 (4F) Гс, что заметно меньше значений, полученных экспериментально (22.1 и 28.5 Гс [41]). В то же время, константы СТВ для неплоских  $C_{2h(z)}(^2A_g)$  структур, рассчитанные для ядер  $^{19}F$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях соответственно равны 23.7 и 34.0 Гс, что лишь незначительно превышает экспериментальные значения. Малая разница в энергиях структур  $C_{2h(z)}$  и  $C_{2v(y)}$  позволяет предположить, что последняя может вносить вклад в параметры СТВ. Усреднение по четырем структурам (двум зеркально симметричным структурам  $C_{2h(z)}(^2A_g)$  и двум

$C_{2v(y)}$  ( ${}^2B_2$ ) тоже зеркально симметричным) дает величины 21.5 и 26.6 Гс, попадающие в интервал экспериментальных значений (см. Таблицу 2.7).

**Таблица 2.7.** Рассчитанные (UB3LYP/6-31+G\*) и экспериментально определённые значения констант СТВ  $a_F$  (Гс) для  $C_{10}F_8^{--}$

Структура	$4F_\alpha$	$4F_\beta$
$D_{2h}({}^2B_{1g})$	11.0	3.2
$C_{2h(z)}({}^2A_g)$	23.7	34.0
$C_{2v(y)}({}^2B_2)$	19.2	19.0
усреднение	21.5	26.6
эксперимент <sup>a)</sup> [41],	22.1	28.5
эксперимент <sup>b)</sup> [42]	20.0-21.9	23.2-28.1

<sup>a)</sup> в жидком сквалане при комнатной температуре

<sup>b)</sup> в *n*-гексане и толуоле при 190 and 293 К

В выводах к предыдущему параграфу было отмечено, что сложное строение ППЭ и структурная нежесткость АР фторбензолов по отношению к псевдовращению по сути не зависят от числа атомов фтора. В этой связи представлялось интересным выяснить, могут ли данные особенности быть присущи АР  $C_{10}F_nH_{8-n}^{--}$  при  $n < 8$ .

Методами ХФ и DFT/B3LYP были изучены АР трех изомерных тетрафторнафталинов. Показано, что термы низколежащих электронных состояний  $1,4,5,8-F_4C_{10}H_4^{--}$  не пересекаются. В случае  $2,3,6,7-F_4C_{10}H_4^{--}$  пересечение термов отсутствует только в газовой фазе. В полярном растворителе ( $H_2O$ ) по данным ROV3LYP/6-31+G\* расчётов ППЭ имеет форму восьмерки и образована минимумом, отвечающим плоской  $D_{2h}$  структуре, и двумя зеркально симметричными неплоскими ПС симметрии  $C_2$ , высота барьера псевдовращения 7.2 ккал/моль. Более сложное строение имеет ППЭ  $1,2,3,4-F_4C_{10}H_4^{--}$ . В газовой фазе его цикл псевдовращения образован четырьмя неплоскими структурами - двумя минимумами ( $C_s$ ) и двумя ПС ( $C_2$ ), в точности соответствуя одному из циклов псевдовращения АР октафторнафталина (см. Рисунок 2.11 а) Высота барьера 7.6 ккал/моль.

Показано, что адиабатические ППЭ АР октафторнафталина и 1,2,3,4-тетрафторнафталина являются поверхностями псевдовращения, хотя энергетические барьеры на пути псевдовращения сравнительно высоки. Этот результат свидетельствует, что пересечение термов и сложное строение ППЭ не являются отличительными чертами только ИР моноциклических бензольных

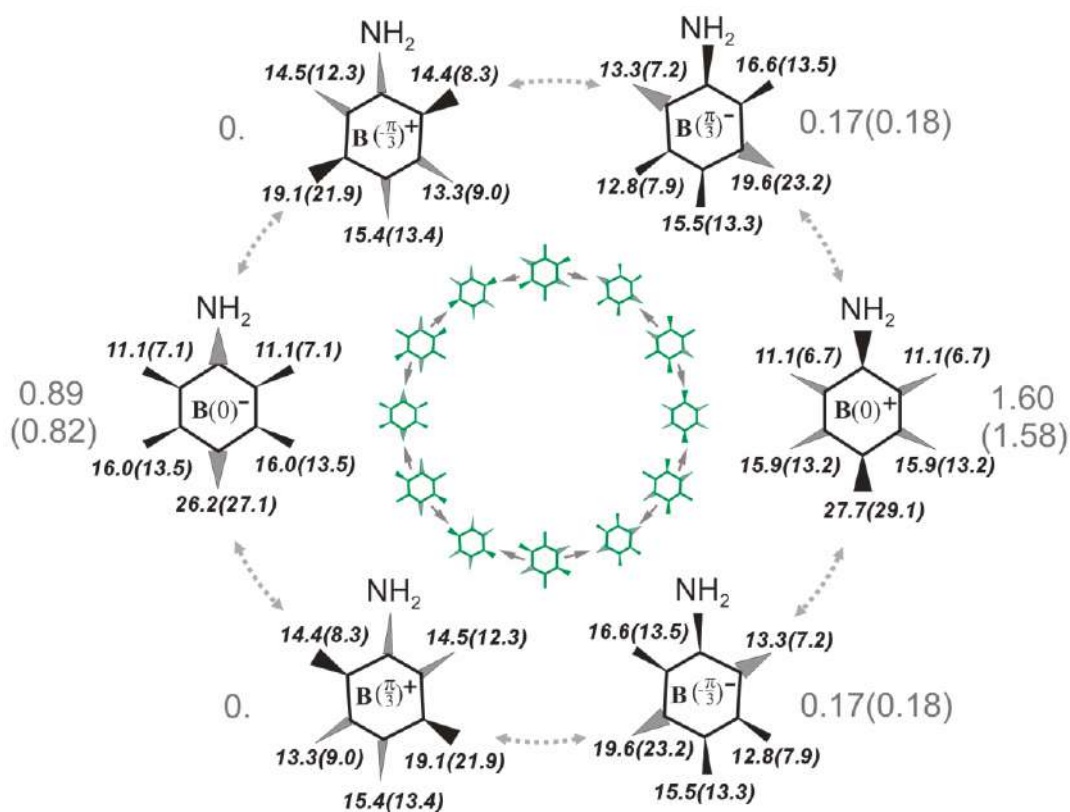
производных, но могут быть присущи и АР низкосимметричных полициклических ароматических систем.

### 2.1.6. Поверхности потенциальной энергии АР полифтораренов, содержащих многоатомный заместитель ( $\text{NH}_2$ , $\text{COO}^-$ )

В данном параграфе рассмотрены ППЭ АР пentaфторанилина [31, 45, 46], некоторых фторзамещенных бензоат-ионов [47], декафтор- и 4-аминононафторбифенила [46] и показано, что при введении многоатомного заместителя, обладающего собственными степенями свободы, сложное строение ППЭ, свойственное АР полифторзамещенных аренов может сохраняться.

ППЭ АР пentaфторанилина ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^-$ ) подобна ППЭ АР гексафторбензола [21] и представляет собой поверхность псевдovращения, жёлоб которого объединяет двенадцать неплоских стационарных структур – шесть минимумов и шесть ПС (Рисунок 2.12). Замена одного из атомов фтора на аминогруппу слабо влияет на архитектуру поверхности, однако приводит к неэквивалентности её минимумов и ПС. В случае  $\text{C}_6\text{F}_6^-$  противоположные структуры цикла псевдovращения связаны операцией зеркальной симметрии (относительно плоскости бензольного кольца) и эквивалентны (Рисунок 2.12 в центре). В ходе псевдovращения  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^-$  происходит инверсия внеплоскостного искажения в пentaфторфенильном фрагменте, но конфигурация  $\text{NH}_2$ -группы не изменяется. В результате, противоположные структуры цикла не обладают названным элементом симметрии и не являются эквивалентными. Тем не менее, жёлоб псевдovращения остается достаточно пологим.

Нашими соавторами-экспериментаторами была предпринята попытка [31, 46] зарегистрировать спектр ЭПР АР перфторанилина методом ОД ЭПР. Эксперименты проводились с использованием ряда неполярных растворителей в температурном диапазоне 240 – 310 К. Однако зарегистрировать спектр не удалось. Отсутствие сигнала ОД ЭПР было объяснено слишком коротким временем жизни АР перфторанилина, которое было оценено с помощью метода время-разрешенной рекомбинационной флуоресценции (TRF) как несколько наносекунд. Но даже столь короткого времени жизни оказалось достаточно, чтобы зафиксировать данную частицу и определить ее СТВ параметры методом ВМЭ. Был получен следующий набор констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$ :  $a^1(2\text{F}) = 10.5$ ,  $a^2(2\text{F}) = 16$  и  $a^3(1\text{F}) = 14.5$  мТл [31, 46].



**Рисунок 2.12.** Схемы ППЭ  $C_6F_6^{2-}$  (в центре) и  $C_6F_5NH_2^{2-}$ . Для последнего показаны только структуры, отвечающие минимумам ППЭ. Серые цифры - относительные энергии этих структур (ккал/моль). Чёрные цифры - константы СТВ ( $a_F$ , мТл). Расчёты выполнены методами V3LYP/6-31+G\* и CamV3LYP/6-31+G\*, данные, полученные последним методом, приведены в скобках.

Малые величины рассчитанных энергетических барьеров на пути псевдовращения позволяют предполагать динамическое усреднение констант СТВ. Усреднённые по Больцману значения  $a_{\text{Формо-}}(2F) = 10.1$ ,  $a_{\text{Фмета-}}(2F) = 15.4$ ,  $a_{\text{Фпара-}}(1F) = 14.4$  мТл, полученные с использованием функционала CamV3LYP, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласие заметно хуже в случае использования функционала V3LYP; приводящего к значениям  $a_{\text{Формо-}}(2F) = 10.2$ ,  $a_{\text{Фмета-}}(2F) = 17.1$ ,  $a_{\text{Фпара-}}(1F) = 21.7$  мТл.

Исследования потенциальных поверхностей [47] были выполнены для избранных представителей ряда **АР фторзамещенных бензоатов**, интересных с точки зрения интерпретации данных восстановительного дефторирования (см. 2.2.5).

Рассмотренные ППЭ представляют собой поверхности псевдовращения, однако количество стационарных точек в жёлобе псевдовращения различно. ППЭ АР 3,4,5-



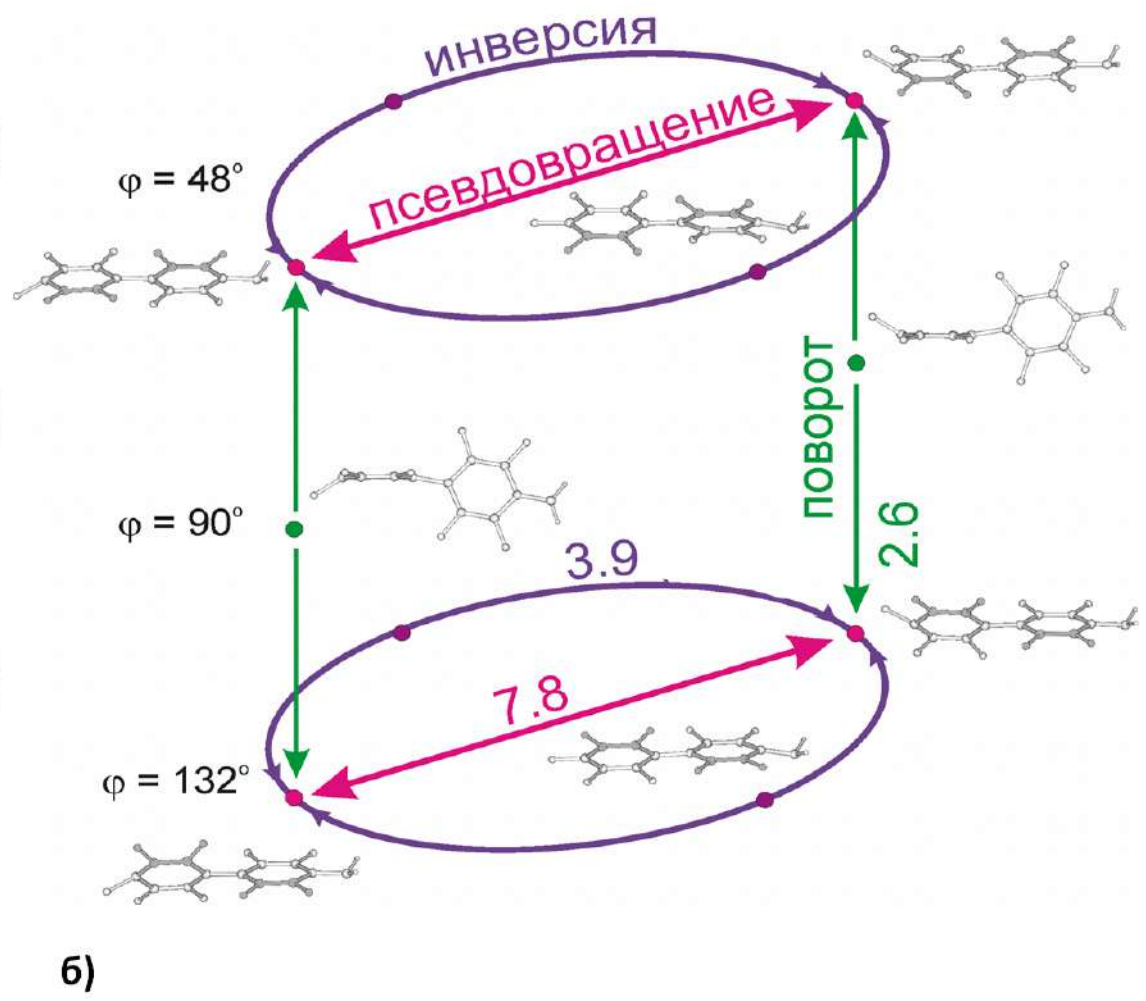
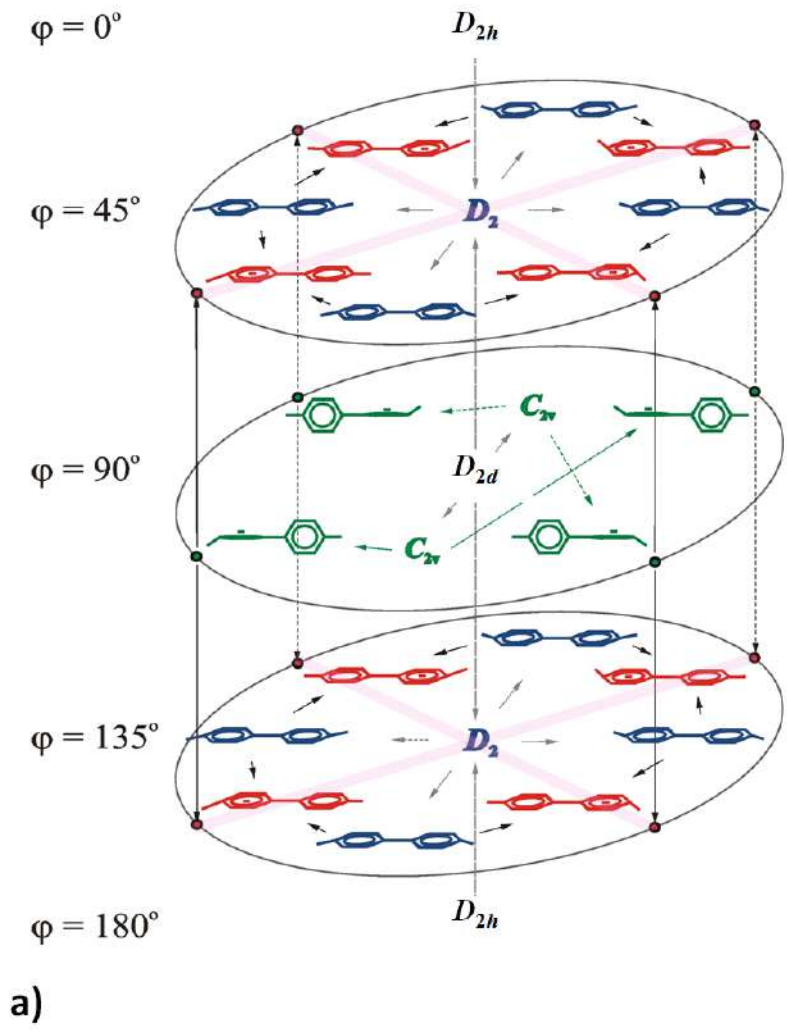


угла поворота группы  $\text{CO}_2^-$ . В результате на стыке половинок цикла псевдповращения оказываются структуры  $\text{B}(-\pi/3)$ , различающиеся знаком угла поворота группы  $\text{CO}_2^-$ , (Рисунок 2.13). Разница в энергии этих структур составляет всего 0.6 ккал/моль, их «сшивка» происходит путем поворота этой группы. Вовлеченность группы  $\text{CO}_2^-$  в псевдповращение, приводит к тому, что в отличие от рассмотренного выше случая AP пентафторанилина, структуры, различающиеся знаком внеплоскостного отклонения атомов фтора, энергетически эквивалентны. То есть противоположащие структуры цикла псевдповращения связаны операцией зеркальной симметрии.

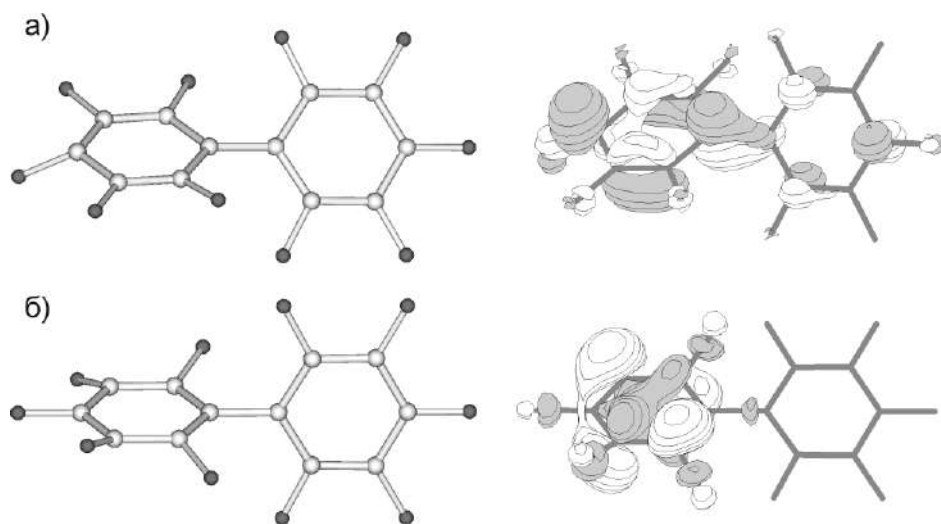
**Таблица 2.8.** Стационарные структуры ППЭ AP полифторсодержащих бензоатов. Для глобальных минимумов  $\text{B}(0)$  приведены полные энергии в а. е., для остальных структур – относительные в ккал/моль. (CamB3LYP/6-31+G\*)

положения атомов F	$\text{A}(0)^\pm$	$\text{B}(\pi/3)^\pm$	$\text{A}(-\pi/3)^\pm$	$\text{B}(0)^\pm$	$\text{A}(\pi/3)^\pm$	$\text{B}(-\pi/3)^\pm$
2,3,4	5.6	5.4	5.7	-717.62781	1.5	0.8
3,4,5	9.8	-	-	-717.62790	-	-
2,3,4,5	9.9	-	-	-816.86332	-	-
2,3,4,6	4.9	4.3	5.0	-816.85522	2.0	1.0
2,3,4,5,6	6.3	-	-	-717.62781	-	-

Спектры ОД ЭПР AP декафторбифенила ( $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^{\cdot-}$ ) были интерпретированы [35] на основе рассмотрения иных, отличных от псевдповращения, конформационных превращений. Позднее было показано [36], что сложное строение ППЭ этого AP (Рисунок 2.14а) определяется сочетанием трёх типов структурных искажений: нарушения эквивалентности фенильных колец и их относительного поворота, а также внеплоскостных отклонений атомов фтора. В результате, данная ППЭ объединяет восемь энергетически эквивалентных минимумов, которым соответствуют неплоские асимметричные  $\text{C}_1$  структуры (Рисунок 2.15а, на Рисунке 2.14а  $\text{C}_1$  структуры показаны красным цветом) с неэквивалентными кольцами, повернутыми друг относительно друга на угол  $\varphi \sim 45^\circ$ . Неспаренный электрон локализован преимущественно в кольце с большими внеплоскостными отклонениями атомов фтора. Структуры  $\text{C}_1$  связаны разнообразными конформационными переходами. Последовательность внутримолекулярных переносов электрона между кольцами (ПС таких переносов



**Рисунок 2.14.** а). Схема ППЭ АР декафторбифенила заимствована из [36] и адаптирована с разрешения автора – добавлены розовые полупрозрачные линии, соответствующие циклам псевдповращения. б). Схема ППЭ АР 4-аминонафторбифенила. Численные значения - энергии конформационных переходов в ккал/моль;  $\varphi$  - угол поворота фенильных колец относительно друг друга.



**Рисунок 2.15.** а) Одна из структур минимальной энергии  $C_1$  АР декафторбифенила. б) Одна из структур  $C_{2y}$  - ПС псевдповращения этого АР. Вид ОЗМО.

изображены на Рисунке 2.14а синим цветом) обеспечивает инверсию внеплоскостных искажений и усреднение констант СТВ. Подобие внеплоскостных отклонений атомов фтора в структурах  $C_1$  таковым отклонениям в структурах  $\mathbf{V}(0)^{\pm}$  АР пентафторанилина (Рисунок 2.14) наталкивает на мысль рассмотреть АР декафторбифенила как АР гексафторбензола, один атом фтора в котором замещен на пентафторфенильную группу. Исчезает ли при такой замене псевдповращение? Данный вопрос в цитированных работах не рассматривался.

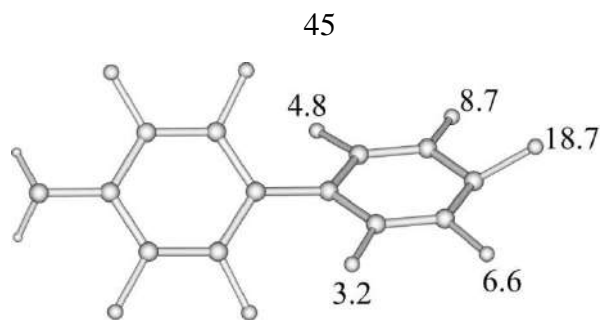
Проведенные в рамках данной работы V3LYP/6-31+G\* расчеты показали наличие на ППЭ  $C_{12}F_{10}^{-}$  четырёх желобов псевдповращения, каждый из которых объединяет два минимума (им соответствуют структуры  $C_1$ , различающиеся знаком внеплоскостного отклонения атомов фтора) и два ПС. Последним соответствуют структуры  $C_{2y}(^2A)$  (Рисунок 2.15 б). В этих структурах бензольные кольца повёрнуты относительно друг друга на  $\sim 70^\circ$ . Высота барьера псевдповращения составляет 9.7 ккал/моль, что заметно превышает соответствующие значения для тех АР, для которых структурная нежесткость по отношению к псевдповращению проявляется в усреднении параметров СТВ. Псевдповращение, являясь путём инверсии внеплоскостных искажений, не связано с переносом плотности неспаренного электрона между кольцами  $C_{12}F_{10}^{-}$ . На схеме ППЭ (Рисунок 2.14а) структуры  $C_1$ , связанные псевдповращением соединены розовой полупрозрачной линией. Нахождение на этой линии структуры  $D_2$  является артефактом.

АР **4-аминононафторбифенила** ( $C_{12}F_9NH_2^{-}$ ) впервые зарегистрирован [46] нашими коллегами из ИХКГ СО РАН. Спектр ОД ЭПР раствора  $7 \cdot 10^{-4}$  М 4-

аминононафторбифенила в додекане, содержащего  $10^{-3}$  М ПТФ в качестве люминесцирующей добавки, получен при комнатной температуре. Наблюдаемый мультиплет отвечающий сверхтонкому взаимодействию на трех группах атомов с константами СТВ  $a_1(2F) = 4.2$  мТл,  $a_2(2F) = 7.6$  мТл,  $a_3(F) = 19.4$  мТл был приписан  $C_{12}F_9NH_2^{\cdot-}$ , поскольку столь значительные константы СТВ могут давать только ядра фтора. Интерпретация полученных результатов потребовала проведения квантовохимических расчетов.

Замена атома фтора в 4-м положении на аминогруппу, в силу электронодонорного характера последней, приводит к локализации плотности неспаренного электрона в пентафторфенильном фрагменте. В результате количество стационарных структур ППЭ уменьшается по сравнению с АР декафторбифенила – исчезает половина минимумов ППЭ и соответственно уменьшается количество ПС. Тем не менее, переход к аминопроизводному сохраняет все пути конформационных переходов, имеющие место в случае АР перфторбифенила: перенос электрона между кольцами, инверсию внеплоскостного отклонения атомов фтора, относительный поворот колец и псевдовращение. Схема ППЭ АР 4-аминононафторбифенила, отражающая названные конформационные переходы, изображена на Рисунке 2.14 б. Барьер псевдовращения  $C_{12}F_9NH_2^{\cdot-}$  достаточно высок ( $\delta = 7.8$  ккал/моль), хотя и ниже, чем в случае  $C_{12}F_{10}^{\cdot-}$ .

Структура, отвечающая одному из четырех минимумов ППЭ  $C_{12}F_9NH_2^{\cdot-}$  изображена на Рисунке 2.16. В пренебрежении инверсией аминогруппы минимумы эквивалентны. Угол относительного поворота фенильных колец составляет  $48^\circ$ , степень отклонений атомов фтора от плоскости пентафторфенильного кольца отражает распределение плотности неспаренного электрона, преимущественно локализованной в положении 4'. Рассчитанные константы СТВ с атомами  $^{19}F$  приведены на этом же рисунке. Согласно результатам расчетов, самым низкоэнергетическим конформационным переходом  $C_{12}F_9NH_2^{\cdot-}$  является поворот фенильных колец относительно друг друга (см. Рисунок 2.14 б). Поворот осуществляется через ПС с почти перпендикулярным расположением колец, энергетический барьер,  $\Delta E_a = 2.6$  ккал/моль. Усреднение расчетных констант в предположении быстрого обмена, происходящего при повороте бензольных колец, дает величины  $\bar{a}_1(F^{2'}, F^{6'}) = 4.0$  (3.0),  $\bar{a}_2(F^{3'}, F^{5'}) = 7.7$  (7.2),  $\bar{a}_3(F^{4'}) = 18.7$  (19.2) мТл, близкие к экспериментальным данным. В скобках даны значения, полученные из CamB3LYP/6-31+G\* расчетов.



**Рисунок 2.16.** Структура минимальной энергии и константы СТВ (мТл) с атомами  $^{19}\text{F}$  для  $\text{C}_{12}\text{F}_9\text{NH}_2^-$  по данным B3LYP/6-31+G\* расчетов.

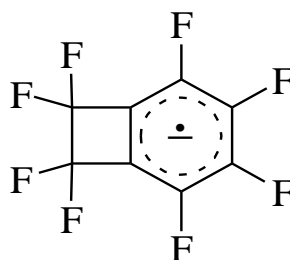
Проведённый анализ особенностей строения ППЭ АР полифтораренов, имеющих многоатомный заместитель, обладающий собственными степенями свободы, позволяет сделать следующие выводы:

при введении такого заместителя архитектура потенциальной поверхности полифторарена может сохраняться; но могут измениться количество стационарных точек, лежащих вдоль путей конформационных превращений, и высоты энергетических барьеров этих превращений;

в частности, может сохраняться псевдовращение, его проявление в спектральных свойствах АР зависит от высоты барьеров псевдовращения; координата псевдовращения может включать конформационные превращения заместителя (например, его поворот относительно ароматического остова).

### 2.1.7. АР перфторбензоциклобутена

В параграфе 2.1.5 было показано, что расширение ароматической системы путём конденсации двух перфторированных бензольных колец сохраняет псевдовращение, свойственное моноциклическим АР фторбензолов. В данном параграфе рассмотрен АР перфторбензоциклобутена, в котором ароматическое кольцо конденсировано с напряженным четырехчленным циклом.



Этот АР был впервые зафиксирован [48] методом ВМЭ. Удовлетворительное параметрическое описание экспериментальной кривой ВМЭ для раствора

перфторбензциклобутена в 2,2,4-триметилпентане (изооктане) было достигнуто на основе двух близких наборов констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$ :  $a(2\text{F})=12.5$ ,  $a(2\text{F})=3.4$  и  $a(4\text{F})=1.6$  мТл и  $a(2\text{F})=12.0$ ,  $a(2\text{F})=3.3$  и  $a(4\text{F})=1.6$  мТл. Достаточно высокие значения констант свидетельствуют о неплоском строении АР, образующегося при облучении исследуемого раствора рентгеновскими импульсами. Выполненное квантовохимическое исследование [48] электронного строения и ППЭ АР перфторбензоциклобутена позволило интерпретировать полученные экспериментальные данные. Расчеты проводились двумя методами, ВЗLYP/6-31+G\* и ВNHLYP/6-31+G\*, основные результаты представлены в Таблице 2.11.

**Таблица 2.11.** Полные (E, а. е.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии стационарных структур ППЭ АР перфторбензциклобутена

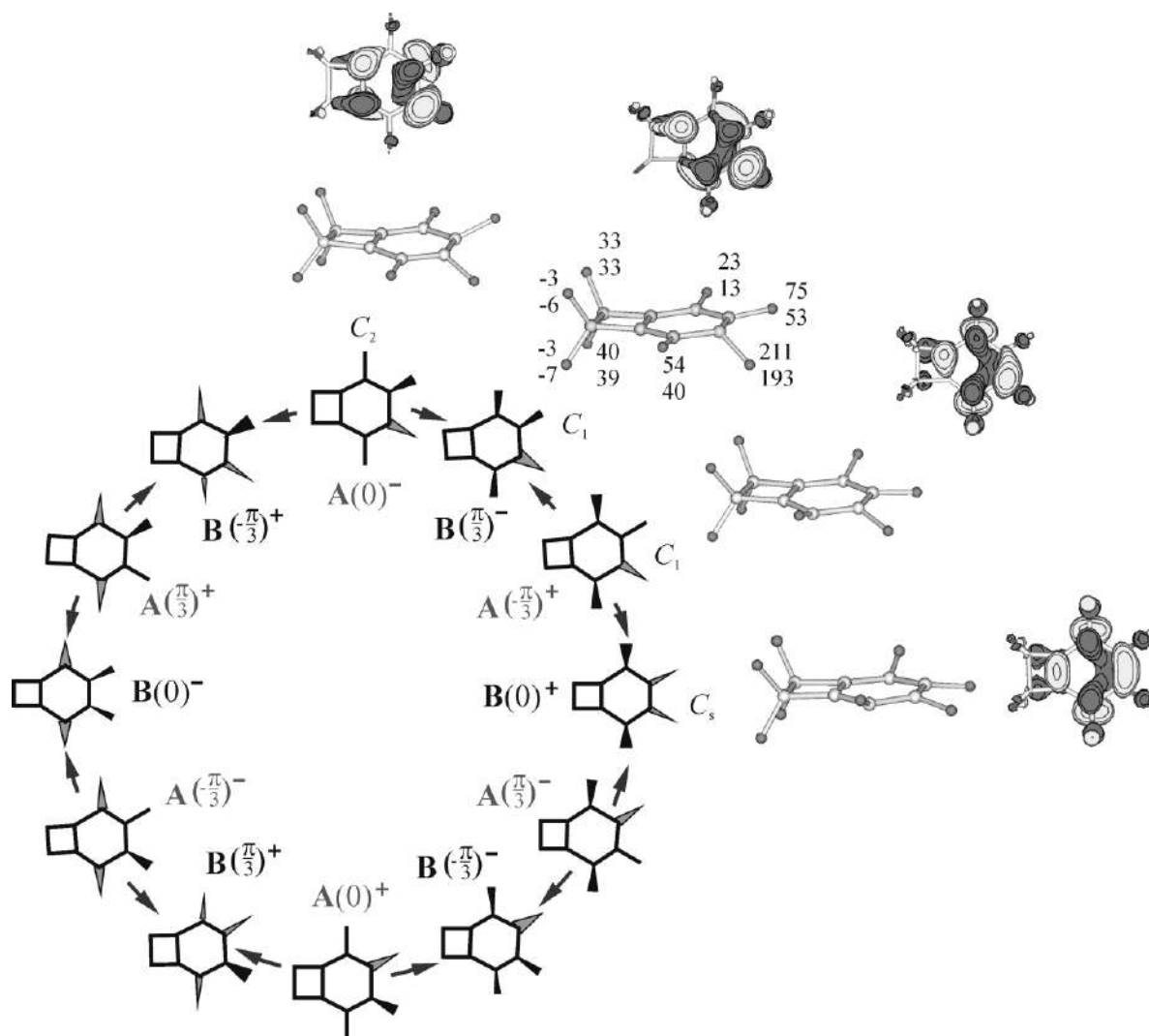
структура симметрия	ВЗLYP/6-31+G*		ВNHLYP/6-31+G*		
		E	$\Delta E$	E	$\Delta E$
$\mathbf{B}(\pm\pi/3)^\pm$	$C_1$	-1103.131637	0.	-1103.110949	0.
$\mathbf{B}(0)^\pm$	$C_s$	-1103.128069	2.2	-1103.106924	2.5
$\mathbf{A}(0)^\pm$	$C_2$	-1103.128721	1.8	-1103.107336	2.3
$\mathbf{A}(\pm\pi/3)^\pm$	$C_1$	-1103.127871	2.4	-1103.105951	3.1

Согласно полученным данным, неспаренный электрон в АР перфторбензоциклобутена преимущественно локализован в ароматическом кольце, что снова приводит к подобию строения ППЭ изучаемого АР (Рисунок 2.17) и АР гексафторбензола [21]. Обе поверхности представляют собой циклы из шести минимумов, разделенных шестью ПС. Очевидное сходство в строении стационарных структур этих двух АР позволяет использовать введенные ранее обозначения и для идентификации стационарных структур АР перфторбензциклобутена.

Глобальным минимумам ППЭ АР перфторбензоциклобутена отвечают четыре эквивалентных структуры, не имеющие элементов симметрии,  $\mathbf{B}(\pm\pi/3)^\pm$ . Структуры  $\mathbf{B}(0)^\pm$ , имеющие симметрию  $C_s$ , отвечают локальным минимумам. Минимумы ППЭ разделены энергетическими барьерами, высота которых мала,  $\leq 3$  ккал/моль (Таблица 2.11). Следовательно, можно говорить о структурной нежесткости АР перфторбензоциклобутена. Взаимопревращения структур происходят в результате структурных трансформаций, затрагивающих главным образом ароматический

фрагмент. Эти трансформации подобны псевдовращению АР гексафторбензола, но, в отличие от последнего, не создают иллюзию вращения системы как целого.

Рассчитанные для структуры минимальной энергии значения констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  приведены на Рисунке 2.18. Усредненные по четырем эквивалентным структурам величины составляют  $a(2\text{F})=14.3$ ,  $a(2\text{F})=3.9$  и  $a(4\text{F})=1.7$  мТл по данным ВЗLYP расчётов и  $a(2\text{F})=12.3$ ,  $a(2\text{F})=2.6$  и  $a(4\text{F})=1.5$  мТл по данным ВННLYP. Оба набора констант достаточно близки к найденным из моделирования экспериментальных кривых ВМЭ. Таким образом, быстрые конформационные переходы между низкосимметричными структурами повышают эффективную симметрию АР перфторбензоциклобутена до  $C_{2v}$  – симметрии нейтральной молекулы, как это происходит и в случае АР высокосимметричного гексафторбензола.



**Рисунок 2.17.** Схема ППЭ АР перфторбензоциклобутена. Стрелки направлены в сторону понижения энергии - от ПС к минимумам ППЭ. Стационарные структуры и вид ОЗМО. На изображении структуры  $C_1$  приведены значения констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$ , рассчитанные в приближениях ВЗLYP/6-31+G\* (верхнее число) и ВННLYP/6-31+G\* (нижнее число).

Пример АР перфторбензоциклобутена доказывает, что даже в сложных комбинированных системах, которые уже не являются ароматическими, локализация добавочного электрона на подходящем (ароматическом) фрагменте может приводить к структурной нежесткости соответствующего АР по отношению к координате, подобной координате псевдовращения ЯТ АР ароматических систем.

Сложное строение рассмотренных выше потенциальных поверхностей АР, структурно-нежестких по отношению к псевдовращению, проявляет себя в спектральных (как это было показано) или химических (как это будет показано ниже) свойствах этих АР.

## **2.2. Мономолекулярная фрагментация анион-радикалов полифторированных ароматических соединений и их производных**

### **2.2.1. Предварительные замечания и литературные данные**

Выбор литературы, рассмотренной в данном параграфе, ограничен стремлением выделить из обширного ряда работ, имеющих отношение к теме, те, что легли в основу представлений о механизмах заявленной реакции или повлияли на разработку подходов к её теоретическому изучению.

Интерес к мономолекулярной фрагментации АР фторсодержащих ароматических соединений с отщеплением фторид-иона в значительной степени связан с тем, что этот процесс является ключевой стадией реакции восстановительного дефторирования полифтораренов. Данная реакция позволяет получать менее доступные малофторированные арены - ценные стартовые объекты для синтеза широкого спектра фторорганических соединений, востребованных в качестве лекарственных препаратов, химикатов для сельского хозяйства, а также представляющих интерес для энергетики и разработки новых материалов. Классические методы синтеза фторсодержащих органических соединений основаны на встраивании атома фтора или фторсодержащего фрагмента в органические молекулы. Активации связи С-Ф полифторированных соединений является многообещающим альтернативным путём, который привлекает все большее внимание химиков [49 – 56]. В 2022 году журнал «Frontiers in Chemistry» определил [57] «Selective C-F Functionalization of Fluorinated Organic Compounds» как одну из актуальных тем научных



исследований (a hot research area), а проблемы региоселективности и селективной активации одиночной связи C–F для полифторированных соединений как требующие срочного решения.

Поскольку одним из способов активации связи C–F является перевод молекулы в анион-радикальное состояние, теоретическое изучение механизмов мономолекулярной фрагментации AP полифторсодержащих соединений с отщеплением фторид-иона также является актуальной задачей. Подходы к её решению, в основном, те же, что и для исследования мономолекулярной фрагментации AP других галогенсодержащих ароматических соединений. И, заметим, что получение продуктов дегалогенирования - не единственная причина для изучения данной реакции. AP галогенсодержащих соединений являются ключевыми интермедиатами нуклеофильного замещения по механизму  $S_{RN}1$ , вовлечены в механизм образования реактивов Гриньяра, причастны к повреждению ДНК. Мономолекулярная фрагментация AP является одним из путей обезвреживания полихлорароматики. Но подобные аспекты выходят за рамки решаемых в диссертации задач.

В подавляющем большинстве случаев отщепление фторид-иона AP полифторсодержащих аренов происходит в полярном растворителе, и расчёты путей реакции требуют учёта влияния окружения. Расщепление же связи C–Cl при фрагментации AP хлорзамещённых ароматических соединений может происходить и в газовой фазе, что существенно облегчает теоретическое моделирование. Многие особенности диссоциации связи C–Hal в AP галогенсодержащих ароматических молекул были установлены из рассмотрения AP хлорсодержащих (и содержащих другие, отличные от фтора, атомы галогенов) соединений.

Качественно диссоциация связи C–Hal в отрицательных ионах галогенсодержащих ароматических молекул была рассмотрена Кларком и Коулсоном [58] на примере AP хлорбензола. Ими был впервые сделан вывод о наличии на пути реакции энергетического барьера, связанного с изменением симметрии основного состояния системы в ходе диссоциации, то есть, с пересечением  $\pi$ - и  $\sigma$ -термов. Позднее эти качественные соображения получили как экспериментальное, так и теоретическое подтверждение (см., например, [59 – 66] и др.); было показано, что обход пересечения  $\pi$ - и  $\sigma$ -термов осуществляется в результате внеплоскостного отклонения разрывающейся связи<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Этот механизм обхода пересечения  $\pi$ - и  $\sigma$ -термов не является единственно возможным;  $\pi$ -состояние  $^2A_2$ -типа может смешиваться с  $\sigma$ -состоянием  $^2A_1$ -типа посредством «скручивания» бензольного кольца [19].

На примере АР хлорбензола также была изучена [60] связь механизма распада и электронного строения АР. Показано, что в случае запрещённой по симметрии фрагментации АР  $\pi$ -типа координата реакции зависит от распределения плотности ОЗМО. В случае нахождения уходящего атома в положении ароматического кольца с максимальной плотностью ОЗМО координата реакции есть комбинация растяжения связи и её внеплоскостного отклонения. При отщеплении галогенид-иона из положения с нулевой или малой плотностью ОЗМО собственно распаду предшествует перенос плотности неспаренного электрона на разрывающуюся связь. Этот перенос осуществляется при движении системы по координате псевдовращения, которая является путём обхода пересечения  $\pi$ -термов разной симметрии (см. 2.1). Локализовано соответствующее ПС реакции для АР хлорбензола.<sup>1</sup> Вывод о возможности вклада псевдовращения в механизм реакции фрагментации нашёл подтверждение при анализе реальных систем - АР изомерных хлорбензонитрилов [67]. В [60] также была предсказана возможность независимого обхода  $\pi$ - $\pi$  и  $\pi$ - $\sigma$  пересечений, что предполагает двустадийный механизм реакции.

В литературе, однако, достаточно широко распространено представление о координате реакции диссоциации связи C-Hal исключительно как о растяжении этой связи. В этом случае оптимизация геометрии в ходе построения сечений ППЭ позволяет включить в рассмотрение отклонение связи C-Hal от ароматической плоскости. Однако вклад псевдовращения в координату реакции, как правило, не может быть учтён автоматически, поскольку движение по этой координате в общем случае не связано с её удлинением [37, 60].

По этой причине мы, в частности, считаем некорректной интерпретацию данных импульсного радиолиза, полученных в ходе исследований [68] образования и гибели АР ряда фторзамещённых бензолов. Для всех этих АР за ПС распада авторы принимали максимумы на потенциальных кривых, полученных методом координаты реакции, в качестве которой была выбрана длина разрывающейся связи C-F. Истинные ПС не были найдены. Локализованные нами [37] для некоторых представителей ряда (АР фторбензола, *para*-дифторбензола) ПС не имеют элементов симметрии, и существенно отличаются от структур симметрии  $C_s$ , принятых за ПС распада в [68], поскольку истинная координата реакции в этих случаях сложнее, чем простое растяжение связи. Квантовохи-

---

<sup>1</sup> Насколько нам известно, это первый случай, когда ПС фрагментации АР галоген-замещённых ароматических соединений локализовано методами квантовой химии.

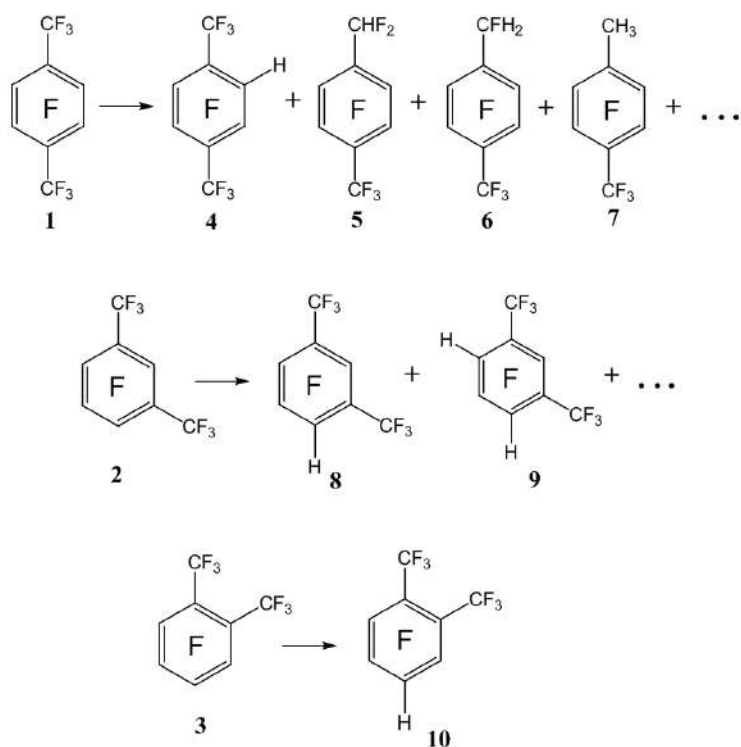
мическое исследование [69] разрыва связи C-F в AP метилфторбензоатов также выполнено методом координаты реакции, истинные ПС не найдены. Полученные сечения ППЭ для AP *para*- и *орто*-метилфторбензоатов, не имея видимых отличий, не позволили авторам объяснить принципиально разное поведение изомеров, зафиксированное в эксперименте.

Однако применение метода координаты реакции для интерпретации данных электрохимического восстановления изомерных ди- [70, 71] и трихлорбифенилов [72], по видимому, можно считать правомерным. Относительный поворот бензольных колец лишает AP рассматриваемых соединений плоскостей симметрии, допуская смещение в процессе растяжения C-Cl связей МО разного типа. Авторы отмечают совпадение выводов о региоселективности и относительной реакционной способности изомерных AP, сделанных на основе квантовохимического рассмотрения и данных экспериментальных методов.

Несмотря на давнюю историю, проблема  $\pi^*-\sigma^*$ -пересечения до сих пор привлекает внимание исследователей, рассматривающих запрещенный по симметрии распад органических AP [73, 74]. Однако для вопросов, обсуждаемых в диссертации, интересны выводы более ранних работ [61, 62]. Исследования диссоциативного присоединения электрона хлорбензолом, бензилхлоридом и некоторыми другими ненасыщенными молекулами показали определяющую роль симметрии в процессах разрыва связи C-Cl. Выходы хлорид-иона при диссоциации связей  $C^{Ar}-Cl$  были существенно ниже, нежели в случае соединений, в которых связь C-Cl выведена из плоскости  $\pi$ -системы (распад из боковой цепи). Причина этого - отсутствие запрета на смешивание  $\pi$  и  $\sigma$  орбиталей в последнем случае. К аналогичному выводу привело и исследование диссоциативного присоединения электрона к *орто*-, *мета*- и *para*-изомерам галогенбензилгалогенидов  $ClC_6H_4CH_2Br$  и  $BrC_6H_4CH_2Cl$  [75]. Селективность диссоциации дочерних AP этих соединений не зависела от типа галогена, и выход ионов  $NaI^-$  из бензильного фрагмента для всех AP был существенно выше, чем из фенильного фрагмента.

В связи с вышесказанным, особый интерес вызывает работа по гидрофторированию полифторпроизводных алкилбензолов под действием  $Zn(Cu)-DMF-H_2O$  [76]. В работе рассмотрены соединения, содержащие атомы фтора как в ароматическом кольце, так и в алкильной группе. При этом в ряде случаев неожиданно наблюдалось замещение на водород атомов фтора ароматического ядра при сохранении связей C-F трифторме-

тильных групп. В частности, для перфтор-*пара*-ксилола (**1**) основным направлением реакции являлось превращение трифторметильной группы в метильную, в то время как в случае перфтор-*мета*- (**2**) и -*орто*-ксилолов (**3**) происходило замещение на водород атомов фтора только в ароматическом кольце (Рисунок 2.18). При этом в случае *пара*-изомера скорость гидродефторирования алкильной группы возрастает при переходе от  $\text{CF}_3$  к  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CH}_2\text{F}$  группам, гидрогенолиз же ароматических  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-F}$  связей резко замедляется при достижении определенной степени дефторирования, что ограничивает набор получаемых продуктов.

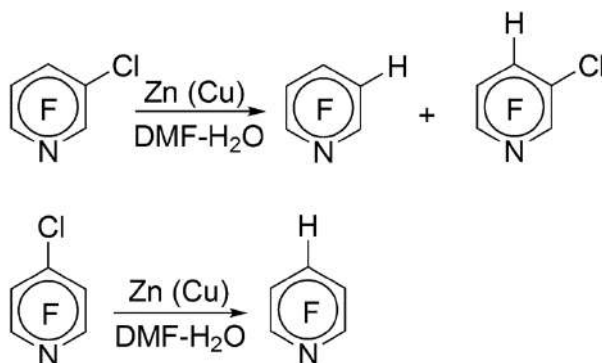


**Рисунок 2.18.** Гидродефторирование изомерных перфторксилолов под действием Zn(Cu)-DMF-H<sub>2</sub>O [76]. Троееточие отражает наличие минорных продуктов.

Для интерпретации наблюдаемого несоответствия полученных результатов симметричным представлениям были использованы рассчитанные методом INDO индексы реакционной способности к отщеплению  $\text{F}^-$  из ароматического кольца – величины энергетических расщеплений основного  $\Pi$ - и возбуждённого  $\Sigma^*$ -состояний в плоских структурах исходных АР. Пути реакции не рассматривались.

Этой же группой экспериментаторов выполнено ещё одно исследование, не укладывающееся в рамки традиционных представлений. На сей раз – о прочности связей  $\text{C-Nal}$ . При гидродегалогенировании 3-хлор-2,4,5,6-тетрафтор-пиридина ( $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}$ )

под действием цинк-медной пары (Zn(Cu)) в водном диметилформамиде [77, 78] были зафиксированы продукты гидрогенолиза не только связи C-Cl, но и гораздо более прочной связи C-F (Рисунок 2.19). Соотношение продуктов реакции зависело от мольной доли H<sub>2</sub>O и в чистой воде достигало пропорции 1:2 в пользу продуктов дефторирования. В случае изомерного 4-хлор-2,3,5,6-тетрафтор-пиридина (4-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N), в тех же условиях реакции продукты гидрогенолиза связей C-F не наблюдались (Рисунок 2.19). Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов не проводилась.



**Рисунок 2.19.** Гидродефторирование изомерных Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N под действием Zn(Cu)-DMF-H<sub>2</sub>O [76].

Детальные экспериментальные исследования [79] AP полного ряда фторированных бензоатов (C<sub>6</sub>F<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), сочетающие определение констант скорости фрагментации  $k_d$  с установлением региоселективности процесса на основе данных химического восстановления соответствующих бензойных кислот, до сих пор являются уникальными. Значительные (на ~6 порядков) изменения  $k_d$  в зависимости от числа и относительного положения атомов фтора интерпретированы на основе полуэмпирических INDO расчетов. Эффекты сольватации, за исключением локальной сольватации группы CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, не учитывались. Данный уровень расчетов в то время являлся единственно возможным для подобных систем. Отсутствие учёта сольватации не позволяло локализовать ПС распада, они были моделированы. Региоселективность разрыва связи C-F не рассматривалась.

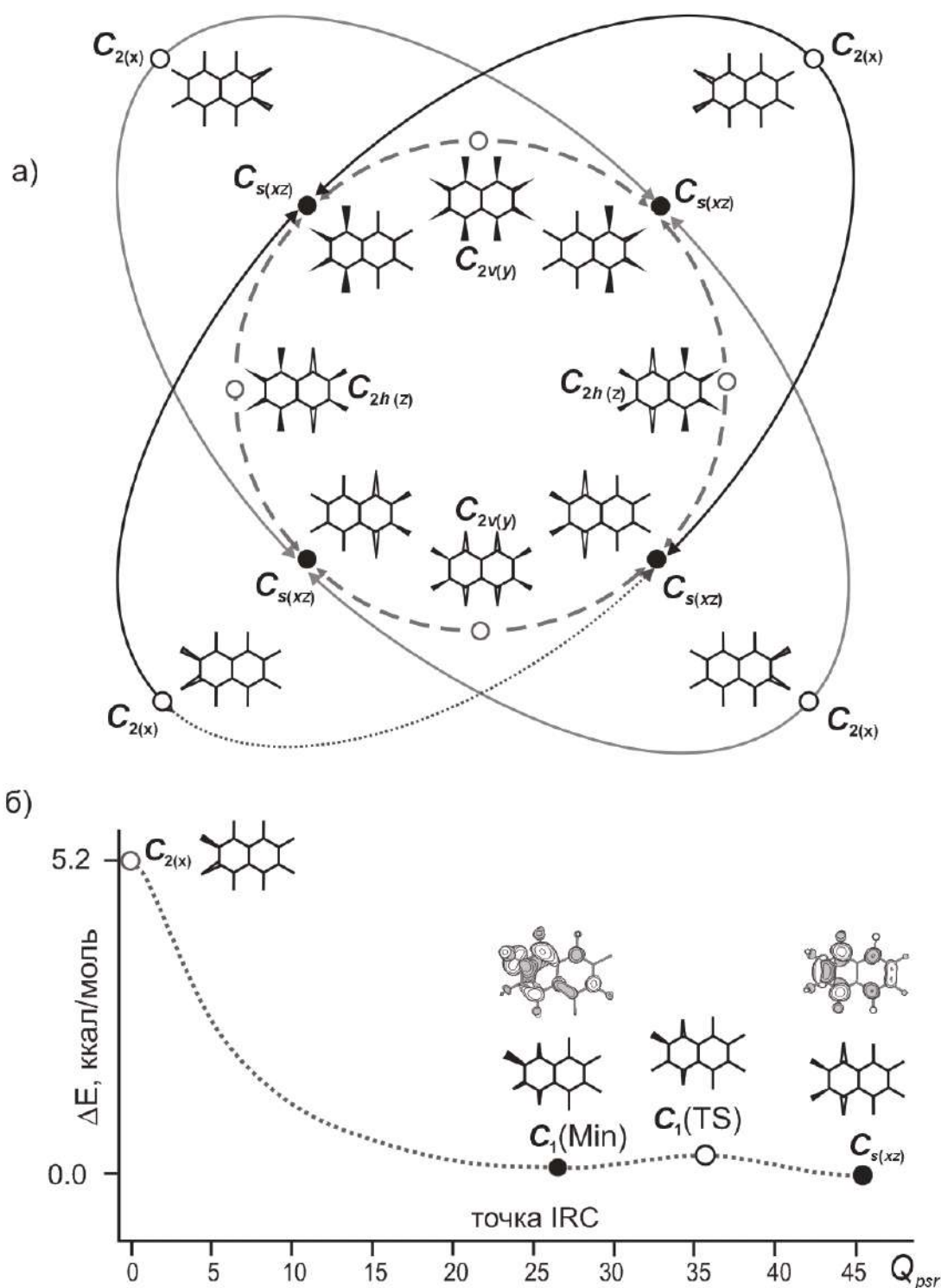
Таким образом, механизмы мономолекулярного распада AP галогенсодержащих аренов были установлены на примерах соединений, содержащих только один-два атома галогенов, как правило – хлора. Теоретическое рассмотрение фрагментации AP полифторсодержащих ароматических соединений было основано либо на моделировании ПС, либо на их локализации методом коорди-

наты реакции, что не всегда позволяло получить однозначную и полную интерпретацию экспериментальных данных. Исследования, представленные в диссертации, основаны на детальном анализе строения ППЭ исследуемых АР. Расчёты потенциальных поверхностей проводились с учётом влияния сольватации, что позволило локализовать истинные ПС и создало возможность рассмотрения региоселективности фрагментации этих АР.

### 2.2.2. Фрагментация АР октафторнафталина. Псевдовращение – механизм переноса плотности неспаренного электрона

Восстановительное гидродефторирование октафторнафталина цинком в водном аммиаке, протекающее с промежуточным образованием одноимённого АР, приводит к продуктам только  $\beta$ -дефторирования [80]. Поскольку обычно предполагается, что фрагментация АР полифтораренов протекает с разрывом связи С- $F$ , несущей максимум плотности неспаренного электрона, этот факт противоречит преимущественной локализации  $b_{1g}$  МО низшего анионного состояния октафторнафталина в  $\alpha$ -положении (Рисунок 2.9), сохраняющейся в распределении ОЗМО структуры минимальной энергии соответствующего АР  $C_{2h(z)}$  (Рисунок 2.11).

В 2.1.5 было описано газофазное строение ППЭ АР октафторнафталина. Учёт влияния растворителя в рамках континуальной модели РСМ (с выбором  $H_2O$  в качестве модельного растворителя) приводит [44] к дальнейшему понижению симметрии структур и увеличению числа стационарных точек ППЭ (Рисунок 2.20). В водной среде структуры минимальной энергии  $C_{2h(z)}$  ( ${}^2A_g$ ), обретя неустойчивость к нарушению эквивалентности колец, становятся ПС; глобальным минимумам ППЭ АР октафторнафталина соответствуют структуры  $C_{s(xy)}$  ( ${}^2A'$ ) (Таблица 2.12). В каждой такой структуре ОЗМО локализована только на одной половине нафталинового остова. Соответствующий фрагмент имеет неплоскую структуру. Обедненный плотностью ОЗМО фрагмент остаётся практически плоским. Четыре глобальных минимума ППЭ попарно соединены ПС двух типов. Этим ПС отвечают структуры  $C_{2h(z)}$  ( ${}^2A_g$ ) и  $C_{2v(y)}$  ( ${}^2A_1$ ), обе являются ПС переноса неспаренного электрона между кольцами нафталинового остова ( $TS_{tr}$ ). (Рисунок 2.20 а).



**Рисунок 2.20.** а). Схема ППЭ АР октафторнафталина в полярном растворителе: пунктирная линия – путь инверсии, совмещённый с переносом электронной плотности между кольцами; сплошные линии – два цикла псевдотворения, пересечение этих линий – артефакт двумерного изображения. б). Одно из сечений ППЭ вдоль координаты псевдотворения от ПС  $C_{2(x)}$  ( ${}^2A$ ) до глобального минимума  $C_s$  ( ${}^2A'$ ), ему соответствует точечная линия на схеме а. Вид ОЗМО в минимумах. (PCM( $H_2O$ )/B3LYP/6-31+G\*)

ПС псевдовращения ( $TS_{psr}$ ) соответствует структура  $C_{2(x)} (^2A)$ , как это было и в газовой фазе. Однако растворитель приводит к усилению внеплоскостного искажения и заметному удлинению  $\beta$ -связей С-Ф, затронутых этим искажением. В  $TS_{psr}$  плотность неспаренного электрона распределена только между двумя связями С-Ф, в то время, как в минимуме – между четырьмя. Бóльшая степень локализации электронной плотности в ПС приводит к его относительной стабилизации полярным растворителем и понижению барьера псевдовращения (Таблица 2.12).

**Таблица 2.12.** Стационарные структуры ППЭ АР октафторнафталина по данным РСМ V3LYP/6-31+G\* расчетов с водой в качестве модельного растворителя

структура <sup>a)</sup>	$E$ , а. е.	$\Delta E$ , ккал/моль	точка ППЭ	$R_{CF}$ , Å <sup>b)</sup>	
				$\alpha$	$\beta$
$\sim C_s (^2A')$	-1179.371856	0.	Min	1.385	1.374
$\sim C_2 (^2A)$	-1179.363577	5.20	$TS_{psr}$	1.375	1.424
$\sim C_{2h} (^2A_g)$	-1179.371318	0.34	$TS_{tr}$	1.373	1.363
$\sim C_{2v} (^2A_1)$	-1179.370756	0.69	$TS_{tr}$	1.374	1.362
$C_1$ (Min)	-1179.371509	0.22	Min	1.388	1.447
$C_1$ (TS)	-1179.371203	0.41	$TS_{psr}$	1.389	1.404
разрыв связи С-Ф					
$C_1$ ( $TS_\alpha$ )	-1179.363964	4.95	TS	1.801	-
$C_1$ ( $min_\alpha$ )	-1179.364472	4.63	min	1.985	-
$C_1$ ( $TS_\beta$ )	-1179.368866	1.88	TS	-	1.750
$C_1$ ( $min_\beta$ )	-1179.369040	1.76	min	-	1.936

<sup>a)</sup> Расчеты методом РСМ в программе GAMESS не поддерживают симметрию, симметрия структур приближительна.

<sup>b)</sup> В случае неэквивалентности связей С-Ф приведены максимальные значения  $R_{CF}$ .

Помимо количественного влияния на высоту барьера псевдовращения, полярный растворитель вызывает качественные изменения формы ППЭ  $C_{10}F_8^{--}$ : неэквивалентность колец в стационарных структурах приводит к разделению жёлоба псевдовращения на два независимых цикла. В каждом цикле происходит внутримолекулярный перенос плотности неспаренного электрона в пределах только одного кольца (Рисунок 2.20 а).

На пути от  $TS_{psr}$  к глобальному минимуму формируется очень мелкий локальный минимум (Рисунок 2.20 б). ОЗМО соответствующей стационарной структуры  $C_1$ (Min) почти полностью локализована только на одной удлиненной  $\beta$ -связи С-Ф. Существование этой структуры как стационарной точки ППЭ обусловлено



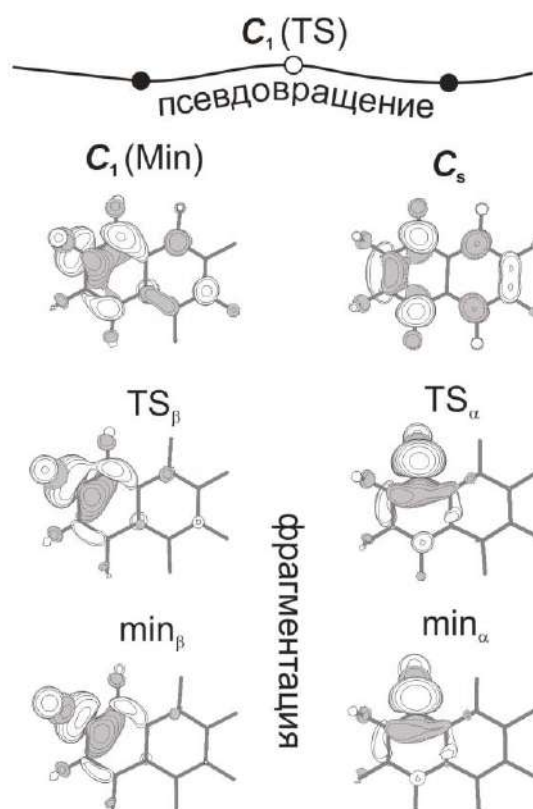
исключительно влиянием полярного растворителя, который стабилизирует структуры с сильной локализацией электронной плотности. Относительная энергия  $C_1(\text{Min})$  составляет всего 0.2 ккал/моль. Глобальный и локальный минимумы разделены очень низким энергетическим барьером (0.4 ккал/моль). Соответствующее ПС  $C_1(\text{TS})$  схематически изображено на Рисунке 2.20б. Структуры  $C_1(\text{Min})$  и  $C_1(\text{TS})$  не показаны<sup>1</sup> на схеме ППЭ (Рисунок 2.20а), чтобы не делать её слишком сложной. Крайняя пологость ППЭ вдоль координаты псевдовращения вблизи глобальных минимумов приводит к тому, что внутримолекулярный перенос электронной плотности, приводящий к почти полной ее локализации на  $\beta$ -связи C-F не требует значительных энергетических затрат, что, несомненно, должно способствовать отщеплению фторид-иона из этого положения.

Мы нашли ПС отщепления фторид-иона из  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений  $C_{10}F_8^{\cdot-}$  - соответственно структуры  $C_1(\text{TS}_\alpha)$  и  $C_1(\text{TS}_\beta)$  (Таблица 2.12, Рисунок 2.21). Согласно данным IRC-расчетов, диссоциации связи  $C^\alpha\text{-F}$  подвержена структура минимальной энергии  $C_s(^2A')$ . Координата реакции в этом случае представляет собой сочетание растяжения связи  $C^\alpha\text{-F}$  и её внеплоскостного отклонения, что типично для отщепления галогенид-иона из положений богатых плотностью неспаренного электрона [60]. Диссоциация связи  $C^\beta\text{-F}$  происходит в структуре  $C_1(\text{Min})$ , что делает очевидным важность псевдовращения для этого процесса. Существенная разница в высоте энергетических барьеров распада AP октафторнафталина с отщеплением фторид-иона из  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений (соответственно 5 и 1.5 ккал/моль) объясняет наблюдаемое дефторирование предшественника только из  $\beta$ -положения.

Движение вдоль IRC в противоположную сторону в обоих случаях приводит к неглубоким минимумам ( $C_1(\text{min}_\alpha)$  и  $C_1(\text{min}_\beta)$ ), Таблица 2.12, Рисунок 2.21), соответствующим структурам с заметно удлинёнными связям  $C^\alpha\text{-F}$  или  $C^\beta\text{-F}$  и частичным переносом электрона на соответствующий атом фтора. Полные энергии этих структур выше энергии исходного AP. По-видимому, применяемый уровень учёта влияния растворителя недостаточен для того, чтобы  $\sigma$ -терм стал диссоциативным. Возможно, следует учесть специфическую сольватацию. Кроме того, функционал V3LYP не предназначен для описания систем со слабыми нековалентными связями,

<sup>1</sup> Один из двух независимых циклов псевдовращения  $C_{10}F_8^{\cdot-}$  показан на Рисунке 2.24. В принятых для AP фторбензолов обозначениях структуры  $C_1(\text{Min})$  – это  $\mathbf{B}(\pm\pi/3)^\ddagger$ , а структуры  $C_1(\text{TS})$  – это  $\mathbf{A}(\pm\pi/3)^\ddagger$ .

каковыми являются ион-радикальные комплексы, образующиеся в результате мономолекулярного расщепления АР. Однако можно полагать, что указанные погрешности расчётной схемы являются систематическими и не влияют на интересующие нас сравнительные характеристики.



**Рисунок 2.21.** ОЗМО стационарных структур двух каналов фрагментации  $C_{10}F_8^-$  в полярном растворителе.

Нетривиальная архитектура ППЭ АР октафторнафталина – поверхности псевдовращения ещё более усложняется под влиянием полярного растворителя. Учёт его в рамках РСМ приводит к понижению симметрии структур минимальной энергии, а также к появлению на путях псевдовращения  $C_{10}F_8^-$  локальных минимумов. Существование минимумов двух типов, соответствующих стационарным структурам с различной локализацией ОЗМО, обуславливает возможность фрагментации АР перфторнафталина по двум положениям - с разрывом  $\alpha$ - или  $\beta$ -связи С-Ф. Рассчитанные нами величины барьеров фрагментации указывают на предпочтительность разрыва связи  $C^\beta$ -F, что согласуется с

данными восстановительного дефторирования октафторнафталина цинком в жидком аммиаке

### 2.2.3. AP пентафторанилина. Фрагментация в неполярном растворителе

Селективное гидродефторирование полифторариламинов представляет интерес для химиков-синтетиков, поскольку является сравнительно лёгким путём получения «строительных блоков» для создания практически значимых продуктов, в частности, фторированных азотсодержащих гетероциклов, обладающих биологической активностью. Подобные исследования проводились и в НИОХ СО РАН. Однако, попытки дефторирования пентафторанилина под действием цинка в водном аммиаке оказались неудачны [45], что было объяснено низким сродством  $C_6F_5NH_2$  к электрону, делающим образование AP в условиях реакции невозможным. Это не позволило получить данные о региоселективности распада AP пентафторанилина.

Однако этот AP образуется в алкановых растворителях в условиях ВМЭ и TRF экспериментов [31, 46]. Данные, полученные последним методом, позволили оценить значение энергии активации гибели  $C_6F_5NH_2^{\cdot-}$  как  $3.6 \pm 0.3$  ккал/моль и показали, что время его жизни в изооктане составляет всего несколько наносекунд. Почему  $C_6F_5NH_2^{\cdot-}$  живёт так мало в неполярном растворителе и как он гибнет? На эти вопросы мы ответили, опираясь на расчёты ППЭ этого AP (Таблица 2.13).

**Таблица 2.13.** Стационарные структуры ППЭ AP пентафторанилина по данным ROV3LYP/6-31+G\* и ROCamV3LYP/6-31+G\* расчетов в среде с диэлектрическими характеристиками циклогексана (метод PCM,  $\epsilon = 2.023$ )

Структура	тип точки <sup>a)</sup>	RO V3LYP/6-31+G*		RO CamV3LYP/6-31+G*	
		E (a.e.)	$\Delta E$ (ккал/моль)	E (a.e.)	$\Delta E$ (ккал/моль)
$B(\pm \pi/3)^+$	0	-783.493772	0.	-783.578871	0.
$B(0)^-$	0	-783.493282	0.31	-783.578057	0.51
$B(0)^+$	0	-783.492226	0.97	-783.577259	1.03
$B(\pm \pi/3)^-$	0	-783.493503	0.17	-783.578708	0.10
$A(0)^{\pm}$	1	-783.493280	0.31	-783.577078	1.13
$A(\pi/3)^+, A(-\pi/3)^-$	1	-783.492878	0.56	-783.577434	0.90
$A(\pi/3)^-, A(-\pi/3)^+$	1	-783.491965	1.13	-783.576623	1.41

<sup>a)</sup> Число мнимых колебательных частот в матрице Гессе

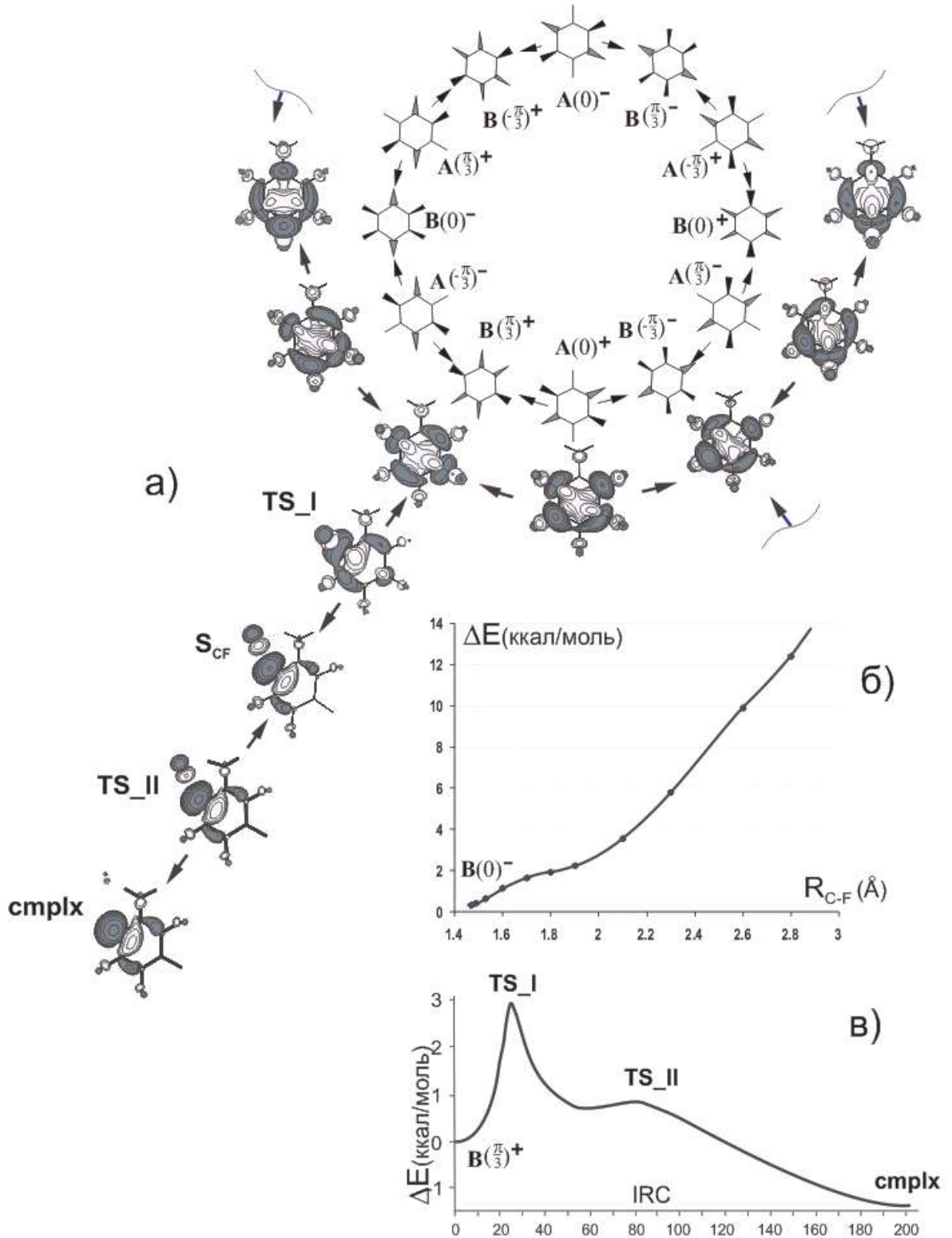
Как было показано в 2.1.6, ППЭ АР пентафторанилина подобна таковой для АР гексафторбензола (Рисунки 2.12 и 2.22). В пренебрежении инверсией  $\text{NH}_2$ -группы, структурам минимальной энергии жёлоба псевдовращения  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^{\cdot\cdot}$  отвечают структуры  $\mathbf{V}(\pm\pi/3)^\pm$ . Однако, наиболее вероятным каналом гибели  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^{\cdot\cdot}$  изначально представлялась фрагментация с разрывом *пара*-связи  $\text{C}^4\text{-F}$ . Разрыву этой связи отвечает распределение неспаренного электрона в структурах  $\mathbf{V}(0)^\pm$ . Ожидание подкреплялось расчетами относительной стабильности изомерных тетрафторфенильных радикалов [45].

Сравнение сечений ППЭ АР гексафторбензола и пентафторанилина<sup>1</sup> вдоль координаты растяжения связей  $\text{C-F}$  показало [45], что АР пентафторанилина должен распадаться не хуже АР гексафторбензола, гидродефторирование которого цинком в жидком аммиаке наблюдалось в [80]. В полном соответствии с представлениями о том, что в неполярных средах АР полифтораренов стабильны по отношению к распаду с отрывом фторид-иона, растяжение связей  $\text{C-F}$  привело к монотонному росту энергии, как в газофазном случае [45], так и в модельном растворителе – циклогексане (*c*-Hex) ([46], Рисунок 2.22в). Алкановый растворитель не способен стабилизировать формирующийся анион фтора, но, как показали расчёты, это может сделать протон аминогруппы. В этом случае, уходящим атомом становится атом фтора, находящийся в *орто*-положении по отношению к аминогруппе.

Нами найдены локальные минимумы, лежащие вне жёлоба псевдовращения и отвечающие структурам с одной сильно удлинённой ( $\sim 2.3 \text{ \AA}$ ) связью  $\text{C}_{\text{орто}}\text{-F}$ . Соответствующие ОЗМО представляют собой разрыхляющие  $\sigma$ -орбитали удлинённых связей, поэтому для обозначения этих структур использована нотация  $\mathbf{S}_{\text{CF}}$  (см. Таблицу 2.14 и Рисунок 2.22а,б). Эти минимумы лежат всего на 0.7 ккал/моль выше структур минимальной энергии  $\mathbf{V}(\pm\pi/3)^\pm$ .

Минимумы  $\mathbf{S}_{\text{CF}}$  и  $\mathbf{V}(\pm\pi/3)^\pm$  разделены ПС  $\mathbf{TS\_I}$  (Таблица 2.14, Рисунок 2.22). Высота соответствующего энергетического барьера равна 3.0 ккал/моль, что достаточно хорошо соответствует оценке энергии активации гибели АР пентафторанилина, полученной экспериментально. Дальнейшее движение по координате реакции приводит ко всё бóльшей локализации заряда на уходящем атоме фтора и осуществляется без заметных затрат энергии.

<sup>1</sup> Расчёты проводились для структуры  $\mathbf{V}(0)^-$ , имеющей более низкую энергию, нежели  $\mathbf{V}(0)^\pm$ .



**Рисунок 2.22.** а) Схема ППЭ АР пентафторанилина; б) Сечение ППЭ, рассчитанное методом координаты реакции, в роли которой выступало растяжение связи C<sup>4</sup>-F. в) Сечение потенциальной поверхности АР пентафторанилина вдоль IRC фрагментации связи C<sup>2</sup>-F.  $\Delta E$  - в ккал/моль,  $R_{CF}$  - в Å. (PCM(*c*-Hex) B3LYP/6-31+G\*)

**Таблица 2.14.** Полные (E) и относительные ( $\Delta E$ ) энергии стационарных точек ППЭ на пути фрагментации AP пентафторанилина с отрывом F<sup>-</sup> из *орто*-положения в среде с диэлектрическими характеристиками циклогексана (PCM ( $\epsilon = 2.023$ ), ROV3LYP/6-31+G\*)

структура	тип точки ППЭ	E (a.e.)	$\Delta E$ (ккал/моль)
<b>V</b> ( $\pm \pi/3$ ) <sup>+</sup>	0	-783.493772	0.
<b>TS_I</b>	1	-783.489036	2.97
<b>S<sub>CF</sub></b>	0	-783.492626	0.72
<b>TS_II</b>	1	-783.492418	0.85
<b>cmplx</b>	0	-783.496038	-1.42

При  $R_{CF} = 2.50 \text{ \AA}$  локализовано второе на пути фрагментации ПС (**TS\_II**) с относительной энергией 0,9 ккал/моль. Формирование связи между отщепившимся фторид-ионом и протоном аминогруппы приводит к понижению полной энергии системы относительно минимумов **S<sub>CF</sub>** более, чем на 2 ккал/моль. В результате комплексы (**cmplx**), образованные фторид-ионом и 2-амино-3,4,5,6-тетрафторфенильным радикалом, (Таблица 2.14, Рисунок 2.22) лежат на  $\sim 1.5$  ккал/моль ниже структур **V**( $\pm\pi/3$ )<sup>+</sup>.

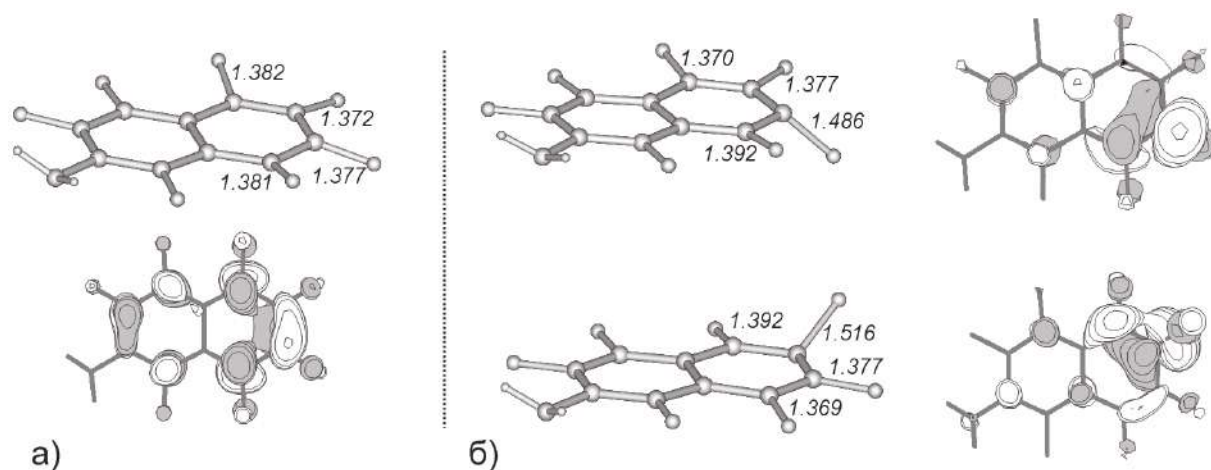
Таким образом, в случае AP пентафторанилина реализуется фрагментация с отщеплением F<sup>-</sup> из *орто*-положения по отношению к аминогруппе. Возможность диссоциации связи C–F в среде низкой полярности обусловлена стабилизацией зарождающегося фторид-иона взаимодействием с протоном аминогруппы.

Целенаправленное создание внутримолекулярной водородной связи N–H $\cdots$ F используется в недавно вышедшей работе [56] для расщепления связей C–F, разрыв которых не выгоден с точки зрения распределения ОЗМО. Специально выполненные авторами эксперименты показали, что пентафторбензамид, содержащий фрагмент N–H в составе функционального заместителя гидродефторирован из *орто*-положения к этому заместителю; при замене фрагмента N–H на N–Me гидродефторирование происходит из *пара*-положения.

### 2.2.4. ППЭ AP 2-аминогептафторнафталина

Образование среди прочих продуктов восстановительного дефторирования 2-аминогептафторнафталина ( $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7$ ) под действием цинка в водном аммиаке двух изомерных продуктов монодефторирования – 1,3,4,5,6,8- и 1,3,4,5,7,8-гексафтор-2-нафтиламинов [81] было объяснено на основе расчётов электронного и пространственного строения промежуточно образующегося AP  $\text{C}_{10}\text{F}_7\text{NH}_2^{\cdot-}$ .

По данным ROV3LYP/6-31+G\* расчётов [81], электронодонорный характер  $\text{NH}_2$ -группы приводит к локализации неспаренного электрона преимущественно в одном (тетрафторированном) кольце AP  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^{\cdot-}$  (Рисунок 2.23а). Учёт (в рамках РСМ) растворителя усиливает эффект, приводя к локализации электронной плотности преимущественно на одной связи,  $\text{C}^7\text{-F}$  или  $\text{C}^6\text{-F}$ , что сопровождается значительным растяжением этой связи и её отклонением от плоскости колец. В результате возникают две стационарные структуры близкой энергии (Рисунок 2.23б). Для удобства сопоставления будем использовать обозначения, введённые для стационарных структур AP фторбензолов, тогда на Рисунке 2.23б изображены структуры  $\mathbf{B}(\pi/3)^-$  и  $\mathbf{B}(-\pi/3)^+$ . Разница полных энергий этих структур составляет  $<1$  ккал/моль.



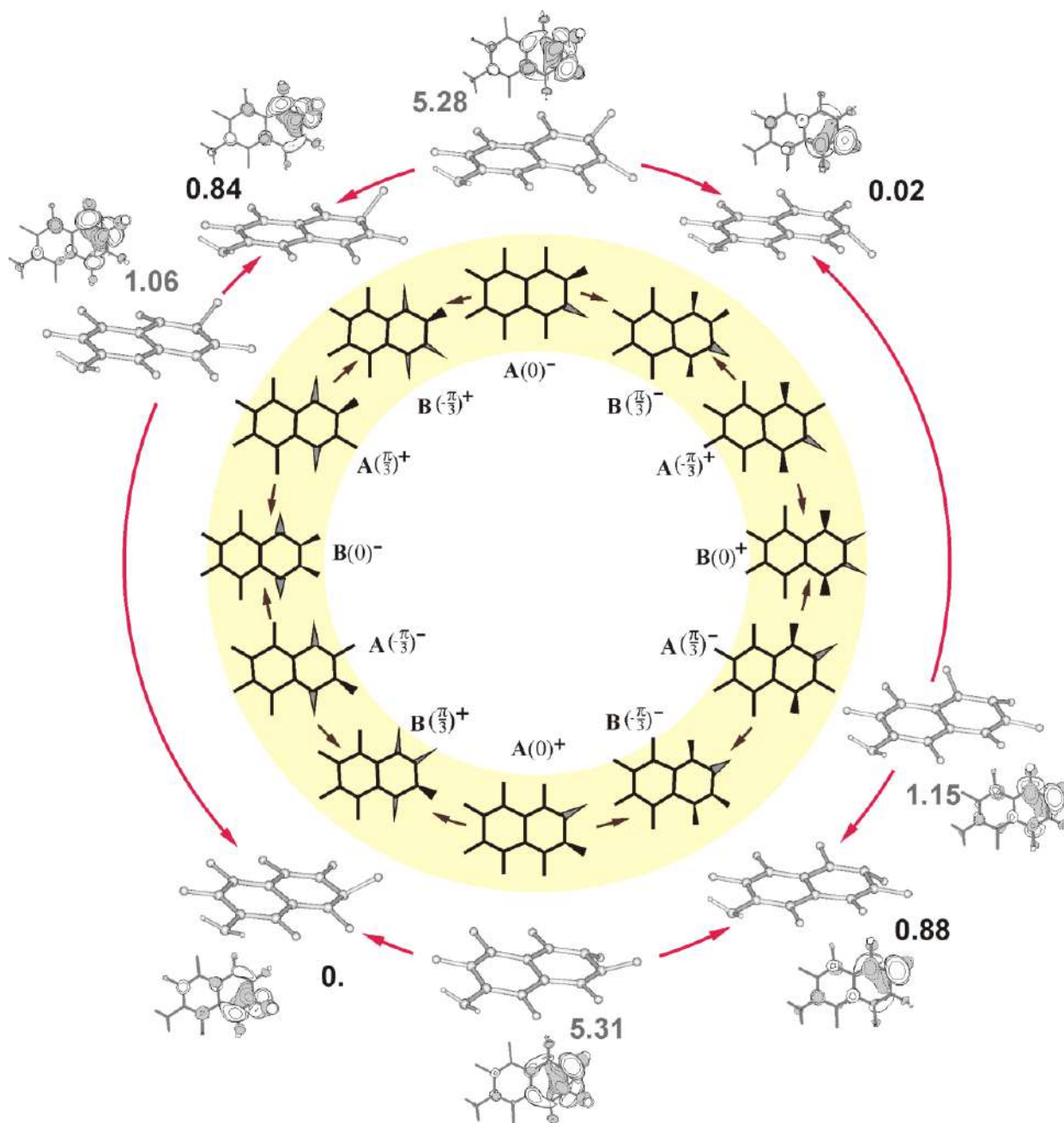
**Рисунок 2.23.** Геометрия и вид ОЗМО стационарных структур минимальной энергии AP 2-аминогептафторнафталина в газовой фазе (а) и среде с диэлектрическими параметрами воды (б). Длины связей C–F в ангстремах. (PCM) ROV3LYP/6-31+G\*.

Локализация электронной плотности только на одной связи C–F и гибридный  $\pi$ -характер ОЗМО обеспечивают лёгкость диссоциации соответствующей связи<sup>1</sup> – расчи-

<sup>1</sup> Локализация плотности ОЗМО в тетрафторированном кольце исключает фрагментацию  $\text{C}_{10}\text{F}_7\text{NH}_2^{\cdot-}$  по *орто*-положению к аминогруппе.

таннные барьеры фрагментации составляют всего 0.1 и 0.4 ккал/моль для структур  $\mathbf{B}(-\pi/3)^+$  и  $\mathbf{B}(\pi/3)^-$  соответственно. Полученные данные согласуются с результатами химического эксперимента [81].

Полагая, что, как и в случае АР пентафторанилина (см. выше), замена атома фтора на аминогруппу сохраняет структуру ППЭ АР перфторированного предшественника, мы построили ППЭ  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^{\cdot\cdot}$  (Рисунок 2.24), опираясь на схему ППЭ  $\text{C}_{10}\text{F}_8^{\cdot\cdot}$  (см. 1.2.2).



**Рисунок 2.24.** Схема ППЭ АР 2-аминогептафторнафталина в сопоставлении с циклом псевдовращения АР октафторнафталина (схематические структуры на жёлтом фоне). Для  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^{\cdot\cdot}$  показаны стационарные структуры, их относительные энергии и вид ОЗМО. РСМ( $\text{H}_2\text{O}$ )/B3LYP/6-31+G\*.



Рисунок 2.24 наглядно демонстрирует, что ППЭ  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^-$  обладает топографией, характерной для потенциальных поверхностей AP фторбензолов и их производных; инверсия внеплоскостных искажений и перенос плотности неспаренного электрона по положениям тетрафторированного кольца  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^-$  происходит по координате идентичной координате псевдовращения AP гексафторбензола и октафторнафтанина. В отличие от ППЭ последних, ППЭ  $2\text{-NH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_7^-$  имеет только четыре минимума (и, соответственно, только четыре ПС); структуры  $\mathbf{V}(0)^\pm$ , хотя и могут быть локализованы, не являются ни минимумами ППЭ, ни ПС - это точки перегиба потенциальной кривой; структуры  $\mathbf{A}(-\pi/3)^\pm$  не являются стационарными.

Ацилирование аминогруппы приводит к значительной стабилизации структур с локализацией плотности неспаренного электрона на связи  $\text{C}^6\text{-F}$ . Соответственно, на ППЭ AP N-(гептафтор-2-нафтил)ацетамида обнаруживаются минимумы только одного вида, что отвечает образованию единственного продукта моногидродефторирования - N-(1,3,4,5,7,8-гексафтор-2-нафтил)ацетамида [82].

### 2.2.5. Позиционная зависимость механизма фрагментации AP фторзамещенных бензоатов

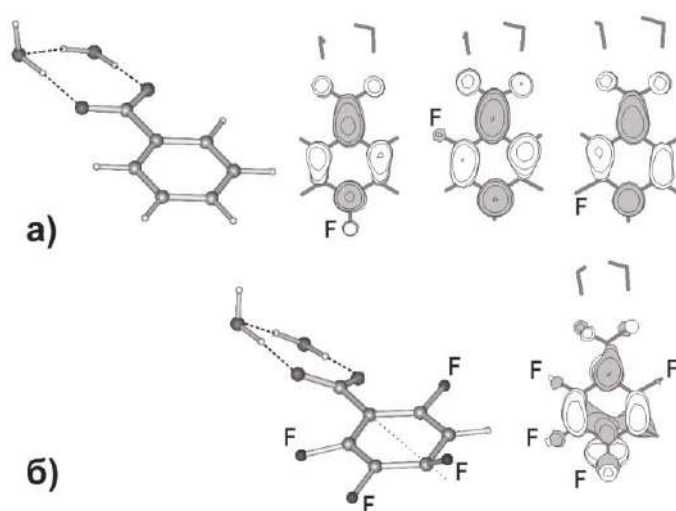
Комплексное теоретическое исследование [47] реакционной способности AP фторированных бензоатов (бензоат-ионов) по отношению к мономолекулярной фрагментации с отрывом фторид-иона проведено с целью интерпретации уникальных экспериментальных данных [79], упомянутых в 2.2.1.

Исследование выполнено методом SAM-B3LYP/6-31+G\* в рамках комбинированной модели учёта влияния среды – континуальное приближение PCM ( $\text{H}_2\text{O}$ ) сочетается с прямым включением в расчеты двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (подход супермолекулы) для учёта специфических взаимодействий группы  $\text{CO}_2^-$  с растворителем. Были проведены расчеты электронного строения AP полного ряда фторсодержащих бензоатов и построены сечения их ППЭ вдоль координат разрыва связей  $\text{C-F}$  для всех неэквивалентных положений по отношению к группе  $\text{CO}_2^-$ .

Высоту энергетических барьеров распада ( $E^{\text{a}}$ ) AP фторированных бензоат-ионов рассчитывали как разность полных энергий ПС диссоциации соответствующей связи  $\text{C-F}$  и минимума, отвечающего исходному AP. В случае последовательной реакции с двумя

барьерами,  $E^a$  соответствует лимитирующей стадии. Энергии нулевых колебаний не учитывали.

В силу несимметричного расположения молекул воды в «супермолекуле» (Рисунок 2.25), симметрия модельных ассоциатов ниже симметрии AP бензоата и его симметрично замещенных аналогов, поэтому структуры, полученные в расчётах, формально не имеют эквивалентных положений. Однако вносимая асимметрией погрешность невелика.

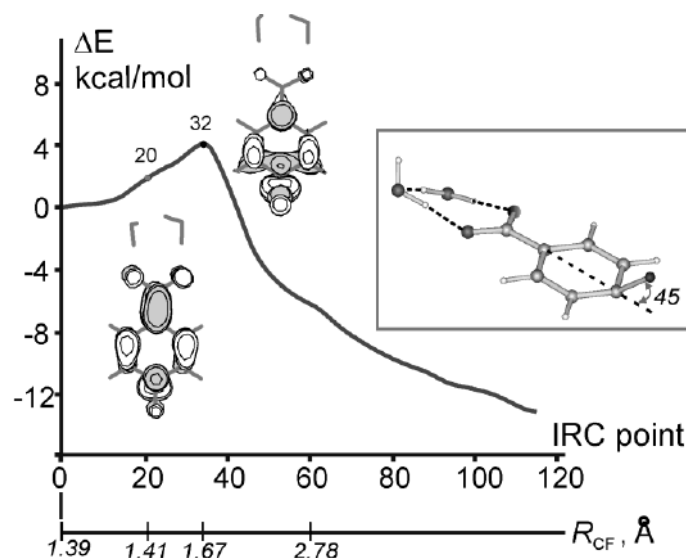


**Рисунок 2.25.** а) Структура AP бензоат-иона и вид ОЗМО AP монофторбензоатов. б) Структура и вид ОЗМО AP 2,3,4,6-тетрафторбензоата. Данные расчётов в модели супермолекулы.

Оптимизация геометрии **исходных AP** фторсодержащих бензоатов показала, что представители этого ряда заметно различаются своим пространственным строением. Так, AP моно- и дифторзамещенных бензоатов, не содержащих атома фтора в *para*-положении (исключением является  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}^{2-}$ ), а также AP 2,3,5-трифторбензоата – это радикалы  $\pi$ -типа (примеры представителей этой группы AP даны на Рисунке 2.25 а), имеющие строение близкое к плоскому. Остальным AP полифторзамещенных бензоатов присущи внеплоскостные искажения, как правило, это отклонения связей C-F от плоскости бензольного кольца. При наличии атомов фтора в *ortho*-положениях к  $\text{CO}_2^-$ -группе происходит нарушение копланарности этой группы и бензольного кольца. Пример AP, имеющего неплоское строение показан на Рисунке 2.25б.

Строение ОЗМО рассмотренных AP определяется наличием группы  $\text{CO}_2^-$ , значительная часть плотности неспаренного электрона во всем ряду локализована в *para*- и *inco*-положениях по отношению к этой группе (Рисунок 2.25).

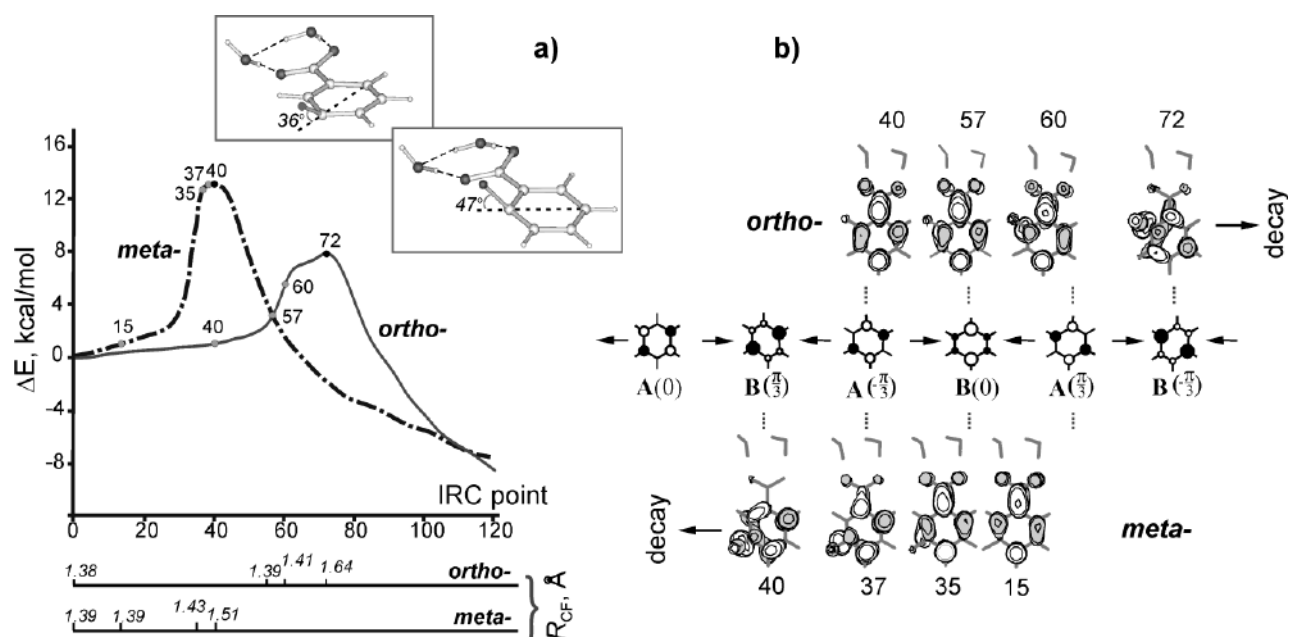
**Сечения ППЭ АР монофторзамещенных бензоатов** вдоль координаты мономолекулярного распада с отщеплением фторид-иона изображены на Рисунках 2.26 и 2.27. В случае АР *para*-фторбензоата координата реакции представляет собой суперпозицию растяжения связи С- $F$  и её внеплоскостного отклонения. Структура ПС показана на Рис. 2.26 в рамке. Вид ОЗМО в ПС отражает возрастание доли разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали связи С- $F$  при обходе  $\pi$ - $\sigma$  пересечения. Высота барьера фрагментации ( $E^a$ ) составляет 4.1 ккал/моль.



**Рисунок 2.26.** Сечение ППЭ АР *para*-фторбензоата вдоль координаты его мономолекулярного распада. Цифры на кривой – номера точек IRC-расчетов, для которых приведен вид ОЗМО. 32-ая точка соответствует ПС, его структура показана в рамке.

В случае АР *орто*- и *мета*- фторзамещенных бензоат-ионов координата фрагментации усложняется. Растяжению связи С- $F$  предшествует перенос на неё плотности неспаренного электрона, который осуществляется при движении по координате псевдовращения. Это хорошо видно (Рисунок 2.27б) из сопоставления ОЗМО АР монофторбензоатов и схематически изображённых ОЗМО плоских  $D_{2h}$  структур, составляющих цикл псевдовращения АР бензола (см., например, [21]).

Локализованные ПС (структуры  $B(\pi/3)$  в случае *орто*- и  $B(-\pi/3)$  – в случае *мета*-изомера) имеют существенно неплоское строение (Рисунок 2.8). Барьеры фрагментации равны 8.0 и 12.9 ккал/моль, соответственно. Относительная высота барьеров фрагментации АР монофторбензоатов согласуется с их экспериментально оцененной способностью к отщеплению фторид-иона: *para*- > *орто*- > *мета*-.

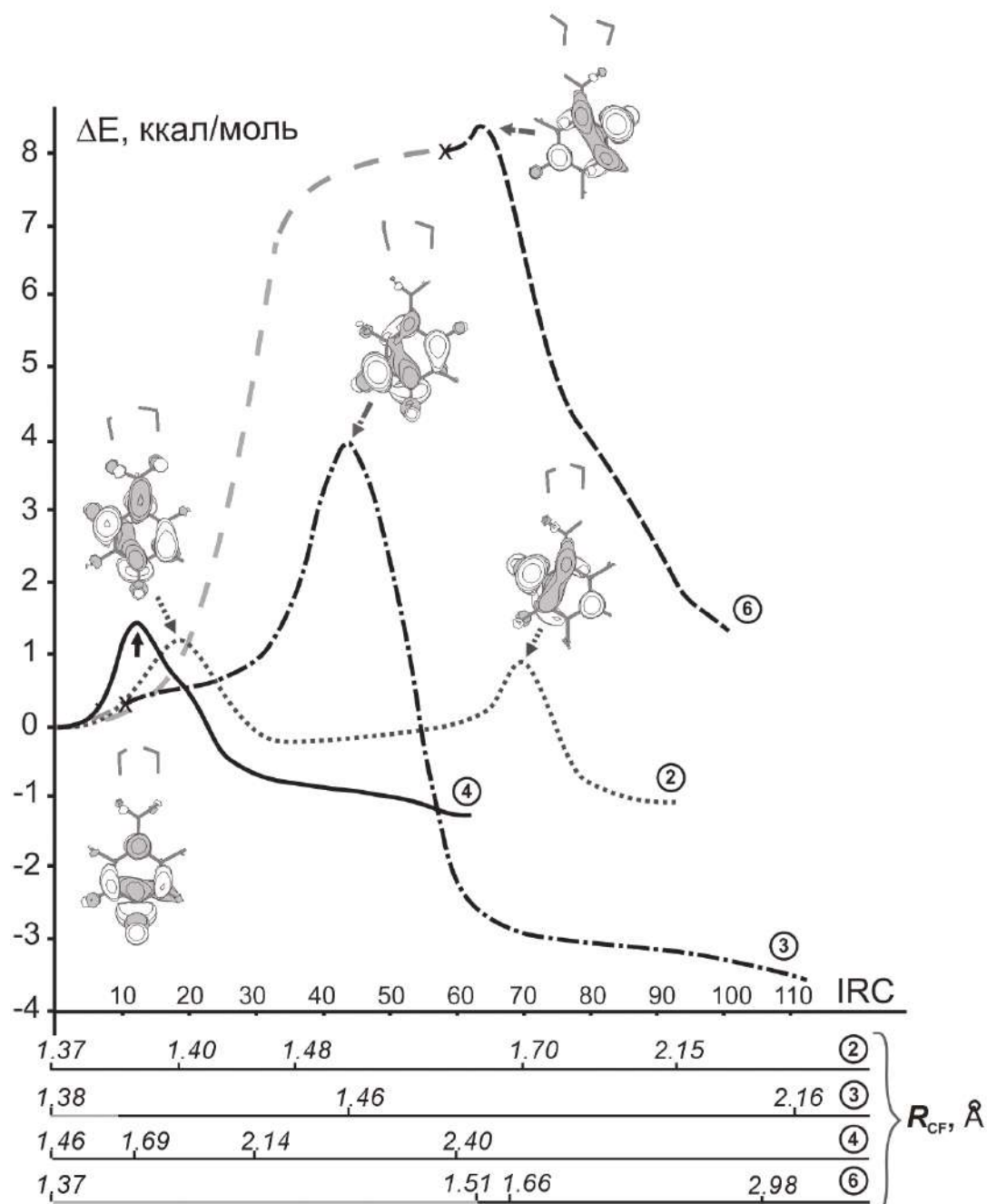


**Рисунок 2.27.** а) сечения ППЭ вдоль координаты мономолекулярного распада АР *орто*- и *мета*-фторзамещенных бензоатов. Цифры на кривых – номера точек IRC-расчетов, для которых приведен вид ОЗМО. Структуры, соответствующие ПС, приведены в рамках. Под осями абсцисс курсивом даны длины связей С-Ф в помеченных точках реакционного пути.

б) Вид ОЗМО АР *орто*- и *мета*-фторзамещенных бензоатов в избранных точках реакционного пути в сопоставлении со схематически изображенными орбиталями цикла псевдотворщения плоских  $D_{2h}$  структур АР бензола.

**Закономерности фрагментации АР полифторзамещенных бензоатов** рассмотрим на примере АР 2,3,4,6-тетрафторбензоата. Сечения ППЭ этого АР вдоль координат разрыва каждой связи С-Ф изображены на Рисунке 2.28. На этом же рисунке показан вид ОЗМО для ПС.

Как видно из рисунка, отщеплению  $F^-$  из 2 и 4-го положений соответствуют наиболее низкие энергетические барьеры. Механизм разрыва связи  $C^4-F$  ничем не отличается от изображенного на Рисунке 2.26 для АР *пара*-фторбензоата. Разрыв связи  $C^2-F$  протекает по двустадийному механизму. На первой стадии происходит перенос плотности неспаренного электрона на эту связь. Механизмом этого переноса является псевдотворщение, о чём свидетельствует строение ОЗМО в ПС; оно подобно строению МО  $A(-\pi/3)$  (Рисунок 2.27). Второй барьер на пути реакции обусловлен обходом  $\pi-\sigma$  пересечения. Возможность существования двух барьеров (связанных с независимыми обходами  $\pi-\pi$  и  $\pi-\sigma$  пересечений) на пути реакции фрагментации АР галогенсодержащих аренов была предсказана нами ранее [21], но соответствующие сечения ППЭ в расчётах реальных систем получены впервые только в обсуждаемой работе.



**Рисунок 2.28.** Сечения ПЭ АР 2,3,4,6-тетрафторбензоата вдоль координат мономолекулярного распада<sup>1</sup> с отрывом F для различных положений по отношению к группе CO<sub>2</sub><sup>-</sup>; положения обозначены цифрой в окружности. Вид ОЗМО в ПС. Снизу для каждого положения приведена длина разрывающейся связи C-F в избранных точках IRC.

Диссоциация связей C<sup>3</sup>-F и C<sup>6</sup>-F также требует предварительного переноса плотности неспаренного электрона на эти связи, однако эти каналы реакции - одностадийные (Рисунок 2.28). Высокие энергетические барьеры, полученные для данных каналов (Ри-

<sup>1</sup> Крест на траекториях 3 и 6 соответствует конечной точке IRC расчетов; участки кривых от этих точек до минимума, отвечающего исходному АР проведены приблизительно.

сунок 2.28), объясняют отсутствие в экспериментальных смесях продуктов, отвечающих разрыву связей  $C^3-F$  и  $C^6-F$ .

Распад AP 2,3,4,6-тетрафторбензоата – процесс энергетически выгодный, независимо от того, какая именно связь C-F разрывается. Однако, как видно из Рисунка 2.28, наибольший выигрыш в энергии дает разрыв связи  $C^3-F$ , который, согласно экспериментам, не происходит. Таким образом, процесс фрагментации AP полифторированных бензоатов не контролируется термодинамически.

Расчеты, аналогичные описанным выше, были проведены для полного ряда AP фторзамещенных бензоатов. Полученные барьеры фрагментации AP с отщеплением  $F^-$  из всех возможных положений кольца приведены в Таблице 2.15.

Согласно полученным данным, в большинстве случаев фрагментация AP протекает как одностадийный процесс. Двустадийный механизм реализуется исключительно в случаях отщепления  $F^-$  из *орто*-положения по отношению к группе  $CO_2^-$  в объектах, одновременно замещенных по 2-му и 4-му положениям. Только в случае AP пентафторбензоата этот процесс происходит в одну стадию. Помимо рассмотренного выше AP 2,3,4,6-тетрафторбензоата, двустадийным является распад следующих AP:  $2,4-F_2-C_6H_3CO_2^{2-}$ ,  $2,3,4-F_3-C_6H_2CO_2^{2-}$ ,  $2,4,5-F_3-C_6H_2CO_2^{2-}$ ,  $2,4,6-F_3-C_6H_2CO_2^{2-}$  и  $2,3,4,5-F_4-C_6HCO_2^{2-}$ . В большинстве случаев первая стадия – перенос плотности неспаренного электрона на разрывающуюся связь, является лимитирующей. Исключением являются  $2,4,5-F_3-C_6H_2CO_2^{2-}$  и  $2,3,4,5-F_4-C_6HCO_2^{2-}$ .

Данные Таблицы 2.15 могут быть сопоставлены с результатами химического восстановления полифторсодержащих бензойных кислот металлами в жидком аммиаке и водной среде [79, 83]. Считается, что это восстановление происходит с промежуточным образованием AP бензоатов [79], поэтому региоселективность дефторирования кислот определяется направлением фрагментации AP. Полученные значения активационных энергий в целом отвечают выявленной экспериментально предпочтительности положений дефторирования относительно группы  $CO_2^-$ : *пара*- > *орто*- > *мета*-.

При восстановлении полифторсодержащих бензойных кислот натрием в жидком аммиаке в подавляющем большинстве случаев наблюдается глубокое (вплоть до полного) дефторирование. Наиболее интересными являются результаты, полученные для  $2,3,4-F_3-C_6H_2COOH$ , согласно которым продукты восстановления данной кислоты

**Таблица 2.15.** Константы скорости фрагментации ( $k_c$ ) AP фторсодержащих бензоатов [79]. Полные энергии (E) исходных AP и активационные барьеры ( $E^a$ )<sup>a)</sup> их мономолекулярного распада из различных положений (PCM/CAM-B3LYP/6-31+G\*).

AP	$k_c$ , моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> [79]	E, a.e.	$E^a$ , ккал/моль				
			2 <sup>a)</sup>	3	4	5	6
2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.5 \pm 0.8) \times 10^4$	-627.31002	<b>8.0</b>				
3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$\leq 3 \times 10^3$	-627.31874		<b>12.9</b>			
4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(5 \pm 2) \times 10^4$	-672.30979			<b>4.1</b>		
2,3-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.6 \pm 0.8) \times 10^7$	-771.53395	<b>3.1</b>	6.1			
2,4-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.5 \pm 0.7) \times 10^7$	-771.53440	<b>3.3,</b> <b>2.5</b>		<b>3.2</b>		
2,5-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.4 \pm 0.6) \times 10^5$	-771.54240	<b>11.5</b>			15.2	
2,6-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.9 \pm 0.8) \times 10^6$	-771.53224	<b>4.8</b>				5.1 <sup>b)</sup>
3,4-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(7 \pm 3) \times 10^7$	-771.53632		5.1	<b>1.1</b>		
3,5-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1 \pm 0.8) \times 10^4$	-771.54930		<b>11.4</b>		11.5 <sup>b)</sup>	
2,3,5-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(6.5 \pm 2.5) \times 10^5$	-870.76450	<b>7.0</b>	<b>5.8</b>		13.6	
2,3,6-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^8$	-870.75709	<b>1.6</b>	8.9			8.2
2,4,5-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.1 \pm 0.8) \times 10^4$	-870.76079	7.7,8 .6		<b>1.3</b>	8.5	
2,4,6-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(6.5 \pm 2.5) \times 10^8$	-870.75614	<b>1.5,0</b> .8		<b>1.5</b>		<sup>b)</sup>
3,4,5-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^4$	-870.76553		6.7	<b>0.4</b>		<sup>b)</sup>
2,3,4-F <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-	-870.75539	1.8,0 .6	1.5	1.2		
2,3,4,5-F <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> HCO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.7 \pm 0.6) \times 10^8$	-969.98325	7.2,8 .6	3.0	<b>1.1</b>	4.1	
2,3,4,6-F <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> HCO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.2 \pm 0.8) \times 10^9$	-969.97884	<b>1.2,0</b> .8	3.7	<b>1.5</b>		8.4
2,3,5,6-F <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> HCO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^7$	-969.97831	<b>4.0</b>	6.7		<sup>b)</sup>	<sup>b)</sup>
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$(1.2 \pm 0.8) \times 10^9$	-1069.19992	7.6	4.5	<b>1.2</b>	<sup>b)</sup>	<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Высоты обоих барьеров приведены в случае двустадийной реакции.

<sup>b)</sup> Неэквивалентность значений  $E^a$  для эквивалентных положений кольца связана с моделью сольватации, см. текст.

<sup>b)</sup> Значения не рассчитывались, предполагается их близость значениям, полученным для положений 2 или 3.

Выделены жирным значения  $E^a$ , используемые для построения корреляционной зависимости (Рисунок 2.29).

отвечают всем трем возможным каналам монодефторирования: 2,3-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH, 2,4-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH и 3,4-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH образуются в соотношении 11:1:2. В расчетах преимущественное дефторирование из пара положения выражено менее ярко, однако близость полученных для трех положений значений  $E^a$  согласуется с наблюдаемым разнообразием продуктов.

Расчеты приводят к близким энергиям активации для фрагментации по положениям 2 и 4 также в случаях 2,4-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 2,4,6-F<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> и 2,3,4,6-F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>HCO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. К сожалению, данные о монодефторировании соответствующих кислот доступны только для последнего представителя ряда. При восстановлении 2,3,4,6-тетрафторбензойной кислоты цинком в жидком аммиаке примерно в равных количествах образуются 2,3,6- и 2,4,5-трифторбензойные кислоты.

Образование только одного продукта при восстановлении цинком в жидком аммиаке 3,4,5-трифтор-, 2,3,4,5-тетрафтор- и пентафтор- бензойных кислот объясняется заметно более низкими значениями  $E^a$ , соответствующих диссоциации связей C<sub>4</sub>-F, по сравнению со значениями для альтернативных каналов фрагментации AP данных кислот (Таблица 2.15).

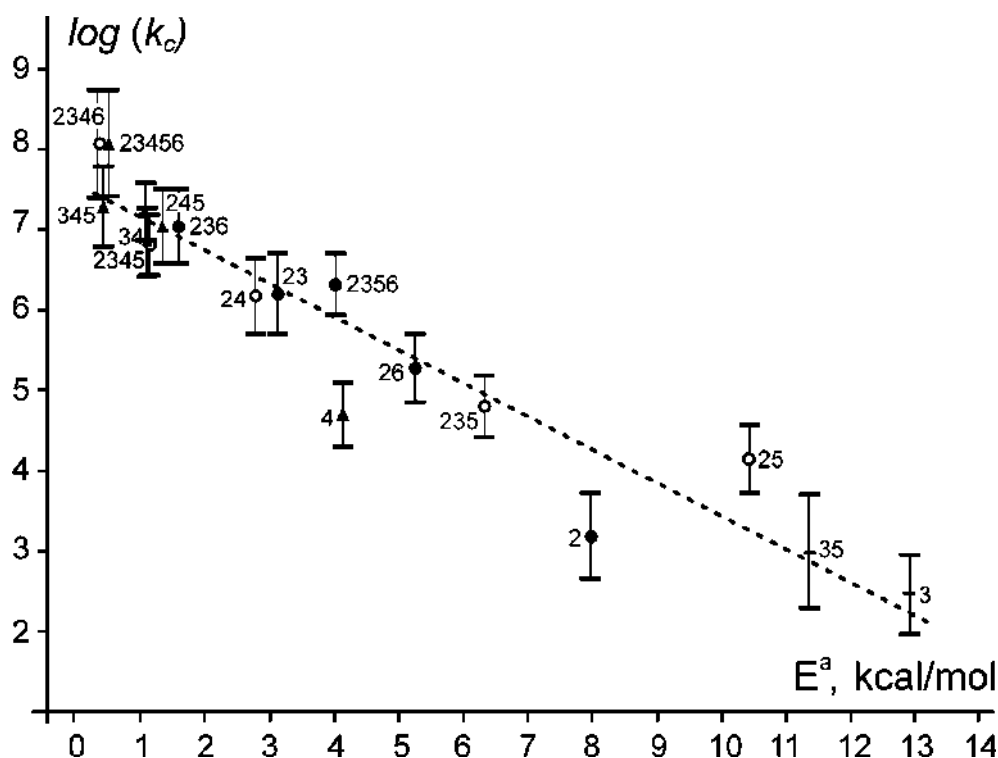
Выделение более одного продукта при восстановительном дефторировании полифторбензойной кислоты, по всей вероятности, обусловлено особенностями строения ППЭ соответствующего AP. В 2.1.6 были описаны газофазные ППЭ AP тех бензоатионов, для нейтральных предшественников которых имеются данные по монодефторированию. Показано, что все рассмотренные ППЭ представляют собой поверхности псевдовращения. Однако желоба псевдовращения содержат минимумы разных типов только в случае 2,3,4-F<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Рисунок 2.13) и 2,3,4,6-F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>HCO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. И именно в реакциях, где эти AP являются интермедиатами, образуется более одного продукта.

Хочется отметить, что рассчитанные значения  $E^a$  отражают и другие выявленные экспериментально [79] закономерности. Так результаты для AP 2,3,6-трифторбензоата и 2,3,4,6-тетрафторбензоата соответствуют тому факту, что из двух неэквивалентных *орто*-атомов фтора отщепляется тот, по соседству с которым находится еще один атом фтора. А соотношение значений активационных барьеров фрагментации из *орто*-положения  $E^a(2,3) < E^a(2,3,5)$  и  $E^a(2,3,6) < E^a(2,3,5,6)$  согласуются с выводом о стабилизации AP по отношению к данному каналу фрагментации при введении атома фтора в удаленное *мета*-положение.



Однако расчеты предсказывают предпочтительность фрагментации AP 2,3,5-трифторбензоата из *мета*-положения,  $E^a(\text{C}^3\text{-F}) < E^a(\text{C}^2\text{-F})$ , что противоречит общей закономерности *пара*- > *орто*- > *мета*-, установленной [79] экспериментально. К сожалению, данных по восстановительному дефторированию 2,3,5-трифторбензойной кислоты, позволивших бы подтвердить или опровергнуть это предсказание, не существует.

Сопоставление рассчитанных энергий активации с экспериментально оцененными константами скорости распада показано на Рисунке 2.29. Выше уже было отмечено, что в выбранной нами модели учета влияния растворителя AP имеют симметрию ниже газофазной и рассчитанные активационные энергии несколько отличаются для двух эквивалентных положений кольца. При построении зависимости использовались минимальные для каждого AP значения  $E^a$ .



**Рисунок 2.29.** Сопоставление рассчитанных значений активационных энергий  $E^a$  фрагментации AP фторсодержащих бензоатов и экспериментально определённых [79] констант скоростей  $k_c$ ,  $R^2 = 0.91$ . Маркеры соответствуют  $E^a$  для диссоциации связи:  $\blacktriangle$  –  $\text{C}^4\text{-F}$ ;  $\bullet$  –  $\text{C}^2\text{-F}$ ;  $—$  –  $\text{C}^3\text{-F}$  и  $\circ$  –  $E^a_{eff}$  (см. текст). Цифры около маркеров отвечают положениям атомов фтора в ароматическом кольце.

В случае близости энергетических барьеров ( $E_1^a \approx E_2^a$ ) отщепления фторид-иона из различных положений оценивалась эффективная энергия активации ( $E^a_{eff}$ ) параллельных реакций в предположении приблизительного равенства

предэкспоненциальных множителей ( $A_1 \approx A_2 \approx A$ ), в этом случае:

$$k_{eff} = k_1 + k_2 = A_1 \cdot e^{E_1^a/RT} + A_2 \cdot e^{E_2^a/RT} = A \cdot (e^{E_1^a/RT} + e^{E_2^a/RT}) = A \cdot e^{E_{eff}^a/RT}$$

Полученные, как указано выше, значения  $E^a$  коррелируют с экспериментально определенными [79] константами гибели AP фторзамещенных бензоатов  $k_c$  (Рис. 2.29).

Механизм мономолекулярной фрагментации с отщеплением F<sup>•</sup> установлен для всех представителей ряда AP фторбензоатов на основе построения сечений ППЭ вдоль координат диссоциации связей C-F. Учёт влияния растворителя позволил локализовать ПС фрагментации. Рассчитанные величины активационных барьеров коррелируют с константами скорости гибели AP, полученными экспериментально [79].

Показано, что механизм фрагментации AP зависит от положения уходящего атома фтора. При осуществлении дефторирования из *орто*- и *мета*-положений к CO<sub>2</sub><sup>-</sup> группе механизм реакции включает псевдовращение как путь переноса плотности неспаренного электрона на рвущуюся связь.

Показано, что многоканальная фрагментация наблюдается в случае тех AP, чьи ППЭ обладают сложным строением.

Выявлена возможность независимого обхода  $\pi$ - $\sigma$  и  $\pi$ - $\pi$  пересечений, проявляющаяся в существовании на пути фрагментации AP двух энергетических барьеров.

Объяснены закономерности восстановительного дефторирования полифторированных бензойных кислот.

### 2.2.6. Квантовохимическая интерпретация результатов восстановительного гидродегалогенирования 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина

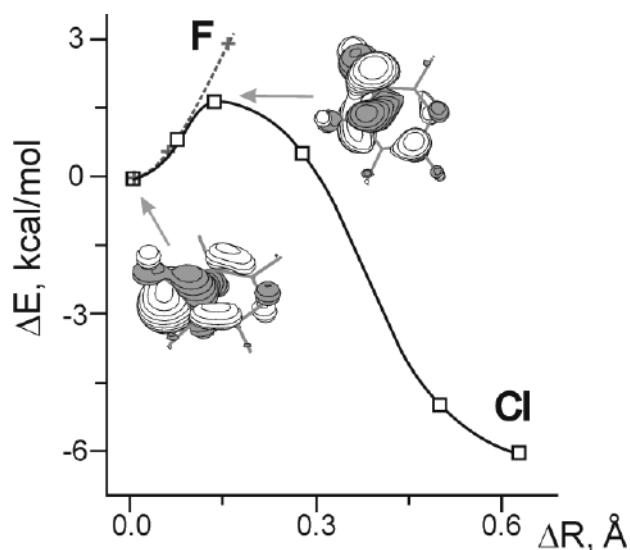
Необычное протекание (см. 2.2.1) гидродегалогенирования 3-хлор-2,4,5,6-тетрафтор-пиридина (3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) под действием Zn(Cu) в водном диметилформамиде [77, 78] интерпретировано [84] на основе анализа ППЭ 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•-</sup> и изомерного ему 4-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•-</sup>. Для сравнительного анализа сечения этих ППЭ вдоль координат отщепления галогенид-ионов (Hal<sup>-</sup> = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) были построены на уровне ROB3LYP/6-31+G\*. Дальнейшие расчёты электронной структуры и сечений ППЭ проводились только для 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•-</sup> в неограниченном по спину варианте DFT.

Согласно данным ROB3LYP расчётов, при образовании AP обсуждаемых пиридинов, 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N и 4-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N, неспаренный электрон занимает π МО b<sub>1</sub>-типа, преимущественно локализованную на связях C<sup>4</sup>-Hal (Hal = F, Cl) и атоме N.

В случае 4-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•</sup> обход π-σ пересечения осуществляется безбарьерно, оптимизация геометрии этого AP приводит к σ-радикальной структуре с сильно удлинённой (~2,4 Å) связью C<sup>4</sup>-Cl. В полярном растворителе подобные структуры нестабильны по отношению к отщеплению галогенид-иона. Таким образом, данные расчётов согласуются с селективностью гидродегалогенирования 4-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N (Рисунок 2.19).

В оптимизированной структуре 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•</sup> связь C<sup>4</sup>-F имеет длину 1,437 Å, она заметно (~40°) отклонена от плоскости гетероцикла (Рисунок 2.30). Запрета по симметрии на разрыв этой связи нет, но в газовой фазе он не происходит, поскольку соответствующий σ-терм не является диссоциативным. Сечение ППЭ для диссоциации связи C<sup>4</sup>-F получено методом координаты реакции и показано на Рисунке 2.30.

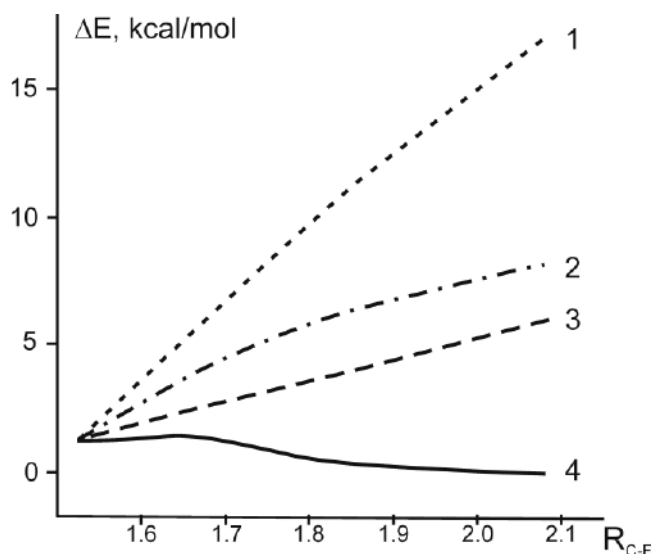
На том же рисунке показано сечение ППЭ (данные расчётов методом IRC), отвечающее разрыву связи C<sup>3</sup>-Cl. Этот процесс выгоден термодинамически, но должен происходить из положения обеднённого электронной плотностью. Требуется её предварительный перенос на разрываемую связь, сопряжённый с затратами энергии - на пути реакции возникает барьер (Рисунок 2.30). Механизм переноса плотности неспаренного электрона – псевдовращение, что очевидно из строения ОЗМО ПС разрыва связи C<sup>3</sup>-Cl (Рисунок 2.30).



**Рисунок 2.30.** Сечение ППЭ вдоль координат разрыва связей C<sup>4</sup>-F и C<sup>3</sup>-Cl для 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•</sup> (газовая фаза, ROB3LYP/6-31+G\*). Вид ОЗМО в структуре минимальной энергии AP и ПС отщепления хлорид-иона.

Как уже было сказано,  $\sigma$ -терм связи C-F становится диссоциативным в полярном растворителе. Однако расчёты с учётом влияния полярной среды в рамках континуальной модели (PCM (H<sub>2</sub>O)/B3LYP-D3/6-31+G\*), а также включение в расчёты одной молекулы H<sub>2</sub>O, не привели к результатам, качественно отличным от результатов газофазных расчётов. Добавление второй молекулы H<sub>2</sub>O привело к диссоциативной потенциальной кривой, на которой отсутствовал минимум, отвечающий исходному AP. Таким образом, расчёты уровня B3LYP-D3 предсказывают, что в зависимости от внешних условий реализуется только один из двух возможных каналов распада 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup>. Это противоречит экспериментальному факту одновременного протекания двух конкурирующих процессов, приводящих к разным продуктам, соотношение которых зависит от мольной доли H<sub>2</sub>O [77]. По этой причине были проведены расчёты методами  $\omega$ B97X-D и PBE0-D3.

На Рисунке 2.31 показаны сечения ППЭ 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup> вдоль координаты разрыва связи C<sup>4</sup>-F, полученные из расчётов методом  $\omega$ B97X-D/6-31+G\* для газовой фазы (кривая 1) и на разных уровнях моделирования влияния растворителя. Кривая 2 отвечает использованию приближения PCM; 3 - подходу супермолекулы с включением в расчёты двух молекул H<sub>2</sub>O. Объединение этих подходов (комбинированная модель, PCM (H<sub>2</sub>O) + 2H<sub>2</sub>O) приводит к кривой 4. Дальнейшее увеличение числа молекул H<sub>2</sub>O, включённых в «супермолекулу» приводит к диссоциативной кривой, отвечающей безбарьерному отщеплению F<sup>-</sup>.



**Рисунок 2.31.** Сечения ППЭ 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup> вдоль координаты разрыва связи C<sup>4</sup>-F, полученные методом  $\omega$ B97X-D/6-31+G\* с использованием различных уровней учёта эффектов полярного растворителя: 1 – газозная фаза; 2 – PCM(H<sub>2</sub>O); 3 – газозная фаза + 2H<sub>2</sub>O; 4 – PCM(H<sub>2</sub>O) + 2H<sub>2</sub>O.

Сечения ППЭ, полученные в первых трёх подходах, а также в комбинированной модели РСМ(H<sub>2</sub>O) + 1H<sub>2</sub>O (соответствующая кривая не показана на рисунке 2.31), исключают возможность разрыва связи C<sub>4</sub>-F. Только комбинированная модель с двумя молекулами воды приводит к потенциальной кривой (4), отвечающей экзотермической реакции, протекающей через энергетический барьер. На обсуждаемом уровне расчётов высота барьера отщепления F<sup>-</sup> ( $E^a$ , Таблица 2.16) крайне мала. Механизм отщепления Cl<sup>-</sup> от уровня учёта влияния растворителя не зависит.

Таким образом, нам удалось подобрать метод, способный воспроизвести двухканальное протекание реакции фрагментации 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup>. Полученное неравенство  $E^a(\text{F}^-) \ll E^a(\text{Cl}^-)$ , (Таблица 2.16) отвечает экспериментальному факту образования в качестве основного продукта реакции в воде 3-хлор-2,5,6-трифторпиридина [77, 78]. Использование функционала PBE0 приводит к качественно подобным результатам. Численные результаты, полученные этим методом, приведены в Таблице 2.16.

**Таблица 2.16.** Полная энергия,  $E$  (а.е.), AP 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup> и высота барьеров его фрагментации,  $E^a$  (ккал/моль),<sup>а)</sup> с отщеплением F<sup>-</sup> или Cl<sup>-</sup>. Длины связей C<sup>4</sup>-F и C<sup>3</sup>-Cl (Å) в стационарных структурах

структура	$\omega\text{B97X-D/6-31+G}^{*\text{б)}$		PBE0-D3/6-31+G <sup>*б)</sup>	
	$E$	$E^a$	$E$	$E^a$
<b>RA</b>	-1257.556427	0	-1256.846131	0
<b>TS<sub>F</sub></b>	-1257.556150	0.17 0,21 <sup>в)</sup>	-1256.845288	0,53
<b>TS<sub>Cl</sub></b>	-1257.545780	6.68 5.87 <sup>б)</sup>	-1256.836868	5,81
структура	R <sub>CF</sub>	R <sub>CCl</sub>	R <sub>CF</sub>	R <sub>CCl</sub>
<b>RA</b>	1.527	1.755	1.506	1.747
<b>TS<sub>F</sub></b>	1.662	1.750	1.722	1.742
<b>TS<sub>Cl</sub></b>	1.408	1.926	1.406	1.930

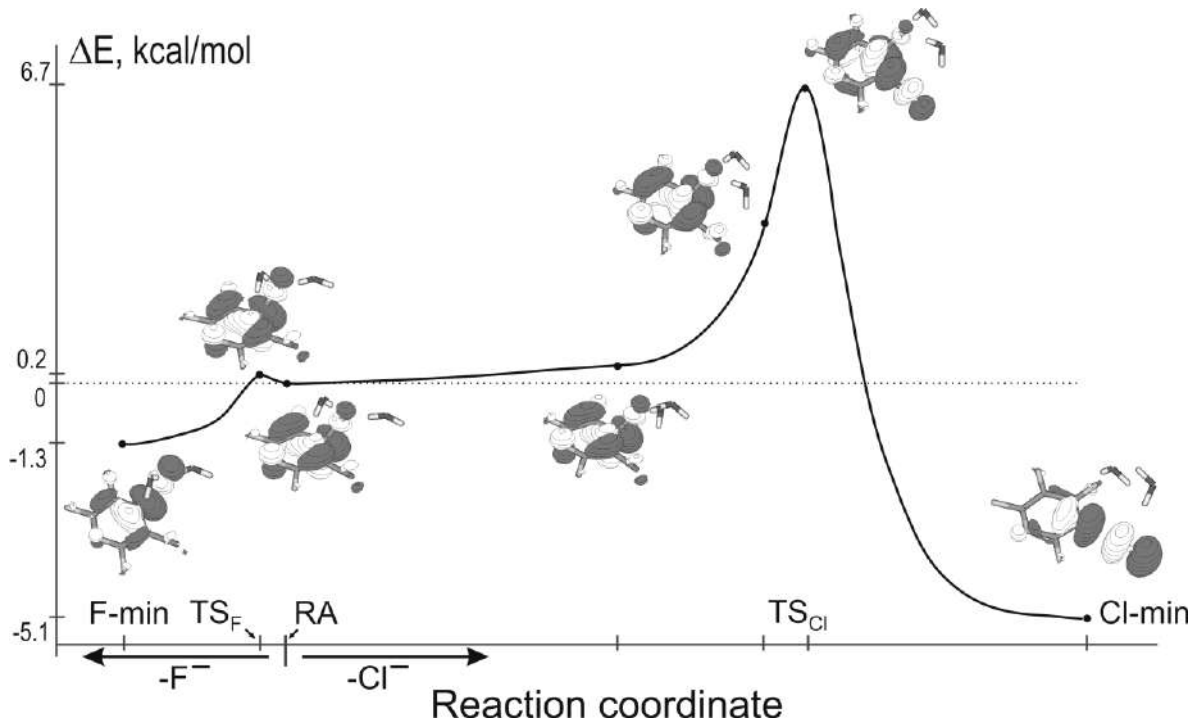
<sup>а)</sup>  $E^a$  - энергия соответствующего ПС (структура **TS<sub>F</sub>** для отщепления фторид-иона и **TS<sub>Cl</sub>** - для хлорид-иона) относительно энергии исходного AP (структура **RA**).

<sup>б)</sup> Эффекты сольватации рассмотрены в комбинированной модели РСМ(H<sub>2</sub>O) + 2H<sub>2</sub>O.

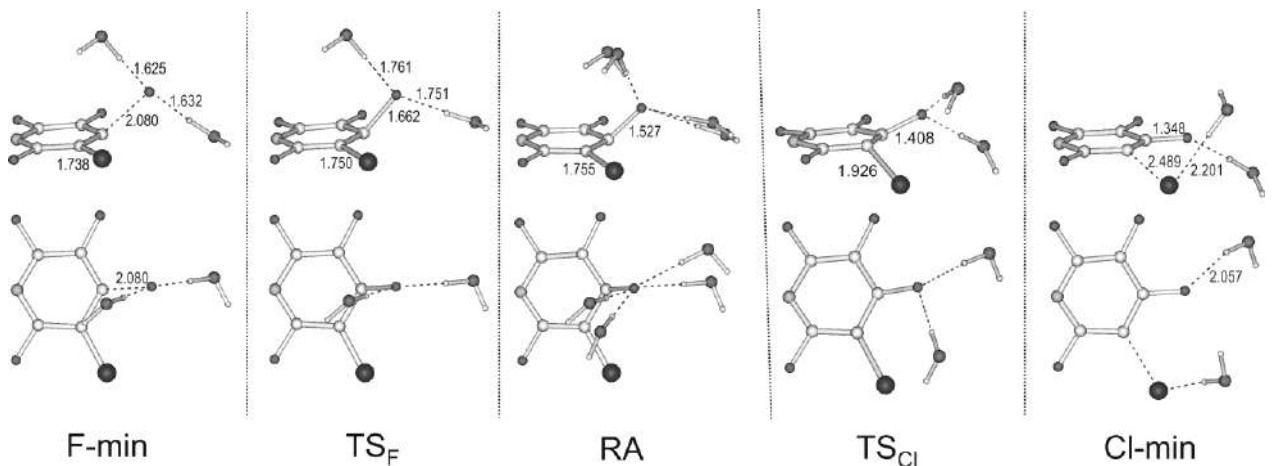
<sup>в)</sup> Расчёт  $E^a$  с базисным набором 6-311+G(2d).

На Рисунке 2.32 изображены сечения ППЭ для двух возможных каналов фрагментации 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>-</sup>, построенные по данным метода  $\omega\text{B97X-D}$  в модели РСМ(H<sub>2</sub>O) + 2H<sub>2</sub>O. Показана эволюция ОЗМО в ходе фрагментации. Стационарные структуры, отвечающие начальному AP (**RA**), ПС разрыва связей C<sup>4</sup>-F и C<sup>3</sup>-Cl (**TS<sub>F</sub>** и **TS<sub>Cl</sub>**) и конеч-

ным структурам IRC расчётов (структуры **F-min** и **Cl-min**), изображены на Рисунке 2.33. В силу используемой модели все эти структуры – трёхчастичные ассоциаты.



**Рисунок 2.32.** Сечения ППЭ для двух каналов фрагментации  $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}^-$  по данным метода  $\omega\text{B97X-D/6-31+G}^*$  в модели  $\text{PCM}(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 2.33.** Стационарные структуры ППЭ  $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}^-$  (в двух проекциях): **RA** – минимум ППЭ, отвечающий исходному АР; **TS<sub>F(Cl)</sub>**, – ПС отщепления фторид- или хлорид-иона; **F(Cl)-min** – минимумы, соответствующие продуктам реакции. Удвоенный набор молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре **RA** отражает разницу в их положениях, получающуюся при спуске вдоль координаты реакции от **TS<sub>F</sub>** и **TS<sub>Cl</sub>**.

Стартовая геометрия предреакционного комплекса ( $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}^{\cdot-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) предполагала равные условия для обоих отщепляющихся атомов галогенов. Рядом с каждым из них была размещена молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти молекулы располагались по разные стороны плоскости гетероцикла, поскольку направления отклонения уходящих атомов F и Cl от этой плоскости противоположны. Однако оптимизация геометрии привела к структуре, в которой обе молекулы воды координированы с атомом фтора (Рисунок 2.33)

Отщепление хлорид-иона начинается с изменения положения одной из молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Она сдвигается по направлению к атому хлора. При этом электронная структура AP не изменяется. Мало меняется и энергия системы – участок кривой, соответствующий подстройке молекул растворителя, практически плоский (Рисунок 2.32). Собственно отщепление  $\text{Cl}^-$  начинается с переноса плотности неспаренного электрона на связь  $\text{C}^3\text{-Cl}$ . Перенос связан с преодолением достаточно высокого энергетического барьера. Реакционная координата на этом участке пути есть координата псевдовращения. Сразу по достижении системой точки максимальной энергии начинается диссоциация связи  $\text{C}^3\text{-Cl}$ , поскольку соответствующий  $\sigma$ -терм имеет диссоциативный характер. Описанный механизм отщепления хлорид-иона в полярном растворителе аналогичен газофазному, но включает перестройку растворителя.

Возрастание энергетического барьера отщепления  $\text{Cl}^-$  с повышением уровня учёта влияния среды (3.3 ккал/моль в газовой фазе, 4.5 ккал/моль в континуальной модели растворителя и 6.7 ккал/моль в комбинированной модели) соответствует замедлению отщепления  $\text{Cl}^-$  с ростом полярности растворителя, обнаруженному экспериментально для AP хлорбензонитрила [85, 86]. Подобная зависимость характерна для реакций с поздним ПС [87]. К таким реакциям, согласно полученным результатам, относится и фрагментация  $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}^{\cdot-}$  с разрывом связи  $\text{C}^3\text{-Cl}$ .

Возможность отщепления  $\text{F}^-$  возникает при изменении знака кривизны соответствующего  $\sigma$ -терма. В рамках использованной модели это изменение происходит в результате сочетания неспецифической сольватации полярным растворителем и специфических взаимодействий (образование водородных связей) с двумя молекулами воды, способствующего концентрации на атоме фтора достаточно большого отрицательного заряда. Уже в исходном  $3\text{-Cl-C}_5\text{F}_4\text{N}^{\cdot-}$  ОЗМО локализована в положении 4, а связь  $\text{C}^4\text{-F}$  удлинена и отклонена от плоскости гетероцикла (Рисунки 2.32, 2.33). Переход к ПС не требует существенных изменений ни электронного состояния, ни геометрии AP; как

следствие, барьер на пути фрагментации с отрывом F<sup>-</sup> низок.

Оба канала распада 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•-</sup> приводят к структурам с сильно удлинёнными связями C-Hal. Эти структуры, **F-min** и **Cl-min** (Рисунки 2.32, 2.33), не соответствуют полному распаду AP. Они отвечают двум σ-электронным состояниям 3-Cl-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sup>•-</sup>, в которых неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали связи C<sup>3</sup>-Cl или C<sub>4</sub>-F (Рисунок 2.32). Не так давно существование подобного состояния AP 4-бромбифенила в газовой фазе было установлено экспериментально и теоретически [88]. Мы же полагаем, что в условиях рассматриваемых реакций структуры, отвечающие этим состояниям, нестабильны по отношению к отщеплению галогенид-иона.

Таким образом, достаточно простая модель учёта влияния растворителя, допускающая реорганизацию его молекул в ходе процесса, позволила показать, что, несмотря на заметный выигрыш в энергии отщепления хлорид иона, существенно более низкий энергетический барьер отщепления фторид-иона делает последний процесс основным каналом гибели AP 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина в водных средах.

Особенности восстановительного дегалогенирования 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина, идущего с промежуточным образованием одноимённого AP, интерпретированы на основе квантовохимического рассмотрения двух каналов мономолекулярной фрагментации этого AP, ведущих к разрыву связи C<sup>3</sup>-F или C<sup>4</sup>-Cl. Для каждого канала установлен механизм реакции, показано, что различие механизмов обусловлено не природой атома галогена, а его положением в гетероцикле. Расчётная модель, способная описать соотношение каналов фрагментации, предполагает возможность реорганизации растворителя в ходе реакции.

### **2.2.7. Восстановительное гидрофторирование изомерных полифторксилолов. Анализ с точки зрения строения ППЭ промежуточно образующихся анион-радикалов**

На основе квантовохимического анализа ППЭ промежуточных AP дана теоретическая интерпретация [89] появления необычных продуктов (см. 2.2.1) восстановительного гидрофторирования перфторированных ксилолов (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> под действием Zn(Cu)-ДМФА-H<sub>2</sub>O: в случае *орто*- и *мета*-изомеров атомы фтора



ароматического кольца замещаются атомами водорода, а атомы фтора трифторметильных групп сохраняются [76].

Расчёты электронной структуры и сечений ППЭ АР изомерных перфторсилолов ( $1^-$  -  $3^-$ ) и АР полифторсилолов – продуктов их гидродефторирования ( $4^-$  -  $10^-$ ),<sup>1</sup> выполнены методом  $\omega$ B97X-D/6-31+G\* для газовой фазы и с учётом влияния растворителя в рамках РСМ. Мы использовали вариант С-РСМ с учётом только электростатического вклада для расчета изолированных частиц и его репараметризованную версию SMD для ассоциатов. В каждом случае использовались встроенные параметры для  $H_2O$ . Как и в рассмотренных выше случаях, эффекты специфической сольватации моделировались в подходе супермолекулы прямым включением двух молекул  $H_2O$  в расчеты. В исходной геометрии предреакционных комплексов обе молекулы воды располагались вблизи атом фтора той связи C–F, фрагментация которой рассматривалась.

Результаты расчётов полифторсилолов и их АР приведены в Таблице 2.17. На Рисунке 2.34 показан вид ОЗМО (в газовой фазе) для  $1^-$  -  $10^-$ . Изомерные  $(CF_3)_2C_6F_4^-$  различаются типом основного электронного состояния. В случае *para*-изомера  $1^-$  суммарный эффект заместителей стабилизирует  $b_1$  компоненту вырожденной  $e_{2u}$  МО бензола с максимальной плотностью в положениях 1 и 4. В случае *meta*- и *ortho*-изомеров ( $2^-$  и  $3^-$ ) стабилизируется компонента  $a_2$ , характеризующаяся узловой плоскостью, проходящей через положения 2, 5 и 3, 6 соответственно. Эта закономерность сохраняется и для  $4^-$  -  $10^-$ .

В отличие от предсказаний полуэмпирических расчётов [76] данные метода DFT свидетельствуют, что АР перфторсилолов и многие их частично дефторированные производные имеют неплоское строение и являются псевдо- $\pi$ -радикалами (Рисунок 2.34). Особо большой вклад  $\sigma$ -МО наблюдается в ОЗМО  $2^-$  и  $8^-$ . Геометрические параметры АР слабо зависят от учёта растворителя на уровне РСМ. Исключением являются низкосимметричные АР  $2^-$  и  $8^-$ . В этих случаях учёт влияния растворителя приводит к заметному (на 0.018 и 0.026 Å) увеличению длины связи C–F, несущей максимальную плотность ОЗМО, и степени её отклонения от плоскости кольца.

Внеплоскостные искажения снимают запрет по симметрии на распад АР с разрывом связей  $C_{Ar}$ -F арильного фрагмента, а положения максимальной локализации ОЗМО

<sup>1</sup> Нумерация АР соответствует нумерации их нейтральных предшественников, которая дана на Рисунке 2.18.

указывают, какая именно связь C<sub>Ar</sub>-F разорвётся, однако строение исходных AP не может объяснить результаты конкуренции процессов расщепления арильных и алкильных связей C-F.

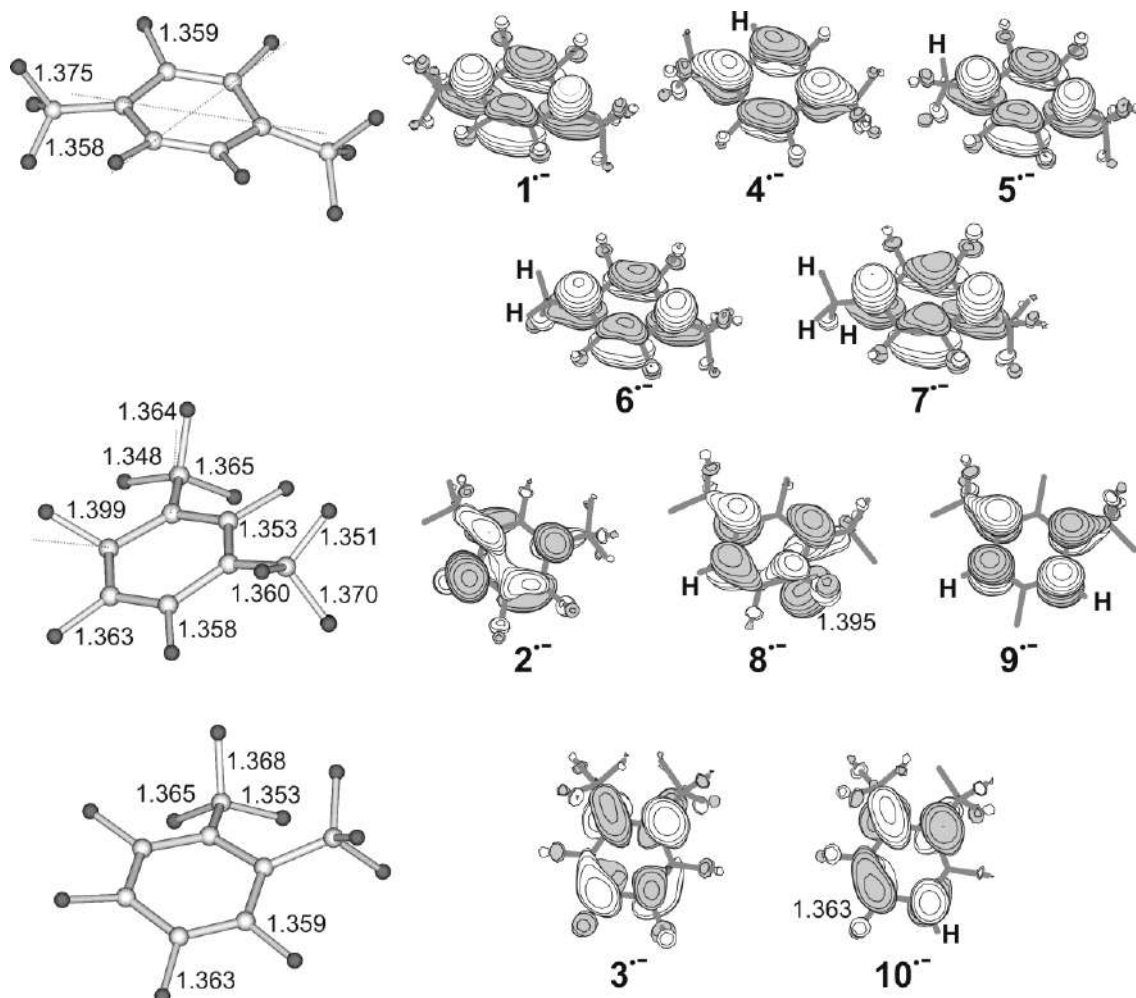
**Таблица 2.17.** Полные энергии ( $E$ , а. е.) изомерных перфторксилолов (**1** - **3**) и продуктов их частичного дефторирования (**4** - **10**), а также соответствующих AP (**1**<sup>-</sup> - **10**<sup>-</sup>) в газовой фазе (верхнее значение) и в полярном растворителе (нижнее значение, дано курсивом), энергии сольватации ( $\Delta E_{\text{сolv}}$ , ккал/моль)

М	симм.	$E$	$\Delta E_{\text{сolv}}$	AP	симм.	$E$	$\Delta E_{\text{сolv}}$
<b>1</b> <sup>a)</sup>	$C_{2v}$	-1302.926558 <i>-1302.932003</i>	3.4	<b>1</b> <sup>-</sup>	$C_{2v}(^2A_1)$	-1302.973780 <i>-1303.037509</i>	40.0
<b>2</b>	$C_2$	-1302.928153 <i>-1302.933735</i>	3.5	<b>2</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1302.968874 <i>-1303.033247</i>	40.4
<b>3</b>	$C_2$	-1302.919276 <i>-1302.924549</i>	3.3	<b>3</b> <sup>-</sup>	$C_2(^2A)$	-1302.964407 <i>-1303.028592</i>	40.3
<b>4</b>	$C_s$	-1203.729849 <i>-1203.735330</i>	3.4	<b>4</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1203.767160 <i>-1203.832481</i>	41.0
<b>5</b>	$C_s$	-1203.703195 <i>-1203.710909</i>	4.8	<b>5</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1203.743892 <i>-1203.810997</i>	42.1
<b>6</b>	$C_1$	-1104.484756 <i>-1104.492661</i>	5.0	<b>6</b> <sup>-</sup>	$C_s$	-1104.518555 <i>-1104.587789</i>	43.4
<b>7</b>	$C_s$	-1005.281812 <i>-1005.287531</i>	3.6	<b>7</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1005.296348 <i>-1005.367281</i>	44.5
<b>8</b>	$C_s$	-1203.730648 <i>-1203.736578</i>	3.7	<b>8</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1203.761523 <i>-1203.828257</i>	41.9
<b>9</b>	$C_{2v}$	-1104.531566 <i>-1104.537655</i>	3.8	<b>9</b> <sup>-</sup>	$C_2(^2A)$	-1104.556624 <i>-1104.623195</i>	41.8
<b>10</b>	$C_1$	-1203.720684 <i>-1203.726932</i>	3.9	<b>10</b> <sup>-</sup>	$C_1(^2A)$	-1203.759786 <i>-1203.826805</i>	42.1

<sup>a)</sup> Оси симметрии  $C_2$  для молекулы **1** и AP **1**<sup>-</sup> не совпадают. В первом случае эта ось лежит в плоскости бензольного кольца, а во втором перпендикулярна ему.

Энергии неспецифической сольватации ( $\Delta E_{\text{сolv}}$ , Таблица 2.17) близки, как в ряду изомерных перфторксилолов, так и в ряду их AP. В случае молекул эти величины слабо зависят от замены кольцевого атома фтора атомом водорода, самые высокие значения  $\Delta E_{\text{сolv}}$  имеют соединения с частично дефторированной фторметильной группой. В ряду AP наибольшее значение  $\Delta E_{\text{сolv}}$  у **7**<sup>-</sup>, что связано со сдвигом плотности неспаренного

электрона в бензольном кольце по направлению к трифторметильной группе (см. вид соответствующей ОЗМО на Рисунке 2.34). Вследствие такого сдвига дипольный момент  $7^-$  (1.314 D) заметно превышает дипольный момент  $1^-$  (0.413 D).



**Рисунок 2.34.** Геометрическая структура и вид ОЗМО для AP изомерных перфторциклололов. Длины связей C-F даны в Å. Для AP продуктов частичного дефторирования перфторциклололов показаны только ОЗМО.

В модели супермолекулы мы рассчитали сечения ППЭ каждого изомера  $(CF_3)_2C_6F_4^-$  вдоль возможных координат фрагментации с разрывом связи C-F в ароматическом ядре ( $C_{Ar}-F$ ) или в трифторметильной группе ( $C_{Alk}-F$ ). Мы также рассмотрели сечения ППЭ вдоль ожидаемых координат фрагментации для AP некоторых частично дефторированных производных ( $5^-$ ,  $8^-$ ,  $10^-$ ). Данные расчётов приведены в Таблицах 2.18, 2.19.

**Таблица 2.18.**  $G_{solv}^{a)}$  для невзаимодействующих AP полифторсилола (RA) и двух молекул воды; стационарных структур ППЭ ассоциата [RA + 2H<sub>2</sub>O], а именно: предреакционного комплекса (**min1**), ПС (**TS**) и послереакционного комплекса (**min2**); а также - конечных продуктов (R<sup>•</sup> + [F<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O]) для фрагментации данного AP с отщеплением F<sup>-</sup> из различных положений

AP	n-F <sup>b)</sup>	$G_{solv}$ , a.u.				
		RA + 2H <sub>2</sub> O	[RA + 2H <sub>2</sub> O]			R <sup>•</sup> + [F <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O]
			<b>min1</b>	<b>TS</b>	<b>min2</b>	
<b>RA = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>-•</sup></b>						
<b>1<sup>-•</sup></b>	2	-1455.847409	-1455.853937	-1455.843293	-1455.850626	-1455.844499
			<i>-1456.281953</i>	<i>-1456.270429</i>	<i>-1456.278637</i>	
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )		-1455.851459	-1455.846736	-1455.859505	-1455.855366
			<i>-1456.279919</i>	<i>-1456.276077</i>	<i>-1456.290852</i>	
<b>2<sup>-•</sup></b>	4	-1455.843507	-1455.852220	-1455.851359	-1455.854101	-1455.846355
			<i>-1456.279332</i>	<i>-1456.278682</i>	<i>-1456.282075</i>	
	5		-1455.851138	-1455.838695	-1455.852940	-1455.844407
			<i>-1456.278817</i>	<i>-1456.265906</i>	<i>-1456.280621</i>	
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )		-1455.847087	-1455.836991	-1455.857087	-1455.853839
			<i>-1456.274945</i>	<i>-1456.265975</i>	<i>-1456.288123</i>	
<b>3<sup>-•</sup></b>	3	-1455.838956	-1455.841990	-1455.835951	-1455.846092	-1455.840618
			<i>-1456.270424</i>	<i>-1456.263716</i>	<i>-1456.274667</i>	
	4		-1455.842380	-1455.840154	-1455.843824	-1455.834312
			<i>-1456.270738</i>	<i>-1456.268070</i>	<i>-1456.272321</i>	
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )		-1455.844770	-1455.837077	-1455.851488	-1455.847701
			<i>-1456.273231</i>	<i>-1456.266242</i>	<i>-1456.282767</i>	
<b>RA = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>HF<sub>3</sub><sup>-•</sup></b>						
<b>5<sup>-•</sup></b>	$\alpha$ (CHF <sub>2</sub> )	-1356.621939	-1356.628462	-1356.626870	-1356.647971	-1356.646865
			<i>-1357.025660</i>	<i>-1357.024461</i>	<i>-1357.046877</i>	
<b>8<sup>-•</sup></b>	6 <sup>c)</sup>	-1356.645233	-1356.649014	-1356.648732	-1356.653937	-1356.648527
			<i>-1357.044019</i>	<i>-1357.043719</i>	<i>-1357.049835</i>	
<b>10<sup>-•</sup></b>	5 <sup>c)</sup>	-1356.638511	-1356.644296	-1356.632436	-1356.639620	-1356.635445
			<i>-1357.040880</i>	<i>-1357.028203</i>	<i>-1357.036092</i>	

a) Методы расчёта: SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-31+G\* и SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-311+G(2d)//SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-31+G\* (курсив)

b) Положение уходящего F<sup>-</sup>

c) Для (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>HF<sub>3</sub><sup>-•</sup> сохраняется нумерации положений (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>-•</sup>.

Водородные связи F<sup>••</sup>H-O, формирующиеся между исходными AP и молекулами воды в модели супермолекулы, приводят к удлинению соответствующих связей C-F. Степень удлинения зависит от степени локализации плотности ОЗМО на этой связи. В ряду AP перфторсилолов самое заметное увеличение длины связи (на 0.078 Å) происходит в случае связи C<sup>4</sup><sub>Ar</sub>-F *мета*-изомера. Связи, лежащие в узловых плоскостях ОЗМО (C<sup>5</sup><sub>Ar</sub>-F и C<sup>2</sup><sub>Ar</sub>-F *мета*-изомера и C<sup>3(6)</sup><sub>Ar</sub>-F *орто*-изомера) удлиняются

незначительно.

**Таблица 2.19.** Относительные свободные энергии ( $\Delta G$ , ккал/моль)<sup>a), б)</sup> стационарных структур ППЭ ассоциатов [RA + 2H<sub>2</sub>O]. Барьеры диссоциации связей C-F ( $\Delta G^a$ , ккал/моль) даны в скобках.  $\Delta G$  для конечных продуктов диссоциации - (R<sup>•</sup> + [F<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O])

AP	n-F <sup>б)</sup>	[RA + 2H <sub>2</sub> O]			R <sup>•</sup> + [F <sup>-</sup> +2H <sub>2</sub> O]
		min1	TS ( $\Delta G^a$ ) <sup>в)</sup>	min2	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> <sup>-•</sup>					
1 <sup>-•</sup>	2	-4.10	2.58 (6.7, 7.2)	-2.02	1.83
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )	-2.54	0.42 (3.0, 2.4)	-7.59	-4.99
2 <sup>-•</sup>	4	-5.47	-4.93 (0.5, 0.4)	-6.65	-1.79
	5	-4.79	3.02 (7.8, 8.1)	-5.92	-0.56
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )	-2.21	4.09 (6.3, 5.6)	-8.52	-6.48
3 <sup>-•</sup>	3	-1.84	1.89 (3.7, 4.2)	-4.48	-1.04
	4	-2.15	-0.75 (1.4, 1.7)	-3.05	2.91
	$\alpha$ (CF <sub>3</sub> )	-3.64	1.18 (4.8, 4.4)	-7.86	-5.49
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> HF <sub>3</sub> <sup>-•</sup>					
5 <sup>-•</sup>	$\alpha$ (CHF <sub>2</sub> )	-4.09	-3.09 (1.0, 0.7)	-16.34	-15.64
8 <sup>-•</sup>	6 <sup>д)</sup>	-2,37	-2,19 (0.2, 0.2)	-5,46	-2,63
10 <sup>-•</sup>	5 <sup>д)</sup>	-3.63	3.81 (7.4, 7.9)	-0.70	1.92

<sup>a)</sup> За нулевое значение принята сумма  $G_{solv}(AP) + 2G_{solv}(H_2O)$ .

<sup>б)</sup> Методы расчёта: SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-31+G\* и SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-311+G(2d)//SMD(H<sub>2</sub>O)/ $\omega$ B97x-D/6-31+G\* (курсив).

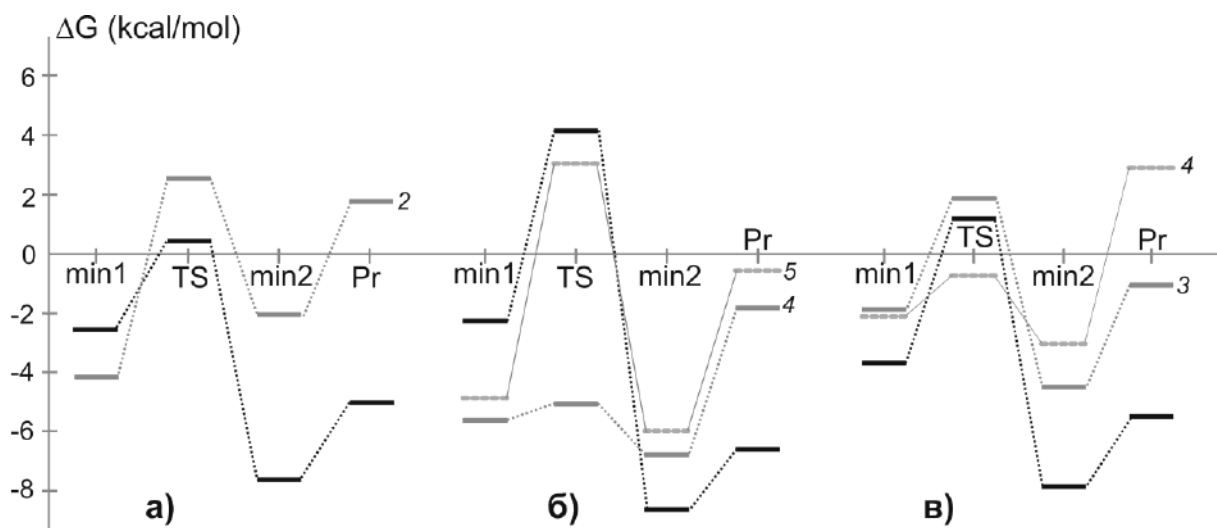
<sup>в)</sup> Положение уходящего F<sup>-</sup>.

<sup>г)</sup> Барьеры реакции рассчитаны как разность  $G_{solv}$  TS и min1.

<sup>д)</sup> Для (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>HF<sub>3</sub><sup>-•</sup> сохраняется нумерации положений (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>-•</sup>.

На рисунке 2.35 пути фрагментации 1<sup>-•</sup> – 3<sup>-•</sup>, представлены схематически в виде энергетических уровней для следующего набора стационарных структур: предреакционный комплекс исходного AP и двух молекул воды (**min1**), ПС (**TS**), постреакционный комплекс (**min2**). Нулевой уровень соответствует сумме энергий изолированного AP и двух невзаимодействующих молекул воды, рассчитанных в континуальной модели (SMD). Полного отщепления фторид-иона в рамках используемой модели не происходит. Постреакционными комплексами являются анион-радикальные структуры с длинной (более двух ангстрем) связью C-F и значительной степенью локализации отрицательного заряда на уходящем атоме фтора (см. Рисунки 2.36, 2.37, 2.38). Окончательное расщепление данных структур на соответствующий радикал R<sup>•</sup> (фенильного или бен-

зильного типа) и ассоциат фторид-иона с двумя молекулами воды требует энергий порядка 2 - 6 ккал/моль (Рисунок 2.35). Суммарной энергии  $R^{\cdot}$  и  $[F^{-} + 2H_2O]$  отвечает последний уровень (**Pr**) в каждом наборе.

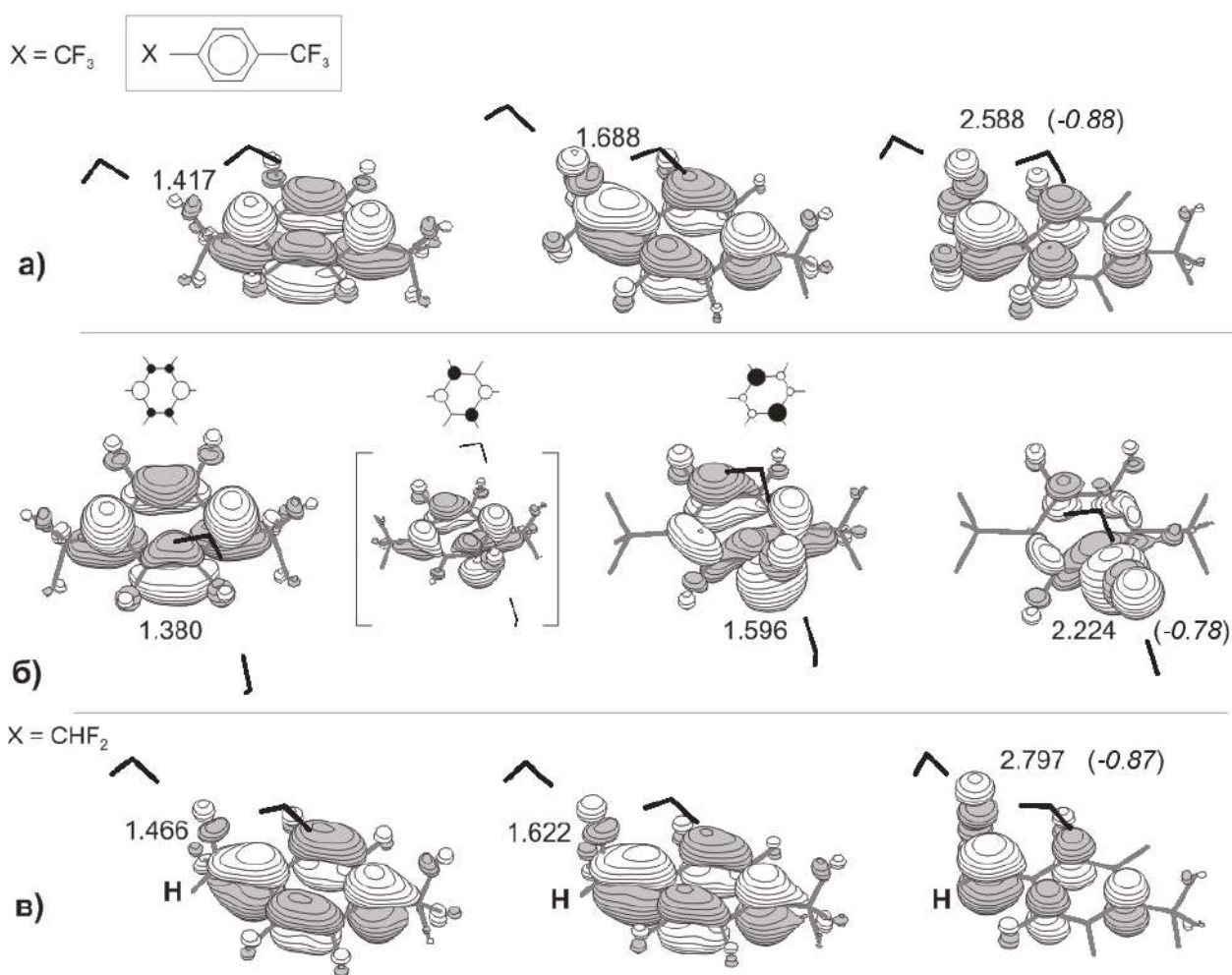


**Рисунок 2.35.** Уровни энергии стационарных структур, лежащих на путях фрагментации AP перфторциклололов  $1^{\cdot}$  (а),  $2^{\cdot}$  (б),  $3^{\cdot}$  (в), ассоциированных с двумя молекулами воды. Уровни, отвечающие разрыву связей  $C_{Ar}-F$ , нарисованы серым цветом, положение связи относительно заместителей указано около уровня **Pr**. Чёрным цветом показаны уровни, соответствующие фрагментации одной из связей  $C_{Alk}-F$ . (по данным Таблицы 2.19)

Как видно из рисунка 2.35, для всех трёх изомеров разрыв связи  $C_{Alk}-F$  трифторметильной группы, приводящий к образованию радикала бензильного типа, выгоден энергетически, чего нельзя сказать о разрыве связей  $C_{Ar}-F$ . В последнем случае образование конечных продуктов (соответствующий фенильный радикал и ассоциат  $[F^{-} + 2H_2O]$ ) в рамках используемой модели происходит эндотермически. Ни относительная энергетическая стабильность передреакционных или постреакционных анионрадикальных комплексов, ни тепловой эффект реакций фрагментации соответствующих AP не объясняют наблюдаемых экспериментально закономерностей гидродефторирования  $(CF_3)_2C_6F_4$ .

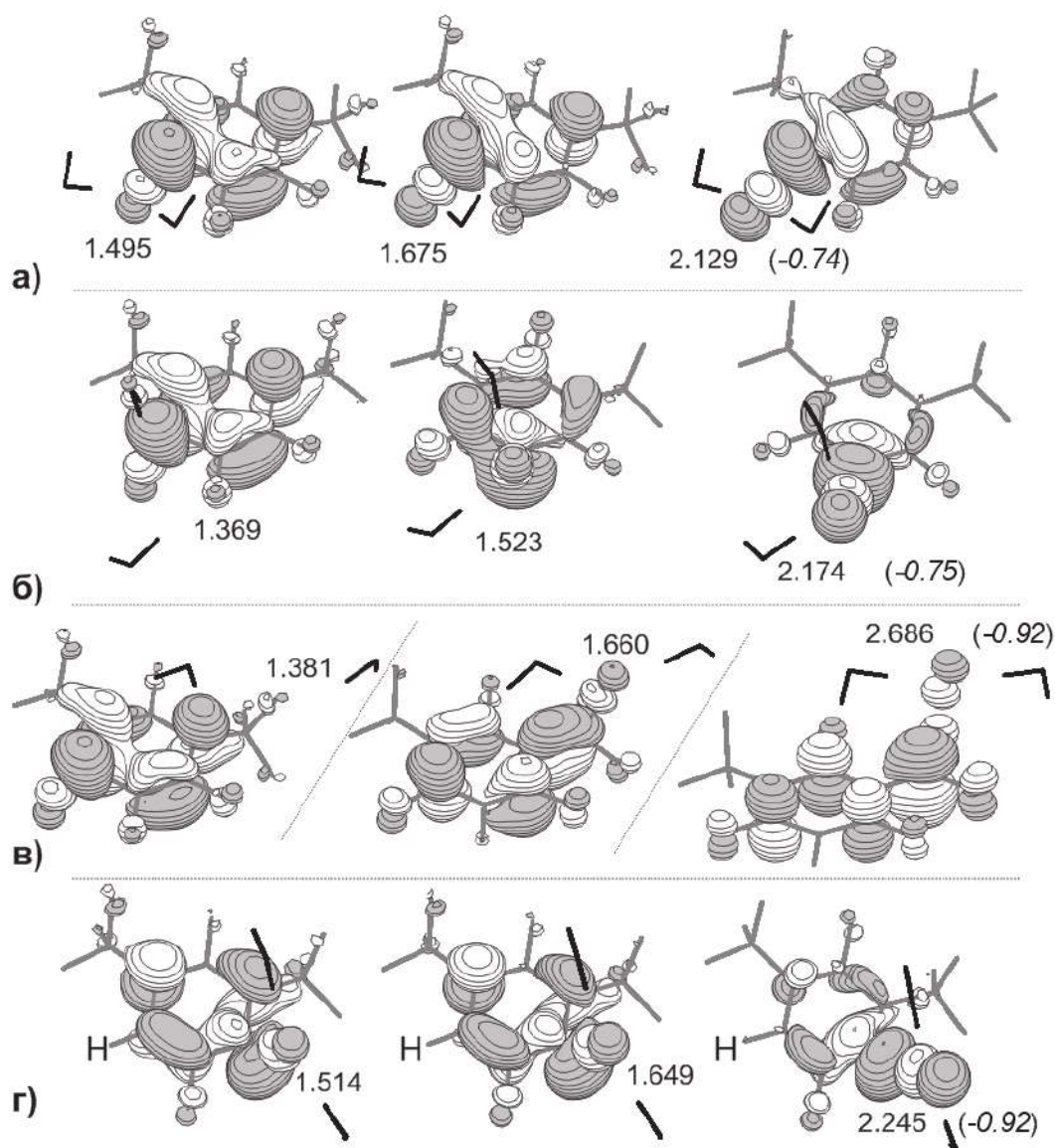
Активационные барьеры фрагментации обсуждаемых AP ( $\Delta G^a$ , Таблица 2.19) определены как разности свободных энергий структур **TS** и **min1**. Минимальные значения  $\Delta G^a$  для каждого изомерного AP соответствуют тем связям C-F, разрыв которых приводит к наблюдаемым экспериментально основным продуктам моногидродефторирования перфторциклололов. Механизм диссоциации связи C-F зависит от её положения, опреде-

ляется электронным строением исходного АР и проявляется в изменениях ОЗМО в ходе реакции.



**Рисунок 2.36.** Стационарные структуры ассоциатов  $1^{\cdot-}$  (а, б) и  $5^{\cdot-}$  (в) с двумя молекулами воды, вид ОЗМО. Слева направо: **min1**, **TS**, **min2** для фрагментации с разрывом связей  $C_{Alk}-F$  (а, в) и  $C^2_{Ar}-F$  (б). Цифрами даны длины разрывающихся связей и заряд на уходящем атоме фтора для структур **min2** (курсивом в скобках). Дополнительно во фрагменте б - вид ОЗМО в промежуточной нестационарной структуре (в квадратных скобках) и схематические изображения ОЗМО стационарных структур АР бензола, связанных координатой псевдповращения.

Фрагментации  $1^{\cdot-}$  с разрывом связи  $C_{Alk}-F$  (Рисунок 2.36а) отвечает координата реакции, представляющая собой растяжение этой связи, сопровождаемое изменением гибридизации атома углерода  $sp^3 \rightarrow sp^2$ . Процесс происходит с сохранением одной из двух плоскостей симметрии системы. Возникающий бензильный радикал является  $\pi$ -радикалом. Изменения ОЗМО незначительны (Рисунок 2.36а), происходит лишь изменение положений её локализации.

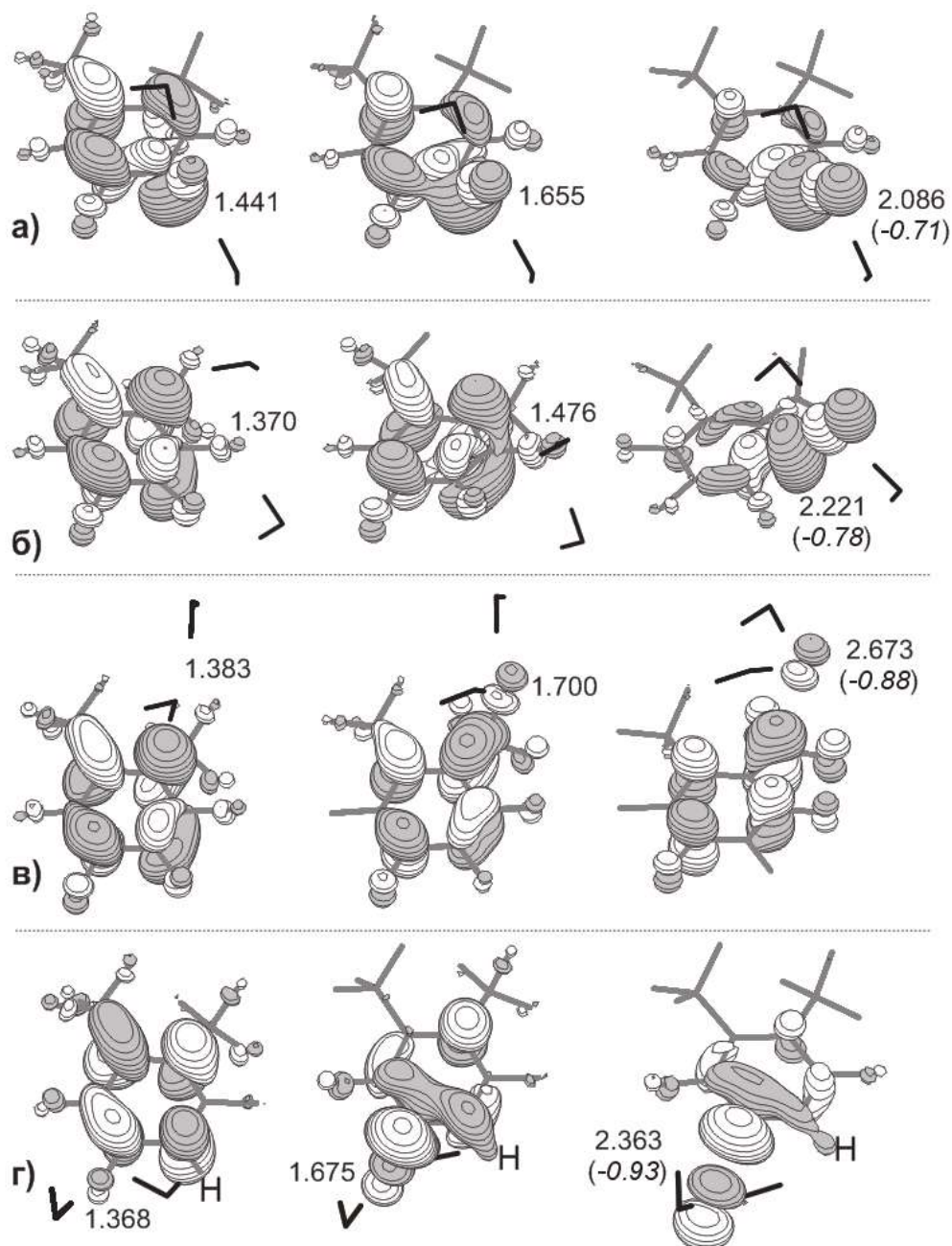


**Рисунок 2.37.** Стационарные структуры ППЭ ассоциатов  $2^-$  (а - в) и  $8^-$  (г) с двумя молекулами воды, лежащие на пути фрагментации AP с разрывом связей  $C_{Ar}-F$  (а, б, г) и  $C_{Alk}-F$  (в). Слева направо: **min1**, **TS**, **min2**. Вид ОЗМО. Цифрами даны длины разрывающихся связей и заряд (курсивом в скобках) на уходящем атоме фтора для структур **min2**.

Фрагментации  $1^-$  с разрывом связи  $C_{Ar}-F$  (Рисунок 2.36б) требует более значительных структурных изменений. Координата реакции включает внеплоскостное отклонение разрываемой связи (т.е. снова происходит изменение гибридизации несущего эту связь атома С,  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , только противоположное происходящему при разрыве связи  $C_{Alk}-F$ ), которое смешивает  $\pi$ - и  $\sigma$ -МО, и плоскостное искажение кольца (псевдотворщение), создающее возможность для переноса плотности ОЗМО между его положениями. Сходство изменений ОЗМО  $1^-$  (Рисунок 2.36б) при переходе от структуры **min1** к **TS** с



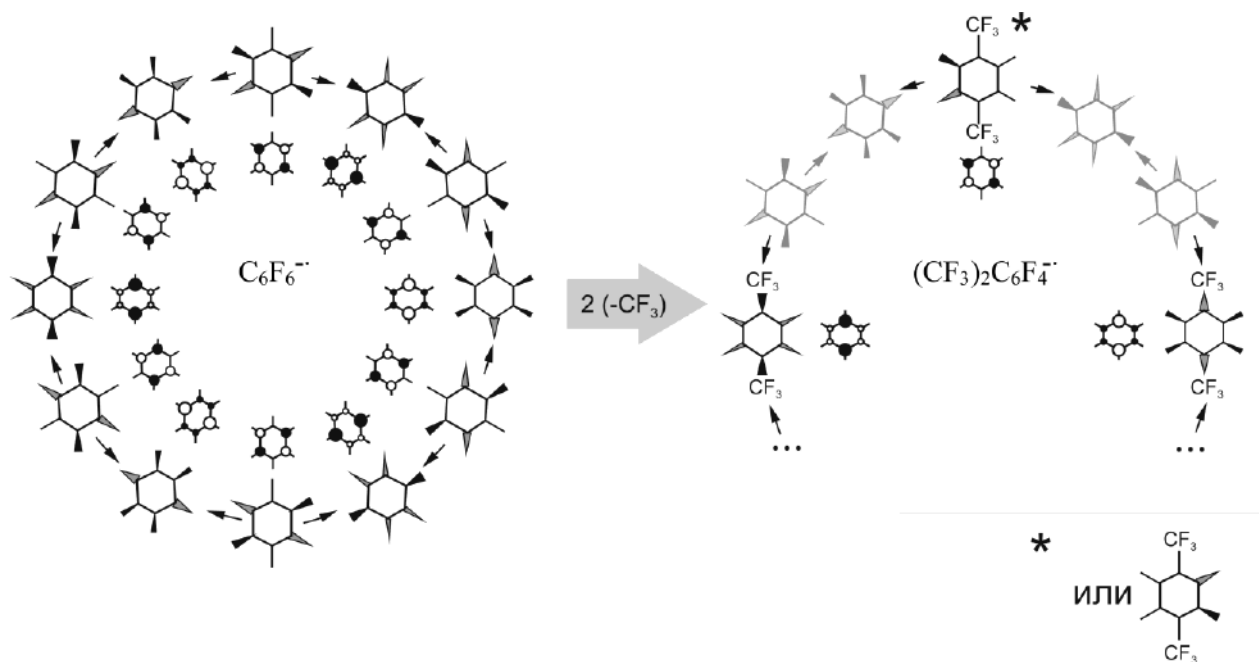
изменениями ОЗМО стационарных структур ЯТ АР бензола, происходящими при псевдодвращении последнего, иллюстрирует вклад псевдодвращения в координату реакции. В ходе описанных структурных превращений происходит изменение электронного состояния системы. Результирующий радикал фенильного типа является  $\sigma$ -радикалом.



**Рисунок 2.38.** Стационарные структуры ППЭ ассоциатов  $3^{\cdot-}$  (а - в) и  $10^{\cdot-}$  (г) с двумя молекулами воды, лежащие на путях фрагментации АР с разрывом связей  $C_{Ar}-F$  (а, б, г) и  $C_{Aik}-F$  (в). Слева направо: **min1**, **TS**, **min2**. Вид ОЗМО. Цифрами даны длины разрывающихся связей и заряд (курсивом в скобках) на уходящем атоме фтора для структур **min2**.

Продукт **4**, отвечающий фрагментации  $1^{-}$  с разрывом связи  $C_{Ar}-F$ , был зафиксирован в эксперименте [76]. С этим фактом не согласуется высокое значение энергетического барьера, полученное в расчётах. Ранее нами было показано (параграф 2.2.5, [47]), что неселективная фрагментация AP полифтораренов может быть следствием многоямного строения их ППЭ. Данный вывод позволяет предположить, что на ППЭ  $1^{-}$  существует некий локальный минимум, отвечающий структуре, в которой плотность ОЗМО в значительной степени локализована на связи (или на связях)  $C_{Ar}-F$ . Подобная локализация ОЗМО является предпосылкой фрагментации этой связи.

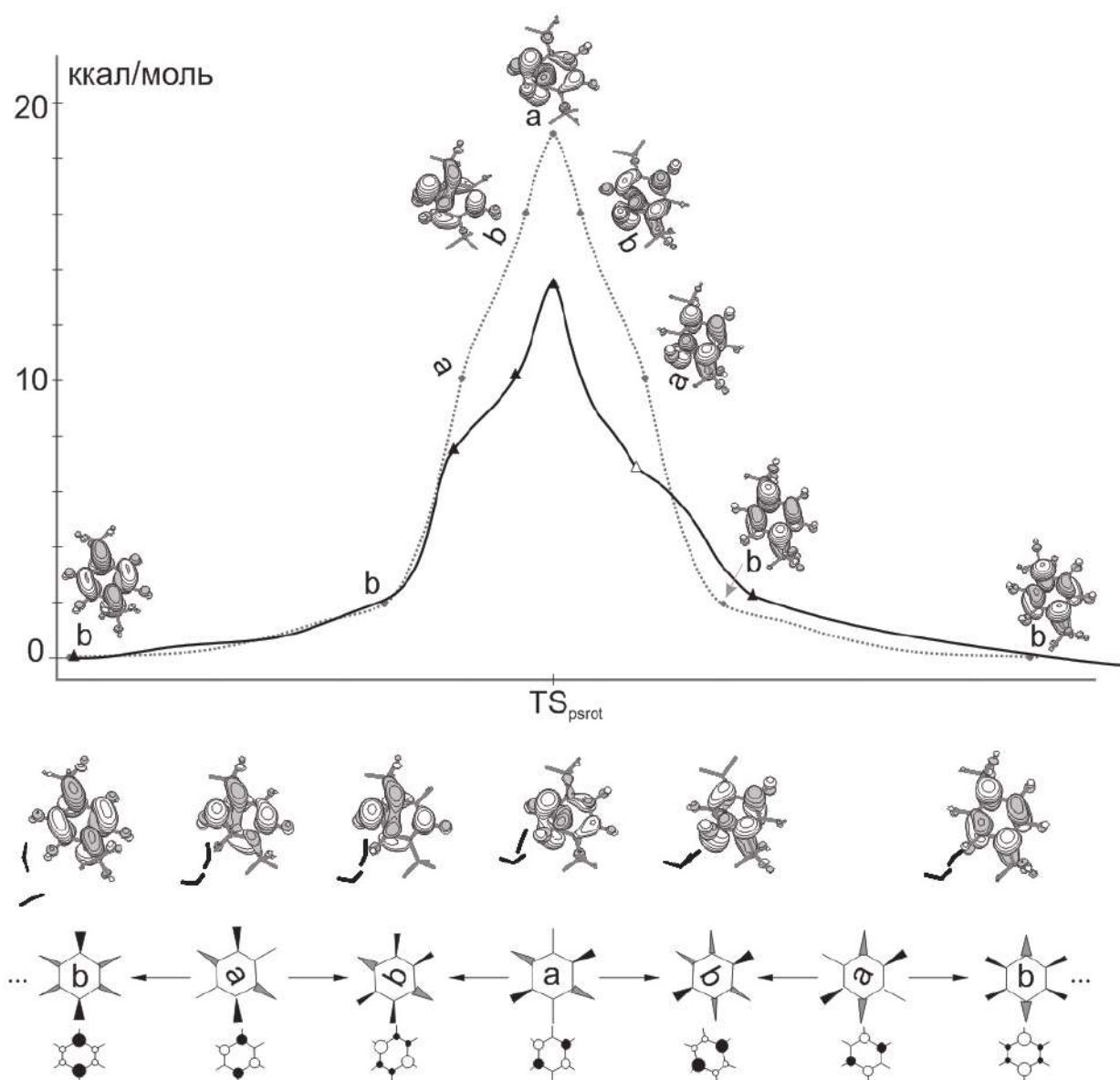
К сожалению, обнаружить подобный минимум нам не удалось. Проведённое исследование архитектуры ППЭ  $1^{-}$  показало, что коническое пересечение термов электронных  $\pi$ -состояний разной симметрии и его обход по координате псевдовращения, определяющие архитектуру ППЭ AP фторированных бензолов (см. параграф 2.1), присущи и  $1^{-}$ . Однако, в газовой фазе желоба псевдовращения содержат минимумы только одного типа (Рисунок 2.39).



**Рисунок 2.39.** ППЭ ЯТ AP гексафторбензола и один из жёлобов псевдовращения  $1^{-}$ . Серые структуры не являются стационарными.

Сечение ППЭ  $1^{-}$  вдоль координаты псевдовращения, полученное для газовой фазы показано на Рисунке 2.40 серой прерывистой линией. Для точек, отмеченных знаком «•», показан вид ОЗМО. При переходе к полярной среде (чёрная кривая) в правом крыле кривой наблюдается тенденция к появлению локального минимума, отвечающего ис-

комой структуре (Рисунок 2.40). Однако, в используемой нами модели сформировалась лишь точка перегиба (отмечена  $\Delta$ ), по-видимому, сольватирующая способность этой модели недостаточна для стабилизации желаемой структуры.

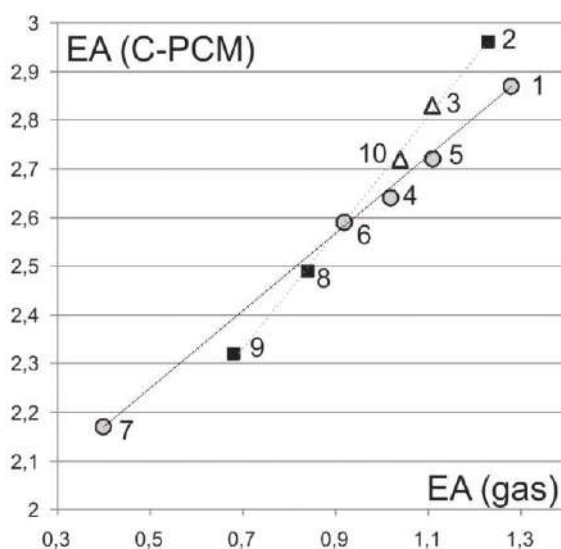


**Рисунок 2.40.** Сечения ППЭ  $1^{\cdot-}$  вдоль координаты псевдовращения по данным расчётов для газовой фазы и в комбинированной модели учёта сольватации. Вид ОЗМО для избранных точек. Сопоставление со структурами  $C_6F_6^{\cdot-}$  и ОЗМО  $C_6H_6^{\cdot-}$ .

Полученные результаты (Таблица 2.19) согласуются с наблюдаемым экспериментально [76] возрастанием скорости гидродефторирования алкильной группы при переходе от  $CF_3$  к  $CHF_2$  и  $CH_2F$  (см. также [90]). Высота барьера фрагментации  $5^{\cdot-}$  втрое меньше таковой для  $1^{\cdot-}$ . Резко возрастает и тепловой эффект реакции. Стационарные структуры ППЭ для  $5^{\cdot-}$  показаны на Рисунке 2.36в. Строение  $TS$  в этом случае близко

строению предреакционного комплекса, **min1**, что обуславливает энергетическую близость данных структур.

Распад  $6^-$  по данным расчётов происходит безбарьерно. Образующийся в результате ксилол **7** дальнейшему гидродефторированию не подвергается, что работе [76] было объяснено снижением сродства к электрону (ЕА), сопровождающим замену атомов фтора атомами водорода. Это предположение подтверждается и нашими расчётами на уровне DFT (Рисунок 2.41). Ксилол **7** имеет самое низкое сродство к электрону среди соединений, рассматриваемых в работе. Однако, исходя из вида ОЗМО его АР (Рисунок 2.34), можно предполагать, что в условиях, обеспечивающих захват электрона соединением **7**, фрагментация  $7^-$  будет протекать достаточно легко.



**Рисунок 2.41.** Значения ЕА (эВ) перфтор-*para*-ксилола и его частично дефторированных производных (о), то же для *meta*- (■) и *ortho*-ксилолов (Δ). Числа около точек – номера соединений согласно Рисунку 2.18.

Низкий энергетический барьер ( $\Delta G^a = 0,5$  ккал/моль) отщепления  $F^-$  из положения 4 ароматического кольца  $2^-$ , делает последний процесс основным каналом распада данного АР в водной среде (Таблица 2.19, Рисунок 2.37а). Геометрическое и электронное строение структур **TS** и **min1** близки, координата реакции представляет собой преимущественно растяжение связи. Данному каналу фрагментации соответствует продукт **8**. Высокие энергетические барьеры разрыва связей  $C_{Ar}^5-F$  и  $C_{Alk}-F$  (Таблица 2.19) согласуются с отсутствием соответствующих продуктов монодефторирования в экспериментальной смеси. Мы не смогли получить переходное состояние для фрагментации  $2^-$ , с расщеплением связи  $C_{Ar}^2-F$ . Расчёты методом координаты реакции показали, что при

растяжении данной связи вплоть до 1.65 Å происходит монотонное возрастание энергии на 16.3 ккал/моль. Это значение превышает высоты барьеров других каналов фрагментации  $2^{\cdot-}$ . Перенос электронной плотности на связь  $C^2_{Ar}-F$ , находящуюся в положении нулевой плотности ОЗМО, затруднён наличием в соседних положениях перфторметильных групп, которые являются сильными акцепторами электрона.

Ещё одним продуктом, выделенным в реакции восстановительного гидродефторирования **2**, является ксилол **9**. Он образуется в результате фрагментации AP  $8^{\cdot-}$ , для которой величина  $\Delta G^a$  (Таблица 2.19) мала. Стационарные структуры на пути фрагментации  $8^{\cdot-}$  в составе ассоциата с двумя молекулами воды показаны на рисунке Рисунок 2.37г. Продукты последующего дефторирования не зафиксированы, что может быть связано, как с низким электронным сродством **9** (Рисунок 2.41), так и со строением  $9^{\cdot-}$ , который является плоским  $\pi$ -радикалом, атомы фтора в котором лежат в узловой плоскости ОЗМО (Рисунок 2.34). Распад этого AP связан с преодолением двойного запрета по симметрии (см., например, [60]).

В реакции гидродегалогенирования **3** единственным продуктом является 1,2-бис(трифторметил)-3,5,6-трифторбензол **10**, что согласуется с полученными данными об особенностях фрагментации  $3^{\cdot-}$ , а именно: в случае разрыва связи  $C^4_{Ar}-F$  необходимые структурные изменения (Рисунок 2.38а) и величина  $\Delta G^a$  минимальны. При диссоциации связи  $C^3_{Ar}-F$  уход фторид иона происходит из положения с малой плотностью ОЗМО (Рисунок 2.38б). Перенос плотности на разрываемую связь сопровождается плоскостной деформацией кольца и отклонением обсуждаемой связи от его плоскости. Процесс требует заметных энергетических затрат ( $\Delta G^a = 3.7$  ккал/моль, Таблица 2.19), что согласуется с отсутствием в охарактеризованных продуктах реакции (3) 1,2-бис(трифторметил)-3,4,5-трифторбензола. При фрагментации  $3^{\cdot-}$  с разрывом связи  $C_{Alk}-F$  помимо растяжения этой связи и изменения гибридизации бензильного атома углерода также происходит искажение геометрии кольца. Последнее связано с изменением положений преимущественной локализации плотности ОЗМО (Рисунок 2.38в). Энергетический барьер реакции для данного канала распада  $3^{\cdot-}$  имеет максимальную величину в ряду рассмотренных путей фрагментации этого AP.

Ограничение глубины дефторирования всего одним продуктом объясняется резким возрастанием барьера фрагментации при переходе от  $3^{\cdot-}$  к  $10^{\cdot-}$  (Таблица 2.19). В отличие от AP *мета*-ксилолов ( $2^{\cdot-}$  и  $8^{\cdot-}$ ), где AP моно гидродефторированного производ-

ного остаётся неплоским псевдо- $\pi$ -радикалом со значительной долей  $\sigma$ -вклада в ОЗМО (Рисунок 2.34), геометрия структуры **min1** для  $10^-$  близка к плоской, его ОЗМО не имеет заметного  $\sigma$ -вклада, поэтому переход к **TS** связан со значительными структурными изменениями (Рисунок 2.38г). Это и объясняет высокий барьер фрагментации.

Таким образом, результаты расчётов в выбранной модели учёта эффектов сольватации позволяют однозначно определить преимущественное направление мономолекулярной фрагментации AP изомерных перфторсилолов и интерпретировать основные закономерности восстановительного гидродефторирования их нейтральных предшественников, наблюдаемые в эксперименте, включая региоселективность процесса и ограничение степени дефторирования. Результаты расчетов показывают, что исход конкуренции процессов расщепления арильных и алкильных связей C-F определяется соотношением соответствующих активационных барьеров.

Несмотря на низкую симметрию AP перфторсилолов и значительный вклад сигма-орбиталей в их ОЗМО, можно однозначно сопоставить этим орбиталям ОЗМО плоских  $\pi$ -структур AP бензола. Этот позволяет показать, что механизм переноса плотности неспаренного электрона по положениям кольца AP перфторсилолов – псевдовращение.

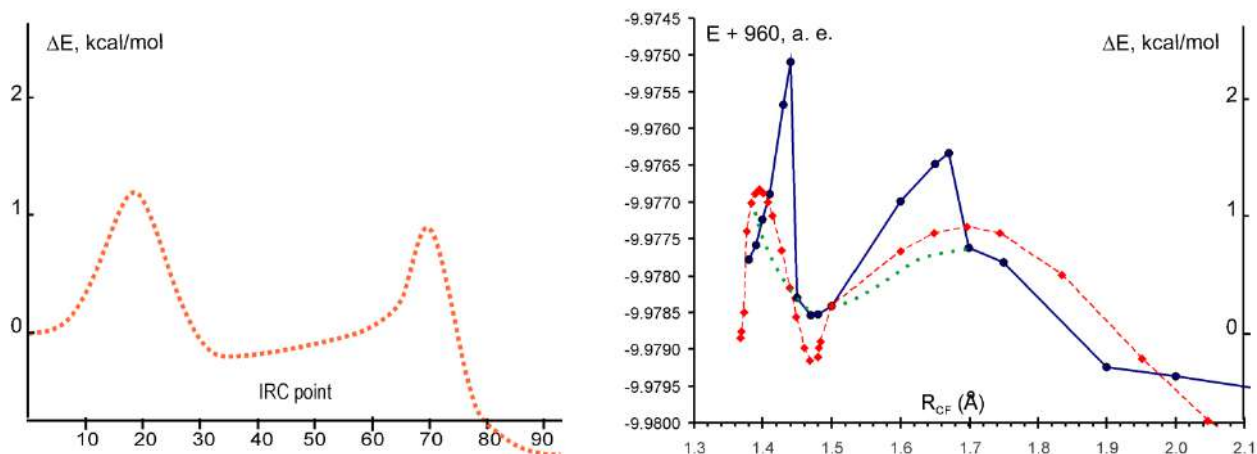
### 2.2.8. О неприменимости метода координаты реакции к исследованию фрагментации AP галогенаренов

Разрыв химической связи – это, в первую очередь, её растяжение. Однако опыт наших исследований мономолекулярного распада галогенсодержащих ароматических соединений показывает, что выбор растяжения связи в качестве модельной координаты реакции, как уже отмечалось в 2.2.1, неоправдан в случаях, когда псевдовращение вносит заметный вклад в реакционный механизм. Покажем это на конкретном примере.

На Рисунке 2.42 слева изображено сечение ППЭ AP 2,3,4,6-тетрафторбензоата вдоль координаты его мономолекулярного распада с отрывом фторид-иона из 2-го положения<sup>1</sup>. На Рисунке 1.42 справа это сечение изображено в координатах: длина связи C<sub>2</sub>-F/энергия AP (красная кривая). Там же показаны кривые, полученные методом коор-

<sup>1</sup> Кривая идентична изображённой на Рисунке 2.28

динаты реакции при движении в прямом (синяя кривая) и обратном (зелёная кривая от точки  $R_{CF}=1.7 \text{ \AA}$ ) направлении.



**Рисунок 2.42.** а) Сечение ППЭ АР 2,3,4,6-тетрафторбензоата вдоль координаты мономолекулярного распада с отрывом фторид-иона из 2-го положения – данные IRC расчетов. б) Данные IRC расчетов в координатах  $R_{CF}/E$  (красная кривая); данные метода координаты реакции (кривые синяя и зелёная).

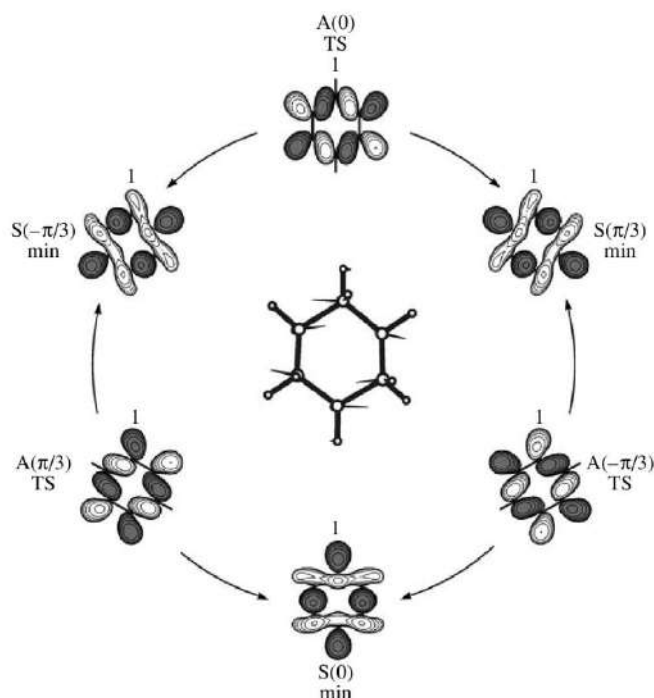
Видно, что метод координаты реакции с выбором растяжения связи в качестве реакционной координаты распознаёт двустадийный механизм процесса. Однако, приемлемо описывается только поведение системы при обходе  $\pi$ - $\sigma$  пересечения. Оценка соответствующего барьера реакции даёт заниженное значение, но геометрии точек, отвечающих промежуточному минимуму и второму ПС, могут быть использованы в качестве стартовых для поиска критических точек ППЭ. Область обхода  $\pi$ - $\pi$  пересечения описывается методом координаты реакции неудовлетворительно. Кроме того, ни на синей, ни на зеленой кривой нет точек, стартуя из которых, т.е. рассчитав гессиан и запустив поиск ПС, можно действительно получить первое ПС. Материал опубликован только в виде тезисов [91].

В данной главе изучено строение адиабатических ППЭ большого ряда АР полифторсодержащих ароматических соединений, в том числе - содержащих функциональные заместители и бициклических. Рассмотрены проявления сложного строения ППЭ в спектральных характеристиках АР и особенностях протекания их характерной реакции – запрещённого по симметрии распада с отщеплением  $F^-$  – ключевой стадии восстановительного гидродефторирования полифтораренов.

### ГЛАВА 3. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКАНОВ

#### 3.1. ППЭ и константы СТВ КР циклогексана

КР циклогексана ( $c\text{-Hex}^{+\cdot}$ ) является ЯТ ионом (см. 2.1.1.). Его ППЭ является поверхностью конического пересечения [92]. Точке пересечения отвечает  $D_{3d}$  структура с вырожденным электронным состоянием. Вследствие эффекта ЯТ симметрия  $c\text{-Hex}^{+\cdot}$  понижается до  $C_{2h}$ . «Вытянутая» структура  $C_{2h}(^2A_g)$  соответствует минимуму ППЭ, а «сжатая» структура  $C_{2h}(^2B_g)$  – ПС. Обход пересечения осуществляется по координате псевдотворения. Схема псевдотворения  $c\text{-Hex}^{+\cdot}$ , объединяющая три эквивалентных минимума и три эквивалентных ПС, изображена на Рисунке 3.1.



**Рисунок 3.1.** Схема ППЭ КР циклогексана, ОЗМО стационарных структур. В центре – вид координаты псевдотворения.

Обозначения структур отражают симметрию их ОЗМО по отношению к плоскости симметрии КР. Структуры  $C_{2h}(^2A_g)$ , ОЗМО которых является симметричной, обозначены  $S(\varphi)$ , а структуры  $C_{2h}(^2B_g)$ , имеющие антисимметричную ОЗМО –  $A(\varphi)$ ; в скобках указан угол поворота локальной системы координат.<sup>1</sup> Барьер псевдотворения мал,

<sup>1</sup> Обозначения введены аналогично обозначениям стационарных структур АР фторбензола (параграф 2.1.2).



по данным V3LYP/6-31G(d) расчетов его высота составляет 0.5 ккал/моль, что сопоставимо с экспериментальной оценкой  $\sim 0.2$  ккал/моль [93].

Спектр ЭПР  $c\text{-Hex}^{+\cdot}$ , наблюдаемый при  $T = 140$  К, соответствует СТВ с шестью эквивалентными протонами, константа СТВ  $a_H = 43$  Гс [94]. Усреднение констант, рассчитанных для структур минимальной энергии, **S**, позволяет получить значения  $a_H$  (6H) Гс, близкие экспериментальным (Таблица 3.1).

Однако,  $a_H$ , рассчитанные для **S**, не соответствуют значениям, полученным в матрице при низких (11 К) температурах (Таблица 3.1). Как не соответствуют им и  $a_H$ , рассчитанные для структуры **A** [95]. Экспериментальные константы удалось воспроизвести (V3LYP) только на основе модельной структуры  $C_s(^2A'')$  [95], в предположении [96], что взаимодействие с матрицей приводит как к изменению электронного состояния  $c\text{-Hex}^{+\cdot}$ , так и к понижению его симметрии.

**Таблица 3.1.** Протонные константы СТВ ( $a_H$ , Гс)<sup>a)</sup> КР циклогексана.

эксперимент	$a_H$		структура
	V3LYP <sup>b)</sup>	VHNLYP <sup>b)</sup>	
85 (2H), 34 (2H), 14 (2H) [97] <sup>c)</sup>	102 (2H), 14 (4H)		<b>S</b> ( $\phi$ )
84 (2H), 39 (2H), 13 (2H) [96]	103.5 (2H), 13.9 (4H) [95]	110 (2H), 14 (4H)	<b>S</b> ( $\phi$ )
	83.7 (2H), 39.4 (2H) [95] <sup>c)</sup>	83.1 (2H), 48.5 (2H), -7.4 (2H)	$C_s(^2A'')$
43 (6H) [94]	43.3 (6H) 43.8 (6H) [95]	46.0 (6H)	усреднение по <b>S</b> ( $\phi$ )

<sup>a)</sup> В скобках указано число эквивалентных ядер.

<sup>b)</sup> Расчёты проведены с использованием указанного функционала и базисного набора 6-31G(d), исключение составляют данные [95], полученные с базисом 6-311G(d,p).

<sup>c)</sup> Предполагается, что разделение на три пары эквивалентных протонов является эффектом матрицы.

<sup>d)</sup> Данные для частично оптимизированной модельной структуры.

Данные VHNLYP расчётов предсказывают понижение симметрии структуры **A** и для газовой фазы. Согласно этим данным, структура **A** соответствует седлу второго порядка. Понижение симметрии вдоль моды  $b_u$  приводит к формированию на ППЭ  $c\text{-Hex}^{+\cdot}$  седловой точки первого порядка, которой соответствует структура  $C_s(^2A'')$ . Рассчитанные для неё константы (Таблица 3.1) качественно соответствуют экспериментальным результатам.

### 3.2. Потенциальные поверхности КР алкилзамещенных циклогексанов

Интерес к строению ППЭ КР алкилзамещенных циклогексанов был вызван проблемой, возникшей в начале 60-х годов прошлого столетия, когда была обнаружена [98] аномально быстрая спин-решеточная релаксация в жидких растворах ИР ароматических молекул, имеющих ось симметрии третьего порядка и выше. Позднее аномально высокая скорость релаксации также наблюдалась для АР фуллерена  $C_{60}$  [99, 100], КР циклогексана и адамантана [101, 102]. Нашими коллегами из ИХКГ СО РАН было показано, что данная особенность присуща и КР низкосимметричных алкил-замещенных циклогексанов, а также КР *транс*-декалина [103, 104]. Долгие годы причина аномально быстрой спин-решеточной релаксации оставалась загадкой. В ходе совместной работы с ИХКГ нам удалось выявить связь между необычной релаксацией и структурной нежесткостью КР циклоалканов [103, 104].

Методом DFT были исследованы ППЭ низкосимметричных КР алкилзамещенных циклогексанов,  $R$ -*c*- $C_6H_{11}^{++}$ , с заместителем в экваториальном положении ( $R$  = метил (Me), этил (Et), пропил (*n*Pr), изопропил (*i*Pr), третбутил (*t*Bu)), а также ППЭ КР диметилзамещенных циклогексанов: 1,1-диметилциклогексана ( $1,1-Me_2$ -*c*- $C_6H_{10}^{++}$ ), *цис*-1,2-диметилциклогексана ( $1,2-Me_2$ -*c*- $C_6H_{10}^{++}$ ) и *цис*-1,4-диметилциклогексана ( $1,4-Me_2$ -*c*- $C_6H_{10}^{++}$ ). Согласно полученным данным, все исследованные ППЭ сохраняют вид поверхностей псевдовращения, свойственный ППЭ ЯТ *c*-Hex<sup>++</sup>, но высота энергетических барьеров и число стационарных структур на пути псевдовращения в рассмотренном ряду заметно изменяются (Таблица 3.2, Рисунок 3.2). Тем не менее, ОЗМО стационарных структур низкосимметричных КР (Рисунок 3.3) остаются подобны ОЗМО стационарных структур *c*-Hex<sup>++</sup> (Рисунок 3.1). Это позволяет использовать единые обозначения и сопоставлять ППЭ различных представителей ряда. Поскольку рассматриваемые потенциальные поверхности имеют циклическую структуру, в качестве координаты псевдовращения выбран угол  $\varphi$  ( $0 < \varphi < 360^\circ$ ). Нулевому значению угла сопоставлены структуры **A(0)** (Рисунки 3.1, 3.2(a)).

Как видно из Рисунка 3.2, на ППЭ всех рассмотренных КР  $R_n$ -*c*- $C_6H_{12-n}^{++}$  ( $n = 1, 2$ ), в том числе и не имеющих элементов симметрии, существуют стационарные точки, отвечающие структурам **S(0)**<sup>1</sup> и **A(0)**. В этих точках КР находится в разных электронных

<sup>1</sup> Данная структура по данным B3LYP расчётов не является стационарной при  $R = nPr$  (Рисунок 3.2 (e)). Однако этот результат, по-видимому, является артефактом. См. текст.

состояниях (орбитальная изомерия). Изменение электронного состояния КР происходит в процессе псевдповращения. Подчеркнём, что жёлоб псевдповращения каждого КР включает все структуры аналогичные структурам *c*-Hex<sup>+</sup>, показанным на Рисунке 3.1, но не все они являются стационарными в каждом конкретном случае.

**Таблица 3.2.** Полная энергия глобального минимума ППЭ ( $E_{\min}$ , а.е.) и относительные энергии (ккал/моль) стационарных структур<sup>a)</sup> для КР циклогексана и КР некоторых его алкилзамещённых производных.

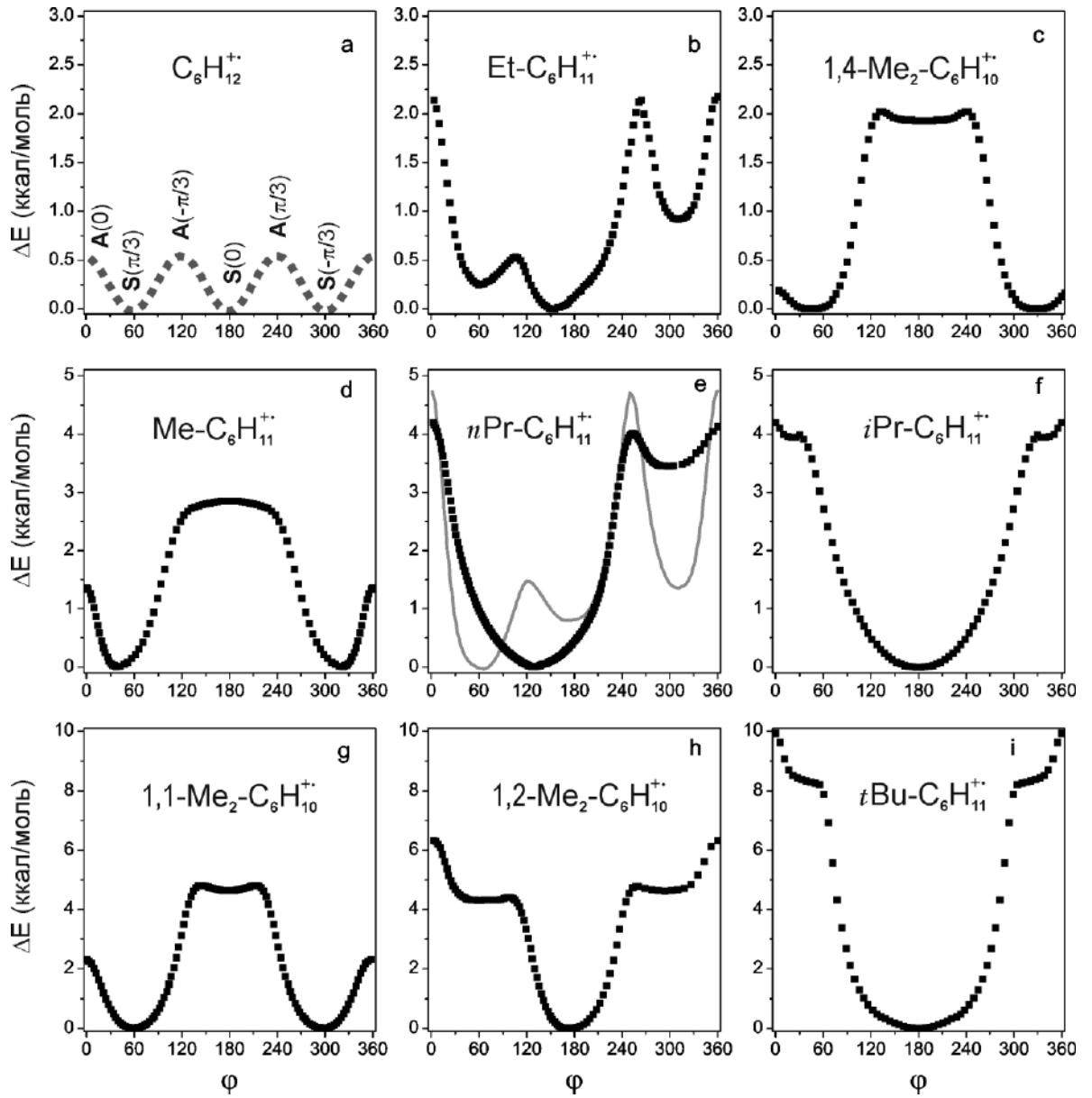
R	$E_{\min}$	S(0)	A( $\pi/3$ )	S( $-\pi/3$ )	A(0)	S( $\pi/3$ )	A( $-\pi/3$ )
<b><i>B3LYP</i></b>							
H	-235.35738	<b>0</b>	<i>0.5</i>	<b>0</b>	<i>0.5</i>	<b>0</b>	<i>0.5</i>
Me	-274.65201	<u>2.9</u>	...	<b>0</b>	<i>1.5</i>	<b>0</b>	...
Et <sup>b)</sup>	-313.93994	<b>0</b>	<u>2.2</u>	<b>0.9</b>	<u>2.2</u>	<b>0.3</b>	<i>0.5</i>
Et <sup>b)</sup>	-313.93779	<b>1.4</b>	<i>2.4</i>	<b>1.7</b>	<i>2.4</i>	<b>1.7</b>	<u>3.9</u>
<i>n</i> Pr	-353.22955	...	<u>4.2</u>	<b>3.5</b>	<i>4.0</i>	...	<b>0</b>
<i>i</i> Pr	-353.23042	<b>0</b>	<i>4.0</i>	<b>3.8</b>	<u>5.0</u>	<b>3.8</b>	<i>4.0</i>
<i>t</i> Bu	-392.52216	<b>0</b>	...	...	<u>9.9</u>	...	...
1,1-Me <sub>2</sub>	-313.94273	<b>4.6</b>	<u>4.8</u>	<b>0</b>	<i>2.3</i>	<b>0</b>	<i>2.0</i>
1,2-Me <sub>2</sub>	-313.94394	<b>0</b>	<i>4.8</i>	<b>4.6</b>	<u>6.3</u>	<b>4.3</b>	<i>4.4</i>
<b><i>BHLYP</i></b>							
Me	-274.662425	<u>6.6</u>	...	<b>0</b>	<i>4.0</i>	<b>0</b>	...
Et <sup>b)</sup>	-313.951977	<b>1.1</b>	<i>4.0</i>	<b>0.7</b>	<u>4.1</u>	<b>0</b>	<i>2.6</i>
<i>n</i> Pr <sup>b),c)</sup>	-353.242050	<b>0.8</b>	<i>4.7</i>	<b>1.4</b>	<u>4.8</u>	<b>0</b>	<i>1.5</i>
1,4-Me <sub>2</sub>	-313.949707	<b>4.6</b>	<u>5.4</u>	<b>0</b>	<i>3.0</i>	<b>0</b>	<u>5.4</u>
1,1-Me <sub>2</sub>	-313.958001	<b>7.4</b>	<u>8.1</u>	<b>0</b>	<i>4.8</i>	<b>0</b>	<u>8.1</u>

<sup>a)</sup> Относительные энергии минимумов ППЭ приведены жирным шрифтом, ПС – курсивом. Подчёркнутое значение соответствует барьеру псевдповращения определённому как разность минимального и максимального значений полных энергий стационарных структур ( $\delta = E_{\min} - E_{\max}$ ). Трое точие означает, что данная структура не является стационарной.

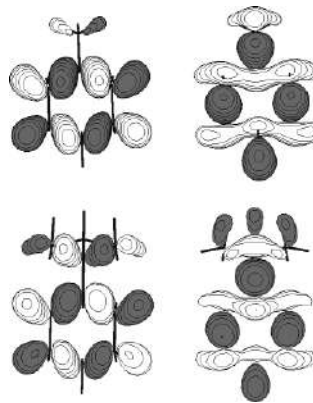
<sup>b)</sup> Заторможенная конформация (угол поворота алкильных фрагментов  $\beta \approx \pm 60^\circ$ ).

<sup>c)</sup> Заслоненная конформация ( $\beta = 180^\circ$ ).

<sup>2)</sup> *n*-пропильная группа находится в *all-trans* конформации.



**Рисунок 3.2.** Сечения ППЭ вдоль жёлоба псевдовращения (B3LYP/6-31G(d)) для КР циклогексана и его замещенных. Гладкая кривая на фрагменте (e) – результат расчетов в приближении B3LYP. Используются три масштаба шкалы энергии.



**Рисунок 3.3.** ОЗМО A(0) и S(0) структур Me-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> (сверху) и tBu-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>.

Далее обсуждение особенностей строения ППЭ совмещается с анализом протонных констант СТВ. Поскольку последние зависят от строения КР, хорошее согласие экспериментально определённых и рассчитанных констант СТВ служит косвенным показателем корректного описания ППЭ. Экспериментальные и рассчитанные значения  $a_H$  для изучаемых КР приведены в Таблице 3.3.

В случае **Me-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>** жёлоб псевдовращения включает четыре стационарные точки (Рисунок 3.2d). Двум эквивалентным минимумам ППЭ соответствуют зеркально симметричные структуры **S**( $\pm\pi/3$ ). Минимумы разделены двумя ПС, **S**(0) и **A**(0). Высота барьера псевдовращения ( $\delta$ ), определённая как разность минимального и максимального значения энергии в жёлобе ( $\delta = E_{\min} - E_{\max}$ ) составляет 2.9 ккал/моль.

**Таблица 3.3.** Протонные константы СТВ ( $a_H$ , Гс)<sup>a)</sup>, определённые экспериментально и рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и BHHLYP/6-31G(d)

R	экспериментальные $a_H$	рассчитанные $a_H$		структура
Me	78, 70 [105] 81,77, 35, 12 [106] 74(2H), 34 [107, 108]	85, 76, 39, 9 68, 60, 41, 8.5	BHHLYP	<b>S</b> ( $\pm\pi/3$ )
Et	69 (2H) [107, 108] 76, 62, 16, 11[106]	82, 68, 11, 8 67, 58, 7.6, 7.4	BHHLYP	<b>S</b> ( $+\pi/3$ ) <sup>b)</sup>
<i>n</i> -Pr	67 (2H),17 [107,108] 72, 56, 16, 12 [106]	74, 62, 19, 7.7 67, 54, 8.2, 7.3	BHHLYP	<b>S</b> ( $+\pi/3$ ) <sup>b)</sup>
<i>i</i> -Pr	31 (2H), 18 [107,108]	35, 33, 18		<b>S</b> (0)
<i>t</i> -Bu	31 (3H) [107,108]	30, 29, 27		<b>S</b> (0)
1,1-Me <sub>2</sub>	61 (2H), 29 (2H) [107,108]	67, 55, 33, 28 57, 47, 33, 31	BHHLYP	<b>S</b> ( $\pm\pi/3$ )
1,2-Me <sub>2</sub>	59 (2H), 31 (2H) [109]	57, 55, 34, 34		<b>S</b> (0)
1,4-Me <sub>2</sub>	53(4H) [109]	86, 82, 18 61 (2H), 57 (2H)		<b>S</b> ( $\pm\pi/3$ ) <b>A</b> (0) <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> В скобках указано число эквивалентных ядер, если их больше одного.

<sup>b)</sup> Локальный минимум ППЭ. См. текст.

<sup>c)</sup> Структура не является стационарной на уровне B3LYP/6-31G(d).

<sup>d)</sup> Структура отвечает ПС, имеющему энергию всего на 0.2 ккал/моль превышающую энергию глобального минимума (см. текст).

Более сложное строение имеет ППЭ **Et-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>**, что является следствием конформационной изомерии. Данная ППЭ объединяет три цикла псевдовращения, каждый из которых, подобно жёлобу псевдовращения КР циклогексана, содержит шесть стационарных структур, три минимума и три ПС. Стационарные структуры, относящиеся к разным циклам, различаются углом поворота этильного фрагмента  $\beta$ . Энергетически

предпочтительными являются два эквивалентных цикла, в которых этильная группа имеет заторможенную *gash*-конформацию с  $\beta \approx \pm 60^\circ$ . Соответствующее сечение изображено на рисунке 3.2b. Цикл псевдовращения, в стационарных структурах которого этильная группа имеет заторможенную *транс*-конформацию с  $\beta = 180^\circ$ , менее выгоден энергетически (Таблица 3.2). Конформационные изменения, происходящие при псевдовращении угол  $\beta$  не затрагивают. Изменения данного угла обеспечивают переходы между циклами. Соответствующие барьеры имеют высоту  $\sim 5$  ккал/моль.

В энергетически предпочтительных циклах глобальному минимуму ППЭ отвечает структура  $\mathbf{S}(0)$ , однако рассчитанные для нее константы СТВ не согласуются с данными ЭПР. Хорошо соответствуют эксперименту значения  $a_H$ , рассчитанные для структуры  $\mathbf{S}(\pi/3)$ , энергия которой всего на 0.3 ккал/моль выше, чем  $\mathbf{S}(0)$ . Учитывая близость энергии этих структур, отмеченное несоответствие может быть объяснено либо влиянием матрицы, в большей степени стабилизирующей  $\mathbf{S}(\pi/3)$ , либо ошибками метода расчета, переоценивающего стабильность  $\mathbf{S}(0)$ .

В случае катионов  $iPr-c-C_6H_{11}^{+}$  и  $tBu-c-C_6H_{11}^{+}$  (Таблица 3.2, Рисунок 3.2 (f, i)) минимальной энергией обладают структуры  $\mathbf{S}(0)$ . Рассчитанные для них константы СТВ хорошо согласуются с экспериментальными (Таблица 3.3). Разветвленные алкильные группы заметно оттягивают плотность ОЗМО с циклогексанового кольца. Возросшее возмущение вырожденной системы уровней циклогексана проявляется в увеличении высоты барьера псевдовращения  $\delta$ . В случае  $iPr-c-C_6H_{11}^{+}$  высота барьера составляет 5 ккал/моль. Жёлоб псевдовращения образован шестью стационарными структурами, но глубина локальных минимумов относительно мала. Барьер псевдовращения  $tBu-c-C_6H_{11}^{+}$  составляет почти 10 ккал/моль, а локальные минимумы  $\mathbf{S}(\pm\pi/3)$  исчезают вовсе. ППЭ этого КР состоит из двух структур – одного минимума и одного ПС.

ППЭ трех рассмотренных диметилциклогексанов:  $1,1-Me_2-c-C_6H_{10}^{+}$ ,  $1,2-Me_2-c-C_6H_{10}^{+}$  и  $1,4-Me_2-c-C_6H_{10}^{+}$  также сохраняют вид поверхностей псевдовращения (Рисунок 3.2 (c, g, h)). Глобальным минимумам ППЭ отвечают структуры  $\mathbf{S}(\pi/3)$  в случае  $1,1-Me_2$  и  $1,4-Me_2$  и структура  $\mathbf{S}(0)$  в случае  $1,2-Me_2$ . Расчеты констант СТВ для этих структур позволяют удовлетворительно воспроизвести данные ЭПР (Таблица 3.3).

На уровне ВЗЛР расчетов потенциальная поверхность  $nPr-c-C_6H_{11}^{+}$  сильно отличается от рассмотренных выше: минимумы, соответствующие структурам  $\mathbf{S}(0)$ , и  $\mathbf{S}(\pi/3)$  исчезают, а глобальным минимумом ППЭ становится структура  $\mathbf{A}(-\pi/3)$  (Рисунок

3.2e). Однако расчётные данные для этой структуры не позволяют удовлетворительно описать наблюдаемые константы СТВ. Анализ возможных конформационных изомеров  $n\text{Pr-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  также не привёл к успеху. Поэтому были проведены дополнительные расчеты ППЭ  $n\text{Pr-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$ , а также  $\text{Me-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  и  $\text{Et-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  с использованием функционала ВННLYP (Таблицы 3.2 и 3.3).

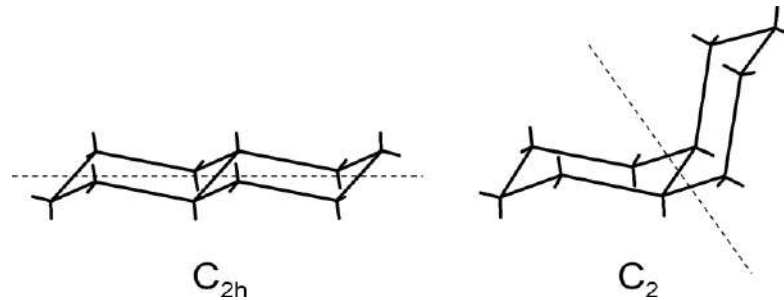
Для катионов  $\text{Me-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  и  $\text{Et-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  результаты ВННLYP расчетов качественно подобны данным В3LYP, за исключением того, что соотношение близких по энергии структур  $\mathbf{S}(\pi/3)$  и  $\mathbf{S}(0)$   $\text{Et-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  изменяется в пользу  $\mathbf{S}(\pi/3)$ , что соответствует данным ЭПР (хотя возможность влияния матрицы также нельзя исключить, см. выше). Величины  $a_{\text{H}}$ , полученные с использованием ВННLYP, несколько хуже соответствуют данным ЭПР (хотя качественное согласие имеется). Этот функционал предсказывает и вдвое более высокие барьеры псевдовращения.

В случае  $n\text{Pr-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}^{+\bullet}$  функционал ВННLYP приводит к принципиально иным результатам в сравнении с В3LYP. В этом случае (Рисунок 3.2e, серая линия) жёлоб псевдовращения образован шестью стационарными структурами, глобальному минимуму отвечает структура  $\mathbf{S}(\pi/3)$ , рассчитанные для нее константы СТВ качественно согласуются с экспериментальными (Таблица 3.3). В3LYP расчеты (Таблица 3.2) для нестационарной в этом приближении структуры  $\mathbf{S}(\pi/3)$ , выбранной (согласно геометрии и ОЗМО) на пути от  $\mathbf{A}(0)$  к  $\mathbf{A}(-\pi/3)$  из данных IRC, приводят даже к лучшему согласию с экспериментом. Изложенное показывает, что функционал В3LYP может неправильно оценивать относительную энергию катион-радикальных структур при наличии в них длинных линейных алкильных заместителей (систематическая ошибка этого функционала отмечена также в расчетах нейтральных линейных алканов [110]). Однако, как показывают данные Таблицы 3.3, для всех остальных описанных в данном разделе КР результаты В3LYP расчетов вполне удовлетворительны.

### 3.3. Сходство и различия в строении ППЭ КР изомерных декалинов

Молекула декалина ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , DEC) существует в виде *цис*- и *транс*- изомеров. В обоих случаях наиболее выгодна конформация «кресло-кресло» [111]. Соответствующие молекулярные структуры имеют симметрию  $C_2$  и  $C_{2h}$  (Рисунок 3.4). КР *цис*- и *транс*-декалина (*c*-DEC $^{+\bullet}$  и *t*-DEC $^{+\bullet}$ ) были исследованы методом ЭПР в низкотемпературных матрицах [97, 112 – 115] и цеолитах [116], а также методами ОД ЭПР и MARY

спектроскопии в жидких растворах [117, 118]. Спектральное поведение изомерных КР оказалось существенно различным. Во фреоновых матрицах спектр ЭПР *c*-DEC<sup>++</sup> практически не зависит ни от матрицы, ни от температуры [113]. В то время как для *t*-DEC<sup>++</sup> в зависимости от матрицы наблюдаются два разных спектра (соответствующие константы СТВ:  $a_H = 52.2$  (4H) Гс и  $a_H = 36.6$  (4H) Гс). Более того, в *c*-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub>ClCFCCl<sub>2</sub> при 4.2 К оба спектра наблюдаются одновременно, а спектр, регистрируемый при 125 К, соответствует быстрому обмену между ними. Описанная ситуация была интерпретирована в [113] на основе расчетов методом MNDO, которые показали, что в случае *t*-DEC<sup>++</sup> существуют две близкие по энергии структуры, соответствующие разным электронным состоянием,  $C_{2h}({}^2A_g)$  и  $C_{2h}({}^2B_g)$ . Расчеты констант СТВ для этих структур методом INDO хорошо воспроизводят экспериментальные данные.



**Рисунок 3.4.** Изомерные формы молекулы декалина, *транс*- ( $C_{2h}$ ) и *цис*- ( $C_2$ ). Пунктиром показан главный элемент симметрии – ось  $C_2$ .

Существенное различие *c*-DEC<sup>++</sup> и *t*-DEC<sup>++</sup> обнаруживается и в жидких алкановых растворах [117]: разрешенный спектр ОД ЭПР в облучённых растворах *c*-DEC<sup>++</sup> наблюдается даже при комнатной температуре, спектр же изомерного КР данным методом не фиксируется. Времена спин-решеточной релаксации КР декалинов в растворах по данным MARY спектроскопии [117, 118] и ВМЭ [101] различаются более чем на порядок:  $T_1 \approx 14$  нс для *t*-DEC<sup>++</sup> и  $T_1 \approx 400$  нс для *c*-DEC<sup>++</sup>.

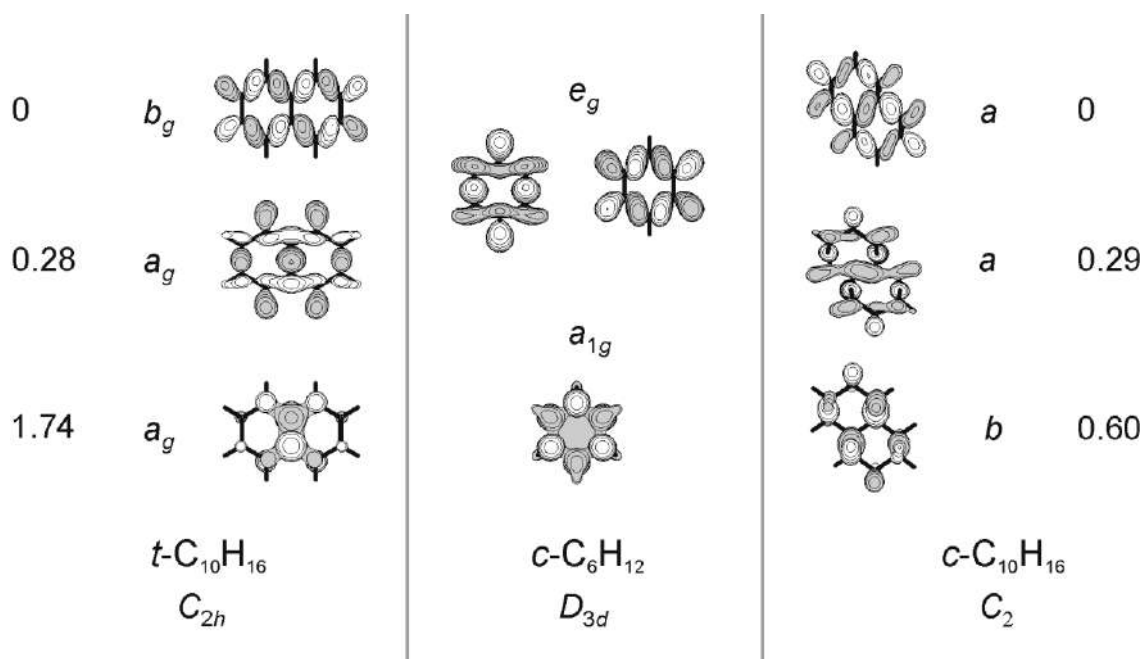
При переходе к цеолитам различия в спектральном поведении *c*-DEC<sup>++</sup> и *t*-DEC<sup>++</sup> в ряде случаев нивелируются [116]. В зависимости от используемого цеолита, для обоих изомеров можно наблюдать два разных электронных состояния и спектральный обмен между ними.

Таким образом, данные ЭПР экспериментов для КР декалинов указывают на наличие в этих системах двух электронных состояний близких по энергии, что является



предпосылкой сложного строения ППЭ и внутримолекулярной динамики. Результаты исследования [119] потенциальных поверхностей КР изомерных декалинов излагаются ниже.

Верхние заполненные МО (ВЗМО) молекул *цис*- и *транс*-декалинов и относительные энергии соответствующих вертикальных катионных состояний показаны на Рисунке 3.5. Для сравнения на этом же рисунке изображены ВЗМО молекулы циклогексана. Видно, что две верхние МО декалинов есть симметричные комбинации двух компонент вырожденной  $e_g$  МО циклогексана. В случае  $t\text{-DEC}^{+\bullet}$  эти МО преобразуются по разным представлениям группы симметрии нейтральной молекулы ( $b_g$  и  $a_g$ ), в случае  $c\text{-DEC}^{+\bullet}$  обе МО полносимметричны. Согласно данным расчётов в приближении CIS/6-31G\*//HF/6-31G\* низшие катионные состояния, соответствующие удалению электрона с этих МО, близки по энергии (Рисунок 3.5). Заметим, что в случае  $c\text{-DEC}^{+\bullet}$  уровень следующего состояния ( ${}^2B$ ) тоже достаточно низок.



**Рисунок 3.5.** ВЗМО молекул циклогексана (в центре) и изомерных декалинов, относительные энергии (эВ) вертикальных катионных состояний *транс*- и *цис*- декалина по данным CIS/6-31G\*//HF/6-31G\* расчетов.

Оптимизация геометрии двух низших катионных состояний методом ROHF привела к паре стационарных структур для каждого изомера. Структуры такой пары имеют одну и ту же пространственную симметрию, но различаются симметрией основного электронного состояния (то есть, являются орбитальными изомерами):  $C_{2h} ({}^2A_g)$  и

$C_{2h} (^2B_g)$  в случае  $t\text{-DEC}^{++}$ ,  $C_2 (^2A)$  и  $C_2 (^2B)$  в случае  $c\text{-DEC}^{++}$ . Проведенные для каждой пары структур точечные ROHF расчеты с изменением начального приближения показали, что термы состояний разной симметрии пересекаются. Пересечение сохраняется и на уровне CIS//ROHF расчетов (Таблица 3.4). Таким образом, по данным обоих методов, ППЭ КР изомерных декалинов являются поверхностями конического пересечения. МО  $c\text{-DEC}^{++}$  и  $t\text{-DEC}^{++}$ , делокализованные по двум кольцам, не являются возмущенными компонентами вырожденной МО циклогексана, поэтому *a priori* было трудно ожидать подобного строения ППЭ для этих низкосимметричных катионов.<sup>1</sup>

**Таблица 3.4.** Пересечение термов низших электронных состояний КР *транс*- и *цис*-декалина <sup>а), б)</sup>

КР	состояние	геометрическая структура			
		ROHF/6-31G*		CIS/6-31G(d)//ROHF/6-31G(d) <sup>б)</sup>	
$t\text{-DEC}^{++}$		$C_{2h} (^2A_g)$	$C_{2h} (^2B_g)$	$C_{2h} (^2A_g)$	$C_{2h} (^2B_g)$
	$^2A_g$	<b>-388.880378</b>	-388.790658	<b>-388.919112</b>	-388.844130
	$^2B_g$	-388.723463	<b>-388.843667</b>	-388.798632	<b>-388.930778</b>
$c\text{-DEC}^{++}$		$C_2 (^2A)$	$C_2 (^2B)$	$C_2 (^2A)$	$C_2 (^2B)$
	$^2A$	<b>-388.875654</b>	-388.778032	<b>-388.914733</b>	-388.858063
	$^2B$	-388.699134	<b>-388.826301</b>	-388.814069	-388.837238
	$^2B$	-388.699134	<b>-388.826301</b>	-388.799864	<b>-388.893849</b>

<sup>а)</sup> Полные энергии даны в а.е.

<sup>б)</sup> Жирным шрифтом выделены значения энергии основного электронного состояния каждой геометрической структуры. Остальные значения соответствуют энергиям возбуждённых состояний.

<sup>в)</sup> Матрица CI каждого состояния построена на собственных орбиталях, полученных при заданной геометрии. Для  $c\text{-DEC}^{++}$  приведены энергии двух нижних  $^2A$  состояний.

Опираясь на результаты ROHF расчётов, мы выполнили детальное исследование ППЭ  $c\text{-DEC}^{++}$  и  $t\text{-DEC}^{++}$  на уровне UB3LYP/6-31G\*. Результаты представлены в Таблице 3.5 и на Рисунках 3.6, 3.7.

В случае  $t\text{-DEC}^{++}$  структура  $C_{2h} (^2A_g)$  с удлинённой центральной связью отвечает минимуму ППЭ, а  $C_{2h} (^2B_g)$ , в которой эта связь укорочена, – седловой точке. Активная координата в этой точке подобна псевдovращательной моде КР циклогексана и имеет ту же симметрию ( $b_g$ ), при этом она равно затрагивает оба кольца (Рисунок 3.6 б).

<sup>1</sup> Описанная в параграфе 1.1.5 ППЭ низкосимметричного AP октафторнафталина, которая также является поверхностью псевдovращения, была изучена на несколько лет позже.

Таблица 3.5. Стационарные структуры ППЭ КР *cis*- и *trans*-декалина (B3LYP/6-31G\*)

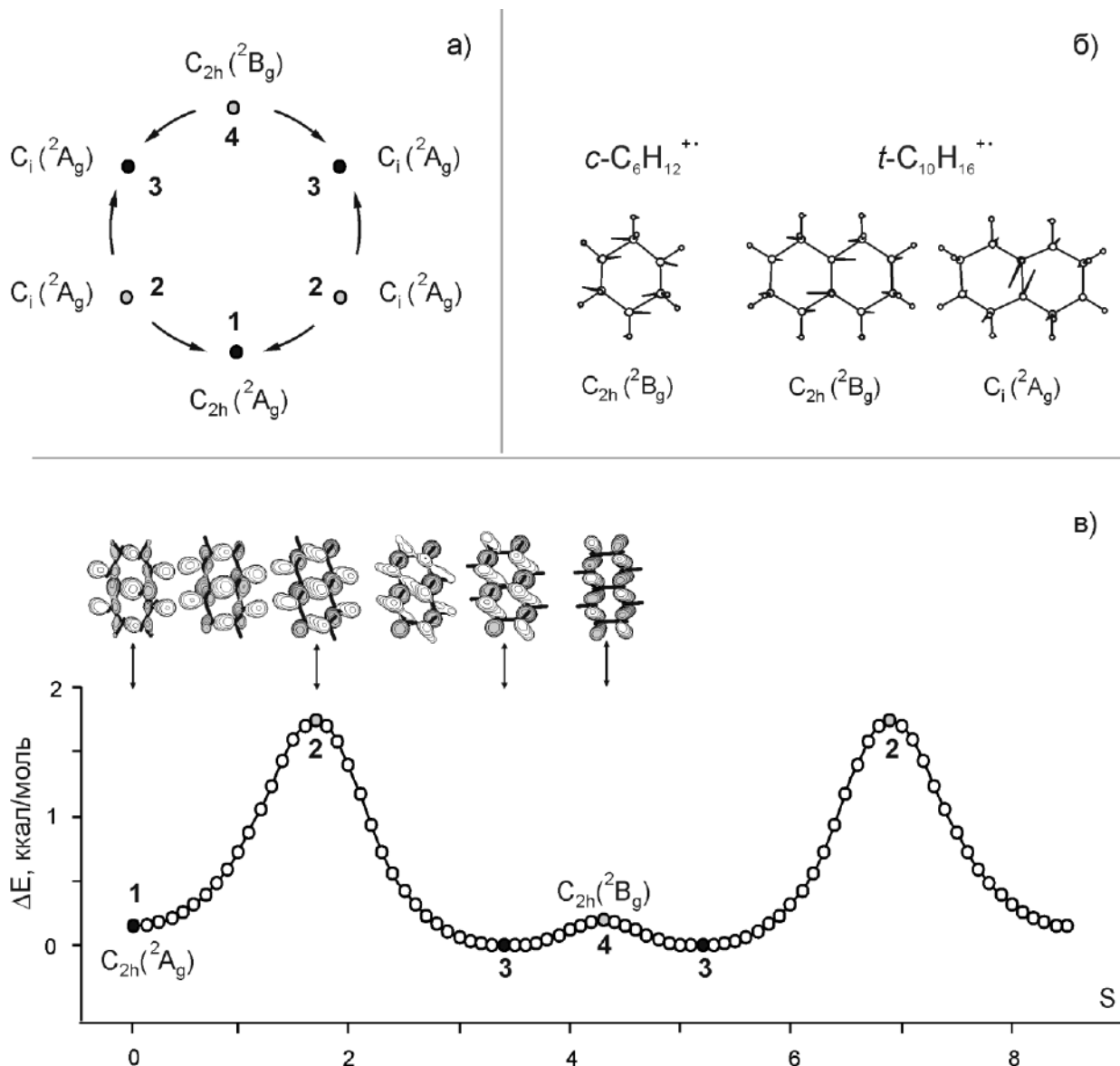
КР	структура		точка ППЭ	Е а. е.	ΔЕ ккал/ моль	R, Å <sup>a)</sup>	$a_H$ , Гс	
	состояние						B3LYP	Эксп. [113]
<i>c</i> -DEC <sup>++</sup>	$C_2$	${}^2A$	мин.	-391.322795	0	1.851	53.5 (2H), 48.9 (2H)	50.3 (4H)
	$C_2$	${}^2A$	ПС	-391.319861	1.84	1.598		
	$C_2$	${}^2A$	мин.	-391.320297	1.57	1.525	43.3 (2H)	
	$C_1$	${}^2A$	ПС	-391.312446	6.49	1.513		
	$C_1$	${}^2A$	мин.	-391.312575	6.41	1.523		
	$C_2$	${}^2B$	ПС	-391.306118	10.46	1.502		
<i>t</i> -DEC <sup>++</sup>	$C_{2h}$	${}^2A_g$	мин.	-391.325871	0.15	1.847	53.1 (4H)	52.2 (4H)
	$C_i$	${}^2A_g$	ПС	-391.323325	1.74	1.642		
	$C_i$	${}^2A_g$	мин.	-391.326104	0	1.509	33.5 (4H) <sup>b)</sup>	34.6 (4H)
	$C_{2h}$	${}^2B_g$	ПС	-391.325801	0.19	1.502	38.6 (4H)	

<sup>a)</sup> R – длина центральной связи C–C.

<sup>b)</sup> Получено усреднением по двум эквивалентным минимумам, отвечающим зеркально симметричным  $C_i$  структурам с константами СТВ 50.4 (2H) и 16.5 (2H) Г. Включение в усреднение структуры  $C_{2h}$  ( ${}^2B_g$ ) приводит к величине 35.2 Г.

Искажение геометрии в положительном и отрицательном направлениях активной координаты приводит к двум эквивалентным зеркально-симметричным структурам симметрии  $C_i$ , которые на данном уровне расчётов отвечают глобальным минимумам ППЭ. Эти минимумы связаны с  $C_{2h}$  ( ${}^2A_g$ ) посредством ПС, симметрия которых также  $C_i$ . Активная координата в этом случае отвечает изменению длины центральной связи C–C (Рисунок 3.6 б). Описанные стационарные структуры образуют цикл псевдowращения *t*-DEC<sup>++</sup>, схематически изображённый на Рисунке 3.6 а. Понижение симметрии  $C_{2h} \rightarrow C_i$  приводит к смешению состояний  ${}^2A_g$  и  ${}^2B_g$ , которые в новой группе преобразуются по одному и тому же представлению (полносимметричному). Это позволяет обойти точку пересечения  ${}^2A_g$  и  ${}^2B_g$  термов посредством плавного изменения электронного состояния КР (Рисунок 3.6 в).

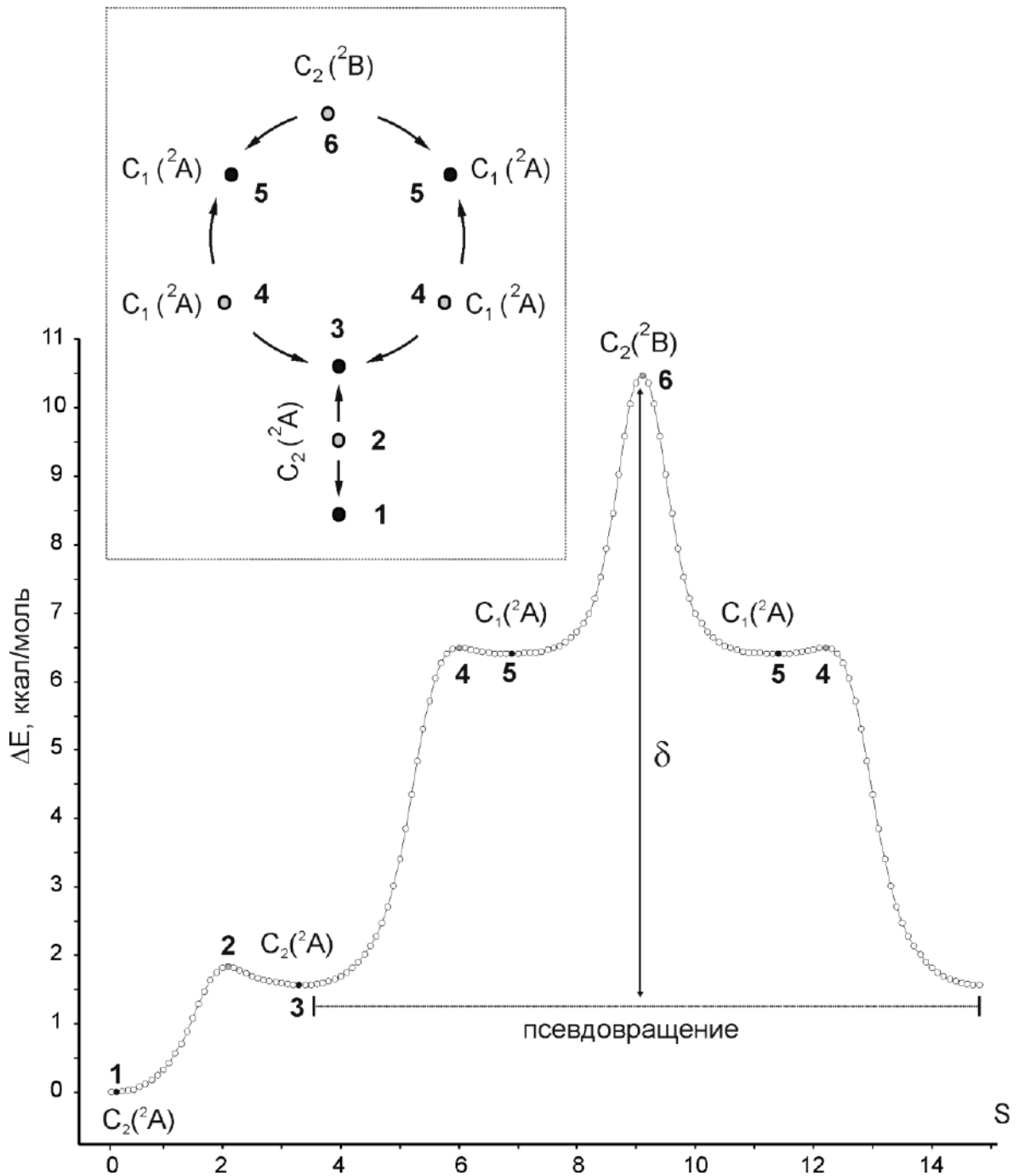
ППЭ *t*-DEC<sup>++</sup> достаточно полого (Таблица 3.5, Рисунок 3.6), энергии в минимумах ППЭ близки, высота максимального и минимального барьеров на пути псевдowращения составляет ~1.7 и ~0.2 ккал/моль. Крайняя малость последнего значения (сравнимого с точностью расчётов) позволяет полагать, что усреднение параметров СТВ между структурами минимальной энергии  $C_i$  ( ${}^2A_g$ ) будет происходить даже при низких температурах. Таким образом, результаты расчётов согласуются с фактом о наблюдении в *c*-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CF<sub>3</sub> при 4 К одновременно двух состояний КР [113], а рассчитанные значения  $a_H$  (Таблица



**Рисунок 3.6.** а) Схема ППЭ КР *транс*-декалина ( $t\text{-DEC}^{++}$ ). Здесь и на фрагменте (v) чёрные точки соответствуют минимумам ППЭ, серые – ПС. б) Активные моды в седловых точках ППЭ КР циклогексана ( $c\text{-Hex}^{++}$ ) и  $t\text{-DEC}^{++}$ . в) Сечение ППЭ  $t\text{-DEC}^{++}$  вдоль жёлоба псевдovoращения, схематически изображённого на фрагменте а (изменение полной энергии вдоль внутренней координаты реакции).  $S$  – расстояние в относительных масс-взвешенных координатах. Сверху – эволюция ОЗМО при движении по жёлобу псевдovoращения (для половины цикла). Двойные стрелки соотносят изображение МО и соответствующую стационарную точку ППЭ.

3.5) близки соответствующим экспериментальным величинам. В случае, если минимальный барьер в реальности не существует, то есть, минимуму ППЭ соответствует структура  $C_{2h}({}^2B_g)$ <sup>1</sup>, согласие с экспериментом сохраняется (Таблица 3.5). Малая высота максимального барьера соответствует данным [117] о спектральном обмене при повышении температуры.

<sup>1</sup> Например, структура  $C_{2h}({}^2B_g)$  является минимумом ППЭ по данным расчетов с функционалами ВЗРW91, В98, РВЕ0.

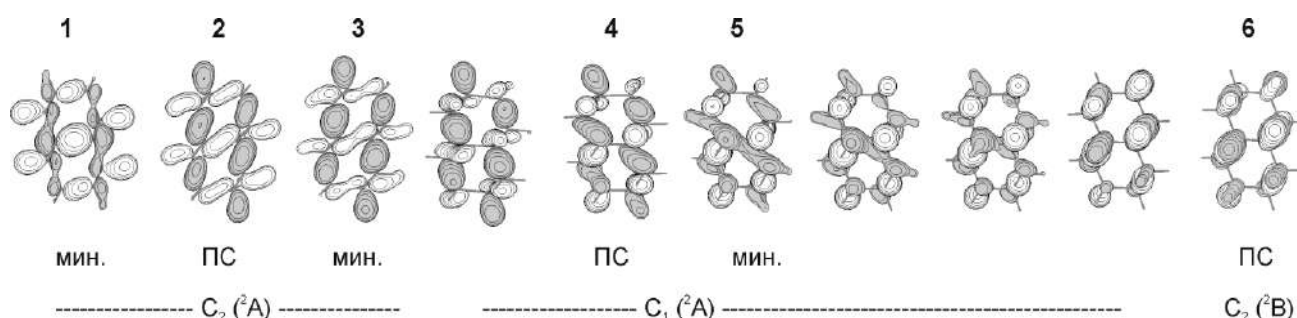


**Рисунок 3.7.** Схема ППЭ (в рамке) КР *цис*-декалина (*c*-DEC<sup>+</sup>) и соответствующий ей профиль изменения полной энергии. Чёрные точки соответствуют минимумам ППЭ, серые – ПС. *S* – расстояние в относительных масс-взвешенных координатах.  $\delta$  – барьер псевдовращения.

Принципиальная особенность строения ППЭ *c*-DEC<sup>+</sup> (Рисунок 3.7) заключается в том, что отвечающая глобальному минимуму ППЭ структура  $C_2(^2A)$  с удлинённой центральной связью С–С (**1**)<sup>1</sup> не лежит на жёлобе псевдовращения. Движение по координате псевдовращения от ПС  $C_2(^2B)$  через асимметричные  $C_1$  структуры (**5**) (Рисунок 3.7)

<sup>1</sup> В силу низкой симметрии КР *цис*-декалина используются порядковые номера структур, см. Рисунок 2.7.

приводит не к ней, а к структуре (3) той же симметрии,  $C_2 (^2A)$ , но с заметно более короткой центральной связью (Таблица 3.5). Две  $C_2 (^2A)$  структуры связаны между собой ПС растяжения-сжатия центральной связи С–С. Их ОЗМО (Рисунок 3.8), имея одну симметрию, различаются локализацией. Малая глубина локального минимума (3) и его более высокая энергия объясняют тот факт, что в ЭПР экспериментах наблюдается только структура 1. Рассчитанные для нее константы СТВ хорошо согласуются с экспериментальными (Таблица 3.5). Регистрация двух разных структур  $c\text{-DEC}^{++}$  в цеолитах [116], по-видимому, объясняется влиянием окружения.



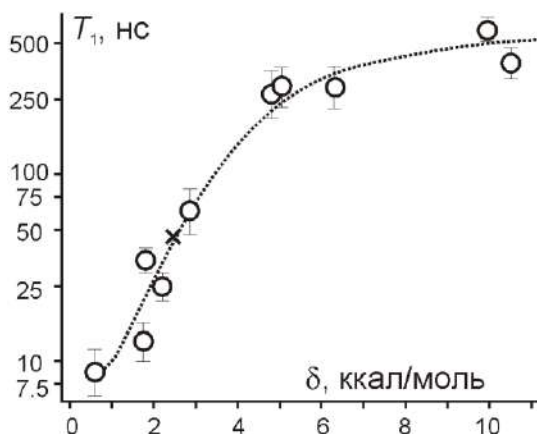
**Рисунок 3.8.** Эволюция ОЗМО  $c\text{-DEC}^{++}$  вдоль профиля энергии (Рисунок 3.7) на отрезке от глобального минимума 1 до ПС 6.

Показано пересечение термов электронных состояний разной симметрии в КР низкосимметричных молекул *цис*- и *транс*-декалина, вследствие чего ППЭ этих КР являются поверхностями псевдовращения. В случае *цис*-декалина структура, отвечающая абсолютному минимуму ППЭ, не лежит на жёлобе псевдовращения, высота барьера псевдовращения этого КР существенно выше чем *транс*-изомера. Выявленные различия в строении ППЭ объясняют принципиально разное поведение КР изомерных декалинов в низкотемпературных ЭПР экспериментах.

#### 3.4. Корреляция экспериментально определённых времён спин-решёточной релаксации и рассчитанных высот барьеров псевдовращения

Как уже было упомянуто (см. введение к параграфу 3.2 и ссылки там), в ряду КР, потенциальные поверхности которых были рассмотрены в параграфах 3.2 и 3.3, имеются представители, показавшие аномально высокие скорости парамагнитной спин-решёточной релаксации в растворах, что ранее наблюдалось только для ИР высокосим-

метричных молекул. Предполагая однозначную связь между строением ППЭ и свойствами КР, мы сопоставили времена  $T_1$  спин-решёточной релаксации [104] с высотами барьеров псевдовращения  $\delta$  (Таблица 3.5). Полученная зависимость изображена на Рисунке 3.9. Она соответствует закономерности: скорость релаксации тем выше, чем легче осуществляется псевдовращение КР.



**Рисунок 3.9.** Корреляция между временами  $T_1$  спин-решёточной релаксации ( $B = 1$  Тл,  $T = 293$  К) [104] и высотами барьеров псевдовращения  $\delta$ , (ВЗЛЮР/6-31G\*) для КР ряда алкилциклогексанов и изомерных декалинов. Для  $T_1$  использована логарифмическая шкала.

В порядке возрастания  $T_1$  точки соответствуют *c*-Hex<sup>+</sup>, *t*-DEC<sup>+</sup>, Et-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 1,4-Me<sub>2</sub>-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, *n*Pr-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, Me-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 1,1- и 1,2-Me<sub>2</sub>-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, *i*Pr-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, *c*-DEC<sup>+</sup>, *t*Bu-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>.

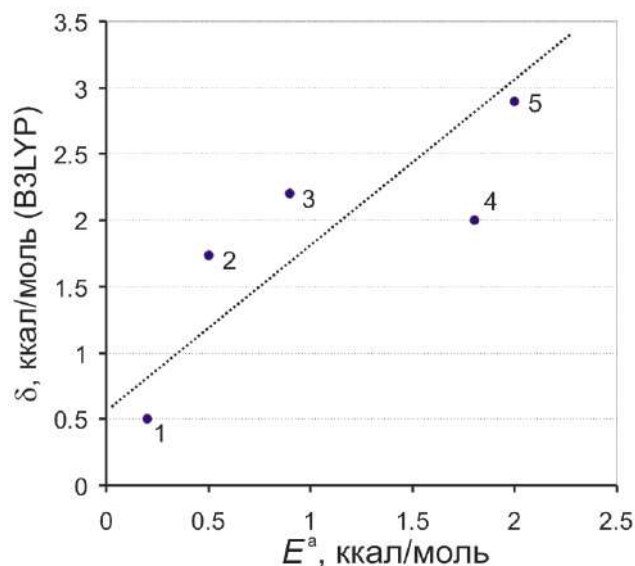
Высота барьера псевдовращения для *n*-пропилциклогексана, для которого результаты ВЗЛЮР расчетов представляются неубедительными (см. параграф 3.2), была оценена на основании дополнительных расчетов с функционалом ВННЛЮР (Таблица 3.5), согласно которым эта величина является промежуточной между значениями  $\delta$  для Me-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> и Et-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>. Точка, поставленная на основании данной оценки (помечена крестом на Рис. 3.9), хорошо легла на корреляционную кривую (Рисунок 3.9).

Температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации позволила оценить [104] эффективную энергию активации ( $E^a$ ) этого процесса. На рисунке 3.10 приведена зависимость между  $E^a$  и  $\delta$  - рассчитанной высотой барьеров псевдовращения. Наблюдается качественное соответствие расчётных величин экспериментальным оценкам.

<sup>1</sup> Точка, соответствующая КР *n*-пропилциклогексана отмечена крестом, поставлена на основании оценок, обоснованных в тексте.

<sup>2</sup> Для КР *цис*-декалина вместо барьера псевдовращения использована разница энергий стационарных структур ППЭ максимальной и минимальной энергии, поскольку глобальный минимум ППЭ лежит вне жёлоба псевдовращения (см. параграф 1.2.2).

Обнаруженная связь эффективности парамагнитной спин-решёточной релаксации ИР с особенностями строения их ППЭ, а именно, с наличием точки конического пересечения и пути его обхода, легла в основу теоретической модели, созданной нашими коллегами для объяснения anomalously высокой скорости релаксации ИР в растворах.



**Рисунок 3.10.** Корреляция между экспериментальной оценкой [104] энергии активации спин-решёточной релаксации  $E^a$  и высотой барьера псевдовращения ( $\delta$ ) для КР с  $T_1 < 100$  нс. Прямая проведена «на глаз». Численные обозначения соответствуют: **1** - *c*-Hex<sup>+</sup>, **2** - *t*-DEC<sup>+</sup>, **3** - Et-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, **4** - 1,4-Me<sub>2</sub>-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, **5** - Me-*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>.

### 3.5. Поверхность потенциальной энергии и константы протонного СТВ катион-радикала циклопентана

Молекула циклопентана (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) – классический пример структурно нежесткой системы. Её конформационное поведение представляет собой непрерывный переход между структурами симметрии  $C_s$  (конверт, *E*-конформация) и  $C_2$  (твист, скошенная, *T*-конформация) – именно этот процесс получил название «псевдовращение» [10, 12, 120, 121]. Структуры  $C_s$  и  $C_2$  отвечают почти изоэнергетическим минимумам ППЭ [12]. Эти минимумы разделены крайне низкими энергетическими барьерами - псевдовращение C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> осуществляется практически свободно. Как показал И.Б. Берсукер [11], описанная структурная нежесткость C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> является следствием псевдоэффекта ЯТ: «instability of the nondegenerate ground state of this molecule in  $D_{5h}$  geometry is induced by the PJT implication of the  $E''$  excited electronic states».



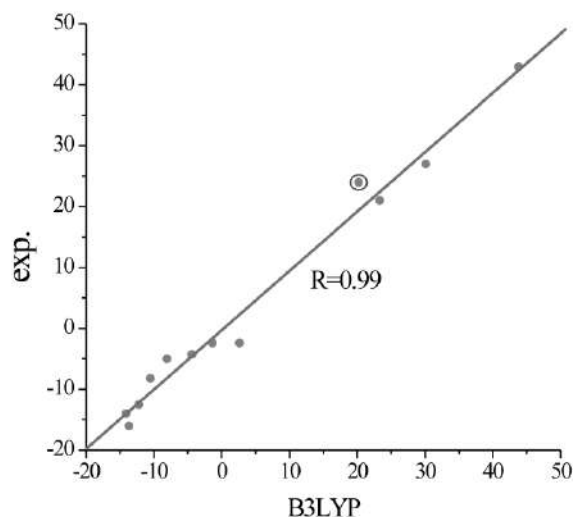
Ионизация  $C_5H_{10}$  приводит к образованию КР  $C_5H_{10}^{+\bullet}$ , который также может иметь две означенные конформации. Спектр ЭПР этого КР получен достаточно давно [94], изучена его температурная зависимость ( $T = 5 - 108$  К) в матрице  $CF_3CCl_3$  [122]. При низких температурах наблюдается триплет со сверхтонким расщеплением 24 Гс (2Н), при  $T = 108$  К регистрируется СТВ с десятью эквивалентными протонами,  $a(H) = 6.3$  (10Н) Гс. Изменения спектра с температурой объяснены динамическим усреднением СТВ в ходе двух независимых внутримолекулярных движений – складчатого искажения кольца (псевдовращение) и его инверсии (авторы полагали, что минимуму энергии отвечает конформация  $C_s$ ). Соответствующие энергии активации оценены как 3.6 и 1.2 ккал/моль. Сопоставление данных работы [122] с результатами квантовохимического исследования ППЭ ранее не проводилось.

Попытки интерпретации экспериментальных данных сводились к определению структуры минимальной энергии [123, 95]. Данные низкотемпературных спектров не противоречат распределению спиновой плотности как в  $C_s$  ( ${}^2A'$ ), так и в  $C_2$  ( ${}^2A$ ) конформации. Несмотря на меньшую энергетическую стабильность последней<sup>1</sup> и завышенное по сравнению с экспериментальным значение  $a(H)$ , динамика спектров в диапазоне 67-108 К склонила авторов цитированных работ сопоставить эту конформацию основному состоянию  $C_5H_{10}^{+\bullet}$ . Варьирование угла «скручивания» позволило получить [95] значение  $a(H)$ , равное экспериментальному. Заметим, однако, что это потребовало значительного ( $\sim 9^\circ$ ) отклонения данного угла от величины, полученной при оптимизации геометрии.

Используя данные ВЗLYP/6-311G(d,p) расчетов протонных констант изотропного СТВ,  $a(H)$ , ряда углеводородных КР, полученные в [95], мы построили зависимость (Рисунок 3.11) между экспериментальными (приведёнными в этой же работе) и рассчитанными значениями  $a(H)$ . Хорошая корреляция рассчитанных и экспериментальных величин<sup>2</sup> с очевидностью демонстрирует пригодность использованного метода для изучения СТВ углеводородных радикалов и заставляет искать причины неоднозначной интерпретации спектров  $C_5H_{10}^{+\bullet}$  не в погрешностях расчёта геометрии, а в принципиальных особенностях строения этой частицы.

<sup>1</sup> По данным ВЗLYP/6-311G(d,p) расчетов [95] конформация «конверт» стабильнее скошенной конформации на 1.9 ккал/моль.

<sup>2</sup> В случае  $C_5H_{10}^{+\bullet}$  использовали величину, полученную для структуры «конверт», как более близкую экспериментальному значению. Использование данных для скошенной структуры ведёт к некоторому ухудшению корреляционной зависимости,  $R=0.98$ .



**Рисунок 3.11.** Рассчитанные и экспериментальные  $a(H)$  (Гс) для ряда углеводородных КР по данным [95]. Помечена точка для КР циклопентана .

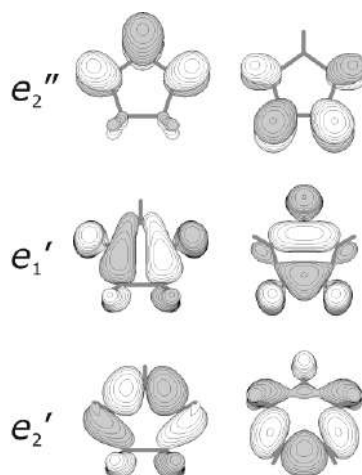
Согласно данным [124, 125] ВЗМО высокосимметричной  $D_{5h}$  конформации  $C_5H_{10}$  вырождены, причём уровни энергии трех из них лежат в интервале 0.3 эВ. При переходе  $C_5H_{10}$  в E- или T-конформацию эти уровни расщепляются лишь на несколько сотых эВ [124, 125]. При ионизации столь близкое расположение орбитальных уровней обуславливает возникновение ряда близкорасположенных катионных состояний разной симметрии. Вибронные взаимодействия этих состояний должны приводить к сложной структуре потенциальной поверхности  $C_5H_{10}^{+}$ . Данная ППЭ изучена нами в работе [126].

По причине малой информативности симметричного анализа в рамках  $C_s$  и  $C_2$  точечных групп мы рассмотрели последовательное понижение симметрии  $C_5H_{10}^{+}$ , начав с высокосимметричной  $D_{5h}$  конфигурации нейтральной молекулы. ВЗМО  $C_5H_{10}$  изображены на Рисунке 3.12. Вертикальной ионизации с этих МО соответствуют вырожденные электронные состояния  $C_5H_{10}^{+}$ :  ${}^2E_2''$  ( $\pi$ ),  ${}^2E_1'$  ( $\sigma$ ) и  ${}^2E_2'$  ( $\sigma$ ). По данным ROHF/6-31G\* расчётов уровни энергии этих состояний лежат в пределах 0.13 эВ [126], что предполагает наличие конических пересечений и путей их обхода.<sup>1</sup>

Оптимизация геометрии с сохранением симметрии  $D_{5h}$  приводит, в зависимости

<sup>1</sup> Корректное описание системы в окрестности точек пересечения требует выхода за рамки адиабатического приближения. Однако структуры с пониженной симметрией, как правило, достаточно удалены от пересечений.

от начального приближения, к трём катион-радикальным структурам,  $D_{5h}(^2E_2'')$ ,  $D_{5h}(^2E_1')$  и  $D_{5h}(^2E_2')$  (Таблица 3.6), с вырожденным электронным состоянием.



**Рисунок 3.12.** Верхние занятые молекулярные орбитали высокосимметричной  $D_{5h}$  структуры циклопентана по данным HF/6-31G\* расчетов.

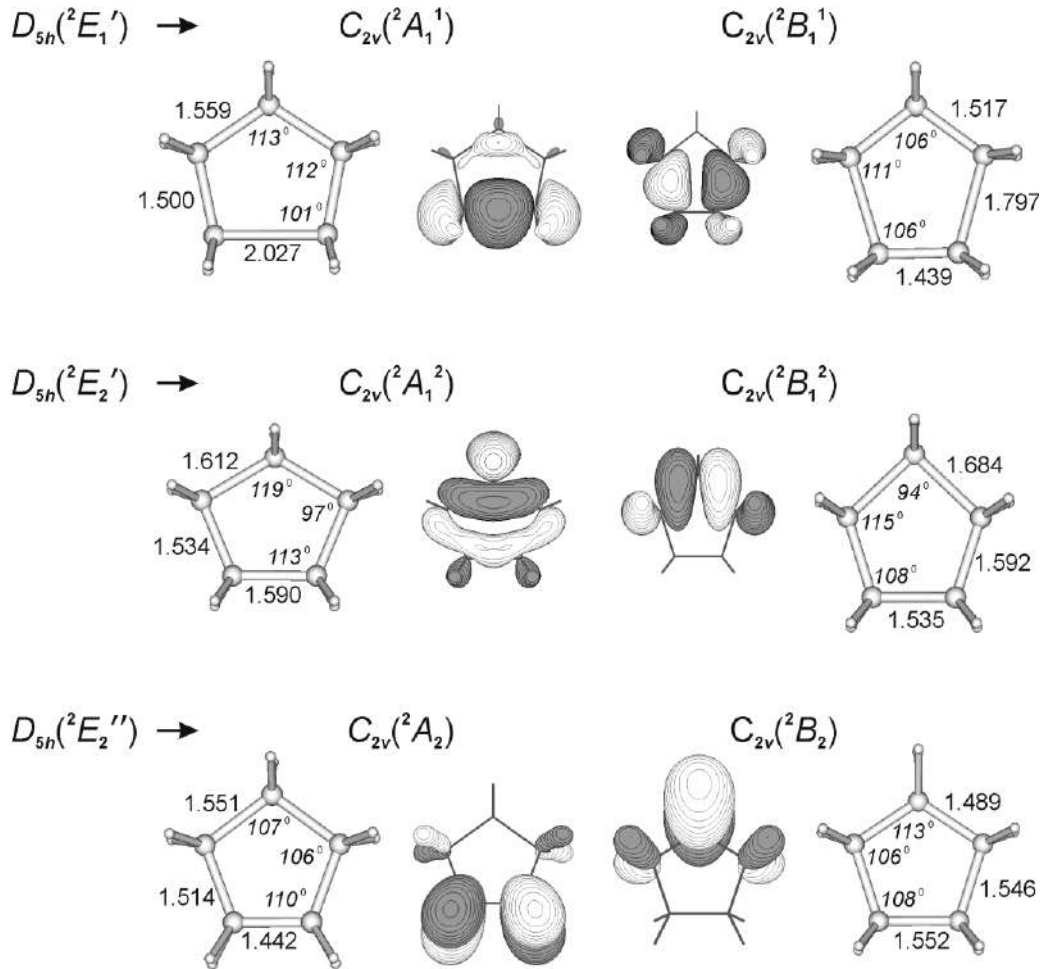
**Таблица 3.6.** Полные энергии оптимизированных  $D_{5h}$  структур  $C_5H_5^{+}$  и порожденных их ЯТ искажениями структур симметрии  $C_{2v}$  (ROHF/6-31G\*)

$D_{5h}$ структуры			$C_{2v}$ структуры			
состояние	Rcc, Å	E, а.е.	состояние*	E, а.е.	состояние <sup>а)</sup>	E, а.е.
$^2E_1'$	1.576	-194.737876	$^2A_1^1$	-194.814779	$^2B_1^1$	-194.786541
$^2E_2'$	1.588	-194.730054	$^2A_1^2$	-194.776938	$^2B_1^2$	-194.791337
$^2E_2''$	1.507	-194.735317	$^2A_2$	-194.762839	$^2B_2$	-194.773930

<sup>а)</sup> Дополнительный верхний индекс использован, чтобы подчеркнуть различие  $C_{2v}$  структур, имеющих одинаковую симметрию основного состояния, но происходящих от разных высокосимметричных структур  $D_{5h}(^2E_1')$  и  $D_{5h}(^2E_2')$ .

Эти структуры отвечают точкам конических пересечений на адиабатической ППЭ  $C_5H_5^{+}$ . Вследствие эффекта ЯТ все они неустойчивы к понижению симметрии. ЯТ моды двукратно вырождены, т.е. имеем три так называемых *E<sub>g</sub>* задачи [92]. Снятие вырождения в рассматриваемой системе связано с исчезновением оси симметрии пятого порядка. Движение вдоль ЯТ мод во всех случаях приводит к понижению симметрии  $C_5H_5^{+}$  до  $C_{2v}$ . Это единственная подгруппа группы  $D_{5h}$  1-го порядка, не имеющая элемента симметрии  $C_5$ . В результате на ППЭ  $C_5H_5^{+}$  имеются три цикла псевдовращения, образованные  $C_{2v}$  структурами с разным электронным состоянием (Таблица 3.6). Их геометрические параметры и вид ОЗМО показаны на Рисунке 3.13. Согласно результатам расчетов гессианов, все найденные структуры симметрии  $C_{2v}$  неустойчивы по отно-

шению к дальнейшему (псевдо-ЯТ) понижению симметрии до  $C_s$  и  $C_2$ .



**Рисунок 3.13.** Геометрические параметры и вид ОЗМО структур симметрии  $C_{2v}$ , возникающих в результате ЯТ искажений высокосимметричных структур КР циклопентана по данным ROHF/6-31G\* расчетов.

Поиск низкосимметричных стационарных структур  $C_5H_{10}^{+}$  проводили методом V3LYP/6-31G\*. Их геометрии далее были оптимизированы на уровне MP2/cc-pVTZ. Результаты расчетов представлены в Таблице 3.7 и на Рисунке 3.14. Обозначения найденных стационарных структур введены аналогично обозначениям, принятым в литературе для насыщенных пятичленных систем (см., например, [127]). E- конформация характеризуется плоскостью, образованной четырьмя атомами углерода. В T-конформации характеристическая плоскость образуется тремя смежными атомами углерода и центром противоположной связи C–C. Структуры, отвечающие этим конформациям, соответственно обозначены  ${}^iE$  ( ${}^i\mathbf{e}$ ) и  ${}^iT_j$  ( ${}^i\mathbf{t}_j$ ), где  $i$  и  $j$  - номера атомов углерода, расположенных соответственно выше (надстрочный индекс) или ниже (подстрочный индекс) характери-

стической плоскости. Прописные буквы **E** и **T** относятся к структурам **1**, **2**, **4**, **5**, а строчные, **e** и **t**, - к **3** и **6**. Подчеркиванием ( $\underline{iE}$ ,  $\underline{iT}_j$ ) выделены конформации, в которых КР находится в полносимметричном электронном состоянии. Заметим, что перестановка верхних индексов с нижними ( $\underline{iE}$  и  $E_i$ ,  $\underline{iT}_j$  и  $T_j$ ) соответствует инверсии структуры. Нумерация атомов показана на Рисунке 3.14.

Следует отметить, что из шести низкосимметричных структур  $C_5H_{10}^{+}$  четыре (**E**, **E**, **T** и **T**) были описаны ранее [123, 95], однако определение типа соответствующих точек ППЭ и установление взаимосвязей между ними сделано нами впервые.

**Таблица 3.7** Полные (E, а. е.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии стационарных структур ППЭ КР циклопентана, константы СТВ ( $a(H)$ , Гс).

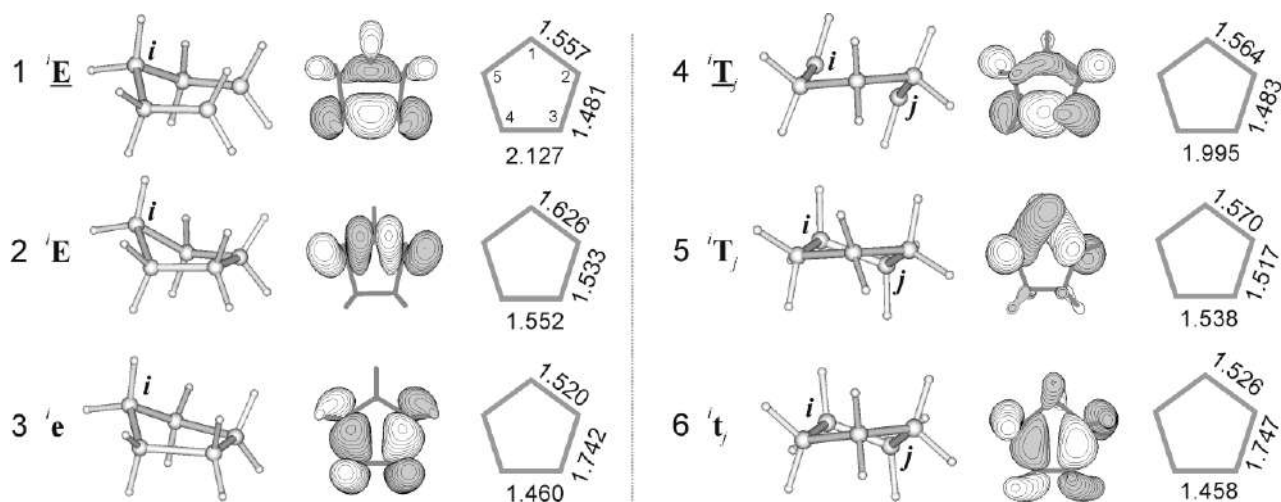
N	структура, симметрия	UB3LYP/6-31G*				UMP2/cc-pVTZ	
		E	$\Delta E$	$n^a$	$a(H)$	E	$\Delta E$
<b>1</b>	$\underline{iE}$ , $\underline{E}_j$ $C_s(^2A')$	-196.04762	0.	0	-2.8 (2H), -3.2 (2H), 19.4 (2H), -1.5, 8.9	-195.71621	0.
<b>2</b>	$\underline{iE}$ , $\underline{E}_j$ $C_s(^2A'')$	-196.03542	7.65	1	-	-195.70768	5.35
<b>3</b>	$\underline{i}e$ , $\underline{e}_j$ $C_s(^2A'')$	-196.03823	5.89	1	-	-195.70996	3.92
<b>4</b>	$\underline{iT}_j$ $C_2(^2A)$	-196.04467	1.85	1 <sup>b)</sup>	-5.0 (2H), 4.7 (2H), 2.4 (2H), 39.3 (2H)	-195.71297	2.04
<b>5</b>	$\underline{iT}_j$ $C_2(^2B)$	-196.03862	5.64	1	-	-195.70676	5.93
<b>6</b>	$\underline{i}t_j$ $C_2(^2B)$	-196.03618	7.17	1	-	-195.70745	5.50

<sup>a)</sup> Количество отрицательных силовых постоянных

<sup>b)</sup> Тип точки определен на основе дополнительных расчетов (см. текст).

Физическая неразличимость углеродных атомов и зеркальная симметрия внеплоскостных искажений обуславливают наличие десяти структур каждого вида; следовательно, ППЭ  $C_5H_{10}^{+}$  объединяет 60 стационарных структур. Глобальным минимумам отвечают  $\underline{iE}$  структуры с полносимметричным основным состоянием. Скошенные структуры с полносимметричным основным состоянием,  $\underline{iT}_j$  на  $\sim 2$  ккал/моль выше по энергии и по данным расчета гессиана также являются минимумами ППЭ.

Структуры с неполносимметричным основным состоянием,  ${}^i\mathbf{E}$  и  ${}^i\mathbf{e}$ ,  ${}^i\mathbf{T}_j$  и  ${}^i\mathbf{t}_j$ , имеют заметно более высокие энергии (Таблица 3.7) и являются седловыми точками первого порядка (ПС). Однако ни одно из этих ПС не связывает локальные минимумы  ${}^i\mathbf{T}_j$  с глобальными  ${}^i\mathbf{E}$ . Найти ПС между этими структурами нам не удалось.

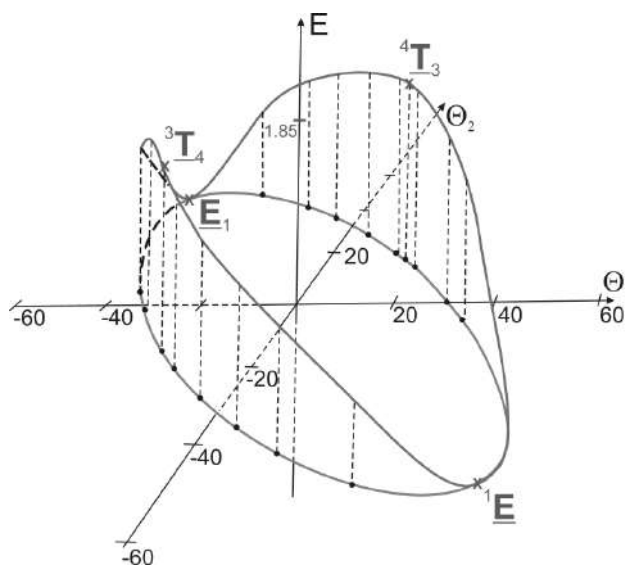


**Рисунок 3.14.** Стационарные структуры КР циклопентана: изображение структуры (сильно удлиненная связь С-С не прорисована), вид ОЗМО и длины связей С-С в Å.

Предположив, что, в силу пологости ППЭ в окрестности точек  ${}^i\mathbf{T}_j$ , стандартные процедуры расчетов гессиана (гармоническое приближение) могут давать ошибочные результаты, мы провели расчеты (ВЗLYP) пути инверсии структуры  ${}^i\mathbf{E}$  методом координаты реакции. В качестве координаты реакции использовали двугранный угол  $\theta_1(4,5,1,2)$ . Расчёты показали, что структуры  ${}^k\mathbf{T}_j$ ,  ${}^l\mathbf{T}_k$  являются ПС инверсии структур  ${}^i\mathbf{E}$ . Путь инверсии включает два зеркально-симметричных ПС:  ${}^i\mathbf{E} \leftarrow {}^k\mathbf{T}_j / {}^l\mathbf{T}_k \rightarrow \mathbf{E}_i$  (Рисунок 3.15). Барьер инверсии (относительная энергии структуры  $\mathbf{T}$ ) по данным ВЗLYP и MP2 расчетов низок, около 2 ккал/моль, что ненамного превышает величину 1.2 ккал/моль, определенную из данных ЭПР в [122]. Заметим, что взаимодействие с матрицей может стабилизировать конформацию  $\mathbf{T}$  вплоть до появления мелкого минимума на потенциальной кривой инверсии.

Остальные четыре ПС,  ${}^i\mathbf{E}$ ,  ${}^i\mathbf{e}$ , и  ${}^i\mathbf{T}_j$ ,  ${}^i\mathbf{t}_j$  (Таблица 3.7, Рисунок 3.14), являются ПС четырех разных циклов псевдповращения (Рисунок 3.16), каждый из которых описывает взаимопревращения структур  ${}^i\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{E}_j$ . Цикл, изображенный на Рисунке 3.16а, является аналогом «складчатого» псевдповращения в нейтральной молекуле  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  [12]. В  $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+}$  этот тип псевдповращения осуществляется через ПС  ${}^i\mathbf{T}_j$ , общее число стационарных

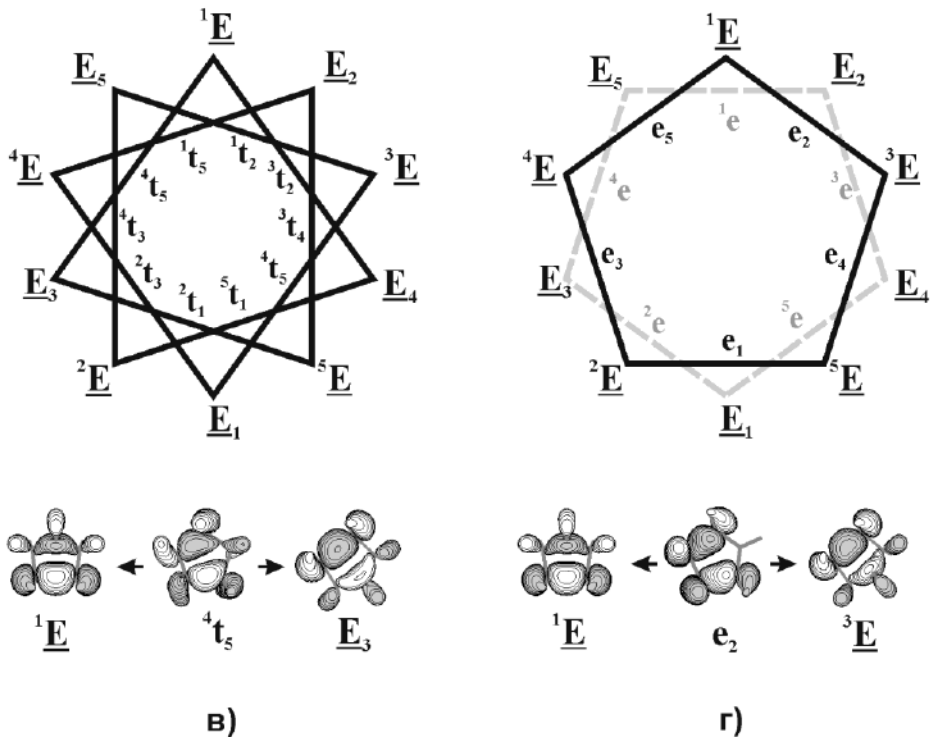
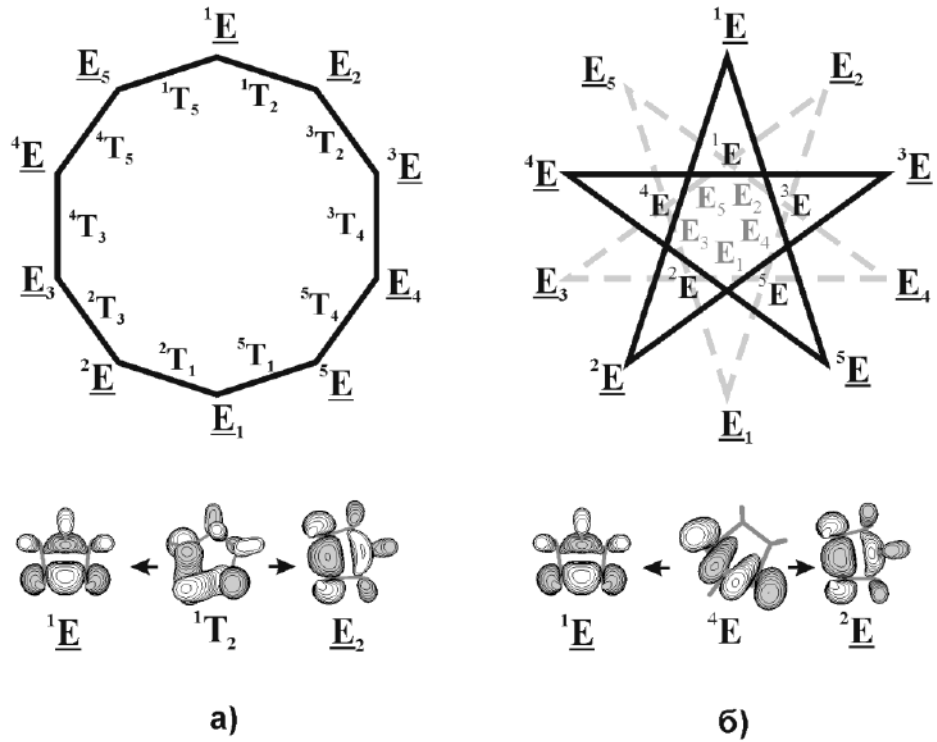
структур цикла равно 20. Барьер псевдовращения достаточно высок ( $\sim 6$  ккал/моль), значительным изменениям при движении вдоль координаты псевдовращения подвергаются не только двугранные углы, но и длины связей, что является следствием изменения электронного состояния КР.



**Рисунок 3.15.** Схема пути инверсии  ${}^1\underline{E} \leftrightarrow \underline{E}_1$  по данным расчетов методом координаты реакции.

В "складчатом" псевдовращении конформации  ${}^i\underline{E}$  и  $\underline{E}_j$  переходят друг в друга таким образом, что индексы  $i$  и  $j$  относятся к соседним атомам С. Такая же закономерность наблюдается в случае независимых взаимопревращений структур  ${}^i\underline{E}$  и  $\underline{E}_j$ , которые осуществляются через ПС  ${}^j\underline{E}$  и  $\underline{E}_i$ , соответственно (Рисунок 3.16б). Структуры двух этих циклов связаны между собой операцией инверсии. При замыкании каждого цикла происходит скачок фазы электронной волновой функции, что является указанием на обход точки конического пересечения. Барьер псевдовращения (Таблица 3.7) также достаточно высок.

Закономерность изменения индексов  $i$  и  $j$ , наблюдающаяся для первых двух типов конформационных превращений  $\underline{E}$ , обусловлена строением ОЗМО ПС этих превращений: данные ОЗМО преимущественно локализованы на соседних связях С-С (Рисунки 3.14, 3.16). В случае ОЗМО структур  ${}^i\underline{e}$  и  ${}^i\underline{t}_j$  (Рисунки 3.14, 3.16) это не так. Соответственно индексы, определяющие структуры  $\underline{E}$ , связанные этими ПС, меняются не последовательно, а «через один».



**Рисунок 3.16.** Циклы псевдовращения  $C_5H_{10}^+$ . Вершины многоугольников соответствуют минимумам ППЭ, центры их сторон – ПС.

В случае конформационных переходов, осуществляющихся через ПС  $^i t_j$  (Рисунок 3.16в) атомы С через один оказываются «над» и «под» плоскостью, образованной ос-



тальными атомами углерода. Этот цикл включает все десять структур  $\underline{E}_i$ ,  $\underline{E}_j$ , при его замыкании электронная волновая функция меняется гладко.

Схема структурных трансформаций, происходящих через ПС  $i_e$  и  $e_i$ , изображена на Рисунке 3.16г. Взаимопревращения  $\underline{E}_i$  и  $\underline{E}_j$  осуществляются независимо, в каждом из двух циклов атомы углерода последовательно оказываются «над» и «под» плоскостью, подобно «складчатому» псевдовращению. Замыкание каждого цикла сопровождается скачком фазы электронной волновой функции. По данным MP2 расчетов данный тип псевдовращения имеет самый низкий энергетический барьер, высота которого составляет 3.9 ккал/моль. Это значение близко величине 3.6 ккал/моль [122] – экспериментальной оценке энергии активации динамического процесса с поочередным отклонением атомов углерода от плоскости кольца.

Полная схема ППЭ КР циклопентана представляет собой объединение всех циклов псевдовращения, схемы которых представлены на Рисунке 3.16, и пяти путей инверсии, соединяющих противоположные структуры  $\underline{E}$ . В результате каждая пара минимумов оказывается связана конформационным переходом через единственное ПС. Это означает, что схема ППЭ  $C_5H_{10}^{+}$  может быть изображена как полный граф с десятью вершинами –  $K_{10}$ . Полученные результаты согласуются с выводами [122] о наличии в  $C_5H_{10}^{+}$  двух независимых внутримолекулярных движений. Действительно, инверсия и псевдовращение протекают через разные ПС. Независимость этих процессов является принципиальным отличием конформационного поведения  $C_5H_{10}^{+}$  от поведения нейтральной молекулы  $C_5H_{10}$ .

При интерпретации спектральных данных  $C_5H_{10}^{+}$  необходимо учитывать оба типа его структурной нежесткости. Получить значение протонной константы СТВ, соответствующее спектральным данным при высоких температурах, удастся, если включить скошенную конформацию во внутримолекулярную динамику системы. Проведя усреднение по двадцати структурам  $\underline{E}_i$ ,  $\underline{E}_j$  и  $\underline{T}_j$ , из данных Таблицы 3.7 получаем величину 5.9 Гс, которая достаточно близка экспериментальному значению 6.3 Гс. Использование для усреднения величин, полученных в [95] с базисным набором 6-311G\*\* приводит к значению, в точности равному экспериментальному.

Проведенное исследование показало, что адиабатическая ППЭ КР циклопентана имеет сложное строение, а сам КР является структурно

нежесткой системой. Структурой минимальной энергии является конформация конверта. ППЭ  $C_5H_{10}^{+}$  объединяет желоба псевдовращения четырёх типов и пути инверсии внеплоскостных искажений.

В Главах 2 и 3 показано, что характерными свойствами ИР различных производных ЯТ систем являются структурная нежесткость и сложное строение ППЭ.

## ГЛАВА 4. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ДИМЕРЫ И АССОЦИАТЫ: СТРОЕНИЕ ППЭ И СТРУКТУРНАЯ НЕЖЁСТКОСТЬ

Межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию различных комплексов и ассоциатов, играют большую роль в химических и биохимических процессах. Изучение влияния таких взаимодействий на особенности строения и реакционную способность короткоживущих химических интермедиатов – важная задача физической химии.

Характерной чертой органических ИР бензольного ряда являются их сложные многоямные ППЭ, обуславливающие структурную нежесткость этих частиц. В предыдущих главах диссертации были продемонстрированы примеры проявления структурной нежесткости в спектральных и химических свойствах ИР. Поскольку большинство химических и биологических процессов протекает в различных средах и затрагивает более одной частицы, нами был поставлен вопрос о сохранении особенностей архитектуры потенциальной поверхности структурно нежесткого ИР при его взаимодействии с другими частицами, в том числе - с нейтральными предшественниками. Насколько нам известно, до наших исследований данная проблема в литературе не обсуждалась.

### 4.1. Псевдовращение катион-радикала бензола, ассоциированного с нейтральными молекулами $M = \text{HCN}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$

КР бензола,  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  - типичная и хорошо изученная в литературе [128 – 134 и ссылки там] ЯТ система, является простейшим представителем структурно-нежестких ИР ароматических соединений. Его ППЭ<sup>1</sup> формируется как результат обхода конического пересечения двух нижних электронных  $\pi$ -состояний разной симметрии. Точке конического пересечения соответствует высокосимметричная структура  $D_{6h}(^2E_{1g})$ , которая является нестационарной в силу теоремы ЯТ. Понижение симметрии порождает стационарные структуры двух типов  $D_{2h}(^2B_{3g})$  и  $D_{2h}(^2B_{2g})$  (соответственно – «сжатая» и «вытянутая»), которые отвечают трём эквивалентным минимумам и трём эквивалентным ПС и связаны между собой координатой псевдовращения. При переходе от минимума к ПС изменяется электронное состояние КР. Барьер псевдовращения крайне низок; его высота

<sup>1</sup> Схема ППЭ изолированного КР бензола идентична изображённой на Рисунке 3.2 (слева), если не принимать во внимание наличие молекулы, обозначенной крестиком. Отнесение структур (минимум или ПС) в случае КР бензола зависит от метода расчета.

составляет всего 0.02 ккал/моль согласно экспериментальным оценкам [11] и 0.1 ккал/моль [134] согласно расчётам на уровне CCSD/6-311++G(d,p).

Внешнее окружение может стабилизировать одно из двух электронных состояний  $C_6H_6^{+*}$ . В частности, его спектр ЭПР при низкой температуре во фреоновых матрицах отвечает «сжатой» форме [135], а в аргоновых – «вытянутой» [136].

Теоретическое моделирование влияния окружения на строение  $C_6H_6^{+*}$  выполнено в [134] на основе рассмотрения ионизации молекулы бензола, ассоциированной с молекулой среды М ( $M = H_2O, CH_3OH, NH_3, CF_3Cl, CH_4, Ar, SH_2$ ) или димерами воды, аммиака. Обнаружена селективность стабилизации упомянутых форм в зависимости от М, при этом возможность перехода ассоциированного  $C_6H_6^{+*}$  из одной формы в другую не рассматривалась.

В работе [137] была изучена ассоциация  $C_6H_6^{+*}$  с  $n$  молекулами циановодорода (HCN),  $n = 1 - 6$ , или ацетонитрила ( $CH_3CN$ ),  $n = 1 - 4$ . Энергии такой ассоциации были определены экспериментально и рассчитаны на уровне DFT, исследована зависимость этих величин от числа и расположения молекул окружения. Согласно данным этой работы энергия связывания составляет 14 ккал/моль для  $[C_6H_6^{+*} \dots HCN]$  и 9 ккал/моль для  $[C_6H_6^{+*} \dots CH_3CN]$ . Однако анализ электронного строения ассоциированного  $C_6H_6^{+*}$  и его нежёсткости по отношению к псевдowращению не проводился.

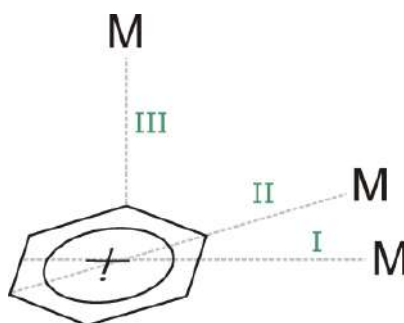
В данном параграфе диссертации описаны результаты исследований строения и внутренней динамики комплексов вида  $[C_6H_6^{+*} \dots M]$ , где  $M = HCN, CH_3CN$  [138] и  $H_2O$ <sup>1</sup> и показано, что сложное строение ППЭ и структурная нежёсткость  $C_6H_6^{+*}$  по отношению к псевдowращению сохраняются при его ассоциации с перечисленными молекулами.

Выбор М обусловлен как наличием упомянутых выше экспериментальных данных, так и широким использованием ацетонитрила и воды в качестве растворителей. Принимая во внимание данные работы [137], мы рассмотрели три наиболее энергетически выгодных варианта расположения молекулы М по отношению к  $C_6H_6^{+*}$  (комплексы I-III, Рисунок 4.1).

Как показали проведённые расчёты (Таблица 4.1), во всех трёх вариантах ассоциации, КР бензола может принимать обе описанные выше формы, другими словами, он может находиться в двух разных электронных состояниях. Ассоциация с М

<sup>1</sup> Данные расчётов для  $M = H_2O$  ранее не публиковались.

не приводит к заметным изменениям строения КР и вида его ОЗМО. Однако симметрия комплексов  $[C_6H_6^+ \dots M]$  отличается от симметрии изолированного КР, поэтому обозначения стационарных структур и электронных состояний в терминах группы симметрии  $D_{2h}$ , не могут быть использованы при обсуждении комплексов. Их стационарные структуры будем обозначать буквами **A** (или **a**) и **B** (или **b**) в зависимости от того, какую форму («вытянутую» или «сжатую») принимает  $C_6H_6^+$ . Как и в случае изолированного КР бензола, структуры **A** и **B** являются орбитальными изомерами. Согласно полученным данным, одна из них соответствует минимуму ППЭ (min), а другая – ПС псевдовращения (TS). Исключением является комплекс типа **II** для  $[C_6H_6^+ \dots H_2O]$ . В этом случае структура **A** ( $C_{2v}(^2A_2)$ ), является седловой точкой второго порядка и не представляет интереса для построения схемы ППЭ. Далее рассмотрим пути взаимного превращения стационарных структур  $[C_6H_6^+ \dots M]$  (пути псевдовращения) для комплексов разного типа.



**Рисунок 4.1.** Варианты расположения M в комплексах  $[C_6H_6^+ \dots M]$ , M = HCN, CH<sub>3</sub>CN, H<sub>2</sub>O. M координирована к КР атомом азота или кислорода.

В случае комплексов **I** расчеты, выполненные методом B3LYP-D3 предсказывают, что для всех M желоба псевдовращения  $[C_6H_6^+ \dots M]$  содержат только две стационарные структуры, **A** (min) и **B** (TS). Использование функционала ωB97X-D меняет тип этих структур. Однако соотношение их энергий указывает, что структуры **B** могут быть только локальными минимумами. Действительно, спуск от **A** вдоль активной координаты (координаты псевдовращения) в каждом случае приводит к глобальному минимуму ППЭ – структуре **b** (Рисунок 4.2). Локализация ПС (структур **a**) между глобальными и локальными минимумами, приводит к циклам (Рисунок 4.2), подобным циклу псевдовращения изолированного  $C_6H_6^+$ . Положение M практически не изменяется при деформациях  $C_6H_6^+$ , что приводит к исчезновению иллюзии вращения системы как целого. Однако для краткости будем называть полученные желоба ППЭ «циклами псевдобра-

щения комплексов», вместо более точного, но и более длинного, определения «циклы псевдovращения КР бензола, ассоциированного с М».

**Таблица 4.1.** Полная энергия (E, а. е.) структур минимальной энергии и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии остальных стационарных структур комплексов  $[C_6H_6^+ \dots M]$ .

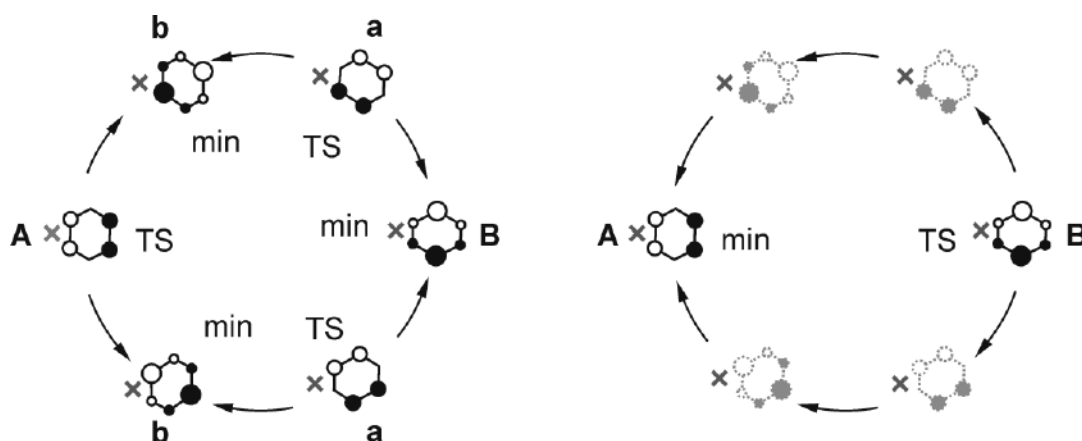
комплекс, структура <sup>a)</sup>	B3LYP-D3/ 6-31G*	B3LYP-D3/ cc-pVDZ	B3LYP-D3/ 6-311++G**	$\omega$ B97X-D/ 6-31G*	$\omega$ B97X-D/ cc-pVDZ	
M = HCN						
<b>I</b>	<b>A</b>	<b>-325.167887</b>	<b>-325.184644</b>	<b>-325.255245</b>	0.15	0.13
	<b>b</b>	-	-	-	<b>-325.240385</b>	<b>-325.259575</b>
	<b>a</b>	-	-	-	0.98	0.95
	<b>B</b>	0.88	0.88	0.88	<b>0.91</b>	<b>0.90</b>
<b>II</b>	<b>A</b>	1.25	1.24	1.21	1.56	1.52
	<b>B</b>	<b>-325.166911</b>	<b>-325.183958</b>	<b>-325.254297</b>	<b>-325.239795</b>	<b>-325.259286</b>
<b>III</b>	<b>A</b>	0.31	0.36	0.30	0.45	0.50
	<b>B</b>	<b>-325.168709</b>	<b>-325.185510</b>	<b>-325.256558</b>	<b>-325.241222</b>	<b>-325.260493</b>
M = CH <sub>3</sub> CN						
<b>I</b>	<b>A</b>	<b>-364.477157</b>	<b>-364.493136</b>	<b>-364.574650</b>	0.10	0.09
	<b>b</b>	-	-	-	<b>-364.564730</b>	<b>-364.584323</b>
	<b>a</b>	-	-	-	1.19 <sup>б)</sup>	1.18 <sup>б)</sup>
	<b>B</b>	1.20	1.21	1.20	<b>1.17</b>	<b>1.17</b>
<b>II</b>	<b>A</b>	1.59	1.61	1.59	1.89	1.89
	<b>B</b>	<b>-364.475974</b>	<b>-364.492249</b>	<b>-364.573576</b>	<b>-364.563972</b>	<b>-364.583859</b>
<b>III</b>	<b>A</b>	0.57	0.66	0.55	0.66	0.74
	<b>B</b>	<b>-364.479665</b>	<b>-364.495801</b>	<b>-364.577504</b>	<b>-364.566944</b>	<b>-364.586687</b>
M = H <sub>2</sub> O						
<b>I</b>	<b>A</b>	<b>-308.172065</b>	<b>-308.195209</b>	... <sup>г)</sup>	0.13	0.11
	<b>b</b>	-	-	...	<b>-308.244757</b>	<b>-308.269987</b>
	<b>a</b>	-	-	...	1.08	1.06
	<b>B</b>	1.03	1.02	...	<b>1.04</b>	<b>1.02</b>
<b>II</b>	<b>B<sup>б)</sup></b>	1.34	1.20	...	0.80	0.63
<b>III</b>	<b>A</b>	0.90	1.06	...	1.01	1.15
	<b>B</b>	<b>-308.173390</b>	<b>-308.196132</b>	...	<b>-308.244610</b>	<b>-308.269353</b>

<sup>a)</sup> Схематические изображения всех стационарных структур даны на рисунках ниже. Жирным шрифтом выделены данные для минимумов ППЭ, остальные значения характеризуют ПС. Прочерки означают, что данная структура не является стационарной.

<sup>б)</sup> Гессиян этой структуры имеет вторую, крайне малую, мнимую частоту, соответствующую вращению метильной группы. Избавиться от этой частоты не удалось.

<sup>в)</sup>  $\Delta E$  определена относительно глобального минимума цикла **I**.

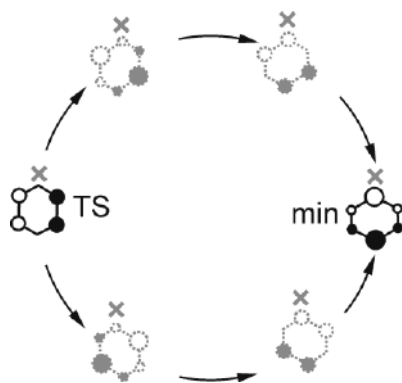
<sup>г)</sup> Троеточие означает, что на данном уровне расчеты не проводились.



**Рисунок 4.2.** Схемы циклов псевдовращения комплексов  $[C_6H_6^+ \dots M]$ ,  $M = HCN, CH_3CN, H_2O$ , типа **I**. Слева - по данным расчетов с функционалом  $\omega B97X-D$ ; справа - с функционалом  $B3LYP$ . Положение  $M$  обозначено крестиком. Схематические изображения ОЗМО. Бледные структуры, изображённые точечными линиями, не являются стационарными.

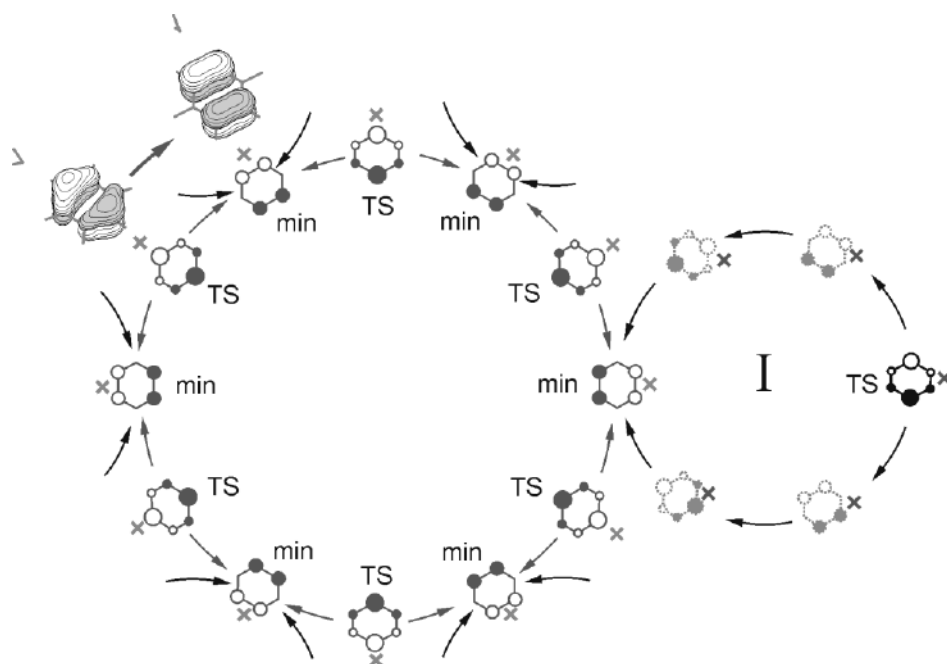
Крайне малая разница энергий **A** и **b**, **B** и **a** объясняет зависимость строения циклов псевдовращения комплексов **I** от метода расчета. На уровне  $B3LYP-D3$  низкосимметричные структуры **a** и **b** не являются стационарными, изменения геометрического и электронного строения системы в ходе прохождения обоих циклов идентичны (Рисунок 4.2). Высота барьера псевдовращения практически не зависит от метода расчета и близка к 1.0 ккал/моль для всех  $M$ .

Для комплексов **II**, вне зависимости от использованного функционала, расчеты предсказывают наличие только двух стационарных структур в жёлобе псевдовращения в случае  $M = HCN$  и  $CH_3CN$  (Рисунок 4.3). При этом минимумом ППЭ (**min**) является структура **B**, а **TS** - **A**. Псевдовращение КР бензола не оказывает заметного влияния на положение  $M$ ; величина барьера псевдовращения слабо зависит от метода расчетов (Таблица 4.1).



**Рисунок 4.3.** Схема циклов псевдовращения комплексов  $[C_6H_6^+ \dots M]$ ,  $M = HCN, CH_3CN$  типа **II**. Детали см. в подписи к Рисунок 4.2.

На ППЭ ассоциата  $[C_6H_6^+ \dots H_2O]$ , подобный цикл отсутствует. В этом случае структура **B** является седловой точкой первого порядка и отвечает ПС, связывающему глобальные минимумы различных вариантов комплекса **I** (в этих вариантах  $H_2O$  координирована с разными связями С-С бензольного кольца). Сшивка шести возможных вариантов размещения **M** в комплексе **I** приводит к циклу псевдовращения **IV**, в котором **M** следуя за изменением распределения ОЗМО в  $C_6H_6^+$ , меняет свое положение относительно КР (Рисунок 4.4). За полный цикл движения **M** псевдовращение КР осуществляется дважды. Высота энергетического барьера в описанном цикле составляет по данным разных методов от 0.6 до 1.3 ккал/моль (Таблица 4.1). На Рисунке 4.4 пять циклов псевдовращения комплексов **I** показаны частично, шестой - изображён на основе данных V3LYP-D3 расчётов. Глобальным минимумом данного цикла, по данным расчётов с функционалом  $\omega$ B97X-D, является структура **b**, см. выше.

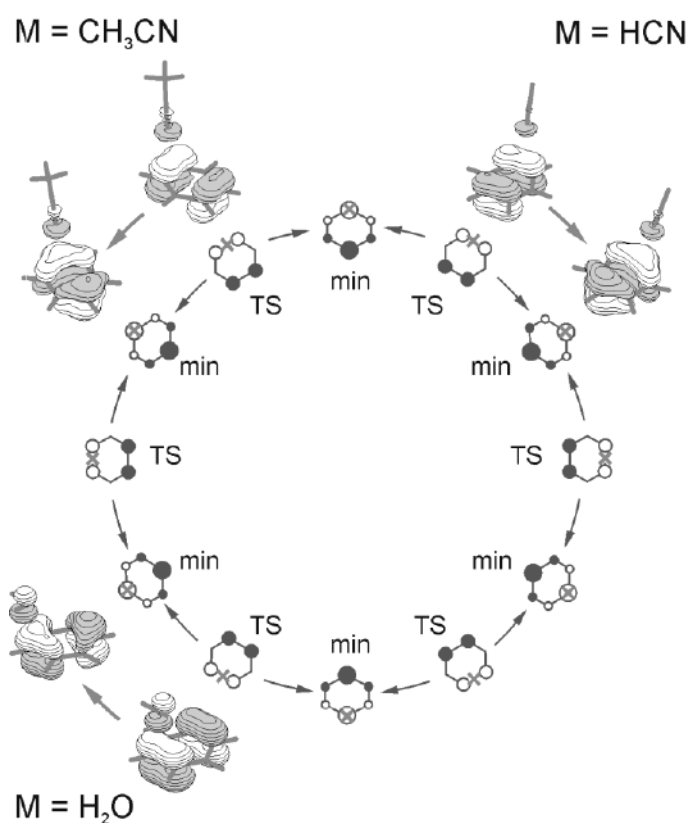


**Рисунок 4.4.** Сшивка шести циклов псевдовращения (полностью показан один цикл) комплексов **I** ассоциата  $[C_6H_6^+ \dots H_2O]$  по данным V3LYP-D3 расчётов. Крестик соответствует положению молекулы  $H_2O$ . Вид ОЗМО структур **B** (TS) и **A** (min). Структуры, изображённые серыми точечными линиями, не являются стационарными на данном уровне расчётов.

Координация **M** с  $\pi$ -системой  $C_6H_6^+$  приводит к комплексам **III**, в которых наблюдается незначительная делокализация плотности ОЗМО на **M** в обоих электронных состояниях  $C_6H_6^+$  (Рисунок 4.5). В структуре **B** (min) максимумы плотности ОЗМО находятся на двух противоположных атомах углерода бензольного кольца. Электростатическое взаимодействие неподеленной пары электронов атомов азота или кислорода с од-



ним из этих максимумов определяет положение М в этой структуре. В структуре А (TS) расположение М над центром одной из связей С-С также диктуется строением ОЗМО. Перенос плотности ОЗМО между положениями кольца, происходящий при псевдовращении  $C_6H_6^{+}$ , вызывает изменение положения М. Поскольку возможно по шесть вариантов размещения М над стороной или вершиной шестиугольника, цикл псевдовращения  $C_6H_6^{+}$ , ассоциированного с М описанным выше образом, объединяет двенадцать стационарных структур: шесть минимумов и шесть ПС (Рисунок 4.5).

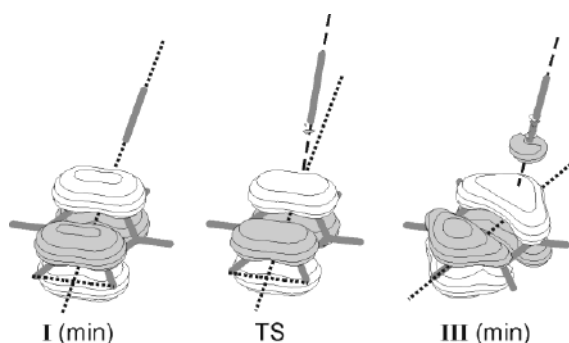


**Рисунок 4.5.** Цикл псевдовращения комплексов  $[C_6H_6^{+}...M]$  вида **III**. Крестик соответствует положению М. Вид ОЗМО структур **A** (TS) и **B** (min) для разных М.

На уровне B3LYP-D3/6-31G\* найдено ПС, связывающие циклы псевдовращения комплексов I и III (Рисунок 4.6) для ассоциата  $[C_6H_6^{+}...HCN]$ . Высота энергетического барьера между этими циклами составляет 0.78 ккал/моль, что сопоставимо с высотами барьеров псевдовращения в этих циклах.

В отличие от комплексов I и II, где активная координата в ПС представляет собой псевдовращение - плоскостное искажение кольца в результате изменения длин связей и валентных углов, активная координата структуры **A** комплекса **III** соответствует смещению М от центра связи С-С к одному из атомов углерода. Но очевидная причина это-

го смещения – изменение распределения положительного заряда, происходящее при псевдовращении. Получается, что относительное движение фрагментов маскирует псевдовращение - следствие маскирует причину.



**Рисунок 4.6.** Связь между комплексами вида **I** и **III** ассоциата  $[C_6H_6^{+} \dots HCN]$ . Точечные вспомогательные линии лежат в плоскости бензольного кольца, пунктирные – нет.

В Таблице 4.2 приведены значения относительных энергий изомерных комплексов  $[C_6H_6^{+} \dots M]$ , определенные как разности полных энергий глобальных минимумов соответствующих фрагментов ППЭ. Почти во всех случаях наиболее выгодны энергетически комплексы **III**.

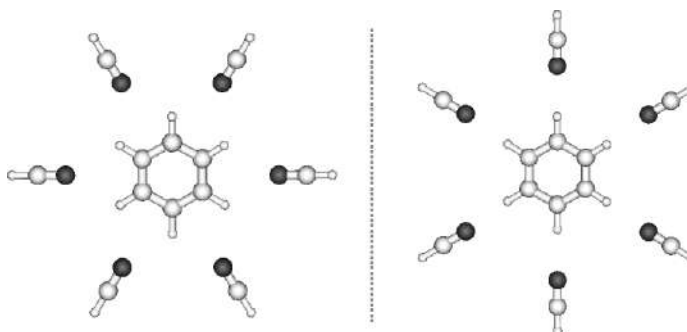
**Таблица 4.2.** Относительная стабильность изомерных комплексов ( $\Delta E$ , ккал/моль)  $C_6H_6^{+} \dots M$ . В скобках – обозначение структуры минимальной энергии

комплекс	B3LYP-D3/ 6-31G*	B3LYP-D3/ cc-pVDZ	B3LYP-D3/ 6-311++G**	$\omega$ B97X-D/ 6-31G*	$\omega$ B97X-D/ cc-pVDZ
M = HCN					
<b>I</b>	0.5 (A)	0.5 (A)	0.8 (A)	0.5 (b)	0.5 (b)
<b>II</b>	1.1 (B)	1.0 (B)	1.4 (B)	0.9 (B)	0.9 (B)
<b>III</b>	0 (B)	0 (B)	0 (B)	0 (B)	0 (B)
M = CH <sub>3</sub> CN					
<b>I</b>	1.6 (A)	1.7 (A)	1.8 (A)	1.4 (b)	1.8 (b)
<b>II</b>	1.7 (B)	2.2 (B)	2.5 (B)	1.9 (B)	2.5 (B)
<b>III</b>	0 (B)	0 (B)	0 (B)	0 (B)	0 (B)
M = H <sub>2</sub> O					
<b>I</b>	0.8 (A)	0.6 (A)	... <sup>a)</sup>	0 (b)	0 (b)
<b>III</b>	0 (B)	0 (B)	...	0.1 (B)	0.4 (B)

<sup>a)</sup> Тройчатие означает, что на данном уровне расчеты не проводились.

Включение в рассмотрение бóльшего количества молекул окружения, расположенных симметрично, так, что нейтральный ассоциат имеет симметрию молекулы бензола, приводит к ЯТ структуре соответствующего катион-радикального ассоциата, на-

пример,  $[C_6H_6^{+...}(NCH)_6]$  (Рисунок 4.7). В этом случае наличие молекул окружения не оказывает заметного влияния на величину барьера псевдовращения КР.



**Рисунок 4.7.** Высокосимметричные ( $D_{6h}$ ) комплексы  $[C_6H_6^{+...}(NCH)_6]$ .

На примере ассоциатов  $C_6H_6^{+...}$  с молекулами  $M = HCN, CH_3CN, H_2O$  показано, что сложная многоямная архитектура ППЭ и связанная с ней структурная нежесткость, свойственные ЯТ ИР, могут сохраняться при взаимодействии этих частиц с молекулами окружения. ППЭ рассмотренных комплексов представляют собой систему нескольких циклов псевдовращения  $C_6H_6^{+...}$ .

Тип электронного состояния КР бензола в таких ассоциатах зависит не только от  $M$ , но и от взаимного расположения частиц, структурные превращения КР (псевдовращение) могут сопровождаться относительным движением частиц или происходить без такового. Высота барьера псевдовращения ассоциированного КР зависит от структуры комплекса, но во всех рассмотренных случаях не превышает 2 ккал/моль.

Структурная нежесткость рассмотренных комплексов складывается из структурной нежесткости КР бензола по отношению к псевдовращению и нежесткости самого комплекса по отношению к взаимному расположению частиц его составляющих. Очевидно, что одно из слагаемых этой суммы может равняться нулю. Например, в части рассмотренных комплексов  $[C_6H_6^{+...}M]$  взаимное расположение частиц практически не изменяется при псевдовращении  $C_6H_6^{+...}$ . В случае же комплекса, образованного КР и молекулой бензола, оказалось удобным «обнулить» первое слагаемое суммы и стартовать с рассмотрения ППЭ нейтрального димера бензола, молекулярные фрагменты которого не обладают собственной структурной нежесткостью. Результаты такого подхода изложены в следующем параграфе.

## 4.2. ППЭ сэндвичего димера бензола и его катион-радикала

### 4.2.1. Обзор литературных данных, постановка задачи и обсуждение путей и методов её решения

При взаимодействии  $C_6H_6^{+\cdot}$  с молекулой его нейтрального предшественника образуется катион-радикальный димер  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ , спиновая плотность в котором равномерно распределена между фрагментами. Этот димер неоднократно являлся объектом экспериментальных и теоретических исследований [135, 139 – 145 и ссылки там]. Основным вопросом, для которого в цитированных работах привлекались квантовохимические расчеты, был вопрос о том, какие структуры этого димера наиболее выгодны энергетически. Поскольку в силу теоремы ЯТ высокосимметричная  $D_{6h}$  структура  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  («идеальный» или «правильный сэндвич») не может быть стабильной, основное внимание исследователей уделялось структурам «параллельно смещённый сэндвич» (parallel-displaced sandwich, PDS). В этих структурах бензольные кольца, первоначально образующие «правильный сэндвич», сдвинуты в одном из направлений – перпендикулярно связи С-С или в направлении связи С-Н.

Ещё одним путём образования  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  является ионизация нейтрального димера бензола. Данный процесс рассмотрен [146] для случая Т-образной структуры  $(C_6H_6)_2$ . Показано, что возникающий КР имеет структуру PDS. Автор работы отмечает, что скорость образования  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  при ионизации нейтрального димера возрастает при отклонении геометрии последнего от Т-образной. Однако из всех альтернативных структур  $(C_6H_6)_2$  он обращает внимание только на «правильный сэндвич», ограничивая своё рассмотрение ЯТ деформацией образующегося КР.

Нам известна только одна работа [145], в которой рассматривалась структурная нежесткость  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ . Её авторы установили, что сэндвичевые димеры КР димера бензола обладают крайней степенью структурной нежесткости, проявляющейся во вращении мономерных фрагментов относительно друг друга. Было показано, что минимумам ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  соответствуют два типа структур PDS. Эти структуры имеют симметрию  $C_{2h}$  и различаются симметрией основного электронного состояния ( ${}^2B_u$  или  ${}^2B_g$ ), то есть являются орбитальными изомерами («электромерами» в терминах цитируемой работы). По данным [145] ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  состоит из двух плоских областей, каждая из которых соответствует определённому орбитальному изомеру. Области разделены энергетиче-

ским интервалом  $\sim 3-4$  ккал/моль и, по мнению авторов, не пересекаются; движение орбитальных изомеров (“rotation of the ... benzene rings in the opposite sense relative to each other”) происходит независимо.

В ходе этого движения симметрия электронного состояния  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  не изменяется (Схема 3 в обсуждаемой работе). Однако на схеме видно, что происходит изменение локализации ОЗМО каждого фрагмента димера, подобное происходящему в изолированном КР бензола при псевдотворении. Однако связь относительного движения фрагментов димера с псевдотворением авторы [145] не рассматривают.

Согласно данным упомянутых выше и более ранних расчетов (см., например, [141, 143]) минимумам ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  соответствуют низкосимметричные  $C_{2h}$  структуры. Однако, данные ЭПР и ENDOR спектроскопии [139] предсказывают динамически усредненную структуру  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ , в которой двенадцать протонов (и двенадцать атомов углерода) эквивалентны. Установление путей трансформации  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ , приводящей к усреднению спектральных параметров, требует анализа строения ППЭ этого димера.

Это весьма сложная задача, к решению которой можно подойти, по крайней мере, двумя путями. Наиболее очевидный путь начинается с рассмотрения эффекта ЯТ для высокосимметричных структур  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  - «правильный сэндвич» (симметрия  $D_{6h}$ ) и «повёрнутый правильный сэндвич» (симметрия  $D_{6d}$ ). Нами был выбран менее очевидный путь – мы стартовали с рассмотрения аналогичных структур для нейтрального димера бензола и сначала построили его ППЭ. Перспективность такого подхода ожидалась из следующих соображений:

- 1) ионизация нейтрального димера – один из путей образования  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ ;
- 2) существует общность в строении  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  и его нейтрального аналога.
- 3) система с замкнутой электронной оболочкой, как правило, может быть рассмотрена на относительно низком уровне теоретического приближения (мы решили ограничиться качественным симметричным рассмотрением с опорой на литературные данные).

Первое и третье очевидно, второе выясняется в ходе анализа литературы, посвящённой строению  $(C_6H_6)_2$ . Все работы по этой теме перечислить невозможно. Являясь простейшей системой для изучения  $\pi$ - $\pi$  и  $H$ - $\pi$  взаимодействий, нейтральный димер бензола долгие годы удерживает внимание исследователей. Информацию о вероятных стационарных структурах  $(C_6H_6)_2$  и их энергетических характеристиках мы получили из

работ [147 – 153]. Совокупность данных этих и цитированных в них работ характеризует ППЭ  $(C_6H_6)_2$  как чрезвычайно плоскую многоямную поверхность. Высокосимметричные структуры  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  отвечают седловым точкам более чем первого порядка, они неустойчивы по отношению к понижению симметрии. Минимумам ППЭ отвечают стационарные структуры трёх типов. Структуры «the tilted T-shape» и PDS почти изоэнергетичны, разница их энергий по оценкам разных методов составляет from 7 to 36  $cm^{-1}$  [150]. Ещё одна структура «twisted edge-to-edge conformation», заметно менее стабильна и обычно не принимается во внимание.

Нас интересуют структуры PDS. Известно, что ионизация в большей степени стабилизирует именно их [141]. Заметим, что в цитированных работах под PDS подразумеваются разные конформации  $(C_6H_6)_2$  - в каждом случае рассматривается только одно из двух возможных направлений относительного смещения фрагментов димера. Так, в работах [147 – 149] PDS характеризуется относительным смещением колец в направлении перпендикулярном связи С-С, в то время как в работах [150 – 152] смещение происходит в направлении, задаваемом связью С-Н. Сравнение этих двух направлений, проведённое в [154], показало, что второй вариант смещения чуть более выгоден с точки зрения энергии взаимодействия между фрагментами.

Таким образом, общими моментами, характеризующими строение  $(C_6H_6)_2$  и  $(C_6H_6)_2^{+·}$  являются:

1. нестабильность высокосимметричных структур, ведущая к многоямному характеру ППЭ и структурной нежесткости димеров;
2. существование двух типов низкоэнергетических структур PDS;
3. пристальное внимание исследователей к набору возможных стационарных структур данных димеров и соотношению их энергий и почти полное отсутствие интереса к архитектуре ППЭ и путям взаимопревращения выявленных структур.

Единственная посвящённая архитектуре ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+·}$  публикация [145], известная нам на момент проведения собственного исследования [155], содержит утверждения, с которыми мы не можем согласиться.

В работе [155], содержание которой излагается в текущем параграфе, мы установили строение адиабатических ППЭ  $(C_6H_6)_2$  и  $(C_6H_6)_2^{+·}$  и их взаимосвязь; ответили на вопрос о сохранении структурной нежесткости  $C_6H_6^{+·}$  по отношению к псевдовращению при его ассоциации с нейтральной молекулой и выяснили, может ли псевдовращение

являться путём усреднения констант СТВ в катион-радикальном димере бензола; кроме того, мы показали, что области ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$ , принадлежащие разным орбитальным изомерам, не являются независимыми и нашли путь взаимопревращения этих изомеров.

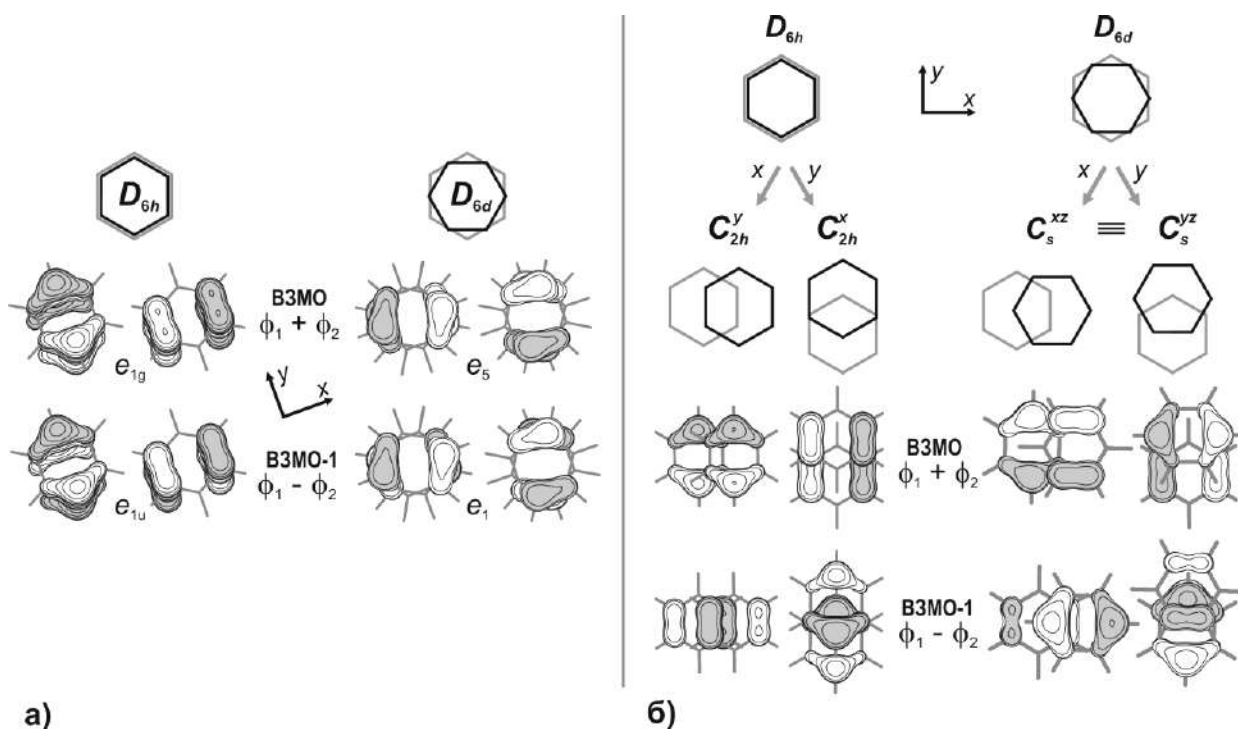
Исследования адиабатической ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$  выполнены методами DFT, RI-OO-MP2/сс-pVDZ и EOM-IP-CCSD (детали указаны в шапке Таблицы 4.3 и сносках к ней). В случае  $(C_6H_6)_2$  проведение расчётов осложнено чрезвычайной пологостью ППЭ в области, отвечающей структурам PDS, поэтому наше рассмотрение почти полностью опирается на литературные данные. Результаты собственных расчётов (B3LYP-D3/6-31G\*) используются в основном для анализа симметрии и иллюстративных целей (в частности – для получения изображений МО).

#### 4.2.2. Построение схемы ППЭ для сэндвичего димера бензола

МО молекулярных гомодимеров образуются как симметричные или антисимметричные линейные комбинации орбиталей фрагментов. В случае высокосимметричных структур димера бензола - «идеальный сэндвич» ( $D_{6h}$ ) и «повёрнутый сэндвич» ( $D_{6d}$ ) - вырожденные ВЗМО и ВЗМО-1 являются соответственно симметричными и антисимметричными комбинациями  $e_{1g}$  орбиталей бензола (Рисунок 4.8а).

Согласно литературным данным [150, 152] высокосимметричные структуры  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  ( $C_{6v}$  в [152]) имеют равные (или очень близкие) энергии связывания, обе являются седловыми точками более чем первого порядка. Мнимые частоты, согласно нашим расчётам, имеют вырожденные моды,  $Q(e_{1g})$  для  $D_{6h}$  и  $Q(e_5)$  для  $D_{6d}$ . Эти моды (Рисунок 4.8б) отвечают относительному сдвигу бензольных колец вдоль координатных осей  $x$  и  $y$ , что соответствует описанным в литературе сдвигу в направлении перпендикулярном к связи С-С и сдвигу вдоль связи С-Н. В результате этих сдвигов возникают структуры PDS.

Причиной понижения симметрии структур  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  является псевдоэффект ЯТ [156]. Нестабильность высокосимметричных ядерных конфигураций вызвана вибронным взаимодействием их основного электронного  $^1A_1$  состояния с вырожденным возбуждённым состоянием,  $^1E_{1g}$  в случае  $D_{6h}$  и  $^1E_5$  в случае  $D_{6d}$  структуры. Эти возбуждённые состояния возникают при переносе электрона с ВЗМО на НСМО и отвечают электронным конфигурациям  $(\dots(e_{1g})^3(e_{2g})^1\dots)$  и  $(\dots(e_5)^3(e_2)^1\dots)$  соответственно.

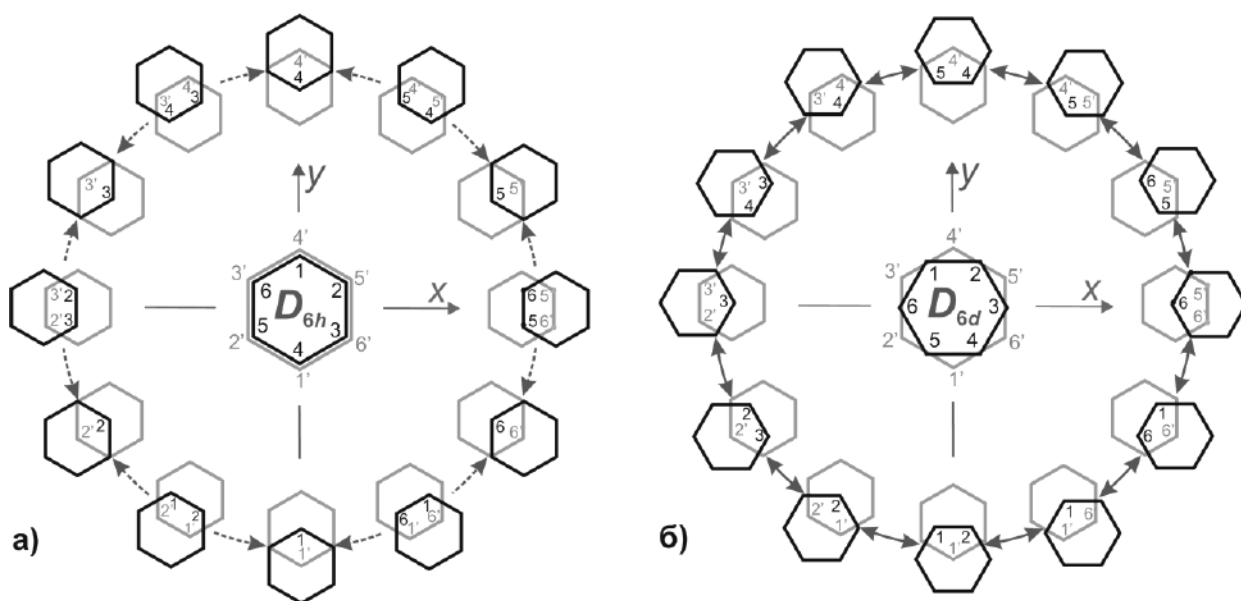


**Рисунок 4.8.** а) Высокосимметричные структуры димера бензола; б) понижение их симметрии в результате движения вдоль псевдо-ян-теллеровских мод. Вид ВЗМО и ВЗМО-1 по данным расчётов в приближении V3LYP-D3/6-31G\*.

В результате понижения симметрии из структуры  $D_{6h}$  возникают две структуры  $C_{2h}$  симметрии -  $C_{2h}^x$  и  $C_{2h}^y$ , а из структуры  $D_{6d}$  - две эквивалентные структуры  $C_s$  симметрии -  $C_s^{xz}$  и  $C_s^{yz}$ . Все эти структуры схематически изображены на Рисунке 4.8б, там же показано как трансформируются при сдвигах колец ВЗМО и ВЗМО-1. Величина псевдо-ян-теллеровской стабилизации по нашим расчётам составляет  $\sim 1$  ккал/моль, что сопоставимо с разницей энергий связывания [150, 151] для соответствующих структур.

В силу симметрии, каждая из высокосимметричных структур порождает двенадцать структур более низкой симметрии. Чтобы создать возможность идентификации последних, мы пронумеровали (по часовой стрелке) вершины шестиугольников, моделирующих молекулы бензола, и каждой структуре сопоставили номера атомов, попадающих в кажущуюся «область перекрытия» бензольных колец, как это показано на Рисунке 4.9. Получилось, что нижней структуре Рисунка 4.9а соответствует запись  $C_{2h}^x(1-1')$ , а нижней структуре Рисунка 4.9б, -  $C_s(1,2-1')$ . В обозначениях до дефиса идут номера атомов того кольца, которое на рисунке расположено ближе к наблюдателю (показано чёрным). Номера атомов удалённого от наблюдателя кольца (показано серым) следуют после дефиса и сопровождаются штрихами.





**Рисунок 4.9.** Циклы псевдповращения структур а)  $C_{2h}$  и б)  $C_s$ . Серое кольцо находится дальше от наблюдателя, его атомы помечены цифрами со штрихами.

Эквивалентные структуры, которым соответствуют различные численные обозначения, являются различными вариантами сборки димерной структуры из двух фрагментов с пронумерованными атомами углерода. Очевидно, что для высокосимметричных структур  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  существует по шесть вариантов сборки,<sup>1</sup> каждый из которых порождает свой набор структур пониженной симметрии. Суммарно образуется тридцать шесть вариантов каждой из структур:  $C_{2h}^x(i-j')$ ,  $C_{2h}^y(i,j-k',l')$ ,  $C_s^{xz}(i,-j',k')$  и  $C_s^{yz}(i,j-k')$ . При этом структуры разного типа имеют крайне близкие энергии, вследствие чего ППЭ димера бензола чрезвычайно полого, что затрудняет или делает невозможным проведение расчётов гессианов и IRC. Однако построить схему ППЭ  $(C_6H_6)_2$  возможно и без выполнения таких расчётов.

Как видно из Рисунка 4.9, наборы структур пониженной симметрии образуют циклы. Но априори неизвестно, существуют ли реакционные координаты, связывающие структуры этих циклов. Однако достаточно легко убедиться, что для любой структуры  $C_{2h}^y$  (Рисунок 4.9а) существует координата, при движении в положительном и отрицательном направлении которой эта структура переходит в соседние  $C_{2h}^x$ . Такой координатой является смещение фрагментов структуры  $C_{2h}^y$  параллельно связям С-С, идентифицирующим её. Сказанное позволяет полагать, что структуры  $C_{2h}^y$  являются ПС. Для превращения структуры  $C_{2h}^x$  в соседние  $C_{2h}^y$  такой координаты нет, что согласуется с

<sup>1</sup> Мы не рассматриваем варианты, связанные с перестановкой бензольных фрагментов. Анализ ППЭ димера бензола в терминах перестановочно-инверсионных групп симметрии см. в [150].

данными работы [150] о том, что структура  $C_{2h}^x$  соответствует минимуму ППЭ  $(C_6H_6)_2$ . Замкнутая последовательность трансформаций  $\leftarrow C_{2h}^y \rightarrow C_{2h}^x \leftarrow C_{2h}^y \rightarrow C_{2h}^x \leftarrow \dots$  (Рисунок 4.9а) происходит в результате согласованного движения атомов и создаёт иллюзию вращения димера как целого, то есть, может быть названа псевдовращением. В итоге, структуры обсуждаемого цикла являются производными одной из сборок структуры  $D_{6h}$ , связанной координатой псевдовращения, а сам цикл отвечает жёлобу псевдовращения на ППЭ  $(C_6H_6)_2$ . Высокосимметричная структура  $D_{6h}$ , являясь седлом второго (а по данным [152] - третьего) порядка, обходится. Чрезвычайно малая разница энергий структур  $C_{2h}^x$  и  $C_{2h}^y$  позволяет говорить о практически свободном псевдовращении  $(C_6H_6)_2$ . Ситуация очень похожа на классический пример псевдовращения молекулы циклопентана (см. начало параграфа 3.5, а также [10, 120]).

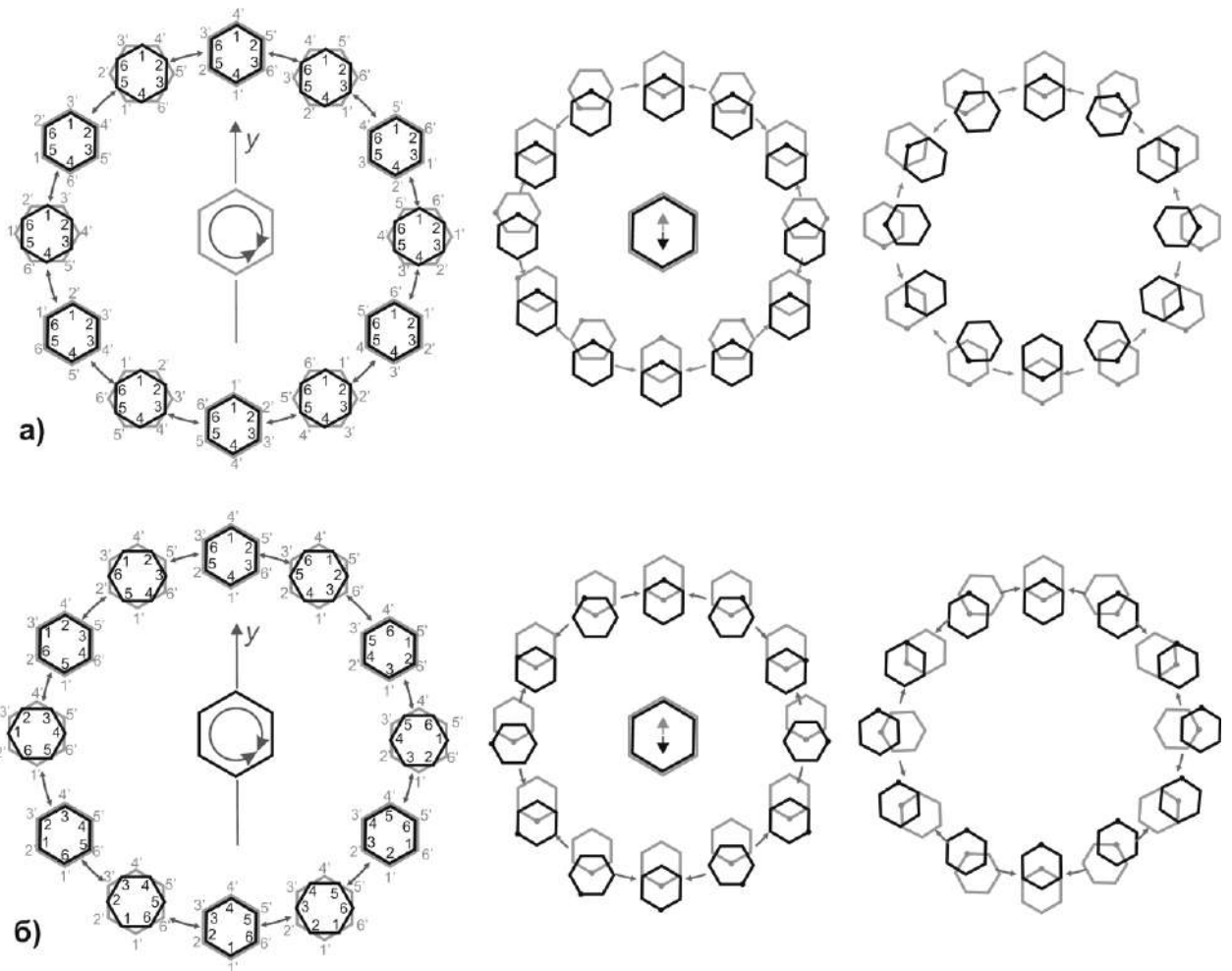
Очевидно, что поскольку имеется ещё пять вариантов сборки структуры  $D_{6h}$  помимо изображённой на Рисунке 4.9а, существует ещё пять циклов псевдовращения, аналогичных описанному.

Структуры  $C_s^{xz}$  и  $C_s^{yz}$ , чередующиеся в цикле, изображённом на Рисунке 4.9б, являясь седлами первого порядка [150], не могут быть связаны реакционной координатой непосредственно. Они должны разделяться структурами, отвечающими минимумам ППЭ, какими именно – станет понятно из дальнейшего.

Вернёмся к высокосимметричным родительским структурам  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$ . Они могут переходить друг в друга при повороте одного из колец. На левом фрагменте Рисунка 4.10а показана последовательность таких переходов в случае, когда вращается кольцо, расположенное дальше от наблюдателя (серое), на левом фрагменте рисунка 4.10б – ближе к нему. Как уже было сказано, структуры  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  неустойчивы по отношению к относительному сдвигу колец. Пусть этот сдвиг происходит вдоль оси  $u$ , причём в положительном направлении этой оси сдвигается серое кольцо. Возникающие структуры  $C_{2h}^x$  и  $C_s$  и взаимосвязи между ними показаны на центральных фрагментах Рисунков 4.10а,б.

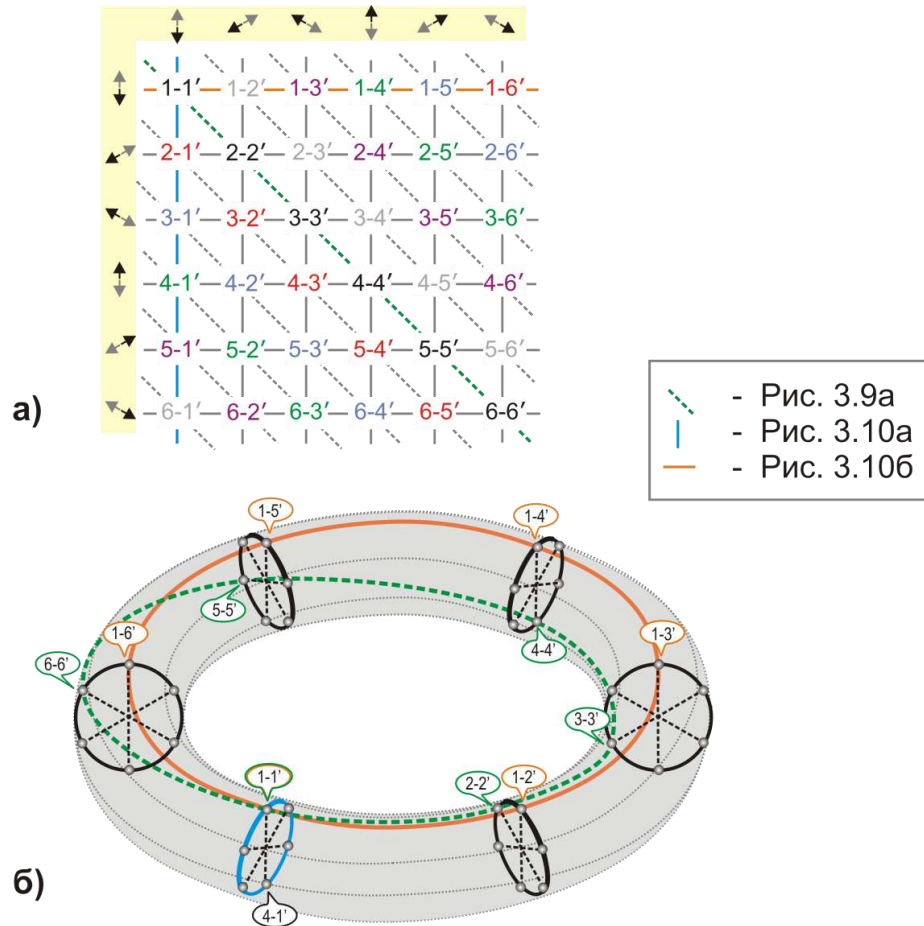
Циклы, изображённые на Рисунке 4.10 справа, идентичны центральным, но показаны в системе координат, связанной с вращающимся фрагментом. В этой системе координат вращающееся кольцо становится неподвижным, а ранее неподвижное «обегает» вокруг него. Изменение точки зрения даёт возможность показать, что обсуждаемая трансформация также является псевдовращением, поскольку создаёт иллюзию поворота

димерной системы как целого. Соответствующие желоба псевдповращения  $\leftarrow C_s^{xz} \rightarrow C_{2h}^x$   $\leftarrow C_s^{xz} \rightarrow C_{2h}^x \leftarrow \dots$  и  $\leftarrow C_s^{yz} \rightarrow C_{2h}^x \leftarrow C_s^{yz} \rightarrow C_{2h}^x \leftarrow \dots$  объединяют структуры, являющиеся производными разных сборок  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$ . Каждый из минимумов является одним из вариантов псевдо-ян-теллеровского искажения одной из версий структуры  $D_{6h}$ , а каждое из ПС – одним из вариантов псевдо-ян-теллеровского искажения одной из версий структуры  $D_{6d}$ , причём в каждом цикле представлена только одна из дочерних структур каждой версии. Таким образом, ПС  $C_s$  соединяют минимумы ППЭ, отвечающие разным версиям сборки структуры  $D_{6h}$ .



**Рисунок 4.10.** Слева: схемы взаимопревращения разных вариантов сборки  $D_{6h}$  и  $D_{6d}$  структур димера бензола, происходящего при повороте удалённого от наблюдателя (а) или ближнего к наблюдателю кольца (б). Дальше от наблюдателя находится серое кольцо, его атомы помечены цифрами со штрихами. В центре: схемы взаимопревращения дочерних  $C_{2h}^x$  и  $C_s$  структур, полученных в результате относительного сдвига бензольных колец параллельно оси  $y$ . Двухнаправленная стрелка в центре рисунка символизирует это сдвиг. Жирными точками помечены вершины 1 и 1'. Справа: Альтернативный вариант центральных схем (см. текст).

Добавив к рассмотренному направлению относительного смещения колец (вдоль положительного направления оси  $u$  сдвигается серое кольцо) остальные пять возможных направлений, мы получим двенадцать циклов, собранных на Рисунке 4.11а в единую схему.



**Рисунок 4.11.** Схема ППЭ сэндвичевого димера бензола.

а) двумерное представление. Двухцветные двунаправленные стрелки на жёлтом фоне – см. текст; « $i-j$ » - упрощённые обозначения структур  $C_{2h}^x(i-j)$ ; вертикальные и горизонтальные линии на схеме соответствуют циклам псевдповращения, в которых  $ПС = C_s$ , диагональные – в которых  $ПС = C_{2h}^x$ , в последнем случае обозначения структур каждого цикла даны одним определённым цветом.

б) трёхмерный вариант схемы - результат склейки плоской схемы (а) в тор (см. текст). Чёрные и синяя окружности соответствуют вертикальным линиям схемы (а), а оранжевая окружность – горизонтальной линии схемы того же цвета, остальные горизонтальные линии не показаны; зелёная пунктирная линия соответствует таковой на развёртке, остальные циклы псевдповращения данного типа не показаны.

Направления смещений колец показаны двухцветными двунаправленными стрелочками, цвет острия стрелочки соответствует цвету кольца, которое сдвигается в указанном направлении. Для простоты обозначения структур  $C_{2h}^x(i-j)$  на схеме сокращены

до индексов - «i-j'». Горизонтальные линии на схеме соответствуют желобам псевдovращения, в которых ПС являются структуры  $C_s^{xz}$ , а вертикальные –  $C_s^{yz}$ .<sup>1</sup> Цветом (оранжевым и синим) выделены линии, соответствующие циклам, изображённым на Рисунках 4.10 а и б.

Полученная схема включает и шесть описанных выше желобов псевдovращения, порождённых неустойчивостью высокосимметричных  $D_{6h}$  структур  $(C_6H_6)_2$ . Пример соответствующего цикла представлен на Рисунке 4.9а. Изменение индексов  $C_{2h}^x(i-j')$  структур, наблюдающееся на Рисунке 4.9а: 1-1', 2-2', 3-3', 4-4', 5-5', 6-6', соответствует таковому в главной диагонали (зелёная пунктирная линия) схемы Рисунка 4.11а. Остальные пять аналогичных циклов псевдovращения, порождённых другими вариантами сборки  $D_{6h}$ , выделены цветом цифровых обозначений, составляющих их структур.

Сопоставление полученной схемы и цикла, изображённого на Рисунке 4.9б, позволяет описать последний как последовательность превращений двенадцати структур  $C_{2h}^x$ : (1-1'), (2-1'), (2-2'), (3-2'), (3-3'), (4-3'), (4-4'), (5-4'), (5-5'), (6-5'), (6-6'), (1-6'). Эти структуры являются дочерними для двух сборок  $D_{6h}$ , а именно, изображённой на рисунке 4.9а и отличающейся от неё поворотом ближнего к наблюдателю кольца на  $60^\circ$ . Структуры из разных наборов последовательно появляются на координате реакции в результате поочерёдного вращения колец димера, что соответствует поочерёднему движению вдоль горизонтальных и вертикальных отрезков схемы. При этом наблюдается иллюзия вращения димера как целого, то есть шесть подобных циклов также могут быть названы циклами псевдovращения.

Построенная схема показывает, что на ППЭ сэндвичевого димера бензола имеется тридцать шесть эквивалентных минимумов, которым соответствуют структуры  $C_{2h}^x(i-j')$ . Каждая из структур может непосредственно трансформироваться в шесть других, что соответствует переходу системы в соседний минимум. Пути этих трансформаций являются сдвиг фрагментов относительно друг друга и поворот одного из колец. Оба процесса происходят практически безбарьерно, что не позволяет утверждать, что  $(C_6H_6)_2$  находится в конфигурации PDS. Скорее, структуре этого димера соответствует суперпозиция всех таких конфигураций. В этом случае эффективная симметрия  $(C_6H_6)_2$  будет  $D_{6h}$ , несмотря на то, что сам димер эту конформацию не принимает никогда. Как и в

<sup>1</sup> Различие связано с привязкой элементов симметрии точечных групп к системе координат. Без такой привязки циклы эквивалентны.

случае псевдovращения молекулы циклопентана, которая во время своего «складчатого» движения последовательно принимает конформации  $C_2$  и  $C_s$  (а также и бесчисленное число промежуточных вариантов), конформационные превращения  $(C_6H_6)_2$  происходят строго определенным образом. Существенным отличием этих двух систем является наличие в случае димера бензола целой системы взаимопересекающихся циклов псевдovращения разного типа.

На схеме Рисунка 4.11а эти циклы представлены отрезками. Замыкание их концов равносильно попарному склеиванию противоположащих сторон прямоугольника. Как известно из топологии, результатом такого склеивания является тор. Таким образом, схема ППЭ сэндвичевого димера бензола, может быть представлена в виде тора (Рисунок 4.11б).

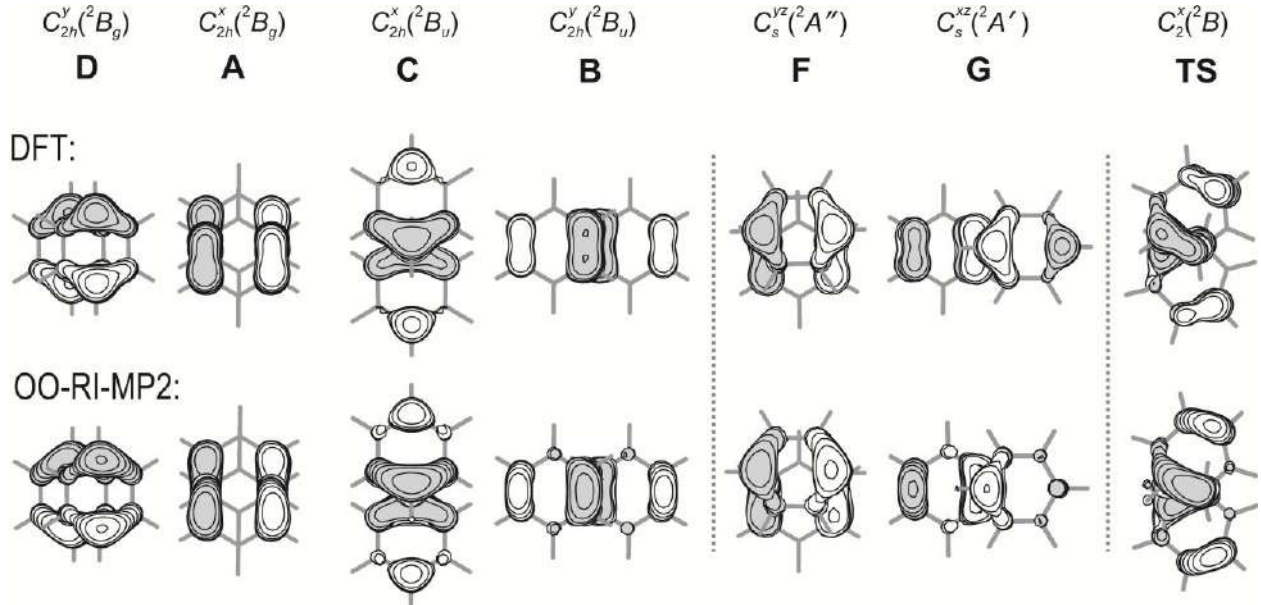
Далее посмотрим, как изменится архитектура описанной ППЭ при ионизации  $(C_6H_6)_2$ .

### 4.2.3 Качественное построение схемы ППЭ $(C_6H_6)_2^{+}$

Как уже было сказано,  $(C_6H_6)_2^{+}$  может возникать либо при ионизации нейтрального димера бензола, либо в результате ион-молекулярного взаимодействия. Реализация в  $(C_6H_6)_2$  и  $C_6H_6^{+}$  соответственно псевдоэффекта и эффекта ЯТ лишает данный КР возможности оказаться в вырожденном электронном состоянии, следовательно, *де-факто*  $(C_6H_6)_2^{+}$  не является ЯТ ионом.

Из литературы известно, что стационарным точкам наиболее низкой энергии на ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$  соответствуют низкосимметричные стационарные структуры  $C_{2h}^x$  и  $C_{2h}^y$  [141, 145]. Как и в случае нейтрального димера, эти структуры представляют собой PDS; но, в отличие от  $(C_6H_6)_2$ , каждое смещение имеет две степени, незначительную и сильную. Результаты наших расчетов для указанных структур представлены на Рисунке 4.12 слева. Мы сохранили для них обозначения, введенные в [145].

Сравнение ОЗМО  $C_{2h}$  структур  $(C_6H_6)_2^{+}$  (Рисунок 4.12) с ВЗМО и ВЗМО-1 их нейтральных аналогов (Рисунок 4.8) показывает, что структуры **D** и **A** возникают при удалении электрона с ВЗМО структур  $C_{2h}^y$  и  $C_{2h}^x$  соответственно, а структуры **B** и **C** - при удалении электрона с ВЗМО - 1. Удаление электрона с ВЗМО или ВЗМО-1 структур  $C_s^{xz}$  и  $C_s^{yz}$  приводит к катион-радикальным структурам **F** и **G** соответственно (Рисунок 4.12, справа). Насколько нам известно, последние ранее в литературе не обсуждались.



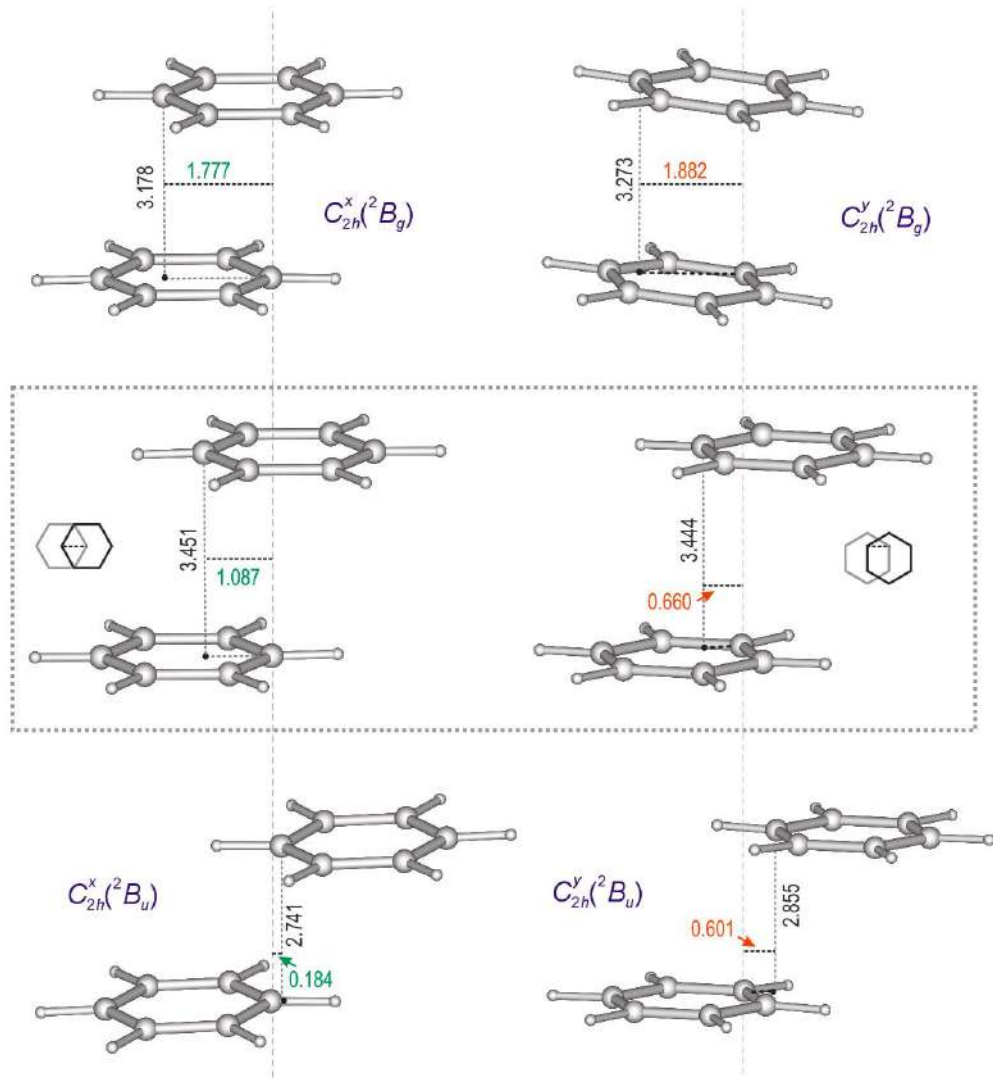
**Рисунок 4.12.** Стационарные структуры  $(C_6H_6)_2^{++}$ . Вид ОЗМО по данным DFT и OO-RI-MP2 расчётов.

На Рисунке 4.13 показаны геометрические параметры, характеризующие степень относительного сдвига фрагментов в нейтральных и катион-радикальных структурах  $C_{2h}$ . При переходе от нейтральных структур к **A** и **D** этот сдвиг уменьшается, а к **B** и **C** - увеличивается. Аналогично, в структуре **F**, возникающей в результате удаления электрона с ВЗМО, относительный сдвиг фрагментов меньше, чем в нейтральной структуре  $C_s$ , а в структуре **G**, возникающей в результате удаления электрона из ВЗМО-1, больше.

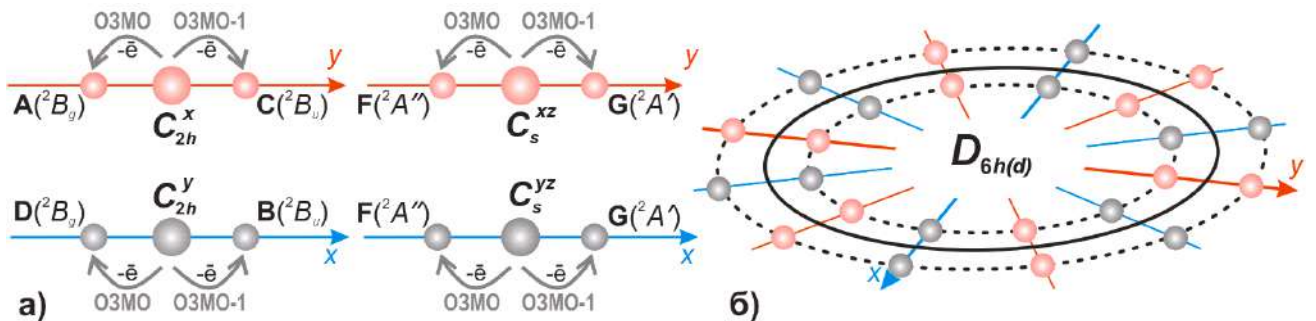
Таким образом, каждая структура, соответствующая минимуму или ПС на ППЭ  $(C_6H_6)_2$ , порождает пару стационарных структур  $(C_6H_6)_2^{++}$  (Рисунок 4.14а). Структуры такой пары различаются строением ОЗМО и степенью относительного сдвига фрагментов и отвечают разным электронным состояниям  $(C_6H_6)_2^{++}$ , т.е. являются орбитальными изомерами.

Естественно, что в каждом наборе возникающих катион-радикальных структур существуют циклы аналогичные описанным для  $(C_6H_6)_2$  (рис. 4.14б). Изменение относительного смещения фрагментов не сказывается на числовых обозначениях структур. В результате ППЭ  $(C_6H_6)_2^{++}$  можно представить в виде набора двух областей, каждая из которых аналогична ППЭ сэндвичего димера бензола.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Пока это утверждение достаточно формально; сохранение типа стационарных структур и путей их взаимных превращений будет показано ниже.



**Рисунок 4.13.** Расстояния между фрагментами и величины их относительных сдвигов (в ангстремах) для некоторых стационарных структур сэндвичего димера бензола и его КР. Центральная рамка: структуры  $(C_6H_6)_2$ ,  $C_{2h}^x$  (слева) и  $C_{2h}^y$ . Сверху и снизу представлены соответствующие структуры для  $(C_6H_6)_2^{+}$ . Данные расчетов V3LYP-D3/6-31G\*.



**Рисунок 4.14.** Построение схемы ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$ : а) Возникновение катион-радикальных структур при ионизации стационарных структур  $(C_6H_6)_2$ . б) Удвоение циклов псевдоповорота: чёрная сплошная линия - цикл нейтрального димера, пунктирные линии - циклы  $(C_6H_6)_2^{+}$  (внутренний соответствует трансформациям  $B \rightarrow A$  или  $F \leftrightarrow F'$ , внешний -  $B \rightarrow C$  или  $G \leftrightarrow G'$ ).



В [155] мы назвали эти области «домен 1» и «домен 2», где индекс 1 отнесли к области, объединяющей структуры, возникшие при удалении электрона с ВЗМО стационарных структур нейтрального предшественника, а индекс 2 – с ВЗМО-1. Полученная картина согласуется с выводом [145]: «the benzene dimer cation may move on two distinct potential surface which ...are associated with states that belong to different irreducible representation in  $C_{2h}$  symmetry... and whose singly occupied MOs have therefore different nodal properties"». Авторы цитируемой работы сочли области 1 и 2 независимыми, полагая, что переход между ними возможен лишь при полной локализации неспаренного электрона на одном из двух бензольных колец.

Далее будет показано, что полученная из общих соображений схема ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$  воспроизводится непосредственными расчётами и не зависит от метода, которым эти расчёты выполнены, а также, что два упомянутых домена не являются независимыми. Эти домены лежат на одном листе ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+}$ ; переход между ними не сопровождается локализацией ОЗМО на одном из фрагментов димера.

#### 4.2.4. Результаты расчётов

Результаты проведенных нами расчетов для стационарных структур  $(C_6H_6)_2^{+}$  сведены в Таблицу 4.3. Значения относительных энергий **A - D** близки полученным в [145], насколько этого можно ожидать для столь пологих поверхностей. Согласно нашим данным, ни одна из  $C_{2h}$  структур не является минимумом ППЭ на уровне DFT расчётов. Все они неустойчивы по отношению к дальнейшему понижению симметрии. Присутствие дополнительных мнимых частот было отмечено и в [145], однако структуры с пониженной симметрией рассмотрены не были. В нашем рассмотрении они обозначены теми же буквами, что и структуры-предшественники, но в строчном варианте.

По данным методов OO-MP2 и EOM-IP-CCSD, структуры **A** и **C** соответствуют минимумам<sup>1</sup> ППЭ. В силу этого количество стационарных структур на ППЭ, полученной из расчётов данными методами, меньше. Но поскольку анализ нормальных колебаний на этих уровнях оказался невозможен,<sup>2</sup> тип стационарных точек ППЭ и

<sup>1</sup> См. комментарий «в» к Таблице 3.3.

<sup>2</sup> См. комментарий «б» к Таблице 3.3.

**Таблица 4.3.** Полные (E, а.е.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии стационарных структур  $(C_6H_6)_2^{+ \cdot}$ .<sup>a)</sup>

Структура, симметрия	$\omega B97X-D/cc-pVDZ$		$\omega B97X-D/6-31G^*$		B3LYP-D3/6-31G*		OO-RI-MP2/ cc-pVDZ		EOM-IP-CCSD/ cc-pVDZ	
	E ( $n^b$ )	$\Delta E$	E ( $n^b$ )	$\Delta E$	E ( $n^b$ )	$\Delta E$	E	$\Delta E$	E	$\Delta E$
домен 1										
<b>D</b> $C_{2h}^y (^2B_g)$	-464.06323 (1)	0.11	-464.03753 (1)	0.11	-463.91999 (1)	0.23	-462.769298	0.29	-462.792829	0.15
<b>A</b> $C_{2h}^x (^2B_g)$	-464.06333 (1)	0.05	-464.03766 (1)	0.03	-463.92016 (1)	0.12	<b>-462.769762</b>	<b>0</b>	<b>-462.793065</b>	<b>0.</b>
<b>a</b> $C_2^x (^2B)$	<b>-464.06341 (0)</b>	<b>0.</b>	<b>-464.03771 (0)</b>	<b>0.</b>	<b>-463.92035 (0)</b>	<b>0.</b>	- <sup>b)</sup>		- <sup>b)</sup>	-
<b>F</b> $C_s^{yz} (^2A'')$	-464.06327 (1)	0.09	-464.03760 (1)	0.07	-463.92009 (1)	0.16	-462.769442	0.20	-462.792870	0.12
домен 2										
<b>C</b> $C_{2h}^x (^2B_u)$	-464.05937 (1)	2.54	-464.03437 (1)	2.10	-463.91807 (1)	1.43	<b>-462.764413</b>	<b>3.36</b>	-462.789738	<b>2.08</b>
<b>c</b> $C_2^x (^2B)$	<b>-464.05942 (0)</b>	<b>2.51</b>	<b>-464.03440 (0)</b>	<b>2.08</b>	<b>-463.91813 (0)</b>	<b>1.39</b>	- <sup>b)</sup>	-	- <sup>b)</sup>	-
<b>B</b> $C_{2h}^y (^2B_u)$	-464.05759 (2)	3.65	-464.03234 (3)	3.36	-463.91702 (2)	2.09	-462.761838	4.97	-462.787425	3.54
<b>b</b> $C_1 (^2A)$	-464.05794 (1)	3.43	-464.03274 (1)	3.12	-463.91717 (1)	1.99	-462.762003	4.87	- <sup>r)</sup>	-
<b>G</b> $C_s^{xz} (^2A')$	-464.05875 (1)	2.93	-464.03365 (1)	2.54	-463.91763 (1)	1.70	-462.763626	3.85	-462.789007	2.55
переход между доменами										
<b>TS</b> $C_2 (^2B)$	-464.05782 (1)	3.49	-464.03256 (1)	3.23	-463.91657 (1)	2.7	-462.762566	4.52	-462.787708	3.36

<sup>a)</sup> Жирным шрифтом выделены данные, относящиеся к минимумам ППЭ.

<sup>b)</sup> Число мнимых собственных значений матрицы Гессе. Результаты численных расчётов гессиана на OO-MP2 уровне зависят от используемой величины приращения, а на уровне EOM-IP-CCSD требуют слишком больших ресурсов, поэтому в работе использованы данные DFT расчётов.

<sup>b)</sup> Нестационарная точка на данном уровне расчётов. Симметрия  $C_{2h}$  восстанавливается при оптимизации геометрии.

<sup>r)</sup> Найти структуру не удалось. Процесс оптимизации не сходится, но и симметрия не восстанавливается.

отношения между ними определялись по результатам DFT расчётов. Затем полученная картина была обобщена с учётом данных методов более высокого уровня.

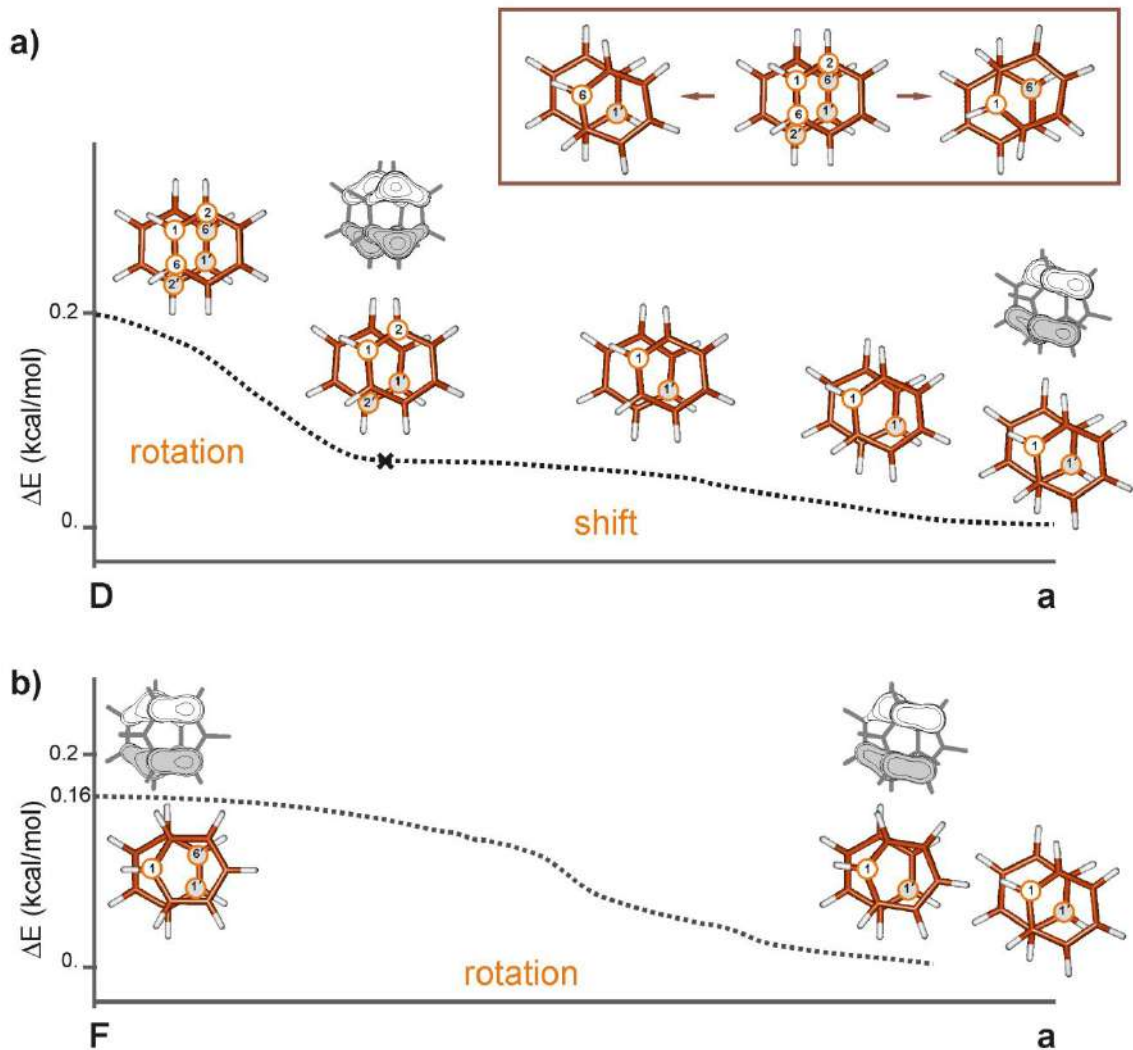
Возможность такого обобщения следует из качественного согласия результатов, полученных разными методами. Фактически, понижение симметрии структур **A** и **C** до  $C_2$ , происходящее на уровне DFT, является единственным отличием в этих результатах, причём на общую картину не влияющим, поскольку соответствующий выигрыш в энергии (Таблица 4.3), и изменение структуры ОЗМО незначительны. Поэтому в дальнейшем рассмотрении мы пренебрежём отмеченным расхождением и будем полагать, что минимумам энергии доменов **1** и **2** соответствуют структуры **A** и **C**.<sup>1</sup> Данное пренебрежение позволяет получить схему ППЭ  $(C_6H_6)_2^{++}$ , не зависящую от расчётного метода.

Остальные структуры (**D**, **F**, **b** и **G**), согласно нашим данным, являются ПС вырожденных превращений структур минимальной энергии  $A \leftrightarrow A'$  и  $C \leftrightarrow C'$ . На Рисунках 4.15 и 4.16 показаны примеры сечений ППЭ  $(C_6H_6)_2^{++}$  вдоль внутренних координат реакции (IRC), связывающих эти ПС с соответствующими минимумами: **D** → **A** (Рисунок 4.15а), **F** → **A** (Рисунок 4.15б), **b** → **C** (Рисунок 4.16а), **G** → **C** (Рисунок 4.16б). Рассмотрим структурные изменения, происходящие при движении димера вдоль реакционных координат.

В ПС трансформации **D** → **A** вид координаты реакции соответствует относительно повороту бензольных колец. Как видно из Рисунка 4.15а, именно поворот и происходит на первом этапе превращения. Точка, помеченная крестом, конечная в IRC расчете со стандартной точностью. В этой точке значения градиентов близки к нулю, и она определяется как минимум. Однако дальнейшая оптимизация геометрии полученной структуры или изначальное проведение IRC-расчетов с повышенной точностью свидетельствуют, что помеченная точка является точкой перегиба. После нее поворот колец сменяется их относительным сдвигом, и только в процессе дальнейшего движения изменяется электронное состояние системы и мы получаем другой орбитальный изомер - структуру **a** (**A**).

Согласно введенным обозначениям, на Рисунке 4.15а изображена структура **a(1-1')**. Движение в противоположном направлении реакционной координаты приводит к структуре **a(6-6')**.

<sup>1</sup> При описании конкретных данных DFT расчётов указаны реально полученные структуры.

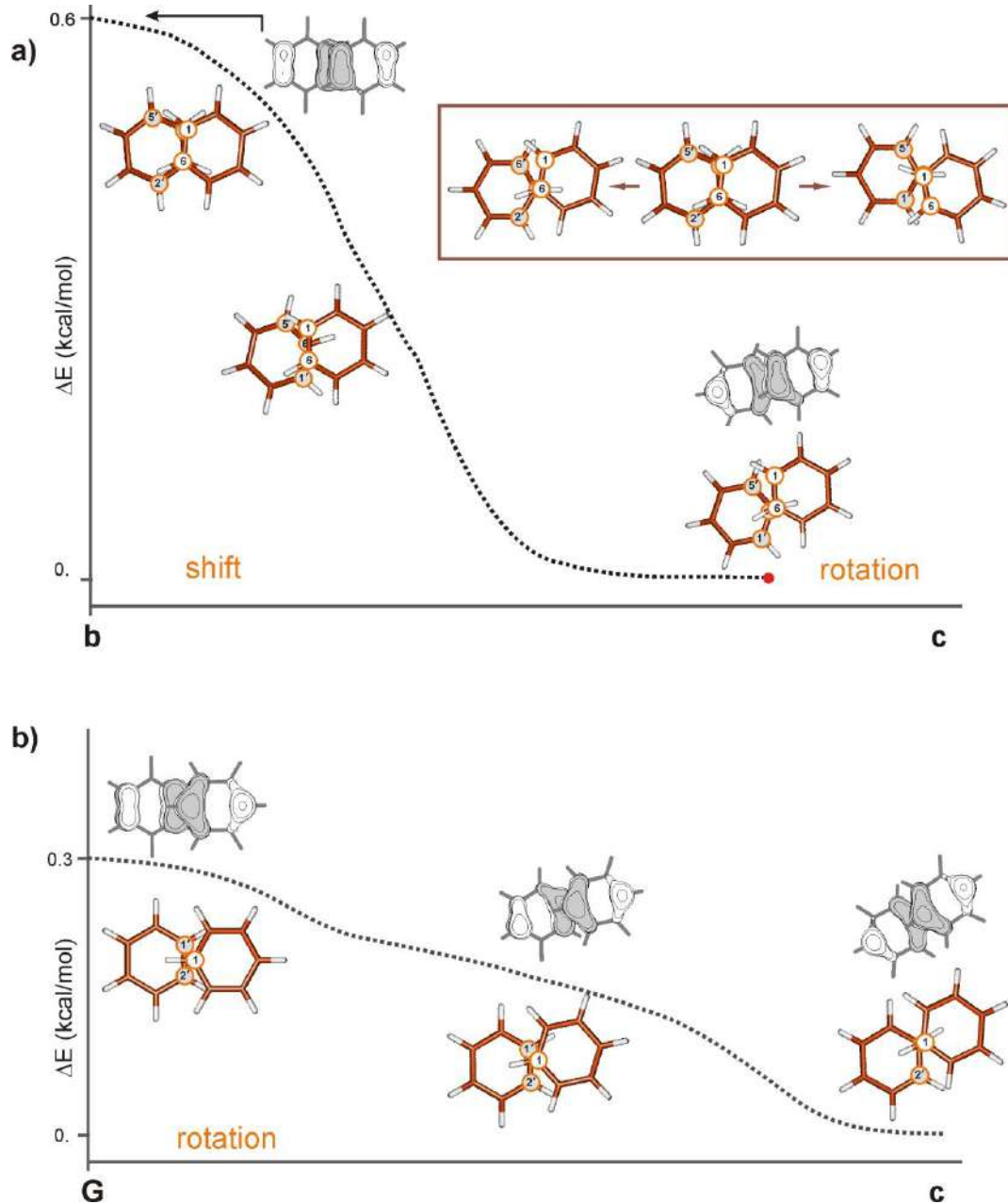


**Рисунок 4.15.** Сечения ППЭ  $(C_6H_6)_2^{2+}$  вдоль IRC для трансформаций,  $D \rightarrow a$  (a) and  $F \rightarrow a$  (b) (данные V3LYP-D3/6-31G\* расчётов). Вид ОЗМО для избранных точек. В рамке – трансформация  $a \leftarrow D \rightarrow a'$ , осуществляемая посредством относительного поворота колец, как это предполагалось в [145]. Для идентификации структурных версий даны номера некоторых атомов углерода. Цифры со штрихами относятся к фрагменту, расположенному дальше от наблюдателя.

В случае трансформации  $F \rightarrow A$  (a) МО одного из фрагментов ПС **F** изначально соответствует строению ОЗМО структуры **A** (Рисунки 4.12 и 4.15б). В ходе трансформации этот фрагмент подстраивает своё положение (поворачивается), следуя эволюции ОЗМО второго фрагмента. (Рисунок 4.16б). Изображенная на Рисунке 4.15б версия ПС **F** отвечает за конформационное превращение  $a(1-1') \leftrightarrow a(1-6')$ .

Пути вырожденных превращений  $C \leftrightarrow C'$  показаны на Рисунке 4.16. Координатой реакции  $b \rightarrow C$  является относительный сдвиг фрагментов димера (Рисунок 4.16а). При движении вдоль этой координаты меняется тип ОЗМО. Конечная структура, помеченная на рисунке красной точкой, отличается от **c** бóльшим углом относительного поворота

фрагментов, однако практически не отличается по энергии. Чрезвычайная пологость ППЭ в окрестности глобального минимума не позволяет в рамках заложенного алгоритма расчетов изменить координату реакции и достичь точки **c**. Изображённая на Рисунке 4.16а кривая является частью пути  $\mathbf{c}(1-1') \leftrightarrow \mathbf{c}(6-6')$ .



**Рисунок 4.16.** Сечения ППЭ  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{++}$  вдоль IRC для трансформаций,  $\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c}$  (а) and  $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{c}$  (б) (данные V3LYP-D3/6-31G\* расчётов). Вид ОЗМО для избранных точек. В рамке – трансформация  $\mathbf{c} \leftarrow \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{c}'$ , осуществляемая посредством относительного поворота колец, как это предполагалось в [145]. Для идентификации структурных версий даны номера некоторых атомов углерода. Цифры со штрихами относятся к фрагменту, расположенному дальше от наблюдателя.

Потенциальная кривая вырожденного превращения  $c \leftrightarrow c'$  через ПС **G** показана на Рисунке 4.16b. Как и в случае трансформации  $F \rightarrow a$ , в ПС, имеющем симметрию  $C_s$ , один из фрагментов уже обладает строением ОЗМО, необходимым для перехода к минимуму, поэтому он лишь подстраивается под изменение распределения электронной плотности во втором фрагменте. Изображенная на рисунке версия ПС соответствует конформационному переходу  $c(1-1') \leftrightarrow c(1-2')$ .

Высоты энергетических барьеров для двух путей превращений  $A \leftrightarrow A'$  близки. В случае превращения  $C \leftrightarrow C'$  путь через ПС **G** энергетически более выгоден, чем через **b**.

Последовательное продолжение структурных превращений, изображенных на Рисунках 4.15 и 4.16, приводит к замкнутым циклам, объединяющим по двенадцать стационарных структур (Рисунок 4.17), шесть минимумов и шесть ПС ( $6A + 6D$ ,  $6F + 6E$ ,  $6C + 6b^1$ , и  $6C + 6G$ ).

Рисунок 4.17 показывает, как происходят превращения  $A \leftrightarrow A'$  и  $C \leftrightarrow C'$  и как при этом меняется тип ОЗМО. При построении путей трансформаций, протекающих через ПС **F** и **G**, мы фиксировали положение кольца, ОЗМО которого изменяется, и следили за движением кольца, в котором ОЗМО остаётся неизменной. Такой подход позволил выявить связь между изменением взаимного положения фрагментов и изменениями геометрии и электронной структуры каждого из них.

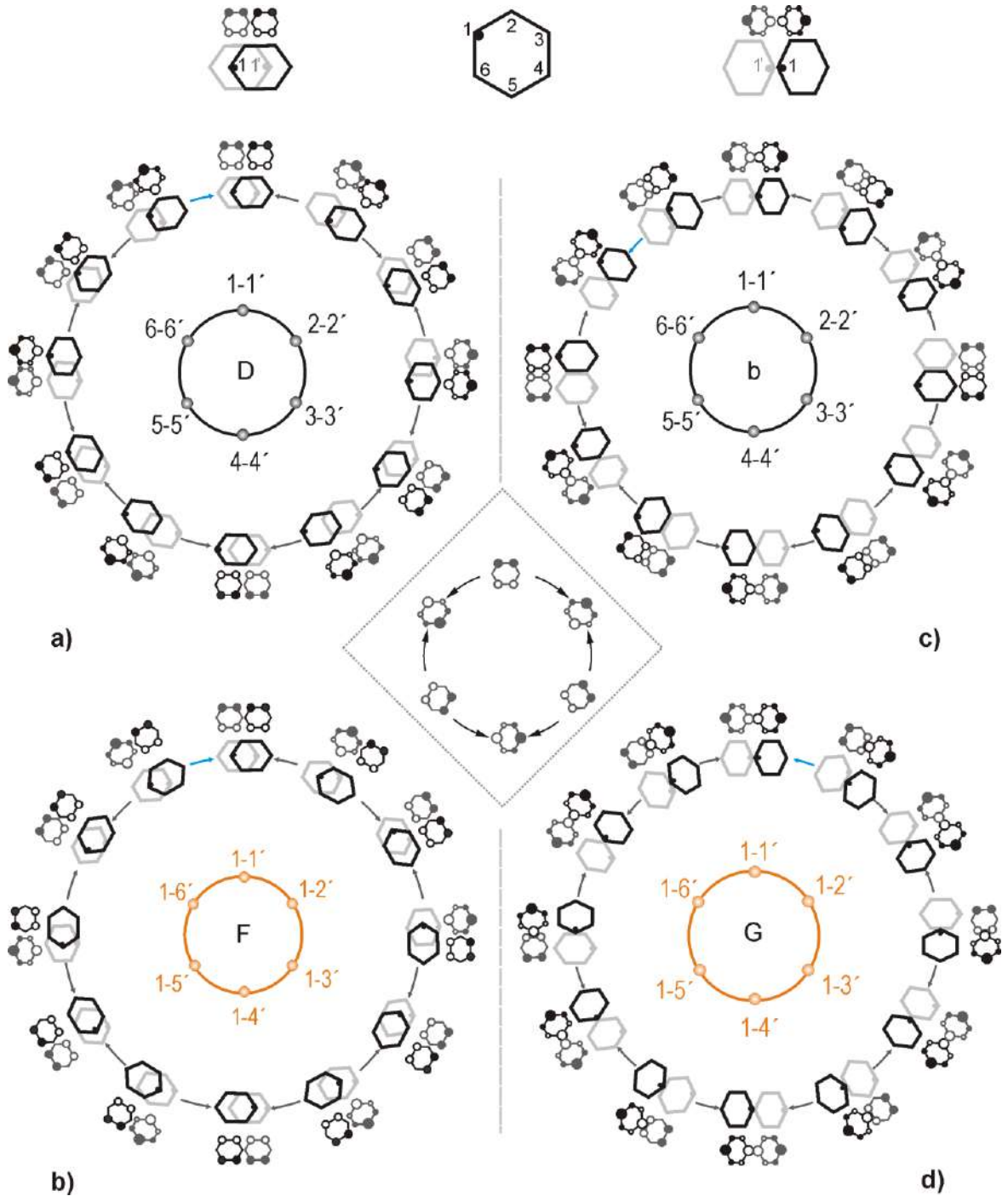
Наблюдаемая эволюция ОЗМО ясно указывает на то, что относительное движение фрагментов  $(C_6H_6)_2^{++}$  связано с их индивидуальным псевдотворением, полностью аналогичным таковому в КР бензола (схема псевдотворения  $C_6H_6$  показана в центральном фрагменте Рисунка 4.17). За один цикл относительного движения псевдотворение фрагментов происходит дважды (дважды обходится соответствующее коническое пересечение). В этом случае отсутствует скачок фазы волновой функции, свойственный псевдотворению  $C_6H_6$ .

Циклы на рис. 4.17 могут быть однозначно сопоставлены с циклами превращений нейтрального димера бензола  $C_{2h}^x \leftrightarrow C_{2h}^{x'}$  (Рисунки 4.9а, 4.10).<sup>2</sup> А это означает, что прямые расчеты полностью подтвердили выводы предыдущего раздела этой статьи об архитектуре ППЭ  $(C_6H_6)_2^{++}$ . Эта поверхность состоит из двух областей (доменов), каж-

<sup>1</sup> Из-за зеркальной симметрии искажения, понижающего симметрию структуры **B**, на ППЭ имеется двенадцать структур **b**; для простоты мы пренебрегаем этим фактом.

<sup>2</sup> Изображения структур на рис. 3.17а и 3.17с повернуты на -90 градусов по сравнению с изображениями на рис. 3.9а.

дая из которых подобна ППЭ сэндвичего димера бензола. Каждый домен объединяет тридцать шесть вариантов структур симметрии  $C_{2h}^x$ , A или C.



**Рисунок 4.17.** Схемы желобов ППЭ КРД бензола, при движении по которым осуществляются конформационные превращения вида  $A \leftrightarrow A$  (слева) и  $C \leftrightarrow C$  (справа). В центре каждой схемы указан тип соответствующего ПС. Показаны взаимопревращения структур и эволюция ОЗМО. Стрелки направлены в сторону понижения энергии, от ПС к минимумам ППЭ. Минимумам присвоены цифровые обозначения (см. текст). Синим цветом выделены стрелочки, соответствующие участкам ППЭ, изображенным на Рисунках 4.15 и 4.16. В центральной рамке дана схема псевдоповращения КР бензола.

Схемы, изображённые на Рисунке 4.11, в равной степени применимы для описания вырожденных превращений  $A \leftrightarrow A'$  и  $C \leftrightarrow C'$ . Вертикальные и горизонтальные линии на схеме соответствуют превращениям, проходящим через ПС **F** или **G**. Линия, выделенная оранжевым цветом, соответствует циклам, показанным на Рисунках 4.17б и 4.17г. Диагональная зеленая пунктирная линия соответствует одной из каждой шестёрки трансформаций, проходящих через ПС **D** или **b**, а именно – вариантам, показанным на рис. 4.17а и 4.17в.

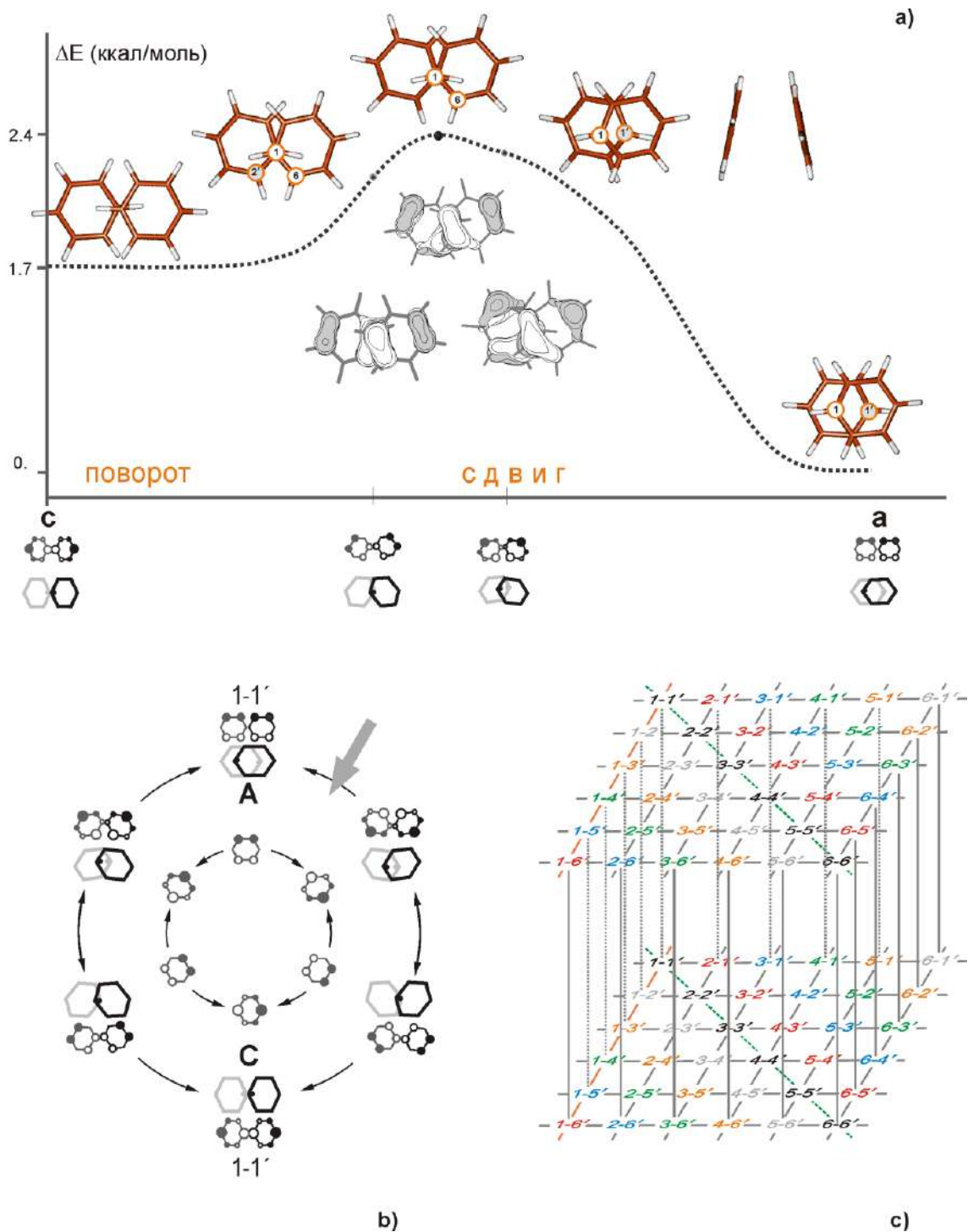
Заметим, что если провести диагональные линии в направлении слева-снизу вправо-вверх, они будут отвечать чистому относительному повороту фрагментов, предложенному в качестве механизма структурных превращений  $(C_6H_6)_2^{+}$  в [145]. Один из вариантов реализации такого поворота связывает следующие версии: (1-6'), (2-5'), (3-4'), (4-3'), (5-2'), (6-1'); фрагменты данных циклов показаны в отдельных рамочках на Рисунках 4.15 и 4.16. Как следует из наших результатов, данный механизм взаимопревращений стационарных структур орбитальных изомеров КРД бензола не реализуется. Относительный поворот фрагментов  $(C_6H_6)_2^{+}$  происходит на достаточно малые углы и не приводит к изменению версии сборки димера.

Таким образом, области ППЭ КРД бензола, соответствующие двум доменам, могут быть представлены в виде двух торов, внутренняя структура которых топографически подобна.

Следующий вопрос, который возникает - являются ли эти области независимыми. Ответ на него отрицательный. Мы связали домены **1** и **2** друг с другом, обнаружив путь взаимного превращения их структур минимальной энергии,  $A \leftrightarrow C$  (Рисунок 4, 18а,б). Этот путь является путём обхода конического пересечения термов электронных состояний  ${}^2B_g$  и  ${}^2B_u$ . Обход происходит при понижении симметрии ( $C_{2h} \rightarrow C_2$ ) за счёт небольшого относительного поворота фрагментов: центр инверсии исчезает, и неприводимые представления  $B_g$  и  $B_u$  группы  $C_{2h}$  сливаются в одно представление  $B$  группы  $C_2$ . Таким образом, обход пересечения термов происходит без «localization spin and charge in one of the benzene rings», как это предполагалось в [145]. Найденное ПС для превращения  $A \leftrightarrow C$  имеет симметрию  $C_2^x({}^2B)$  (Таблица 4.3, Рисунок 4, 18а).

Координата реакции в окрестности ПС представляет собой относительный сдвиг фрагментов, что кажется достаточно очевидным, так как структуры **A** и **C** геометрически различаются степенью относительного смещения бензольных колец. Сдвиг сопро-





**Рисунок 4.18.** а) Путь взаимопревращения электромеров  $c \leftrightarrow a$ . Темно-серый кружок – ПС, светло-серые штрихи на оси абсцисс соответствуют точкам, для которых даны изображения ОЗМО. Значения  $\Delta E$  получены методом V3LYP-D3/6-31G\*.

б) Схема перекрестного превращения  $C(1-1') \leftrightarrow A(1-1')$ , сопоставленная со схемой псевдотворнения КР бензола (в центре). Большая серая стрелка отмечает положения скачка фазы волновой функции.

в) Полная схема ППЭ КРД бензола. Показана только часть вертикальных линий, схематически изображающих циклы перекрестного превращения  $C \leftrightarrow A$ .

вождается нарушением параллельного расположения колец, присущего структурам, отвечающим минимумам ППЭ. Описанная трансформация не изменяет числовую нотацию (вариант сборки) структур. На рисунке 4.18а структура  $c(1-1')$  переходит в структуру  $a(1-1')$ .

Дополнив изображенную на рисунке кривую зеркально-симметричной, мы получим замкнутый цикл, изображенный на Рисунке 4.18b. Для сопоставления там же изображен цикл псевдовращения КР бензола. Видно, что при обсуждаемых трансформациях  $(C_6H_6)_2^{++}$  и  $C_6H_6^{+}$ , их ОЗМО изменяются одинаково. Псевдовращение каждого фрагмента осуществляется в цикле  $C \leftrightarrow A$  только один раз, следовательно наблюдается скачок фазы волновой функции, что отражено на рисунке большой серой стрелкой.

Интересно, что вырожденные превращения структур  $(C_6H_6)_2^{++}$  ассоциируются с кажущимся вращением фрагментов (и их ОЗМО) в одном направлении. При их взаимопревращении направления кажущегося вращения фрагментов противоположны. В этом случае не возникает иллюзии вращения системы в целом. Вместо псевдовращения димера мы имеем встречное псевдовращение его фрагментов.

Таким образом, домены **1** и **2** связаны попарными взаимопревращениями своих структур минимальной энергии. Полная схема ППЭ КРД бензола представлена на Рисунке 4.18с, но там изображены не все линии, отвечающие превращению  $C \leftrightarrow A$ . Очевидно, что такие линии должны связывать все противоположащие структуры (структуры имеющие одну нотацию). Также следует не забывать, что каждая такая линия на самом деле является циклом, который есть обход конического пересечения.

Чтобы доказать, что найденные пути трансформации структур  $C$  и  $A$  сохраняются и на уровне EOM-IP-CCSD, были выполнены точечные расчеты вдоль IRC для всех обсуждаемых энергетических профилей, которые показали, что переход к методу более высокого уровня не приводит к качественным изменениям этих потенциальных кривых.

Таким образом, псевдовращение является механизмом не только вырожденных превращений орбитальных изомеров  $(C_6H_6)_2^{++}$ , но и их взаимопревращений. Катион-радикальный димер соединяет воедино псевдовращение, присущее  $(C_6H_6)_2$  и КР бензола. В случае  $(C_6H_6)_2^{++}$  псевдовращение является многоканальным процессом. Мы снова можем сопоставить это с классическим примером - псевдовращением молекулы циклопентана [156]. На ППЭ этой молекулы - только один жёлоб псевдовращения, а ППЭ её КР представляет собой сеть таких желобов (параграф 3.5, [126]). Напомним, что в преды-

дущем параграфе были рассмотрены ППЭ комплексов вида  $[\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot} \dots \text{M}]$ , и все рассмотренные поверхности оказались сложными системами, объединяющими несколько циклов псевдовращения.

В случае псевдовращения КР бензола иллюзия вращения создается круговыми колебаниями атомов вокруг положений равновесия; реакционная мода — плоскостное искажение кольца. То же самое наблюдается (см. параграф 4.1) и в случае ассоциатов КР бензола с молекулой М, расположенной в плоскости бензольного кольца. При псевдовращении КР бензола М сохраняет свое положение. Картина принципиально меняется, когда М находится выше ароматической плоскости и взаимодействует с  $\pi$ -системой  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+\cdot}$ . В этом случае координатой структурного превращения комплекса  $[\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot} \dots \text{M}]$  является изменение положения М относительно атомов бензольного кольца. Однако этот сдвиг неразрывно связан с плоскостными искажениями колец (псевдовращением), при которых изменяется распределение электронной плотности в кольце. Собственно, это изменение и вызывает смещение М. Аналогично, в ПС всех обсуждаемых превращений  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+\cdot}$  координатой превращения является относительное движение фрагментов. Однако очевидно, что это движение вызвано изменением распределения плотности ОЗМО при псевдовращении этих фрагментов. Иллюзия вращения  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{+\cdot}$  создается суперпозицией псевдовращения фрагментов и их относительных смещений.

Энергетическая предпочтительность домена **1** позволяет полагать, что экспериментальное значение константы СТВ, отвечающее двенадцати эквивалентным протонам, определяется усреднением по структурам этого домена. Полученный в расчетах низкий барьер псевдовращения ( $<0.35$  ккал / моль по данным использованных методик) делает возможным такое усреднение. Расчетное (B3LYP-D3/cc-pVDZ) значение константы  $\bar{a}$  ( $^{12}\text{H}$ ) =  $-2.15$  Гс близко полученным экспериментально  $-2.15 \div -2.24$  Гс.

Поскольку изложенный материал достаточно обширен и изобилует деталями, что, возможно, делает его сложным для восприятия, помимо собственно выводов, кратко повторим основные моменты исследования.

Построена схема адиабатической ППЭ структурно нежёсткого сэндвичего димера бензола. Сложное многоямное строение этой ППЭ обусловлено псевдоэффектом ЯТ в высокосимметричных структурах  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  –

«правильный сэндвич» и «скрученный сэндвич», а также наличием шести вариантов сборки этих структур. Данная чрезвычайно плоская потенциальная поверхность объединяет тридцать шесть эквивалентных минимумов, которым соответствуют структуры симметрии  $C_{2h}$ , почти безбарьерно трансформирующиеся друг в друга. Пути этих превращений представляют собой систему взаимопересекающихся циклов псевдовращения.

Еще более сложное строение имеет ППЭ КР димера бензола. Архитектура этой ППЭ была рассмотрена качественно на основе структуры ППЭ  $(C_6H_6)_2$ , а затем на основе результатов квантовохимических расчетов различного уровня. Возможность удаления электрона с ВЗМО и ВЗМО-1  $(C_6H_6)_2$  приводит к двухдоменной архитектуре ППЭ. Каждый домен соответствует своему электронному состоянию  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ , иными словами, каждый домен представляет собой ППЭ одного из двух орбитальных изомеров  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ . Топография доменов повторяет топографию потенциальной поверхности  $(C_6H_6)_2$ . Каждый орбитальный изомер «псевдовращается», двигаясь по соответствующим потенциальным кривым (желобам псевдовращения) в рамках своего домена так же, как это делает  $(C_6H_6)_2$ , но в случае псевдовращения  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  помимо изменения строения димера в целом происходят изменения геометрического и электронного строения его фрагментов. Они аналогичны тем, которые происходят при псевдовращении КР бензола. Таким образом, конформационное поведение  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  есть сочетание структурных трансформаций  $(C_6H_6)_2$  и КР бензола. Структуры минимальной энергии  $C_{2h}^x$ , принадлежащие разным доменам, но представляющие один и тот же вариант сборки, могут переходить друг в друга.

Полученные данные проясняют ряд представлений о, казалось бы, очень тщательно изученных объектах:

неопределенность выбора структуры PDS в литературе разрешается в пользу структуры  $C_{2h}^x$ , которая по данным нашего качественного анализа является минимумом ППЭ;

несмотря на крайнюю плоскостность ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  вблизи стационарных точек по отношению к относительному вращению фрагментов, структурная

нежесткость димера связана не с этим вращением, как утверждается в [145], но с псевдовращением;

участки ППЭ (домены), соответствующие орбитальным изомерам  $(C_6H_6)_2^{+*}$ , не являются обособленными, взаимопревращение структур реализуется в ходе обхода пересечения термов электронных состояний  ${}^2B_g$  и  ${}^2B_u$  в результате понижения симметрии  $C_{2h} \rightarrow C_2$  и не требует «полной локализации неспаренного электрона на одном из бензольных колец».

Взаимное превращение орбитальных изомеров  $(C_6H_6)_2^{+*}$  не создает иллюзии вращения системы в целом; то есть, не является псевдовращением. Однако каждый фрагмент димера изменяет свою геометрию и электронную структуру, как это делает изолированный КР бензола в ходе псевдовращения. Взаимопревращение орбитальных изомеров является результатом согласованного псевдовращения фрагментов и их относительного смещения. Высоты барьеров превращения достаточно малы, чтобы рассматривать  $(C_6H_6)_2^{+*}$  как структурно нежесткий объект. Близость расчетной константы СТВ с протонами к экспериментально измеренным значениям является косвенным подтверждением правильности наших представлений об архитектуре адиабатической ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+*}$ .

Результаты исследования практически не зависят от метода расчетов, поскольку основные особенности рассматриваемых систем определяются симметрией.

### 4.3. Анион-радикальные димеры полифтораренов

В литературе имеется множество экспериментальных свидетельств образования КРД ([157 – 162] и ссылки там) при взаимодействии КР ароматических соединений с молекулами-предшественниками. А вот указания на образование димерных АР достаточно редки (см. [163] и ссылки там). Среди немногочисленных примеров – анион радикальные димеры (АРД)<sup>1</sup> антрацена, зафиксированные при радиоллизе замороженного раствора диантрацена [164]. Однако при размораживании спектральные линии, отвечающие АРД, исчезают, что говорит о том, что при низкой температуре

<sup>1</sup> Здесь и далее под АРД понимается гомодимер.

димер стабилизируется матрицей. Известны примеры образования АД в жидких растворах. Так методом time-resolved infrared detection coupled with pulse radiolysis показано существование АД 4-н-гексил-4-циано-бифенила [163]. Образование АД октафторнафталина  $((C_{10}F_8)_2^{\cdot\cdot})$  и 1,2,4,5-тетрафторбензола  $((1,2,4,5-F_4C_6H_2)_2^{\cdot\cdot})$  в *n*-гексановом растворе было обнаружено методом флуоресцентно-детектируемого ЭПР [41].

Нашим соавторам из ИХКГ СО РАН методами спиновой химии (ОД ЭПР и ВМЭ) удалось получить [165] экспериментальные свидетельства образования в неполярных растворах АД еще двух полифтораренов – декафторбифенила  $(C_{12}F_{10})$  и 4-аминононафторбифенила  $(NH_2C_{12}F_9)$ . Изолированные  $C_{12}F_{10}^{\cdot\cdot}$  [35] и  $NH_2C_{12}F_9^{\cdot\cdot}$  [45] были ранее зафиксированы ими же методом ОД ЭПР.

В результате, на момент написания работы [165] (а также и настоящей диссертации) было известно всего четыре представителя АД полифтораренов. Представлялось актуальным изучить электронное и пространственное строение всех представителей ряда в едином теоретическом приближении, дать интерпретацию констант СТВ генерированных АД,  $(C_{12}F_{10})_2^{\cdot\cdot}$  и  $(NH_2C_{12}F_9)_2^{\cdot\cdot}$ , и ответить на вопрос, почему обсуждаемый ряд столь малочислен.

Строение изолированных АД, димеры которых обсуждаются в данном параграфе, было изучено ранее (см. ссылки в Таблице 4.5, а также параграфы 2.1.5, 2.1.6). Для всех этих АД характерны структурная нежесткость и сложное строение ППЭ [19]. Как правило, расчеты методом V3LYP/6-31+G\*, выполненные для газовой фазы, хорошо воспроизводят константы СТВ с ядрами  $^{19}F$ ,  $a_F$ , [19]. Это и определило выбор метода для исследований возможности образования и строения АД полифтораренов. Однако, АД  $1,2,4,5-F_4C_6H_2^{\cdot\cdot}$  относится к немногочисленным исключениям; для него методом V3LYP/6-31+G\* получено (Таблица 4.5) явно завышенное значение  $a_F$ . Величина этой константы (Таблица 4.6) сильно зависит от метода расчета. Анализ данных Таблицы 4.6 в совокупности с выявленной неспособностью (см. параграф 2.1.3 и [40]) функционала V3LYP адекватно описать ППЭ АД 1,2,4-трифторбензола, позволяет предположить, что обсуждаемый метод плохо описывает структуры АД фтораренов, в которых внеплоскостные искажения заметным образом затрагивают связи С-Н. В рассматриваемых АД подобные структуры отсутствуют, что оправдывает использование нами функционала V3LYP.

**Таблица 4.5.** Экспериментальные и рассчитанные (выполнено усреднение по низкоэнергетическим структурам) константы СТВ (мТл) с ядрами  $^{19}\text{F}$  для AP полифтораренов, APД которых были зафиксированы экспериментально

AP	эксперимент	B3LYP/6-31+G*
$\text{C}_{10}\text{F}_8^{\cdot-}$	2.2 (4F), 2.8 (4F) [41]	2.2 (4F), 2.7 (4F) [44]
$1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2^{\cdot-}$	4.1 (4F) [34, 41]	7.2 (4F) [36]
$\text{C}_{12}\text{F}_{10}^{\cdot-}$	1.9 (4F), 2.6 (4F), 7.2 (2F) [35]	1.9 (4F), 2.8 (4F), 7.1 (2F) [35]
$\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9^{\cdot-}$	4.2 (2F), 7.6 (2F), 19.4 (1F) [45]	4.0 (2F), 7.7 (2F), 18.7 (1F) [45]

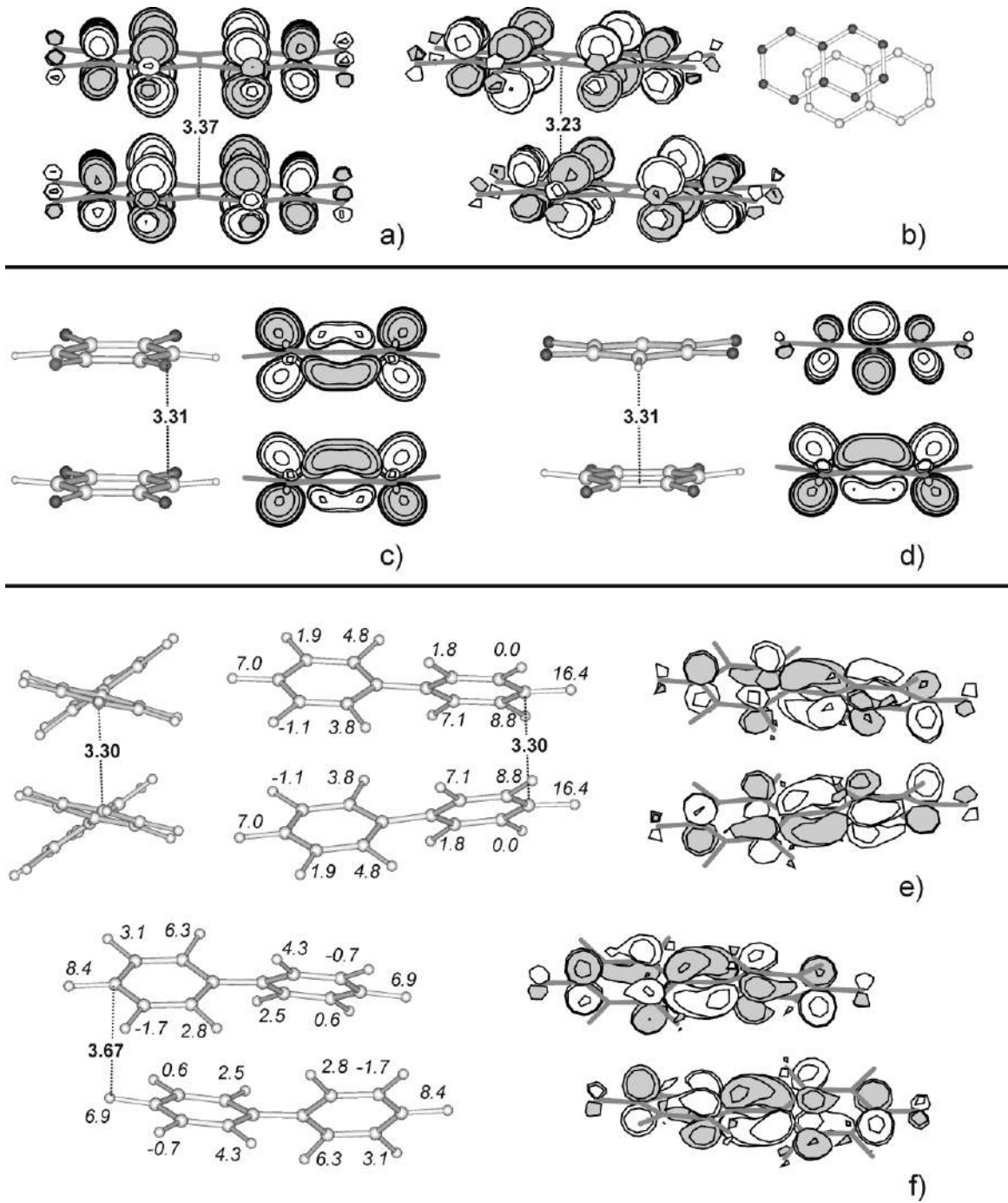
**Таблица 4.6.** Константы  $a_{\text{F}}$  (мТл) для  $1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2^{\cdot-}$ .

Метод расчёта	$a_{\text{F}}$
B3LYP/6-311+G**	6.6
B3LYP/augcc-pVDZ	6.2
BHLYP/6-31+G*	3.5
M06-2X/6-31+G*	4.6
B3LYP/6-31+G*/BHLYP/6-31+G*	5.2

### 4.3.1. Сэндвичевые анион-радикальные димеры

Результаты проведённых расчетов показали, что AP и молекула полифтораренов, не содержащих отличных от фтора заместителей ( $\text{C}_{10}\text{F}_8$ ,  $1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$  и  $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$ ), могут образовывать димерные комплексы, представляющие собой структуры типа «сэндвич», в которых неспаренный электрон делокализован в равной степени по двум эквивалентным фрагментам (Рисунок 4.19). Делокализация плотности неспаренного электрона, ослабляя вибронное взаимодействие  $\pi$ - и  $\sigma$ -состояний, приводит к тому, что фрагменты APД имеют практически плоское строение, в отличие от мономерных AP  $\text{C}_{10}\text{F}_8^{\cdot-}$ ,  $1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2^{\cdot-}$  и  $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^{\cdot-}$ , которым присущи выраженные внеплоскостные искажения. Данные Таблицы 4.7 позволяют сравнить степень внеплоскостных искажений в изолированных AP и соответствующих APД.

Любая МО сэндвичевого димера, образованного эквивалентными фрагментами, есть линейная комбинация орбиталей этих фрагментов. Для каждого обсуждаемого APД возможны два электронных состояния разной симметрии в зависимости от знака линейной комбинации орбиталей фрагментов, отвечающей ОЗМО. Безотносительно пространственной симметрии этого APД будем обозначать эти состояния как  $^2\Psi^+$ , когда



**Рисунок 4.19.** Никлоэнергетические структуры АД полифтораренов, отвечающие состояниям  ${}^2\Psi^-$  и  ${}^2\Psi^+$  и вид соответствующих ОЗМО.

**Сверху** – АД октафторнафталина,  $(\text{C}_{10}\text{F}_8)_2^{2-}$ , структуры «правильный сэндвич»,  $D_{2h}({}^2B_{3u})$  (a), и «parallel-displaced sandwich»,  $C_i$  (b).

**В центре** – АД 1,2,4,5-тетрафторбензола,  $(1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2^{2-}$ , структуры «правильный сэндвич»,  $D_{2h}({}^2A_g)$ , (c) и «twisted sandwich»,  $C_{2v}({}^2A_1)$ , (d). Для облегчения идентификации на изображениях структур атомов Н и F последние окрашены в темно-серый цвет.

**Внизу** – АД декафторбифенила,  $(\text{C}_{12}\text{F}_{10})_2^{2-}$ , структуры  $C_2({}^2A)$  (e) и  $C_2({}^2B)$  (f) с указанием рассчитанных констант СТВ с ядрами  ${}^{19}\text{F}$  (курсив).

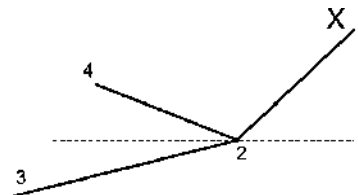
Все приведенные на рисунке численные данные получены для газовой фазы.



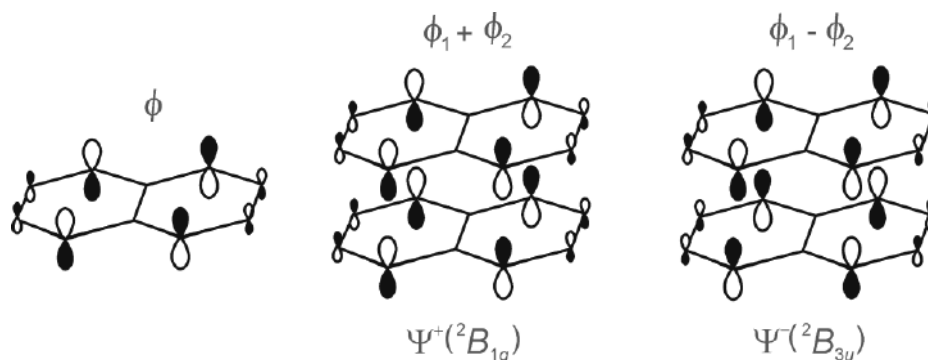
**Таблица 4.7.** Диэдральные углы ( $\theta$ , °)<sup>a)</sup>, характеризующие отклонение связей С–Х от плоскости ароматического кольца в структурах минимальной энергии АР полифтораренов и соответствующих АРД (B3LYP-D3/6-31+G\*)

АР, структура	$\theta$	АРД, структура	$\theta$
$C_{10}F_8^{2-}$ , $C_{2h}$	173.6 (C $_{\alpha}$ –F)	$(C_{10}F_8)_2^{2-}$ , $D_{2h}$	177.9 (C $_{\alpha}$ –F)
	172.3 (C $_{\beta}$ –F)		179.9 (C $_{\beta}$ –F)
1,2,4,5-F $_4$ C $_6$ H $_2^{2-}$ , $C_{2v}$	161.8 (C–H)	$(1,2,4,5-F_4C_6H_2)_2^{2-}$ , $C_{2v}$	175.7 (C–H)
	173.3 (C–F)		179.0 (C–F)
$C_{12}F_{10}^{2-}$ , $C_1$	149.7 (C $_4$ –F)	$(C_{12}F_{10})_2^{2-}$ , $C_2(^2A)$	173.5 (C $_4$ –F)

<sup>a)</sup>  $\theta$  определяется последовательностью атомов (1,2,3,4), как показано на схеме:



ОЗМО =  $1/\sqrt{2}(\phi_1 + \phi_2)$ , и  $^2\Psi^-$ , если ОЗМО =  $1/\sqrt{2}(\phi_1 - \phi_2)$ , где  $\phi_i$  является орбиталью одного из фрагментов. На Рисунке 4.20 данные ОЗМО показаны для АРД октафторнафталина. Электронные конфигурации  $^2\Psi^+$  и  $^2\Psi^-$  записываются как  $\{...\phi_1 + \phi_2\}^1, (\phi_1 - \phi_2)^0\}$  и  $\{...\phi_1 - \phi_2\}^1, (\phi_1 + \phi_2)^0\}$  соответственно, то есть состояния различаются перестановкой ОЗМО и НСМО. Релаксация геометрии этих состояний приводит к двум стационарным структурам, которые отвечают орбитальным изомерам. Пары таких структур для обсуждаемых АРД показаны на Рисунке 4.19.



**Рисунок 4.20.** Формирование ОЗМО нижних электронных состояний АРД октафторнафталина (для простоты показаны только углеродные атомы).

Строение ОЗМО, изображённых на Рисунке 4.19 демонстрирует связывающее взаимодействие  $\pi$ -систем фрагментов ( $\pi$ -stacking). В случае  $(C_{10}F_8)_2^{2-}$  при антисимметричной линейной комбинации МО фрагментов (состояние  $^2\Psi^-$ ) максимальное связывание обеспечивается строго вертикальным расположением фрагментов (конформация

$D_{2h}$ , Рисунок 4.19 а), а при симметричной (состояние  ${}^2\Psi^+$ ) для этого требуется параллельный сдвиг фрагментов относительно друг друга (Рисунок 4.19 б), что приводит к структурам типа «parallel-displaced sandwich» (PDS) ( $C_i$ ). Структура  $D_{2h}$  отвечает глобальному, а  $C_i$  – локальным минимумам ППЭ АД октафторнафталина, полные энергии этих структур близки (Таблица 4.8).

**Таблица 4.8.** Полные (E, а.е.) и относительные ( $\Delta E^a$ , ккал/моль) энергии низкоэнергетических стационарных структур АД полифтораренов в газовой фазе и растворе; суммы энергий изолированных АР и молекулы и энергии связывания ( $E_b$ , ккал/моль) для структур минимальной энергии (B3LYP-D3/6-31+G\*)

АРД (стр-па)	газовая фаза		<i>n</i> -гептан		вода	
	E	$\Delta E$	E	$\Delta E$	E	$\Delta E$
(C <sub>10</sub> F <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ( $D_{2h}$ , ${}^2\Psi^-$ )	-2358.65183	0.	-2358.67904	0.	-2358.70841	0.
(C <sub>10</sub> F <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ( $C_i$ , ${}^2\Psi^+$ )	-2358.65093	0.6	-2358.67765	0.9	-2358.70692	1.1
(F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> <sup>б)</sup> ( $C_{2v}$ , ${}^2\Psi^+$ )	-1257.89442	0.	-1257.92513	0.	-1257.95815	0.1
(F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> <sup>б)</sup> ( $D_{2h}$ , ${}^2\Psi^-$ )	-1257.89242	1.3	-1257.92400	0.7	-1257.95831	0.
(C <sub>12</sub> F <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ( $C_2$ , ${}^2\Psi^-$ )	-2910.20812	0.	-2910.23327	0.	-2910.26063	0.
(C <sub>12</sub> F <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ( $C_2$ , ${}^2\Psi^+$ )	-2910.20581	1.5	<sup>-в)</sup>	<sup>-в)</sup>	<sup>-в)</sup>	<sup>-в)</sup>
Mol + RA	E	$E_b$	E	$E_b$	E	$E_b$
C <sub>10</sub> F <sub>8</sub> + C <sub>10</sub> F <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	-2358.61488	23.2	-2358.64869	19.0	-2358.68515	14.8
F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> + F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1257.86411	19.0	-1257.90275	14.0	-1257.94468	8.6
C <sub>12</sub> F <sub>10</sub> + C <sub>12</sub> F <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	-2910.17621	20.0	-2910.20917	15.1	-2910.24693	8.6

<sup>а)</sup> Для каждого АД  $\Delta E$  определена как разность полных энергий структур, отвечающих локальному и глобальному минимуму ППЭ.

<sup>б)</sup> Использовано краткое обозначение для (1,2,4,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

<sup>в)</sup> Эти значения не рассчитывались.

В случае (1,2,4,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> максимальное связывание достигается в конформации «twisted sandwich» ( $C_{2v}$ ) с повернутыми друг относительно друга на 90° фрагментами (Рисунок 4.19d), которая является структурой минимальной энергии, электронное состояние  ${}^2\Psi^+$ . В газовой фазе данная конформация на 1.3 ккал/моль стабильнее конформации  $D_{2h}$  (состояние  ${}^2\Psi^-$ , Рисунок 4.19с).

Рассчитанные для газовой фазы константы  $a_F$  для  $D_{2h}$  и  $C_i$  структур АД октафторнафталина близки между собой (Таблица 4.9), но лишь по порядку величины соответствуют экспериментальной величине 0.7 (16F) мТл [41]. Тем не менее, расчётные данные воспроизводят сильное уменьшение констант СТВ в АД по сравнению с константами для изолированного радикала (Таблица 2.7). Столь заметное уменьшение кон-

стант объясняется тем, что помимо распределения спиновой плотности между двумя фрагментами, образование АД, как это уже обсуждалось выше, приводит к уменьшению внеплоскостных отклонений связей С–F от плоскости ароматической системы. Учёт сольватации (PCM/H<sub>2</sub>O) практически не влияет на значения констант (0.57 (8F<sub>α</sub>), 0.20 (8F<sub>β</sub>) и 0.55 (8F<sub>α</sub>), 0.23 (8F<sub>β</sub>) Гс) и оставляет атомы фтора в α и β положениях неэквивалентными. Мы не обсуждаем значения констант СТВ для (1,2,4,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> ввиду отсутствия экспериментальных данных (разрешенный спектр получить не удалось [41]).

**Таблица 4.9.** Константы СТВ с ядрами <sup>19</sup>F (мТл) для АД октафторнафталина.

структура	метод	a <sub>F</sub>
<i>D</i> <sub>2h</sub>	B3LYP-D3/6-31+G*	0.60 (8F <sub>α</sub> ), 0.20 (8F <sub>β</sub> )
	B3LYP/EPR-III//B3LYP-D3/6-31+G*	0.56 (8F <sub>α</sub> ), 0.19 (8F <sub>β</sub> )
<i>C</i> <sub>i</sub>	B3LYP-D3/6-31+G*	0.57 (8F <sub>α</sub> ), 0.24 (8F <sub>β</sub> ) <sup>a</sup>
	B3LYP/EPR-III//B3LYP-D3/6-31+G*	0.52 (8F <sub>α</sub> ), 0.25 (8F <sub>β</sub> ) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>) Величины получены усреднением по четырём зеркально-симметричным конформациям.

Как было показано ранее [35], плотность неспаренного электрона в структуре минимальной энергии C<sub>12</sub>F<sub>10</sub><sup>-</sup> практически полностью локализована в одном пентафторфенильном кольце. Образование димера (C<sub>12</sub>F<sub>10</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> приводит к делокализации плотности неспаренного электрона по всем четырем кольцам (Рисунок 4.19 е, f), при этом кольца каждого бифенильного фрагмента остаются неэквивалентными. Внеплоскостные искажения, выраженные в АД, резко уменьшаются при образовании АД (Таблица 4.7). Стационарные структуры, отвечающие <sup>2</sup>Ψ<sup>-</sup> и <sup>2</sup>Ψ<sup>+</sup> состояниям, имеют C<sub>2</sub> симметрию (Рисунок 4.19 е, f). Первая является структурой минимальной энергии АД декафторбифенила, вторая – локальным минимумом ППЭ. Бифенильные фрагменты этой структуры смещены относительно друг друга, что обусловлено строением ОЗМО (Рисунок 4.19 f).

Ширина спектра ( $\sigma^2 = \frac{1}{3}(\sum_i a_i^2 \cdot I_i(I_i+1))$ ) АД декафторбифенила, рассчитанная для C<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A) структуры с использованием констант a<sub>F</sub>, приведенных на Рисунке 4.19 е, составляет 1.58 мТл, что соответствует экспериментальной оценке ~1.7 мТл [165]. Участие (C<sub>12</sub>F<sub>10</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> в образовании спин-коррелированных пар позволяет объяснить форму кривой ВМЭ [165]. В предположении о существовании в облученном растворе декафторбифенила только мономерных АД, C<sub>12</sub>F<sub>10</sub><sup>-</sup>, особенности данной кривой не могут быть интерпретированы. Величина σ, оцененная из констант СТВ, рассчитанных для структуры C<sub>2</sub>(<sup>2</sup>B) составляет 1.01 мТл, что не соответствует наблюдаемому значению.

Наличие на ППЭ рассмотренных АРД полифтораренов минимумов, которым отвечают структуры с разной симметрией основного электронного состояния, указывает на пересечение термов этих состояний. При существовании пересечения должен существовать и его обход по координате, смешивающей эти состояния и соединяющей соответствующие геометрические структуры, т.е. можно полагать, что ППЭ рассмотренных АРД имеют сложную циклическую структуру. Ввиду крайней пологости ППЭ и большого размера систем, поиск ПС на таких поверхностях представляет собой весьма сложную и трудоемкую задачу. В рамках излагаемого исследования подобные задачи не ставились.

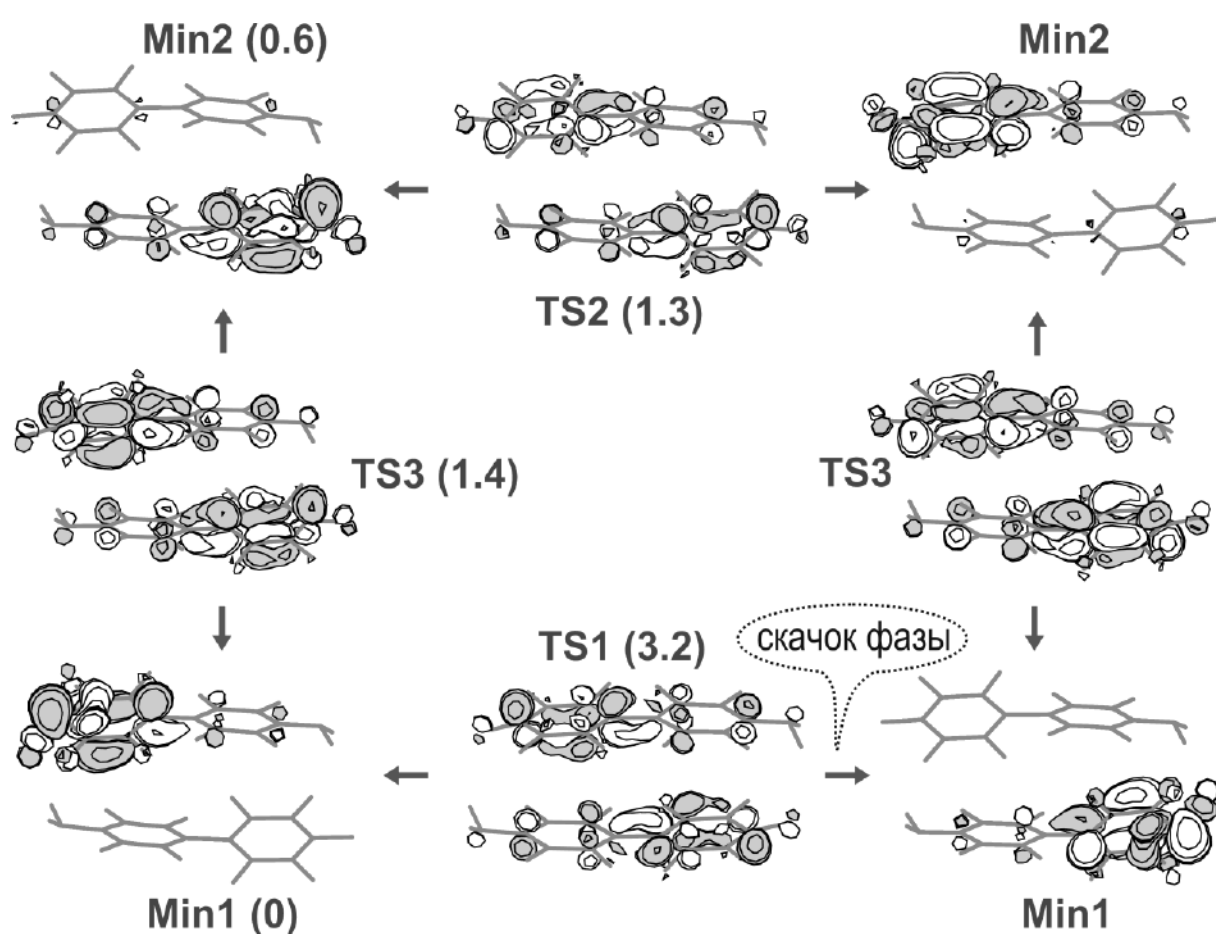
Согласно проведенным расчётам, исследуемые АРД обладают существенно большими энергиями связывания,  $E_b$  (Таблица 4.8) нежели димеры их нейтральных предшественников ( $M_2$ ). Так по данным расчетов в газовой фазе величина  $E_b$  для  $(C_{10}F_8)_2^-$  составляет 23 ккал/моль, а для нейтрального димера  $(C_{10}F_8)_2$  лишь  $\sim 7$  ккал/моль. Соответствующие значения  $E_b$  для  $(C_{12}F_{10})_2^-$  и  $(C_{12}F_{10})_2$  составляют 20.0 и 10.5 ккал/моль. Таким образом, неспаренный электрон вносит значительный вклад в  $E_b$ . Расчёты предсказывают достаточно высокую стабильность АРД не только в газовой фазе, но и в полярных средах. Учет влияния растворителя (См. Таблицу 4.8) ожидаемо приводит к уменьшению энергии связывания АРД, но слабо влияет на относительную стабильность орбитальных изомеров.

Отмеченное выше значительное снижение степени внеплоскостных искажений во фрагментах АРД по сравнению с изолированными АР, по-видимому, является необходимым условием существования сэндвичеподобных АРД. Заметим, что именно внеплоскостные искажения, стабилизирующие АР, приводят к положительному сродству к электрону полифторзамещенных ароматических соединений. Можно сказать, что существование сэндвичевых АРД есть результат баланса между выигрышем в энергии за счет  $\pi$ -стекинга и энергетических потерь в результате нивелирования внеплоскостных искажений. Согласно нашим расчётам, АР гексафторбензола, 1,2,3,5-тетрафторбензола, перфторбензо-циклобутена не образуют сэндвичевых димеров с делокализованной ОЗМО.

#### 4.3.2. АРД 4-амино-нонафторбифенила

Как и для перфторбифенила, для его 4-аминопроизводного также могут существовать сэндвичеподобные АРД, стабилизированные взаимодействием  $\pi$ -систем фраг-

ментов. Однако, согласно данным V3LYP/6-31G\* расчетов, электростатические взаимодействия, связанные с аминогруппой, приводят к более выгодным энергетически конформациям АРД типа «голова – хвост». Среди последних наиболее предпочтительны две структуры, отличающиеся знаком внеплоскостного отклонения *para*-атома фтора перфторфенильного кольца (структуры **Мин1** и **Мин2** на Рисунке 4.21). Эти структуры имеют близкие энергии и отвечают минимумам ППЭ. Результаты V3LYP-D3/6-31+G\* расчетов низкоэнергетических стационарных структур  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^-$  приведены в Таблице 4.10. Ввиду низкой симметрии нейтрального соединения  $\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9$ , его АР и АРД, для идентификации структур введены обозначения, не связанные с теорией групп.



**Рисунок 4.21.** Схема ППЭ АРД 4-амино-нонафторбифенила: стационарные структуры, их взаимосвязи и вид ОЗМО. Направление стрелок соответствует понижению энергии при переходе от ПС к минимумам ППЭ.

Плотность неспаренного электрона в АР  $\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9^{\cdot+}$  практически полностью локализована в пентафторфенильном кольце, преимущественно, в его *para*-положении ([46], параграф 2.1.6). Наибольший отрицательный заряд несет отклоненный от плоскости кольца *para*-атом фтора. Электростатическое взаимодействие этого атома с одним

из протонов аминогруппы молекулы предшественника приводит к образованию водородной связи N-H...F. Перераспределения плотности неспаренного электрона при этом не происходит. Полученный димер представляет собой ассоциат AP и нейтральной молекулы  $\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9^{\cdot-}(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)$ , **Мин1** (Рисунок 4.21), отвечающий структуре минимальной энергии на ППЭ  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^{\cdot-}$ . В данном ассоциате возможен вырожденный перенос электрона. Нами найдено ПС такого процесса – структура **TS1**, ОЗМО которой, в отличие от структуры минимальной энергии, делокализована по обоим фрагментам (Рисунок 4.21).

**Таблица 4.10.** Полные (E, а. е.) и относительные ( $\Delta E$ , (ккал/моль) энергии низкоэнергетических стационарных структур APД 4-аминононафторбифенила. Константы СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  (мТл). (B3LYP-D3/6-31+G\*, газовая фаза)

structure	E	$\Delta E$	$a_{\text{Fнара-}}$	$a_{\text{Fорто-}}^{\text{a)}$	$a_{\text{Fмета-}}^{\text{a)}$
<b>Мин1</b>	-2822.47580	0.	248.77	34.52	77.78
<b>Мин2</b>	-2822.47485	0.6	156.10	25.43	57.85
<b>TS1</b> $C_2(^2A)$	-2822.47068	3.2	-	-	-
<b>TS2</b> $C_2(^2B)$	-2822.47350	1.3	-	-	-
<b>TS3</b>	-2822.47302	1.4	-	-	-

<sup>a)</sup> Константы СТВ структур, отвечающих минимумам ППЭ, даны для атомов фтора пентафторфенильных фрагментов, несущих плотность неспаренного электрона; значения усреднены по двум одноименным положениям.

Плотность неспаренного электрона остается локализованной на одном фрагменте и в структуре **Мин2**, в которой один из протонов аминогруппы нейтрального фрагмента взаимодействует с максимумом электронного облака анион-радикального фрагмента, локализованном на *para*-атоме углерода пентафторфенильного кольца. Вырожденный перенос электрона в этом ассоциате происходит через ПС **TS2** (Рисунок 4.21). ОЗМО этой структуры также имеет делокализованный характер. Энергии связывания для **Мин1** и **Мин2** близки и составляют соответственно 22.5 и 21.9 ккал/моль. Несмотря на различия в природе связывания в этих APД и рассмотренных выше  $(\text{C}_{10}\text{F}_8)_2^{\cdot-}$ ,  $(1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2^{\cdot-}$ ,  $(\text{C}_{12}\text{F}_{10})_2^{\cdot-}$  (Таблица 4.8), величины энергии связывания оказались сопоставимы.

Предсказываемая расчетами локализация плотности неспаренного электрона только на одном фрагменте димера  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^{\cdot-}$  качественно согласуется с наблюдаемыми величинами констант СТВ. Делокализация её по обоим фрагментам привела бы к резкому уменьшению (вплоть до отсутствия) внеплоскостных отклонений атомов F и, как следствие, к резкому падению констант  $a_F$  по сравнению с изолированным AP. Однако, хорошее согласие симулированных спектров ЭПР  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^{\cdot-}$  с экспериментальными было получено [165] с использованием значений  $a_F$ , уменьшенных для димера всего лишь вдвое по сравнению с изолированным  $\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9^{\cdot-}$ .

Конформационный переход между структурам **Мин1** и **Мин2** может осуществляться через ПС **TS3**, которое также является ПС переноса электрона и имеет делокализованную ОЗМО. Как показано на Рисунке 4.21, обсуждаемый фрагмент ППЭ  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^{\cdot-}$ , имеет циклическое строение. Путь, вдоль которого осуществляется взаимное превращение низкоэнергетических ассоциатов, по своей сути, является путем последовательного переноса электрона между их фрагментами (перезарядки). Отметим, что структура **TS3** не имеет элементов симметрии (Рисунок 4.21), в то время как **TS1** и **TS2** принадлежат группе симметрии  $C_2$ , различаясь симметрией основного электронного состояния. Орбитальная изомерия не столь очевидна для этого APД - она проявляется в строении ПС. Однако очевиден скачок фазы волновой функции, происходящий при замыкании цикла (Рисунок 4.21) и служащий указанием на обход конического пересечения [7].

Низкие энергетические барьеры на пути переноса электрона обеспечивают динамическое усреднение параметров СТВ  $(\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{F}_9)_2^{\cdot-}$ . Простое арифметическое усреднение рассчитанных констант  $a_F$  (Таблица 4.10) по минимумам **Мин1** и **Мин2** дает величины 10.1 (2F), 1.5 (4F) и 3.4 (4F) мТл, достаточно близкие наблюдаемым экспериментально 9.6, 2.1, 3.9 мТл [165].

В едином теоретическом приближении V3LYP-D3/6-31+G\* изучено строение всех экспериментально зафиксированных APД полифтораренов. Эти APД различаются взаимным расположением молекулярных фрагментов, локализацией плотности неспаренного электрона и основным типом взаимодействия, объединяющего частицы в димер. Однако всем им

свойственна орбитальная изомерия. Все они имеют сложную многоямную ППЭ.

Плотность дополнительного электрона в АРД полифтораренов, не содержащих отличных от атомов фтора заместителей, делокализована по обоим фрагментам. Связывающее взаимодействие в этом случае –  $\pi$ -стекинг. Основную роль в образовании АРД 4-аминонафторбифенила играют электростатические взаимодействия. Дана интерпретация экспериментальных данных ОД ЭПР и ВМЭ для ранее неизвестных АРД декафторбифенила и 4-аминонафторбифенила, которые были зафиксированы нашими соавторами в рамках совместной работы.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что выраженные внеплоскостные искажения, присущие АР полифтораренов препятствуют образованию димеров с делокализованной ОЗМО.



## ГЛАВА 5. ИОН-МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА (АТОМА ВОДОРОДА)

В следующих двух параграфах рассматривается влияние молекулярной и ион-молекулярной ассоциации на процессы, протекающие в жидких растворах этиленкарбоната и диметилвых эфиров полиэтиленгликолей после их облучения.

### 5.1. Механизм фрагментации катион-радикала 1,2-диметоксиэтана (моноглима)

Превращения КР диметилвых эфиров полиэтиленгликолей (глимов),  $R(-O-CH_2-CH_2)_n-O-R$  ( $R = CH_3$ ,  $n = 1 - 4$ ), и их аналогов,  $R'(-O-CH_2-CH_2)_2-O-R'$  ( $R' = CH_2CH_3$  (диэтиловый эфир этиленгликоля) или  $CH_2CH_2Cl$  (дихлордиэтиловый эфир этиленгликоля)), происходящие в наносекундном временном диапазоне, были изучены [166] нашими коллегами из ИХКГ СО РАН методом ВМЭ в рекомбинационной флуоресценции. КР генерировали облучением жидких растворов названных эфиров.

Было показано, что в рассмотренном ряду КР наблюдаемый магнитный эффект не зависит от количества полимерных звеньев в цепи ( $n$ ) и не меняется при замене метильных групп на этильные или этилхлорные. Кривые магнитного эффекта сохраняют свою форму при варьировании температуры (253 – 333 К) и концентрации исследуемого вещества (0.1 – 1 М). Данные наблюдения в совокупности с анализом особенностей этих кривых позволили экспериментаторам сделать следующие выводы и предположения:

1. особенности кривых ВМЭ обусловлены не первичными КР, а продуктами их распада, причём теми, которые образуются катион-радикальным<sup>1</sup> путем;

2. трансформация первичных КР и образование вторичных КР, ответственных за наблюдаемый магнитный эффект, должны протекать очень быстро, следовательно, на пути реакции не должно быть сколько-либо значимых (более 2-3 ккал/моль) энергетических барьеров;

3. трансформация, по всей видимости, затрагивает только общий для всех рассмотренных соединений фрагмент – звено  $-O-CH_2-CH_2-O-$ ;

4. наблюдаемый магнитный эффект в первом приближении может быть описан взаимодействием неспаренного электрона с четным числом протонов, константы СТВ которых по модулю не превышают 20 Гс.

<sup>1</sup> Полного разделения спина и заряда не происходит.

Перед квантовыми химиками была поставлена задача нахождения катион-радикального пути трансформации КР глимов, ведущего к продукту, сверхтонкое взаимодействие в котором было бы способно вызвать наблюдаемые особенности магнитного эффекта.

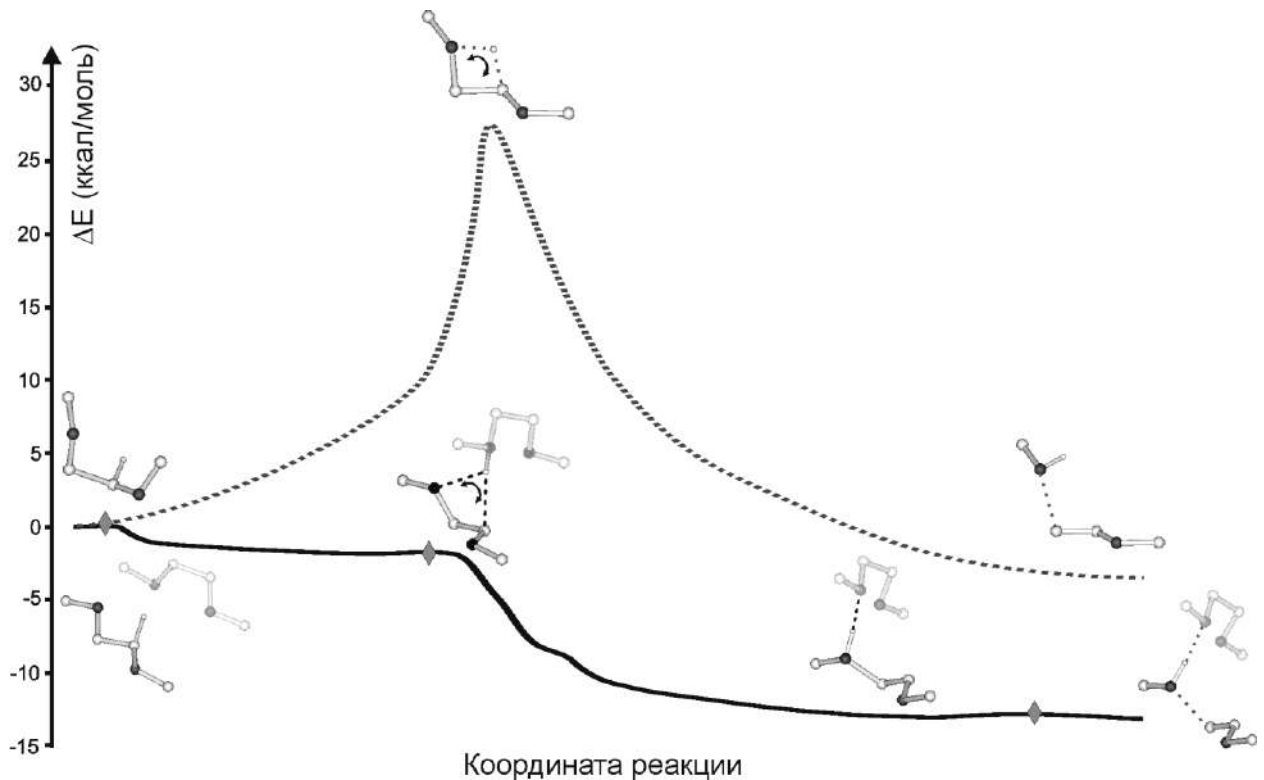
Независимость магнитного эффекта от  $n$  предопределила выбор в качестве объекта теоретических исследований наиболее простого (то есть, максимально короткого) представителя ряда – 1,2-диметоксиэтана (моноглима). Продукты распада его КР известны из литературы [167], это КР метилвинилового эфира,  $\text{CH}_3\text{-O-CH=CH}_2^+$ , и два дистонических КР:  $\text{CH}_3\text{-OH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2^-$  (ДКР1) и  $\text{CH}_3\text{-OH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2^-$  (ДКР2).

Квантовохимические расчеты сечений ППЭ и электронной структуры радикальных частиц выполнены методом B3LYP/6-31+G\*. Для исследования зависимости результатов от выбора функционала некоторые расчеты были выполнены в приближении M06-2X/6-31+G\*. Поскольку значимых отличий в результатах не наблюдалось, в диссертации приведены данные расчетов только с функционалом B3LYP. Учет неспецифических взаимодействий с растворителем сделан в приближении РСМ с параметрами ТГФ.

На основании расчётов построены сечения ППЭ КР моноглима вдоль координат, связывающих исходный КР с продуктами его распада. На Рисунке 5.1 изображен путь распада КР моноглима с образованием КР метилвинилового эфира и молекулы метилового спирта. Последовательно пронумеровав тяжелые атомы (верхние индексы):  $\text{C}^1\text{H}_3\text{-O}^2\text{-C}^3\text{H}_2\text{-C}^4\text{H}_2\text{-O}^5\text{-C}^6\text{H}_3$ , мы можем представить этот путь как перенос протона от  $\text{C}^3$  к дальнему атому кислорода  $\text{O}^5$  и последующий разрыв связи  $\text{C}^4\text{-O}^5$ . Мономолекулярный канал распада (Рисунок 5.1, точечная линия) не дает заметного выигрыша в энергии и сопряжен с преодолением значительного ( $> 25$  ккал/моль) энергетического барьера.

Взаимодействие КР и молекулы моноглима (М) приводит к образованию комплекса с водородной связью  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  и частичным переносом заряда (Рисунок 5.2, MIN1), его энергия связывания по данным расчетов составляет 5 ккал/моль. М катализирует процесс образования КР метилвинилового эфира. Координата реакции включает последовательное образование водородных связей сначала  $\text{C}^3\text{-H}\cdots\text{O}$  - между мигрирующим протоном (на Рисунке 5.1 выделен черным) и атомом кислорода соседней молекулы, а затем энергетически более выгодных  $\text{O}^5\cdots\text{H-O}$  и  $\text{O}^5\text{-H}\cdots\text{O}$  связей. Продуктом бимолекулярной реакции (её потенциальная кривая показана сплошной линией на Рисунке

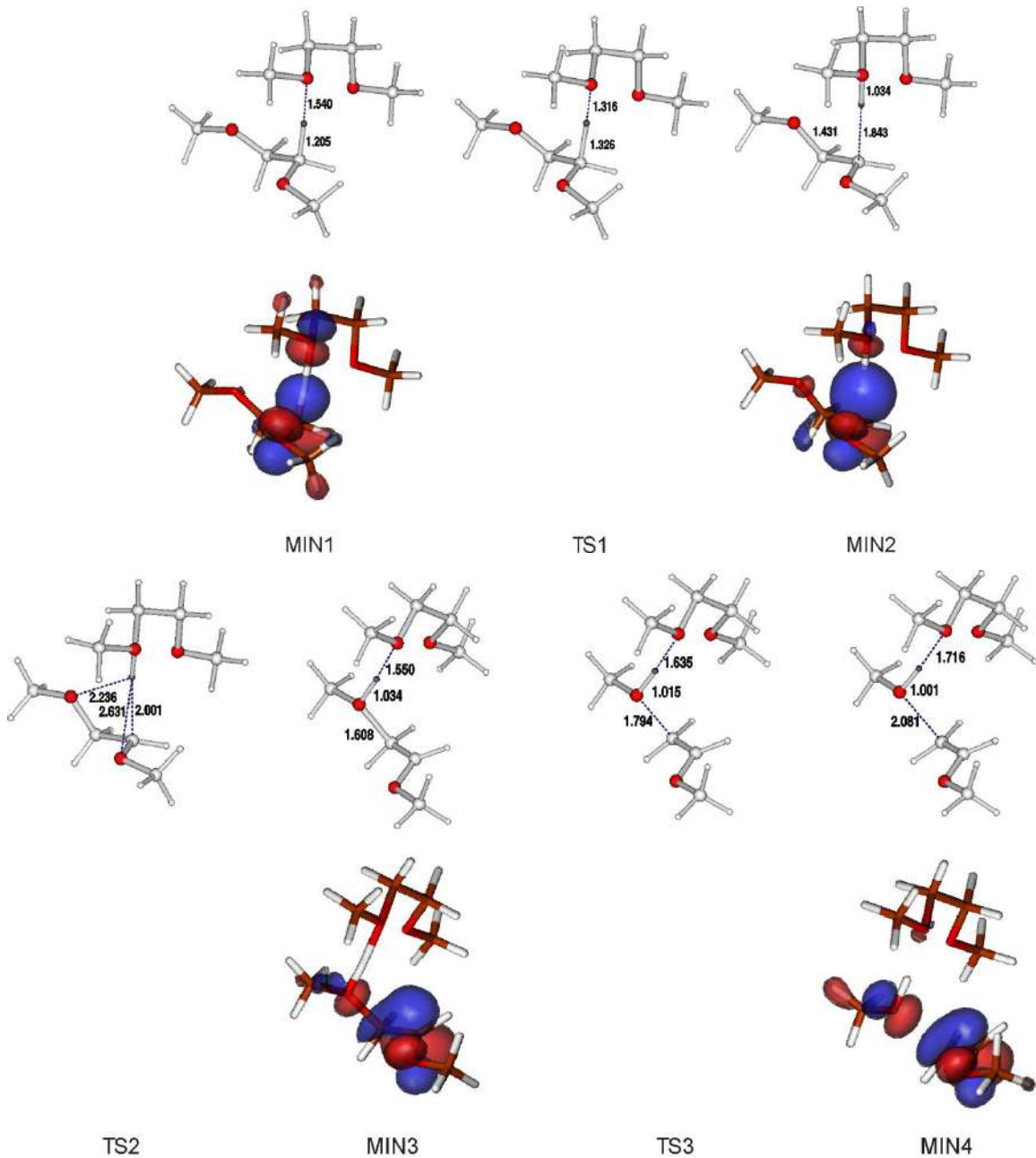
5.1) является трехчастичный ассоциат, энергия которого на  $\sim 12$  ккал/моль ниже энергии предреакционного комплекса, энергетические барьеры на пути реакции пренебрежимо малы. В ходе процесса подвижность мигрирующего протона постоянно ограничена близкорасположенными атомами кислорода (Рисунок 5.2), что исключает его перехват третьей молекулой или уход «на бесконечность». Найденный путь реакции удовлетворяет требованиям 2 и 3, сформулированным на основе экспериментальных наблюдений.



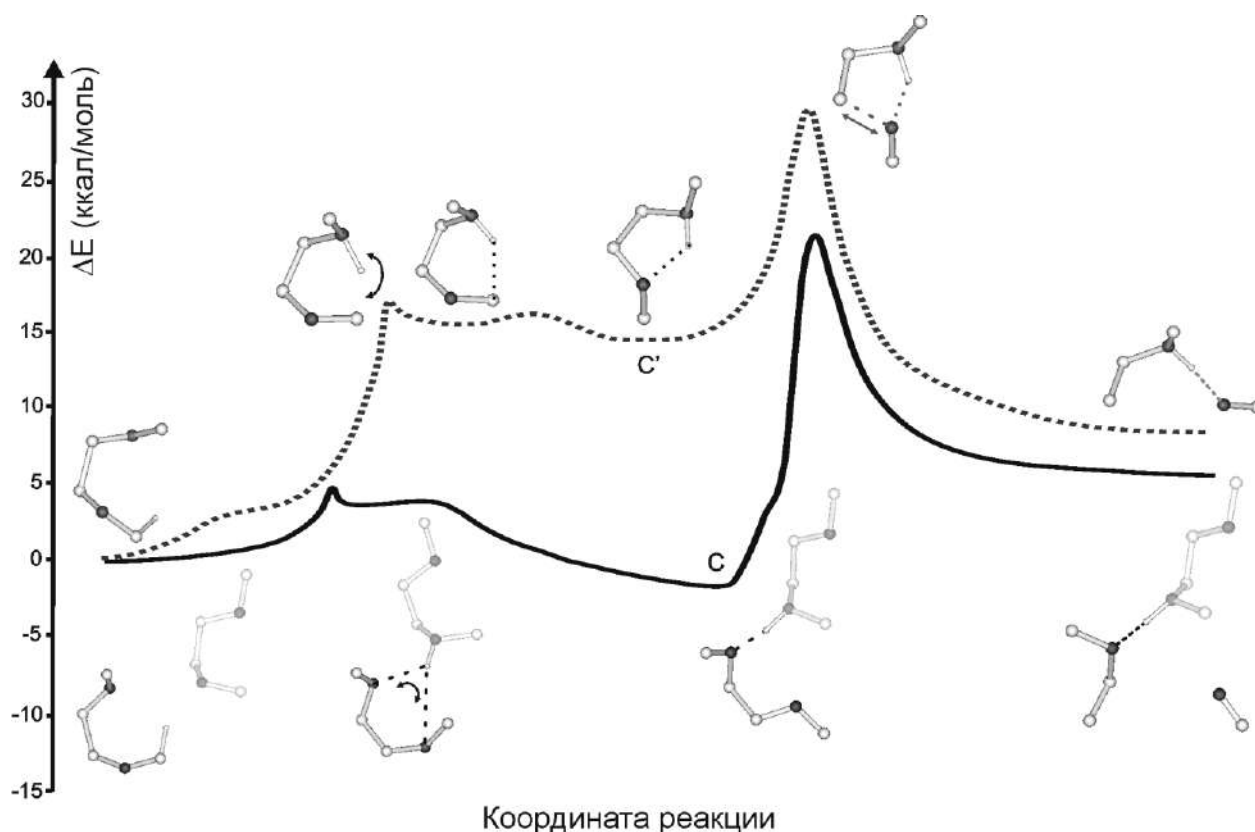
**Рисунок 5.1.** Сечение ППЭ КР моноглима вдоль координаты его трансформации с образованием КР метилвинилового эфира. Точечная линия соответствует мономолекулярному каналу распада; сплошная – бимолекулярному. Серыми ромбами помечены ПС.

Дистонические КР последовательно появляются на альтернативном пути трансформации КР моноглима, изображенном на Рисунке 5.3 (кривая С'). В этом случае протон на атом кислорода  $O^5$  приходит из метильной группы (от атома  $C^1$ ), образуется ДКР1. После разрыва связи  $C^3-O^2$  образуются ДКР2 и молекула формальдегида. В случае изолированного КР оба процесса требуют преодоления высоких ( $\Delta E^a \sim 20\div 30$  ккал/моль) энергетических барьеров. В бимолекулярном варианте реакции (кривая С) образование ДКР1 протекает сравнительно легко. Соседняя молекула М катализирует первичный перенос протона, приводя к резкому уменьшению соответствующего энерге-

тического барьера,  $\Delta E^a \sim 4$  ккал/моль. Бимолекулярный комплекс ДКР1...М на 10 ккал/моль выше по энергии, нежели трехчастичный комплекс: метилвиниловый эфир, метиловый спирт, М. Дальнейшая трансформация комплекса ДКР1...М (разрыв связи  $C^3-O^2$ ), ведущая к ДКР2, по-прежнему связана с преодолением высокого барьера ( $\Delta E^a > 20$  ккал/моль).



**Рисунок 5.2.** Стационарные структуры (минимумы и ПС) сечения ППЭ КР моноглима вдоль координаты его трансформации с образованием КР метилвинилового эфира. Мигрирующий протон зачернен. Вид МО дырки в минимумах. Длины связей и расстояния приведены в ангстремах.



**Рисунок 5.3.** Сечение ППЭ КР моноглима вдоль координаты его трансформации с образованием дистонических КР. Точечная линия соответствует мономолекулярному каналу превращений; сплошная – бимолекулярному. Точки С' и С являются локальными минимумами ППЭ и соответственно отвечают ДКР1 и его комплексу с молекулой моноглима (М). Последние точки реакционных путей отвечают комплексам ДКР2...ОСН<sub>3</sub> и М · ДКР2... ОСН<sub>3</sub>.

Таким образом, согласно проведенному анализу, образование КР метилвинилового эфира является наиболее вероятным каналом распада КР моноглима в жидких растворах. Получение [167] (в матрице  $\text{CFCl}_3$  при низких температурах) наряду с КР метилвинилового эфира заметных количеств дистонических КР, по-видимому, обусловлено влиянием матрицы.

Рассчитанные для КР метилвинилового эфира константы СТВ с протонами (-18, -17, 8, -3 Гс) хорошо согласуются с опубликованными данными ЭПР в замороженных фреоновых матрицах [168]. Моделирование экспериментальных кривых ВМЭ на основе набора констант СТВ ( $a(2\text{H})=-16.4$ ,  $a(3\text{H})=5.8$ ,  $a(1\text{H})=-2.9$  Гс), достаточно близкого к полученному в расчетах, позволило описать основные особенности этих кривых.

В результате проведенного квантовохимического исследования был найден практически безбарьерный канал распада КР 1,2-диметоксиэтана (моноголима)

- простейшего представителя диметилловых эфиров полиэтиленгликолей (глимов), продуктом которого является КР метилвинилового эфира. Показано, что процесс катализируется соседней молекулой моноглима. Полученные результаты позволили интерпретировать данные ВМЭ и сделать вывод о том, что быстрое образование вторичных КР вида  $R'-O-CH=CH_2^{*+}$  является общим путем распада КР различных глимов и их аналогов в условиях облученных жидких растворов. Результаты опубликованы в [166].

## 5.2. Квантовохимическая модель ионизации этиленкарбоната. Снятие противоречия между экспериментальными данными

С шестидесятых годов прошлого века импульсный радиолиз активно применялся для исследований первичных процессов, происходящих в облученных полярных жидкостях. Полученные этим методом результаты легли в основу ставшей общепринятой концепции [169 и ссылки там] о том, что возникающие при облучении первичные КР очень быстро реагируют с молекулами окружения посредством переноса протона или атома водорода. В результате реакции образуются две независимые частицы – катион и нейтральный радикал.

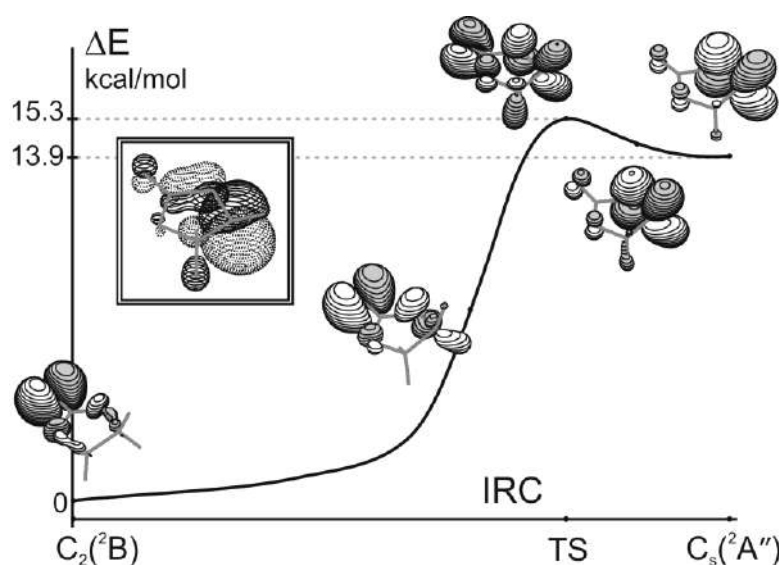
Однако недавно наши соавторы получили результаты [170, 171], противоречащие данной концепции. Анализ влияния внешнего магнитного поля на радиационно-индуцированную флуоресценцию растворов люминофора в этиленкарбонате (ЕС) и пропиленкарбонате показал, что интенсивность этой флуоресценции определяется геминальной рекомбинацией ионных пар, в состав которых входит некий КР, характеристики которого зависят от растворителя. Время жизни этого КР составляет несколько десятков наносекунд. Согласно проведенным для ЕС расчётам [172], наблюдаемым КР может быть симметричный КРД  $(ЕС)_2^{*+}$ , в котором две частицы обращены друг к другу карбонильными группами.

Целью работы [169], результаты которой излагаются ниже, являлось построение теоретической модели ионизации ЕС, способной описать оба набора экспериментальных данных и тем самым снять указанное противоречие. Для этого мы рассмотрели стандартными квантовохимическими методами ионизацию изолированной молекулы ЕС и, исходя из литературных данных о склонности молекул ЕС к самоассоциации, молекулярного димера  $(ЕС)_2$  - простейшего из возможных ассоциатов.

Большинство расчетов выполнено методом CAM-B3LYP/6-31+G\*. Рассмотрены различные конформации  $(\text{EC})_2$ , выбраны наиболее стабильные. Для них дополнительно проведены расчёты в приближении MP2/cc-pVTZ. Для  $\text{EC}^{+\bullet}$  и  $(\text{EC})_2^{+\bullet}$  локализованы стационарные точки ППЭ, определён их тип и найдены пути взаимопревращения соответствующих структур. В случае димеров данные для газовой фазы дополнены расчётами в рамках РСМ. В качестве модельного растворителя использовалась вода; её диэлектрическая проницаемость близка к диэлектрической проницаемости ЕС.

### 5.2.1. Потенциальная поверхность КР этиленкарбоната

$\text{EC}^{+\bullet}$  возникает в результате потери электрона изолированной молекулой ЕС, имеющей симметрию  $C_2$ . Релаксация геометрии после снятия электрона с ВЗМО не изменяет симметрию частицы и приводит к структуре  $C_2(^2B)$ , отвечающей глобальному минимуму ППЭ  $\text{EC}^{+\bullet}$ . ОЗМО этой структуры является, по сути, р-орбиталью атома кислорода (Рисунок 5.4). Локализованный характер обсуждаемой орбитали позволяет считать её  $\sigma$ -МО, рассматривая плоскость, задаваемую связью  $\text{O}=\text{C}$  и кольцевыми атомами, кислорода как локальную плоскость симметрии.



**Рисунок 5.4.** Обход пересечения  $\sigma$  и  $\pi$  термов  $\text{EC}^{+\bullet}$ : сечение ППЭ  $\text{EC}^{+\bullet}$  вдоль координаты, связывающей структуры  $C_2(^2B)$  и  $C_s(^2A'')$ . Изменение ОЗМО в ходе данной трансформации. Во вставке: ОЗМО радикала  $\mathbf{R}^{\bullet}$  (см. текст).

Отрыв протона от  $\text{EC}^{+\bullet}$  ведёт к 4-(1,3-диоксациклопентан-2-он)радикалу ( $\mathbf{R}^{\bullet}$ ), который является  $\pi$ -радикалом (Рисунок 5.4, вставка). Следовательно, отщепление протона от структуры минимальной энергии требует изменения типа ОЗМО. То есть, реакция запрещена по симметрии, её реализация осуществляется в результате обхода конического

пересечения  $\sigma$  и  $\pi$  термов. На Рисунке 5.4 показано соответствующее сечение потенциальной поверхности  $ES^{++}$ . Реакционная координата представляет собой несимметричное внеплоскостное искажение КР, которое смешивает  $\sigma$  и  $\pi$  МО, что отражается в строении ОЗМО ПС. Конечная структура  $C_s(^2A'')$  соответствует  $\pi$ -состоянию  $ES^{++}$  и локальному минимуму его ППЭ. (Рисунок 5.4).

Изменение электронного состояния  $ES^{++}$  снимает запрет на отщепление протона. Согласно расчётам перенос протона со структуры  $C_s(^2A'')$  на приближающуюся молекулу ЕС осуществляется безбарьерно.

Полученные результаты свидетельствуют, что при образовании  $ES^{++}$  как индивидуальной частицы, последующий перенос протона на соседнюю молекулу ЕС требует достаточно больших ( $\sim 15$  ккал/моль) энергетических затрат, связанных с необходимостью конформационной перестройки  $ES^{++}$ .

### 5.2.2. Результаты расчётов димерных ассоциатов нейтральных молекул этиленкарбоната

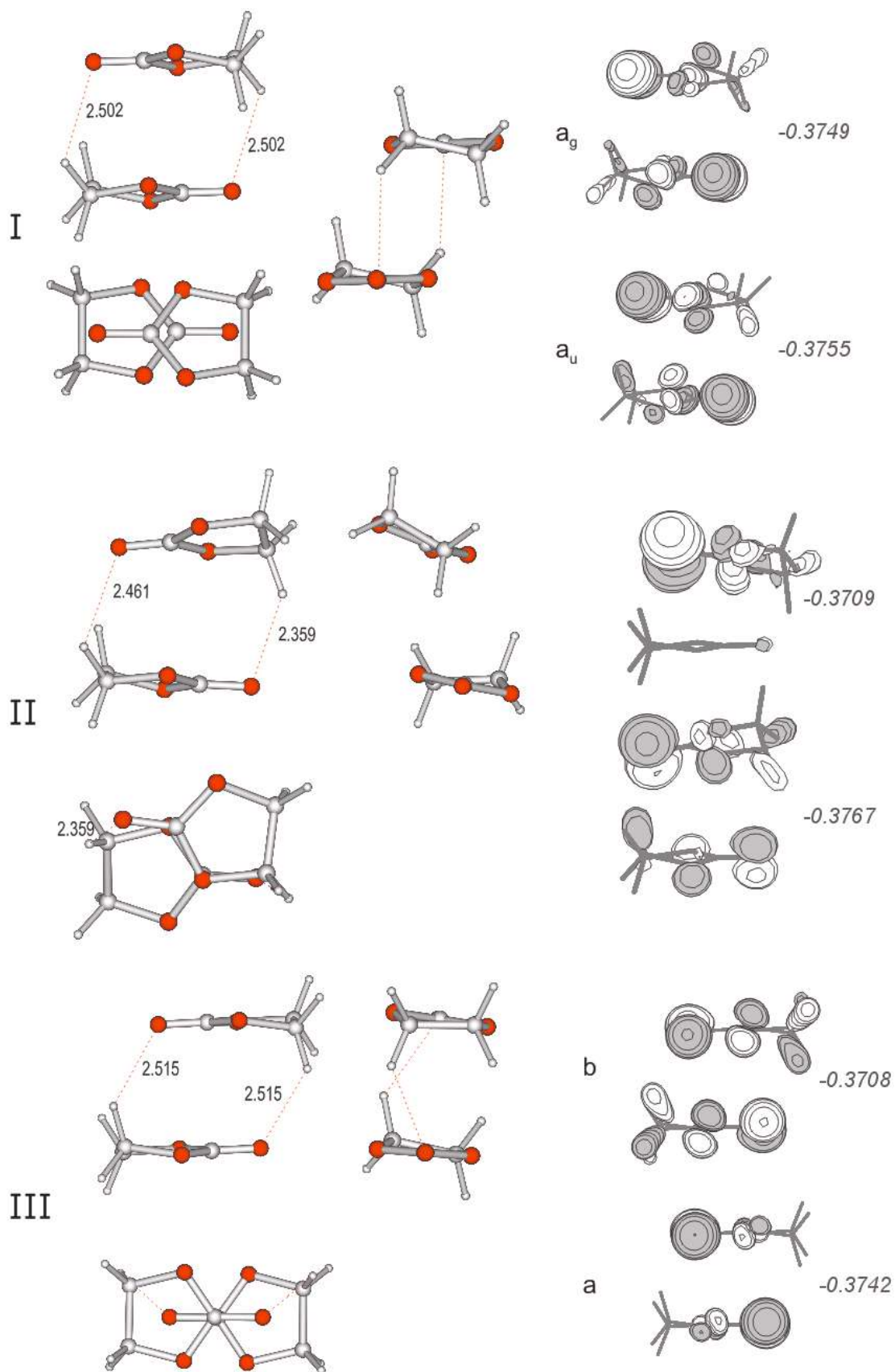
Расчёты молекулярного димера  $(ES)_2$  привели к локализации большого числа структур, соответствующих минимумам ППЭ. Найденные структуры различались взаимной ориентацией молекул ЕС и направлениями внеплоскостных искажений в каждой из них. Наиболее стабильными оказались смещённые сэндвичевые димеры, сложенные по типу «голова-хвост», в которых атомы кислорода карбонильных групп координированы с протонами молекулы-партнёра. Мы нашли пять подобных структур, **I-V** (Рисунок 5.5). Их энергии связывания,  $E_b$ , приведены в Таблице 5.1.

Включение в рассмотрение неспецифических взаимодействий с окружением в рамках РСМ/DFT расчётов сохраняет структуру ассоциатов, однако сильно понижает значения  $E_b$ . Дальнейшее квантовохимическое моделирование процесса ионизации димерных структур **I-V**, мы проводим, опираясь на данные газофазных расчетов  $(ES)_2$ . Дополнительным аргументом в пользу сделанного выбора является отсутствие в РСМ возможности учёта симметрии.

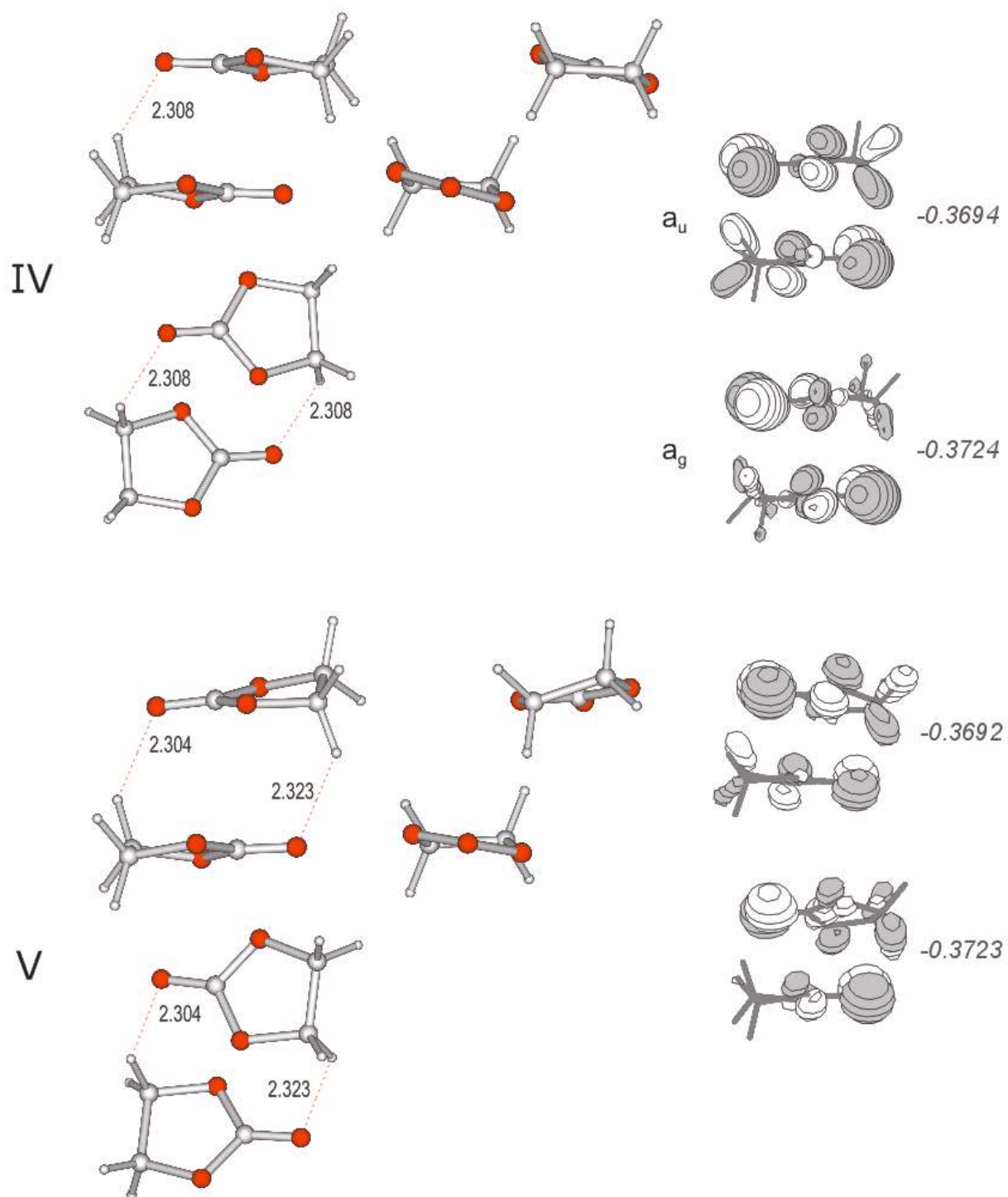
Согласно расчётам, в случае симметричных структур **I**, **III**, **IV** и структуры **V**, не обладающей элементами симметрии, ВЗМО и предшествующая ей ВЗМО-1 имеют схожую локализацию (Рисунок 5.5). Эти орбитали различаются по сути лишь знаком, с которым ВЗМО фрагментов, входят в соответствующие линейные комбинации. Энергии



ВЗМО и ВЗМО-1 достаточно близки для предположения, что в условиях радиационного эксперимента вероятности удаления электрона с этих орбиталей окажется сопоставимы.



См. следующую страницу.



**Рисунок 5.5.** Димерные ассоциаты нейтральных молекул этиленкарбоната,  $(EC)_2$ . Структуры I – V: вид в трёх проекциях, ВЗМО и ВЗМО-1, их орбитальные энергии и симметрия (указана для структур, симметрия которых отличается от  $C_1$ ). Расстояния между атомами даны в ангстремах.

**Таблица 5.1.** Полные энергии <sup>a</sup> ( $E$ , а.е.), и энергии связывания <sup>b</sup> ( $E_b$ , ккал/моль) для димерных ассоциатов  $(\text{EC})_2$  нейтральных молекул этиленкарбоната

структура, симметрия	CAM-B3LYP/6-31+G*		MP2/cc-pVTZ	
	$E$	$E_b$	$E$	$E_b$
<b>I</b> $C_i$	-684.576148	9.30	-683.687101	13.00
<b>II</b> $C_1$	-684.575121	8.66	-683.684678	11.46
<b>III</b> $C_2$	-684.573980	7.94	-683.684078	11.08
<b>IV</b> $C_i$	-684.573844	7.86	-683.681445	9.43
<b>V</b> $C_1$	-684.573822	7.84	-683.681615	9.54

<sup>a</sup>) Данные для газовой фазы.

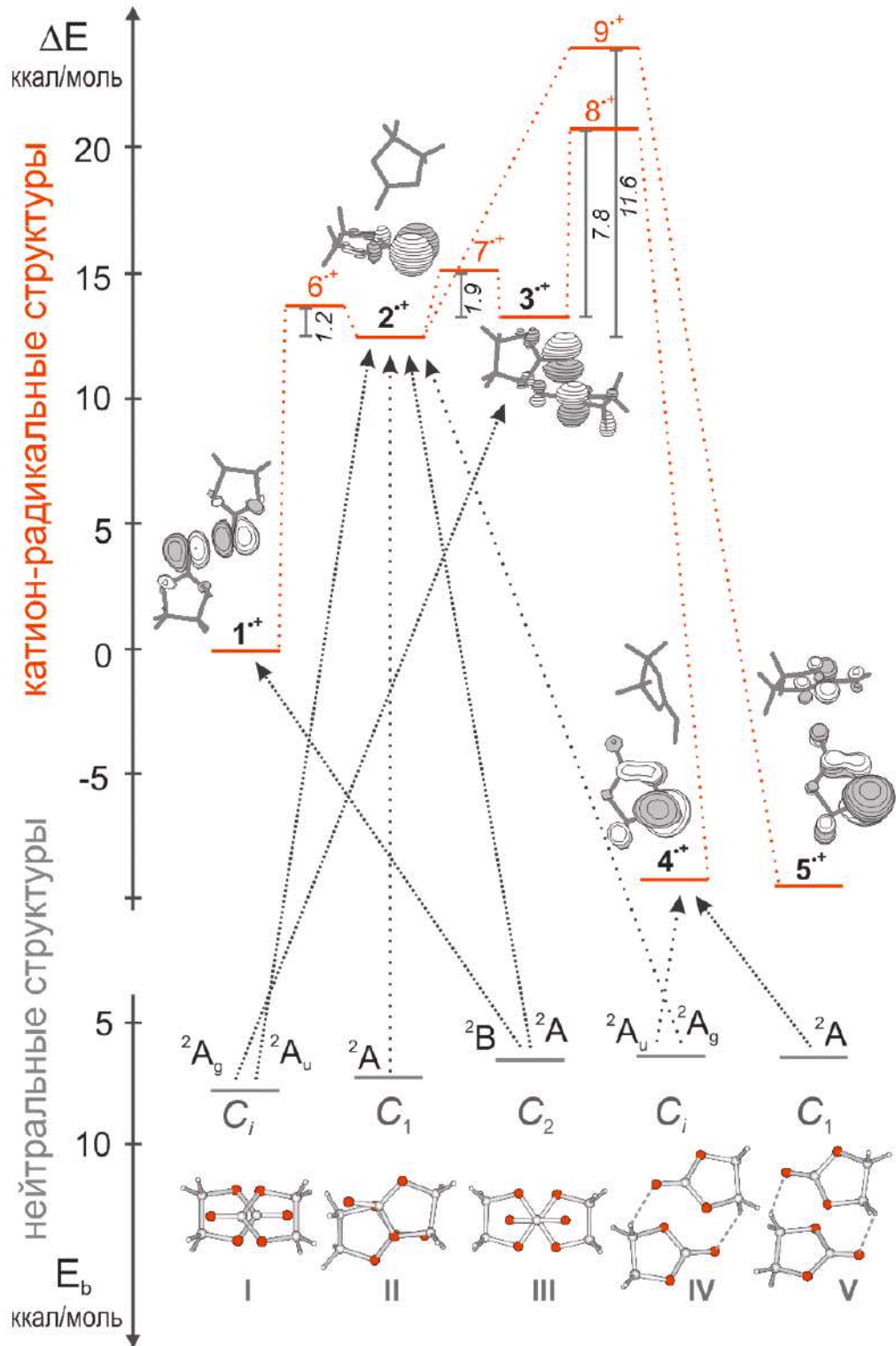
<sup>b</sup>) Определены как разница удвоенной полной энергии молекулы этиленкарбоната и полной энергии соответствующего димера.

### 5.2.3. Ионизация ассоциатов $(\text{EC})_2$ и трансформации дочерних катион-радикальных структур

На Рисунке 5.6 изображена схема ионизации  $(\text{EC})_2$ . В свете вышесказанного, для симметричных структур мы рассмотрели удаление электрона с ВЗМО и с ВЗМО-1. Симметрия возникающих при этом катион-радикальных состояний указана над уровнем энергии нейтральной структуры. От этой симметрии зависит, какое строение будет иметь КР после релаксации геометрии. Стрелки на схеме связывают катионные состояния с нерелаксированной геометрией (то есть, геометрией нейтрального димера) и релаксированной. Согласно данным расчётов, в результате ионизации **I**, **III**, **IV** возникают четыре катион-радикальные структуры:  $1^{+\cdot}$  –  $4^{+\cdot}$ . Эти структуры соответствуют минимумам<sup>1</sup> ППЭ  $(\text{EC})_2^{+\cdot}$ . Их энергетические характеристики приведены в Таблице 5.2, а пространственное строение и распределение дырки, показаны на Рисунках 5.6 и 5.7. Для несимметричных структур **II** и **V** было рассмотрено удаление электрона только с ВЗМО (Рисунок 5.6), поскольку для ВЗМО-1 такое рассмотрение в рамках использованного метода невозможно. В результате ионизации образуются структуры  $2^{+\cdot}$  и  $4^{+\cdot}$ , уже упомянутые выше.

На основании полученных данных можно говорить о существовании, по крайней мере, четырёх каналов трансформации ионизованных димеров  $(\text{EC})_2$ . При образовании структур  $1^{+\cdot}$  -  $3^{+\cdot}$  не происходит разрыва или образования химических связей. Наиболее

<sup>1</sup> Строго говоря, структура  $4^{+\cdot}$  уже не является КРД этиленкарбоната, но в данном параграфе для простоты изложения мы будем использовать понятие «КРД» и обозначение « $(\text{EC})_2^{+\cdot}$ » и для димерных структур с разделёнными спином и зарядом.



**Рисунок 5.6.** Схема ионизации  $(EC)_2$  и переходов между структурами  $(EC)_2^{+\cdot}$ . Уровни энергии, соответствующие нейтральным структурам, показаны серым цветом, катион-радикальным – красным. Стрелки отражают соответствие катион-радикальных состояний с нерелаксированной геометрией, возникающих при удалении электрона с ВЗМО или ВЗМО-1  $(EC)_2$ , структурам с релаксированной геометрией. Симметрия нерелаксированных состояний указана у оснований стрелок. Номера структур, соответствующих ПС структурных превращений  $(EC)_2^{+\cdot}$ , даны красным цветом. Высота соответствующих энергетических барьеров (ккал/моль) приведена курсивом.

**Таблица 5.2.** Полные (E, а. е.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии стационарных структур  $(\text{EC})_2^{++}$ , в том числе тех, в которых спин и заряд разделены

Структура <sup>a)</sup>	Симметрия	CAM-B3LYP/6-31+G*		PCM/CAM-B3LYP/6-31+G*	
		E	$\Delta E$	E	$\Delta E$
<b>1<sup>+</sup></b>	$C_2$ ( ${}^2B$ )	-684.230747	0	-684.307245	0
<b>1<sub>a</sub><sup>+</sup></b>	$C_i$ ( ${}^2A_u$ )	-684.230676	0.05	- <sup>б)</sup>	-
<b>2<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.210470	12.72	-684.287561	12.35
<b>3<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.210164	12.92	-684.292766	9.09
<b>4<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.245513	-9.27	-684.325239	-11.29
<b>5<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.246073	-9.62	-684.321224 <sup>в)</sup>	-8.77
<b>10<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.261235	-19.13	-684.337310	-18.87
<b>6<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.208505	13.96	-684.285549	13.61
<b>7<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.207072	14.85	-684.286868 <sup>г)</sup>	12.79
<b>8<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-624.197792	20.68	-684.278834	17.83
<b>9<sup>+</sup></b>	$C_1$ ( ${}^2A_1$ )	-684.191918	24.37	-684.279013	17.71
<b>11<sup>+</sup>д)</b>	$C_2$ ( ${}^2A$ )	-684.194781	22.57	- <sup>б)</sup>	-

а) Структуры **1<sup>+</sup>** – **5<sup>+</sup>** и **10<sup>+</sup>** соответствуют минимумам ППЭ, **6<sup>+</sup>** – **9<sup>+</sup>** и **11<sup>+</sup>** – ПС.

б) На этом уровне расчёты не проводились.

в) Учёт растворителя влияет на геометрию данной структуры сильнее, чем в других случаях.

г) В гессиане есть вторая мнимая частота очень малой величины, от которой нам не удалось избавиться. Возможно, это артефакт численных расчётов.

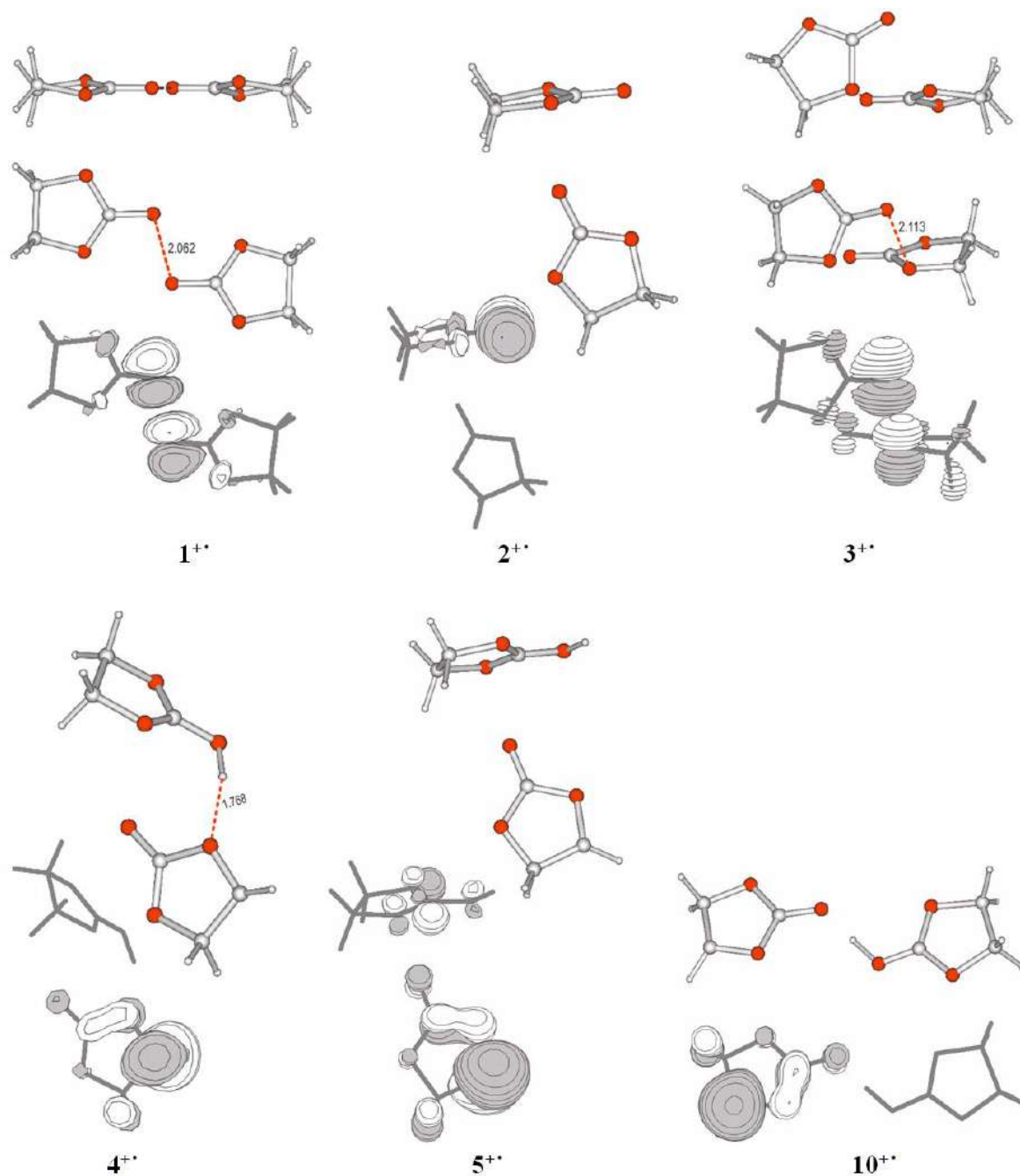
д) Структура обсуждается в параграфе 5.2.4.

стабильной является симметричная структура **1<sup>+</sup>** ( $C_2({}^2B)$ ). Её энергия связывания,  $E_b$ , составляет 37 ккал/моль в газовой фазе и 17 ккал/моль в воде.

Спиновая плотность в **1<sup>+</sup>** поровну распределена между фрагментами и преимущественно локализована на карбонильных группах (Рисунки 5.6, 5.7). Именно эта структура была обнаружена и обсуждалась в работе [172], её характеристики согласуются с данными экспериментов. Структура **2<sup>+</sup>** является ассоциатом КР и молекулы этиленкарбоната. В **3<sup>+</sup>** ОЗМО делокализована по обоим фрагментам, но эти фрагменты неэквивалентны. Дырка преимущественно локализована на атоме кислорода карбонильной группы одного фрагмента и кольцевом атоме кислорода другого.

Структура **4<sup>+</sup>** возникает при трансформации ионизированных димерных комплексов **IV** и **V** (Рисунок 5.6) и является ассоциатом  $[R^+ + C^+]$ , стабилизированным образованием водородной связи  $O-H^+\cdots O$ , где  $C^+$  - это 2-(1,3-диоксациклопентан-2-ол) катион. Изменение геометрии и ОЗМО в ходе релаксации ионизированных димеров показано на Рисунке 5.8 только для **V**. Имеет место безбарьерный перенос протона между

фрагментами димера, сопровождающийся перераспределением плотности дырки с её локализацией на одном фрагменте димера. Такой процесс ранее наблюдался в [173]. Однако, авторы проводили расчёты для особой геометрии нейтрального димера, удобной для переноса протона, но, по нашим данным, заметно менее стабильной по сравнению с I – V.



**Рисунок 5.7.** Структуры, отвечающие минимумам ПЭ  $(EC)_2^{2+}$ . Рядом расположены изображения соответствующих ОЗМО.

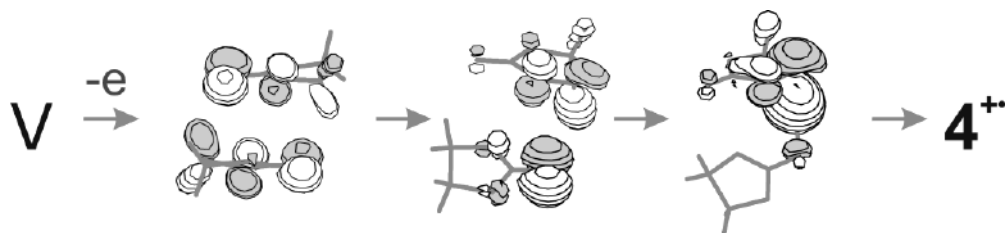


Рисунок 5.8. Ионизация димера V. Эволюция ОЗМО.

Чтобы оценить стабильность структур  $1^{+\bullet}$  –  $3^{+\bullet}$  по отношению к дальнейшим превращениям, мы провели расчёты фрагментов ППЭ  $(\text{EC})_2^{+\bullet}$  вдоль координат предполагаемых трансформаций. Были локализованы пять ПС, лежащих на путях конформационных и химических превращений  $(\text{EC})_2^{+\bullet}$  (структуры  $6^{+\bullet}$  –  $9^{+\bullet}$  и  $11^{+\bullet}$ , Таблица 5.2, Рисунок 5.9). В ходе исследований также выяснилось, что на изучаемой ППЭ существуют структуры, очень близкие по электронному строению и энергии к обсуждаемым  $1^{+\bullet}$  –  $4^{+\bullet}$ . В частности, инверсия внеплоскостного искажения одного из фрагментов  $1^{+\bullet}$  преобразует его в структуру  $1_a^{+\bullet}$ , имеющую симметрию  $C_i(^2A_u)$  (Таблица 5.2). Энергетически  $1^{+\bullet}$  и  $1_a^{+\bullet}$  почти эквивалентны друг другу. В дальнейшем мы пренебрегаем наличием подобных изомеров, полагая, что оно не вносит качественных изменений в обсуждаемые вопросы.

ПС  $6^{+\bullet}$  и  $7^{+\bullet}$  лежат на путях трансформации  $2^{+\bullet} \rightarrow 1^{+\bullet}$  and  $2^{+\bullet} \leftrightarrow 3^{+\bullet}$ . соответственно. Эти процессы осуществляются без преодоления значительных энергетических барьеров (Рисунок 5.6), в отличие от обратного процесса  $1^{+\bullet} \rightarrow 2^{+\bullet}$  (тот же рисунок). Согласно нашим результатам, перенос протона непосредственно между фрагментами структуры  $1^{+\bullet}$  произойти не может – изменение взаимного расположения частиц, при котором атом кислорода одной из них приближается к протонам другой, приводит к структуре  $2^{+\bullet}$  или  $3^{+\bullet}$ . В силу сказанного, структура  $1^{+\bullet}$  может считаться стабильной на временах протекания экспериментов, как импульсного радиолиза, так и ВМЭ.

Рассмотрим возможность переноса протона (атома водорода) между фрагментами структур  $3^{+\bullet}$  и  $2^{+\bullet}$ . Согласно результатам расчётов (Таблица 5.2), этот процесс термодинамически выгоден, однако в обоих случаях требует преодоления высокого ( $\sim 10$  ккал/моль) энергетического барьера (Рисунок 5.6), связанного с прохождением ПС  $8^{+\bullet}$  или  $9^{+\bullet}$ . Продуктом реакции в первом случае является структура  $4^{+\bullet}$ , во втором –  $5^{+\bullet}$ , от-

личающаяся от  $4^{+\bullet}$  отсутствием водородной связи между нейтральным радикалом и катионом. Заметим, что  $R^{\bullet}$  and  $C^+$  способны образовать и более выгодную энергетически структуру  $10^{+\bullet}$  (Таблица 5.2, Рисунок 5.6), в которой протон находится между кислородами карбонильных групп. Однако исследование возможности трансформации  $4^{+\bullet}$  и  $5^{+\bullet}$  друг в друга или в  $10^{+\bullet}$  находится за рамками решаемых нами задач.

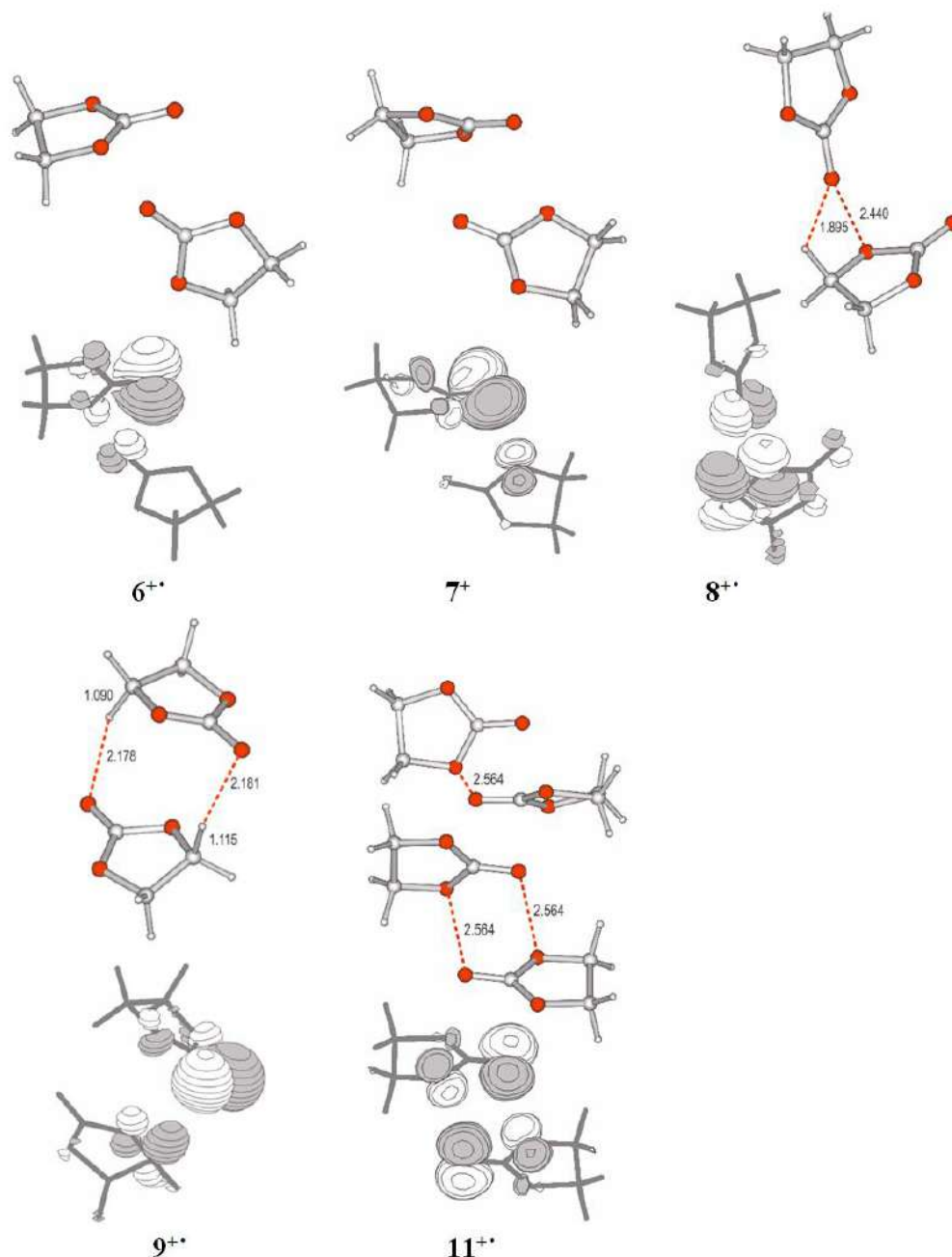


Рисунок 5.9. Структуры  $(EC)_2^{+\bullet}$ , отвечающие ПС. Вид ОЗМО.

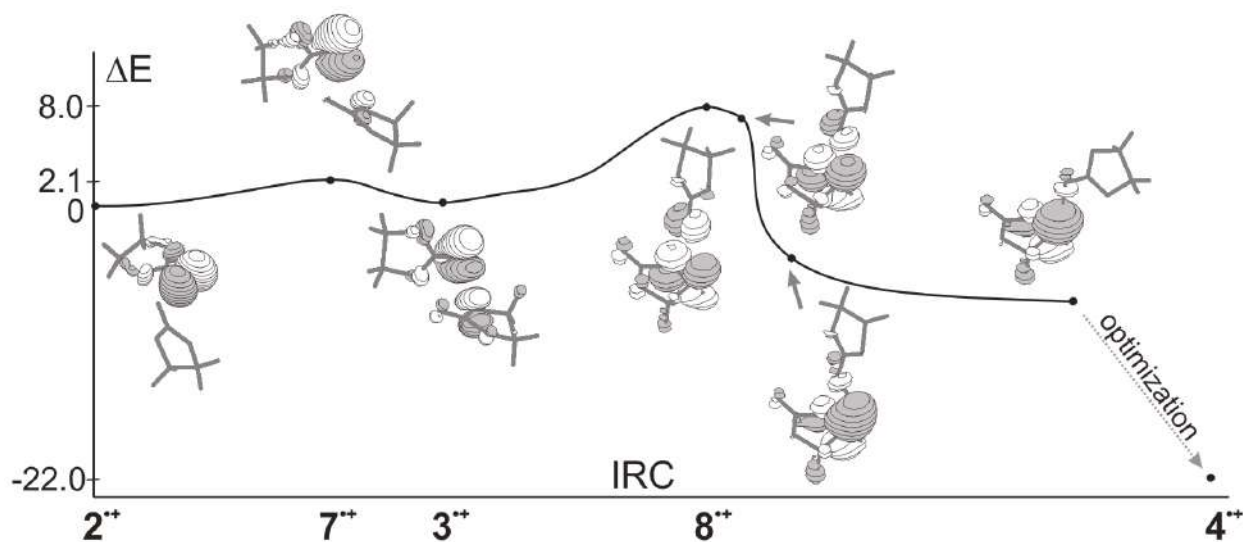
Как и в случае изолированного  $EC^{+\bullet}$ , высокие энергетические барьеры процессов  $3^{+\bullet} \rightarrow 4^{+\bullet}$  и  $2^{+\bullet} \rightarrow 5^{+\bullet}$  связаны с необходимостью изменения типа ОЗМО и положений её



преимущественной локализации. Однако в димерных структурах депротонирование осуществляется легче. При наличии соседней молекулы перераспределение плотности ОЗМО по положениям КР сменяется её перераспределением между фрагментами димера.

Превращение  $3^{++} \rightarrow 4^{++}$  (Рисунок 5.6) может рассматриваться как заключительная стадия процесса  $2^{++} \rightarrow 4^{++}$  (Рисунок 5.10). Первая стадия,  $2^{++} \rightarrow 3^{++}$ , есть перенос электрона между фрагментами димера. На этой стадии и далее, вплоть до достижения ПС  $8^{++}$ , также происходит изменение относительной ориентации фрагментов. В  $8^{++}$  дырка оказывается локализованной на другом фрагменте, причём распределение ОЗМО практически идентично таковому для  $C_s(^2A'')$  структуры  $EC^{++}$  (Рисунок 5.1). По достижении нужного распределения спиновой плотности происходит спонтанный перенос протона от новоявленного КР на ставший нейтральным фрагмент. В целом реакция соответствует переносу атома водорода.

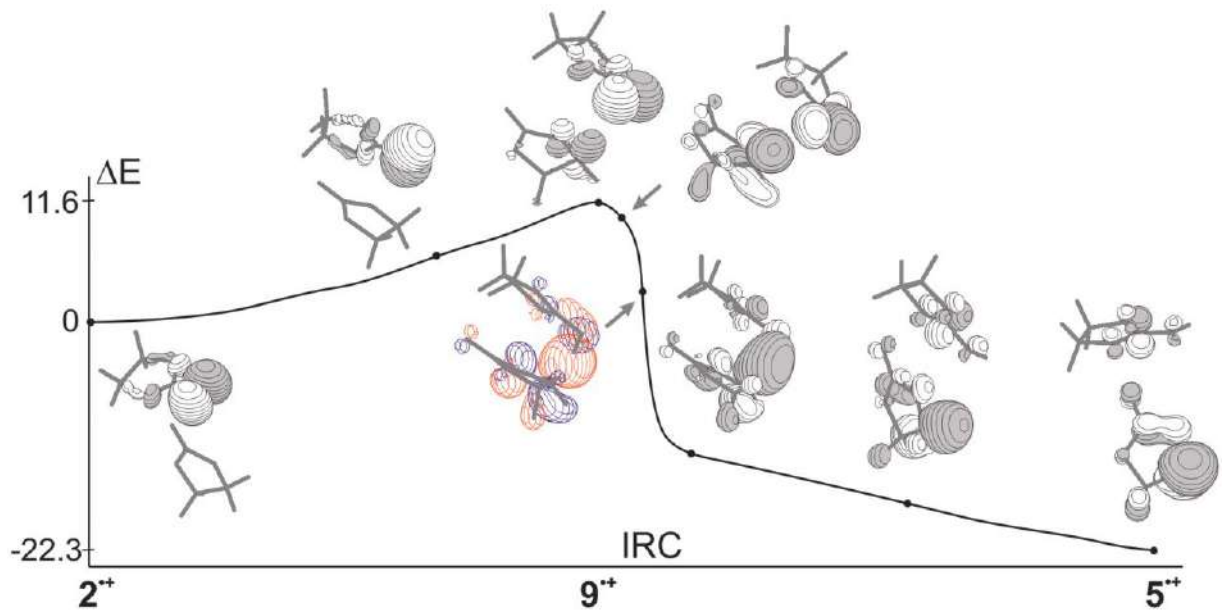
Конечная точка потенциальной кривой, изображённой на Рисунке 5.10, соответствует критерию окончания расчета методом IRC. Начав процедуру оптимизации геометрии с этой точки и повысив точность расчетов, мы получили структуру  $4^{++}$ .



**Рисунок 5.10.** Сечение ППЭ  $(EC)_2^{++}$  вдоль IRC, отвечающей процессу  $2^{++} \rightarrow 4^{++}$ .  $\Delta E$  в ккал/моль. Выделены точки, для которых приведены изображения ОЗМО. Стрелками ограничен участок потенциальной кривой, на котором происходит перенос протона.

Процесс трансформации  $2^{++} \rightarrow 5^{++}$  (Рисунок 5.11) также соответствует переносу атома водорода, только протекающему в одну стадию. Практически весь путь до достижения ПС  $9^{++}$  представляет собой подстройку геометрии фрагментов и их относитель-

го положения, делокализация спиновой плотности на нейтральный фрагмент на этом участке незначительна.



**Рисунок 5.11.** Сечение ППЭ  $(EC)_2^{+\bullet}$  вдоль IRC, отвечающей процессу  $2^{+\bullet} \rightarrow 5^{+\bullet}$ .  $\Delta E$  в ккал/моль. Выделены точки, для которых приведены изображения ОЗМО. Стрелками ограничен участок потенциальной кривой, на котором собственно и происходит перенос атома водорода. Орбиталь конечной точки данного участка сделана прозрачной, чтобы этот атом был различим.

Причина, по которой депротонирование (отрыв атома водорода) связано с преодолением значительного энергетического барьера в случае димера КР и молекулы ЕС, но может происходить самопроизвольно при ионизации  $(EC)_2$ , связана с тем, что фрагментные МО димеров **IV** и **V** (Рисунок 5.4), в отличие от орбиталей  $EC^{+\bullet}$ , не могут быть однозначно отнесены к  $\sigma$  или  $\pi$  типу. Запрет по симметрии на распад КР, образованного вертикальной ионизацией димера, отсутствует, что в совокупности с возможностью стабилизации уходящего протона взаимодействием с атомом кислорода частицы-партнёра обуславливает безбарьерное (спонтанное) протекание депротонирования, наблюдающееся при ионизации **IV** и **V**.

Таким образом, проведённое квантовохимическое исследование показало, что ионизация этиленкарбоната, в зависимости от строения молекулярных димеров, существующих ещё до облучения, может приводить к образованию как долгоживущих частиц – носителей спина и заряда (структур  $1^{+\bullet}$ ), так и структур  $4^{+\bullet}$ , которые являются продук-

том безбарьерного переноса протона. Данный вывод снимает противоречие между экспериментальными данными, полученными разными методами.

Картина относительной стабильности и путей трансформации обсуждаемых структур  $(\text{EC})_2^{+\cdot}$  качественно сохраняется и при учёте влияния эффектов неспецифической сольватации в рамках модели РСМ. Результаты расчётов, полученные в данном приближении, приведены в Таблице 5.2.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. при образовании в растворе  $\text{EC}^{+\cdot}$  как индивидуальной частицы самопроизвольный перенос протона от этого КР на соседнюю молекулу ЕС затруднен. Очень быстрое образование нейтральных радикалов при радиоллизе, по всей видимости, обусловлено первичной ионизацией молекулярных димеров;
2. близость энергий сэндвичевых структур **I–V** позволяет ожидать, что при радиационном облучении жидкого ЕС выявленные каналы ионизации реализуются с сопоставимой вероятностью. Выход катион-радикального продукта может дополнительно увеличиться в результате трансформаций  $3^{+\cdot} \leftrightarrow 2^{+\cdot} \rightarrow 1^{+\cdot}$ , протекающих с низкими барьерами;
3. высокоэнергетическое воздействие на молекулярные ассоциаты может приводить к одновременной реализации нескольких каналов радиационно-индуцированной трансформации облученной среды. Учёт этого факта позволяет примирить противоречивые, на первый взгляд, экспериментальные данные по ионизации жидких карбонатов;
4. спиновая и зарядовая плотность в структуре  $1^{+\cdot}$  практически полностью локализована на карбонильных фрагментах, поэтому можно ожидать образования подобных комплексов и в случае других алифатических карбонатов, а возможно, и иных соединений с карбонильными группами.
5. поскольку первичными частицами, возникающими в жидких карбонатах при высокоэнергетическом воздействии, по всей видимости, являются не КР отдельных молекул растворителя, как считалось до сих пор, а ионизированные молекулярные ассоциаты, в первую очередь димерные, существует необходимость пересмотра существующей концепции процесса первичной ионизации для тех полярных апротонных жидкостей, которые, подобно этиленкарбонату, имеют тенденцию образовывать молекулярные ассоциаты. Для этих

жидкостей анализ процессов ионизации правильно начинать с рассмотрения потери электрона такими ассоциатами.

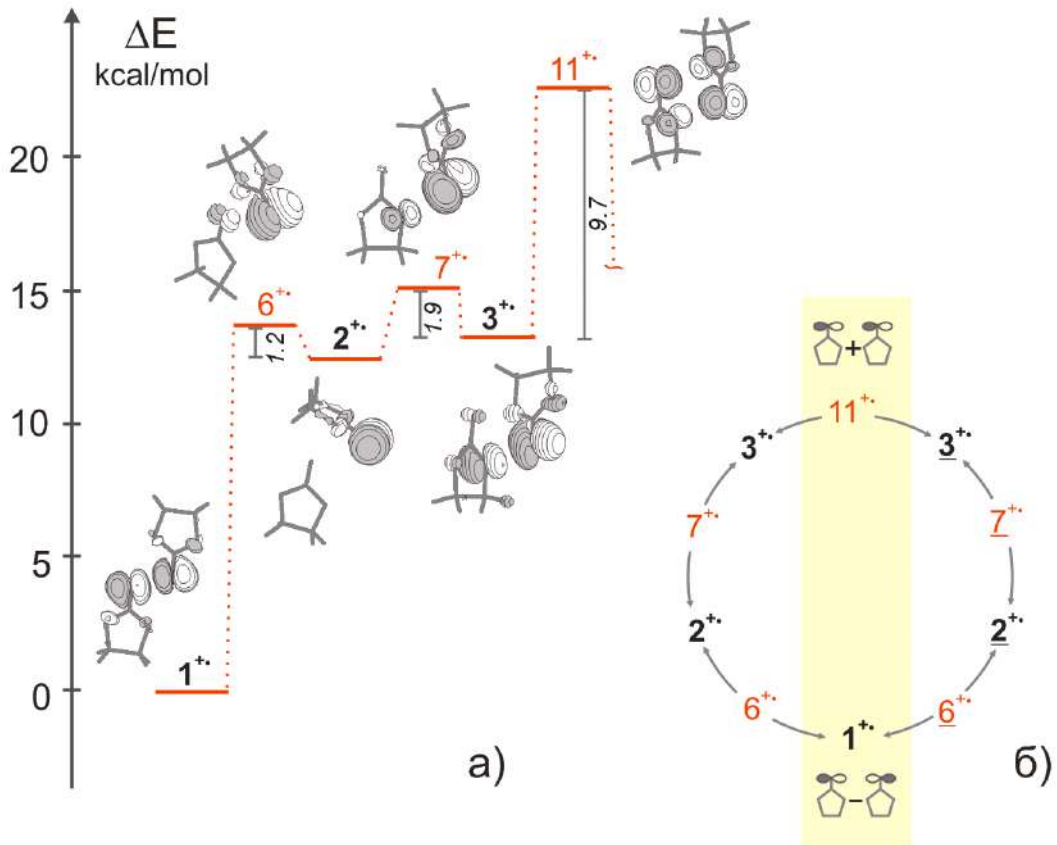
#### 5.2.4. Орбитальная изомерия $(\text{EC})_2^{+}$

Задача о создании теоретической модели ионизации ЕС, способной описать два набора экспериментальных данных, решена. Однако в ходе исследования были выявлены особенности строения ППЭ  $(\text{EC})_2^{+}$ , не существенные для построения модели, но интересные для другой проблемы, обсуждаемой в диссертации. Это – орбитальная изомерия симметричных ион-радикальных димеров, связанная с узловыми свойствами ОЗМО, которые определяются знаком, с которым ОЗМО фрагментов входят в ОЗМО димера (см. Главу 4).

В случае  $\mathbf{1}^{+}$  – структуры минимальной энергии  $(\text{EC})_2^{+}$ , имеющей симметрию  $C_2(^2B)$ , орбитали фрагментов входят в ОЗМО со знаком «минус» (Рисунок 5.12). Выбрав в качестве начального приближения комбинацию с противоположным знаком, мы получили её орбитальный изомер – структуру  $\mathbf{11}^{+}$ , имеющую симметрию  $C_2(^2A)$  (Таблица 5.2, Рисунки 5.9, 5.12). Эта структура соответствует седловой точке ППЭ первого порядка. Её энергия более чем на 20 ккал/моль превышает энергию структуры  $\mathbf{1}^{+}$ . Движение в положительном и отрицательном направлении активной координаты приводит к энергетически эквивалентным структурам  $\mathbf{3}^{+}$  и  $\mathbf{\underline{3}}^{+}$ , различающимся положениями локализации дырки. Другими словами,  $\mathbf{11}^{+}$  является ПС вырожденного превращения  $\mathbf{3}^{+} \leftrightarrow \mathbf{\underline{3}}^{+}$ . Согласно данным расчётов, это превращение происходит с преодолением энергетического барьера высотой  $\sim 10$  ккал/моль.

Последовательность трансформаций, связывающая структуры  $\mathbf{3}^{+}$  и  $\mathbf{1}^{+}$ , а также соответствующие участки ППЭ обсуждались в предыдущем разделе. На Рисунке 5.12а к этим участкам «подшита» структура  $\mathbf{11}^{+}$ . Продолжение изображённого пути через структуры  $\mathbf{\underline{3}}^{+}$ ,  $\mathbf{7}^{+}$ ,  $\mathbf{\underline{2}}^{+}$  и  $\mathbf{\underline{6}}^{+}$ , вновь приводит к  $\mathbf{1}^{+}$ , замыкая путь трансформаций в цикл (Рисунок 5.12б). Эволюция ОЗМО (Рисунок 5.12а) показывает, что в случае  $(\text{EC})_2^{+}$  взаимопревращение орбитальных изомеров происходит посредством локализации дырки на одном из фрагментов димера. В литературе подобный механизм предполагался для орбитальных изомеров КРД бензола (электромеров в терминологии авторов оригинальной статьи [145]), однако, согласно нашим данным, в последнем КРД их взаимопревращение осуществляется в результате псевдовращения фрагментов (Параграф 4.2,

[155]). Поскольку структура с локализованной на одном фрагменте дыркой является в случае  $(EC)_2^{+•}$  минимумом ППЭ, взаимопревращение орбитальных изомеров  $1^{+•} \leftrightarrow \underline{3}^{+•}$  осуществляется в две стадии.



**Рисунок 5.12.** а). Один из путей, связывающий орбитальные изомеры  $(EC)_2^{+•}$ . б). Схема ППЭ  $(EC)_2^{+•}$ .

Таким образом, набор минимумов ППЭ  $(EC)_2^{+•}$ , который мы получили в ходе рассмотрения ионизации его нейтральных димерных структур, может быть получен и при рассмотрении взаимопревращений орбитальных изомеров этого КР. Это показывает, что анализ орбитальной изомерии может быть действенным инструментом для построения ППЭ ион-радикальных димеров, а, значит, и для изучения их свойств.

Рассмотренные в работе примеры показывают, что орбитальная изомерия, связанная с узловыми свойствами ОЗМО, является общим свойством ион-радикальных гомодимеров, что, на наш взгляд, делает анализ данного типа изомерии необходимым этапом рассмотрения данных объектов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что сложное многоямное строение ППЭ является характерной особенностью многих органических ИР, в частности, ИР циклических молекул, как насыщенных, так и ненасыщенных. Возможность этого необходимо учитывать при рассмотрении структурных характеристик ИР, их реакционной способности и нековалентных взаимодействий с молекулами окружения. Образующиеся в результате таких взаимодействий димеры и ассоциаты также могут иметь весьма сложные потенциальные поверхности.

Изучаемые ППЭ имеют вибронную природу, в их формировании большую роль играют конические пересечения. Однако оказалось, что интересующие нас пути обхода этих пересечений достаточно удалены от точек вырождения электронных состояний, что делает возможным проведение расчётов в рамках адиабатического приближения. Использование адиабатического приближения в сочетании со стандартными вариантами DFT позволило дать теоретическую интерпретацию большому числу экспериментально наблюдаемых фактов и закономерностей, относящихся как к спектральным характеристикам, так и к реакционной способности ИР, доказав эффективность развиваемого нами подхода.

Большинство полученных результатов обладают потенциалом дальнейшего развития. В настоящий момент по трём из четырёх направлений, выделенных в диссертации как отдельные главы (вторая – пятая), продолжаются исследования. В частности, мы выяснили, какие особенности ППЭ AP 1,2,3,4-тетрафторбензола ответственны за наблюдаемые закономерности фотолиза [174] его нейтрального предшественника; попробовали применить навыки, полученные при построении ППЭ  $(C_6H_6)_2^{+*}$ , к анализу ППЭ КРД гексафторбензола и коронена; обнаружили влияние алканового растворителя на конкуренцию процессов переноса протона и отщепления атома водорода, ведущих к образованию дистонического димерного комплекса  $(2,2,6,6\text{-тетраметилпиперидин})_2^{+*}$ , зафиксированного в [175].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Предложен и апробирован теоретический подход к изучению структуры и реакционной способности органических ион радикалов (ИР), а также их ассоциатов с нейтральными молекулами. Подход основан на квантовохимических расчётах адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). Перспективность его применения доказана решением ряда конкретных научных задач.

1. ППЭ ИР более тридцати низкосимметричных циклических молекул, в частности: анион-радикалов (АР) функциональных производных (поли)фтор-содержащих бензолов, некоторых полифторнафталинов и 4-аминонафторбифенила, катион радикалов (КР) алкил-замещённых циклогексанов и изомерных декалинов, впервые изучены на уровне DFT-расчётов. Показано, что эти ППЭ обладают такими особенностями потенциальных поверхностей ян-теллеровских ионов, как коническое пересечение и его обход по координате псевдовращения. Псевдовращение служит механизмом переноса плотности неспаренного электрона (дырки) между различными положениями циклов и может проявляться в физико-химических свойствах ИР.

2. Дана интерпретация спектральных (ЭПР) параметров структурно нежестких ион-радикалов, в том числе – впервые зарегистрированных соавторами в рамках совместных работ.

3. На основе анализа строения ППЭ и квантовохимического моделирования путей мономолекулярной фрагментации АР полифторароматических соединений впервые объяснены закономерности восстановительного гидродефторирования соответствующих полифтораренов.

Показано, что селективность восстановительного гидродефторирования орто- и мета-перфторксилолов, а также 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина, противоречащая данным о прочности расщепляющихся связей ( $C_{Ar}-F$  и  $C_{Alk}-F$  или  $C-Cl$  и  $C-F$ ), детерминирована соотношением активационных барьеров конкурирующих каналов фрагментации соответствующих АР.

Обнаружена связь неселективного протекания восстановительного гидродефторирования 2-аминогептафторнафталина и некоторых полифторбензойных кислот с наличием на ППЭ соответствующих АР минимумов, отвечающих стационарным структурам с разной локализацией ОЗМО.

На конкретном примере показано, что выбор растяжения связи C-Hal в качестве координаты реакции не пригоден для поиска переходных состояний мономолекулярной фрагментации AP галогенароматических молекул с отрывом аниона Hal<sup>-</sup> в тех случаях, когда заметный вклад в реакционный механизм вносит псевдовращение.

4. Нестабильность AP пентафторанилина в неполярных растворителях объяснена отщеплением фторид-иона из *орто*-положения к аминогруппе, взаимодействие с протоном которой стабилизирует уходящий анион.

5. Впервые сформулирована и рассмотрена на ряде объектов проблема сохранения структурной нежёсткости ян-теллеровских ИР ароматических молекул при их ассоциации с молекулой окружения – растворителя или нейтрального предшественника. Показано, что структурная нежёсткость возникающих ассоциатов складывается из структурной нежёсткости составляющих их частиц и легкости движения этих частиц относительно друг друга.

Установлено строение ППЭ сэндвичевых димеров (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+•</sup>. В основе путей их трансформации лежит псевдовращение, которое приводит к эффективной D<sub>6h</sub> симметрии нейтрального димера и является причиной усреднения констант СТВ в (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+•</sup>.

Показано, что возможность образования анион-радикальных димеров полифтораренов определяется балансом энергий ион-молекулярных взаимодействий и псевдо-ян-теллеровской стабилизации.

6. Установлено, что всем ион-радикальным гомодимерам, изученным в работе, присуща орбитальная изомерия, связанная с узловыми свойствами ОЗМО. Сделан вывод о необходимости анализа данного типа изомерии при рассмотрении подобных объектов.

7. Предложена квантовохимическая модель ионизации этиленкарбоната которая показала, что в условиях экспериментов происходит ионизация молекулярных ассоциатов, а не отдельных молекул этиленкарбоната. Результат позволил снять противоречие в интерпретации экспериментальных данных.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

AP – анион-радикал(ы)

APД – анион- радикальный димер(ы)

ВЗМО – верхняя заполненная молекулярная орбиталь

BMЭ – метод времязрешенного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар

DMФА – N,N-диметилформамид

IP – ион-радикал(ы)

KP – катион-радикал(ы)

KPD – катион-радикальный димер(ы)

MO – молекулярная орбиталь

НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь

OD ЭПР – метод оптически детектируемого электронного парамагнитного резонанса

OZMO – однозаполненная молекулярная орбиталь

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПС – переходное состояние

ПТФ – *para*-терфенил

СТВ – сверхтонкие взаимодействия

ТГФ – тетрагидрофуран

ХФ (HF) – метод(приближение) Хартри-Фока

ЯТ (JT) – Яна-Теллера (эффект, теорема), а также ян-теллеровский (ион, координата)

*c*-DEC – цис-декалин

*c*-Hex – циклогексан

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

EC – этиленкарбонат (ethylene carbonate)

INDO – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

MARY – (Magnetically Affected Reaction Yield)

PDS – «параллельно смещённый сэндвич» (parallel-displaced sandwich)

PCM – модель поляризуемого континуума (polarizable continuum model)

SPII – седловая точка второго порядка (second-order saddle point)

*t*-DEC – транс-декалин

TRF – метод время-разрешенной рекомбинационной флуоресценции (time-resolved recombination fluorescence)

$a_X$  – константа сверхтонкого взаимодействия с ядрами X

$\Delta$  и  $\delta$  – барьеры псевдовращения соответственно плоских  $\pi$  и искаженных радикальных структур (В случае наличия в цикле псевдовращения неэквивалентных минимумов ППЭ и ПС под  $\delta$  подразумевается разница максимальной и минимальной энергий стационарных структур)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *J. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 132 (15). – P. 154104.
2. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Cordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14. – P. 1347-1363.
3. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 73-78.
4. Schaftenaar, G. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures / G. Schaftenaar, J. H. Noordik // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 2000. – Vol. 14. – P. 123–134.
5. Bersuker, I. B. The Jahn-Teller effect / I. B. Bersuker. – Cambridge University Press: Cambridge, 2006. – 616 p.
6. The Jahn-Teller effect: Fundamentals and implications for physics and chemistry / H. Koppel, D. R. Yarkony, H. Barentzen Eds. – Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2010. – 915 p.
7. Bersuker, I. B. Pseudo-Jahn–Teller effect—A two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids / I. B. Bersuker // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – P. 1351–1390.
8. Tomasi, J. Molecular interactions in solution: An overview of methods based on continuous distributions of the solvent / J. Tomasi, P. Maurizio // *Chem. Rev.* – 1994, – Vol.94 (7), – P. 2027–2094.
9. IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
10. Kilpatrick, J. E. The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane / J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – Vol. 69 (10), – P. 2483–2488.

11. Bersuker, I. B. Modern aspects of the Jahn–Teller effect theory and applications to molecular problems / I. B. Bersuker // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101. – P. 1067-1114.
12. Sax, A. F. On pseudorotation / A. F. Sax // *Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 349. – P. 9-31.
13. Dewar, M. J. S. Orbital isomerism as a controlling factor in chemical reactivity / M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96. – P. 5240–5242.
14. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1999) // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – Vol. 71 (10). – P. 1919 – 1981.
15. Kunitski, M. Pseudorotation in pyrrolidine: rotational coherence spectroscopy and ab initio calculations of a large amplitude intramolecular motion / M. Kunitski, C. Riehn, V. V. Matyilitsky, P. Tarakeshwar, B. Brutschy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010 – Vol. 12. – P. 72–81.
16. Paoloni, L. Potential-energy surfaces for ring-puckering motions of flexible cyclic molecules through Cremer-Pople coordinates: computation, analysis and fitting / L. Paoloni, S. Rampino, V. Barone // *J. Chem. Theory Comput.* – 2019. – Vol. 15 (7). – P. 4280-4294.
17. Li, L. The free energy landscape of pseudorotation in 3'–5' and 2'–5' linked nucleic acids / L. Li, J. M. Szostak // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 2858–2865.
18. Kumar, A. SOMO–HOMO level inversion in biologically important radicals / A. Kumar, M.D. Sevilla // *J. Phys. Chem. B* – 2018. – Vol. 122. – P. 98–105.
19. Shchegoleva, L. N. Potential energy surface as a key to understanding the structure and properties of short-living radical ions of cyclic organic molecules / L. N. Shchegoleva, **I. V. Beregovaya** // *Int. J. Quant. Chem.* – 2016. – Vol. 116. – P. 161-173.
20. Bazante, A. P. The benzene radical anion: A computationally demanding prototype for aromatic anions / A. P. Bazante, E. R. Davidson, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 142 (20). – P. 204304.
21. Shchegoleva, L. N. Potential energy surface of  $C_6F_6^{\bullet-}$  radical anion / L. N. Shchegoleva, I. V. Beregovaya, P. V. Schastnev // *Chem. Phys. Letters.* – 1999. – Vol. 312 (2-4). – P. 325-32.
22. Wentworth, W. E. Electron affinities of hexafluorobenzene and pentafluorobenzene / W.E. Wentworth, T. Limero, E. C. M. Chen // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91 (1). – P. 241–245.

23. Miller, T. M. Electron attachment and detachment:  $C_6F_6^-$  / T. M. Miller, J. M. Van Doren, A.A. Viggiano // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2004. – Vol. 233 (1–3), – P. 67-73.
24. Frazier, J. R. Low-energy electron interactions with organic molecules: Negative ion states of fluorobenzenes / J. R. Frazier, L. G. Christophorou, J. G. Carter, H. C. Schweinler // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 69 (8). – P. 3807–3818.
25. Hou X.-J. Structure of the hexafluorobenzene anion / X.-J. Hou, M.-B. Huang // *J. Molecular Structure (Theochem)* – 2003. – Vol. 638. – P. 209–214.
26. Beregovaya, I.V. Potential energy surfaces of fluorobenzene radical anions / I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – Vol. 88 – P. 481–488.
27. Вьюшкова, М.М. Структурная нежесткость анион-радикала 1,2,3-трифторбензола. Исследование методами квантовой химии и ОД ЭПР спектроскопии / М. М. Вьюшкова, И.В. Береговая, В.П. Высоцкий, Л.Н. Щеголева, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин // *Докл. РАН* – 2005. – Т. 403(4). – С. 494-497.
28. Barlukova, M.M. Intramolecular dynamics of 1,2,3-trifluorobenzene radical anions as studied by OD ESR and quantum-chemical methods / M. M. Barlukova, I. V. Beregovaya, V. P. Vysotsky, L. N. Shchegoleva, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin, // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – Vol. 109 (19). – P. 4404–4409.
29. Schastnev, P. V. *Molecular distortions in ionic and excited states* / P. V. Schastnev, L.N. Shchegoleva, – CRC Press: Boca Raton, 1995; 208 p.
30. Borovkov, V. In: Applications of EPR in radiation research / V. Borovkov, D. Stass, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin; Eds. A. Lund, and M. Shiotani. – New York: Springer International Publishing, 2014, – P. 629–663
31. Боровков, В. И. Времыразрешенный магнитный эффект как метод изучения ион-радикальных пар с быстрой эволюцией спинового состояния / В.И. Боровков, **И.В. Береговая**, Л. Н. Щеголева, С. В. Блинкова, Г. А. Летягин, В. А. Багрянский, Ю. Н. Молин // *ДАН* – 2015. – Т. 462. – № 2. – С. 178–181.
32. Williams, F. Electron paramagnetic resonance of free radicals in adamantane matrix. VI. Hexafluorobenzene anion radical / F. Williams, M.B. Yim, D.E. Wood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95(19). – P. 6475–6477.
33. Yim, M. B. Free radicals in an adamantane matrix. XII. EPR and INDO study of  $\sigma^*-\pi^*$  crossover in fluorinated benzene anions / M.B. Yim, D.E. Wood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98(8), – P. 2053-2059.

34. Lozovoy, V.V. The hfi parameters and structure of radical anions of substituted tetra and pentafluorobenzenes. Theory and experiment / V.V. Lozovoy, V.M. Grigoriants, O.A. Anisimov, Yu.N. Molin, P.V. Schastnev, L.N. Shchegoleva, I.I. Bilkis, V.D. Shteingarts // *Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 112 (4) – P. 463-471.
35. Vyushkova, M.M. Optically detected ESR spectrum of decafluorobiphenyl radical anion / M. M. Vyushkova, V. P. Vysotsky, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin // *Mendeleev Commun.* – 2006. – P. 151–152.
36. Щеголева, Л. Н. Структурные искажения ион-радикалов ароматических и ненасыщенных молекул: дис. ... д-ра хим. наук: 02.01.01 / Щёголева Людмила Николаевна. – Новосибирск, 2007. – 242 с.
37. Береговая, И. В. Поверхности потенциальной энергии и мономолекулярный распад анион-радикалов фтор- и хлорпроизводных бензола: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Береговая Ирина Владимировна – Новосибирск, 2002. – 177 с
38. Kalneus, E. V. A MARY study of radical anions of fluorinated benzenes / E. V. Kalneus, D. V. Stass, K. L. Ivanov, Yu. N. Molin // *Mol. Phys.* – 2006. – Vol. 104. №10-11. – P. 1751-1763.
39. Блинкова, С.В. Изучение структурных особенностей анион-радикала 1,3,5-трифторбензола методами оптически детектируемого ЭПР и квантовой химии / С.В. Блинкова, М. М. Вьюшкова, Л.Н. Щеголева, **И.В. Береговая**, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин // *Известия АН. Серия химическая* – 2013 – № 11. – С. 2311-2316.
40. Blinkova, S.V. Intramolecular dynamics of the 1,2,4-trifluorobenzene radical anion: an optically detected EPR and quantum chemistry study / S.V. Blinkova, L. N. Shchegoleva, **I. V. Beregovaya**, M. M. Vyushkova, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – Vol. 41 (2). – P. 229-238.
41. Werst, D.W. Solvent effects in nonpolar solvents: Radical anion reactions / D.W. Werst // *Chem. Phys. Letters.* – 1993. – Vol. 202 (1-2). – P. 101-107.
42. Григорянц, В.М. Оптически детектируемые спектры ЭПР анион-радикалов фторзамещённых ароматических соединений в жидкости и их изменение с температурой / В.М. Григорянц, О.А. Анисимов, И.И. Билькис, В.Ф. Стариченко, В.Д. Штейнгарц, Г.Г. Якобсон, Ю.Н. Молин // III Всесоюзная конференция «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях»: Сборник

- тезисов. Новосибирск, 18-20 августа 1981. – С. 149 - 150.
43. Xie, Y. The radical anions and the electron affinities of perfluorinated benzene, naphthalene and anthracene / Y. Xie, H. F. Schaefer III, F. A. Cotton // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 1. – P. 102-103
44. **Beregovaya, I.V.** Pseudorotation as a Mechanism for Intramolecular Electron Density Transfer. Fragmentation of the Octafluoronaphthalene Radical Anion / **I.V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva // *J. Fluorine Chem.* – 2014. – Vol. 163. – P. 1-6.
45. Laev, S. S. N-Acylation as a means to activate polyfluoroarylamines for the selective ortho-hydrodefluorination by zinc in aqueous ammonia: a concise route to polyfluorobenzoazoheterocycles / S. S. Laev, L. Yu. Gurskaya, G. A. Selivanova, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva, N. V. Vasil'eva, M. M. Shakirov, V. D. Shteingarts // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 306-316.
46. Borovkov, V. I. Structure and stability of pentafluoroaniline and 4-aminononafluorobiphenyl radical anions: Optically detected EPR, time-resolved fluorescence, time-resolved magnetic field effect, and quantum chemical study / V. I. Borovkov, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva, S. V. Blinkova, D.A. Ovchinnikov, L. Yu. Gurskaya, V. D. Shteingarts, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – Vol. 119. – P. 8443-8451.
47. Mashkantsev, D. E. Position-dependent fragmentation mechanism for radical anions of fluorinated benzoates / D. E. Mashkantsev, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva // *J. Fluorine Chem.* – 2016. – Vol.188. – P. 171-176.
48. **Береговая, И.В.** Анион-радикал перфторбензоциклобутена – структурно нежесткая частица / **И. В. Береговая**, Л. Н. Щеголева, В.И. Боровков, В.М. Карпов // *Журн. структур. химии.* – 2019. – Т. 60 (3). – С. 392-395.
49. Amii, H. C-F Bond activation in organic synthesis / H. Amii, K. Uneyama // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 2119–2183.
50. Kuehnel, M.F. Synthesis of fluorinated building blocks by transition-metal-mediated hydrodefluorination. reactions / M.F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – P. 3328–3348.
51. Senaweera, S.M. Photocatalytic hydrodefluorination: facile access to partially, fluorinated aromatics / S.M. Senaweera, A. Singh, J.D. Weaver // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 3002–3005.

52. Weaver, J. C-F activation and functionalization of perfluoro- and polyfluoroarenes / J.D. Weaver, S.M. Senaweera // *Tetrahedron* – 2014. – Vol. 70. C. – 7413–7428.
53. Zhou, L. Recent advances in C-F bond cleavage enabled by visible light photoredox catalysis / L. Zhou // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26(22). – P. 7051 (1-33).
54. Röckl, J.L. Electrosynthetic C–F bond cleavage / J.L. Röckl, E.L. Robertson, H. Lundberg // *Org. Biomol. Chem.* – 2022. – Vol. 20 (34) – P. 6707–6720.
55. Yan, G. Photochemical and electrochemical strategies for hydrodefluorination of fluorinated organic compounds / G. Yan // *Chem. Eur. J.* – 2022. – Vol. 28 – P. e202200231 (1-13).
56. Kharbanda, S. Molecular sculpting: A multipurpose tool for expedited access to various fluorinated arenes via photocatalytic hydrodefluorination of benzoates. / S. Kharbanda, J. D. Weaver III // *J. Org. Chem.* – 2023. – Vol. 88 (10) – P. 6434–6444.
57. Selective C-F functionalization of fluorinated organic compounds. – <https://www.frontiersin.org/research-topics/42241/selective-c-f-functionalization-of-fluorinated-organic-compounds>
58. Clarke, D.D. The dissociative breakdown of negative ions / D.D. Clarke, C.A. Coulson. // *J. Chem. Soc. (A)*. - 1969. – P. 169-172.
59. Costentin, C. Fragmentation of aryl halide  $\pi$  anion radicals. bending of the cleaving bond and activation vs driving force relationships / C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126 (49). – P. 16051-16057.
60. Beregovaya, I.V. Potential energy surface and dissociative cleavage of chlorobenzene radical anion / I.V. Beregovaya, L.N. Shchegoleva, // *Chem. Phys. Letters*. – 2001. – Vol. 348. – P. 501-506.
61. Stricklett, K.L. Dissociative attachment in vinyl and allyl chloride, chlorobenzene and benzyl chloride / K.L. Stricklett, S.C. Chu, P.D. Burrow // *Chem. Phys. Letters*. – 1986. – Vol.131 (3).– P. 279-284.
62. Dressler, R. Symmetry control in bond cleavage processes: dissociative electron attachment to unsaturated halocarbons / R. Dressler, M. Allan, E. Haselbach // *Chimia*. – 1985. – Vol. 39 (12). – P. 385-389.
63. Benassi, R. The dissociative nature of the radical anion of benzyl chloride. A theoretical MO ab initio approach / R. Benassi, C. Bertarini, F. Taddei // *Chem. Phys. Letters*. – 1996. – Vol. 257. – P. 633-638.



64. Pierini, A. B. Ab initio evaluation of intramolecular electron transfer reactions in halobenzenes and stabilized derivatives / A.B. Pierini, D. M. A. Vera // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – P. 9191–9199.
65. Takeda, N. Faster dissociation: measured rates and computed effects on barriers in aryl halide radical anions / N. Takeda, P. V. Poliakov, A. R. Cook, J. R. Miller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 4301-4309.
66. Shchegoleva, L.N. Decomposition of radical anions of fluorinated benzonitriles / L.N. Shchegoleva, P.V. Schastnev // *Zh. Fiz. Khim.* – 1991. – Vol. 65. – P. 1789-1797.
67. Береговая, И.В. Мономолекулярный распад анион-радикалов изомерных хлорбензонитрилов. Квантовохимический анализ / И.В. Береговая, В.П. Высоцкий, Л.Н. Щеголева // *Журн. структур. химии.* – 2006.– Т. 47 (2). – С. 220-227
68. Higashino, S. Formation and decay of fluorobenzene radical anions affected by their isomeric structures and the number of fluorine atoms / S. Higashino, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Kozawa // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – Vol. 114 (31) – P. 8069-8074.
69. Muthukrishnan, A. Analysis of C–F bond cleavages in methylfluorobenzoates – Fragmentation and dimerization of anion radicals using convolution potential sweep voltammetry / A. Muthukrishnan, M.V. Sangaranarayanan // *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol. 55 (5). – P. 1664-1669.
70. Muthukrishnan, A. Regioselective electrochemical reduction of 2,4-dichlorobiphenyl - Distinct standard reduction potentials for carbon-chlorine bonds using convolution potential sweep voltammetry / A. Muthukrishnan, M.V. Sangaranarayanan, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya // *Chem. Phys. Letters.* – 2010. – Vol. 490 (4). – P. 148-153.
71. Muthukrishnan, A. Mechanism and regioselectivity of the electrochemical reduction in polychlorobiphenyls (PCBs): Kinetic analysis for the successive reduction of chlorines from dichlorobiphenyls / A. Muthukrishnan, V. P. Boyarskiy, M.V. Sangaranarayanan, I. A. Boyarskaya // *J. Phys. Chem. (C).* – 2012. – Vol.116 (1). – P. 655-664.
72. Боярский, В.П. Электрохимическое восстановление трихлорбифенилов: механизм и регио-селективность / В.П. Боярский, М.В. Сангаранараянан, И.А. Боярская, Е.Г. Толстопятова, Т.Г. Чулкова // *ЖОХ.* – 2018. – Т. 88 (10) – С. 1610-1619.
73. Nag, P. Effects of  $\pi$ - $\sigma$  coupling on dissociative-electron-attachment angular distribu-

- tions in vinyl, allyl, and benzyl chloride and in chlorobenzene / P. Nag, M. Tarana, J. Fedor // *Phys. Rev. A*, – 2021 – Vol. 103 (3). – P. 032830.
74. Ragesh Kumar, T.P. Distant symmetry control in electron-induced bond cleavage / T.P. Ragesh Kumar, P. Nag, M. Ranković, T. F. M. Luxford, J. Kočišek, Z. Mašín, J. Fedor // *J. Phys. Chem. Letters*. – 2022 – Vol. 13(48). – P. 11136-11142.
75. Bulliard, C. Intramolecular competition of phenylic and benzylic CX bond breaking in dissociative electron attachment to dihalotoluenes / C. Bulliard, M. Allan, E. Haselbach // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 11040-11045.
76. Krasnov, V. I. Transformation of perfluoroxylens and perfluoro-p-cymene under the action of Zn(Cu)-DMF-H<sub>2</sub>O / V.I. Krasnov, V.E. Platonov, I.V. Beregovaya, L.N. Shchegoleva // *Tetrahedron*. – 1997. – Vol. 53. – P. 1797-1812.
77. Краснов, В.И. Восстановительные превращения фторорганических соединений. II. Гидродехлорирование полифторхлораренов цинком / В.И. Краснов, В.Е. Платонов // *ЖОрХ*. – 2000. – Т. 36 (10). – С. 1488 – 1499.
78. Краснов, В. И. Изучение превращений полифторароматических соединений под действием цинка или цинка в присутствии меди в водном диметилформамиде: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Краснов, Вячеслав Иванович. - Новосибирск, 1999. - 250 с.
79. Konovalov, V. V. Fragmentation of radical anions of polyfluorinated benzoates / V. V. Konovalov, S. S. Laev, I.V. Beregovaya, L.N. Shchegoleva, V. D Shteingarts, Yu. D. Tsvetkov, I. I Bilkis // *J. Phys. Chem. A*. – 2000. – Vol.104 (2). – P. 352-361.
80. Laev, S. S. Reductive defluorination of perfluoroarenes by zinc in aqueous ammonia / S. S. Laev, V. D Shteingarts // *J. Fluorine Chem.* – 1998 – Vol. 91. – P. 21–23.
81. Selivanova, G. A. Hydrodefluorination of polyfluoro-2-naphthylamines by Zn in aqueous NH<sub>3</sub>: A correlation of the product distribution and the computationally predicted regioselectivity of the substrate radical anion fragmentation / G. A. Selivanova, A. V. Reshetov, **I. V. Beregovaya**, N. V. Vasil'eva, I. Yu. Bagryanskaya, V. D. Shteingarts // *J. Fluorine Chem.* – 2012. – Vol.137. – P.64-72.
82. Reshetov, A. V. Hydrodefluorination of N-acetylheptafluoro-2-naphthylamine by zinc in aqueous ammonia: synthetic outcomes and mechanistic considerations / A. V. Reshetov, G. A. Selivanova, L. V. Politanskaya, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva, N. V. Vasil'eva, I. Yu. Bagryanskaya, V. D. Shteingarts // *ARKIVOC* – 2011(viii). – P. 242-

- 262.
83. Лаев, С.С. Восстановительное дефторирование фторированных бензойных кислот: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.01.01 / Лаев Сергей Сергеевич. – Новосибирск, 1999. – 242 с.
84. Andreev, R.V., Unexpected hydrodefluorination of 3-Cl-tetrafluoropyridine. Interpretation through analysis of the potential energy surface for its radical anion / R.V. Andreev, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva // *J. Fluorine Chem.* – 2020. – Vol. 234. – P. 109513.
85. Штейнгарц, В. Д. Химия полифтораренов: механизм реакций, интермедиаты / В. Д. Штейнгарц, Л. С. Кобрина, И. И. Билькис, В.Ф. Стариченко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 271 с.
86. Neta, P. Intramolecular electron transfer and dehalogenation of anion radicals. 3. Halobenzonitriles and cyanobenzyl halides / P. Neta, D. Behar // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103. – P. 103-106
87. Kimura, N.  $\sigma$ -Radical anion as a key intermediate in the dissociation reaction of aryl halide radical anions / N. Kimura, S. Takamuku // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 8023-8024.
88. Asfandiarov, N.L. 4-Bromobiphenyl: Long-lived molecular anion formation and competition between electron detachment and dissociation / N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakhmeyer, R.F. Tuktarov, A.S. Vorob'ev, J. Kocišek, J. Fedor, A. Modelli, N.L. Zaitsev // *J. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 150. – P. 114304.
89. Andreev, R.V. Fragmentation of intermediate radical anions determines the main features of the hydrodefluorination of isomeric perfluoroxylens. Quantum chemical substantiation / R.V. Andreev, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva // *J. Fluorine Chem.*, – 2022. – Vol. 257-258. P. – 109976.
90. Andrieux, C.P. Dynamics of bond breaking in ion radicals. Mechanisms and reactivity in reductive cleavage of carbon-fluorine bonds of fluoromethylarenes / C.P. Andrieux, C. Combella, F. Kanoufi, J.-M. Saveant, A. Thiebault // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119 (40). – P. 9527-9540.
91. **Береговая, И.В.** Механизм мономолекулярной фрагментации анион-радикалов галогенаренов с отщеплением галогенид-иона. Теоретическое исследование / **И.В. Береговая, Л.Н. Щеголева** // Всероссийская научная конференция с международ-

- ным участием «Современные проблемы органической химии»: Сборник тезисов. Новосибирск, 5-9 июня 2017. – С. 61.
92. Берсукер И.Б. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах / И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. – М.: Наука, 1983.
  93. Toriyama, K. Static distortion of  ${}^2E_g$  cyclohexane cation radicals giving the  ${}^2A_g$  state with  $C_{2h}$  symmetry and their dynamic processes in low-temperature solids: matrix effects / K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1984. – P. 143–145.
  94. Tabata, M. Structure and photodecomposition reactions of cations of cyclopentane, cyclohexane, cyclic olefines and dienes in  $\gamma$ -irradiated frozen solutions of  $CF_3CCl_3$ . An ESR study / M. Tabata, A. Lund // *Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 75 (3). – P. 379–388.
  95. Liu, Y.-J. Hyperfine structure of some hydrocarbon radical cations: a B3LYP and MP2 study / Y.-J. Liu, M.-B. Huang // *J. Mol. Structure (Theochem)*. – 2001. – Vol. 536. – P. 133–142.
  96. Lunell, S. Theoretical ab initio and low-temperature ESR study of the cyclohexane cation / S. Lunell, M.-B. Huang, O. Claesson, A. Lund // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82. – P. 5121–5126.
  97. Iwasaki, M. Electron spin resonance studies of structures and reactions of radical cations of a series of cycloalkanes in low-temperature matrices / M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 78. – P. 19–33.
  98. Townsend, M. G. Possible Symptom of the Jahn-Teller Effect in the Negative Ions of Coronene and Triphenylene / M. G. Townsend, S. I. Weissman // *J. Chem. Phys.* – 1960. – Vol. 32. – P. 309–310.
  99. Schell-Sorokin, A. J. Electron spin relaxation times of  $C_{60}^-$  in solution / A. J. Schell-Sorokin, F. Mehran, G. R. Eaton, S. S. Eaton, A. Viehbeck, T. R. O'Toole, C. A. Brown // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 195 (2-3). – P. 225–232.
  100. Brustolon, M. Radical Anions of Mono- and Bis-fulleropyrrolidines: An EPR Study / M. Brustolon, A. Zoleo, G. Agostini, M. Maggini // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102 (31). – P. 6331–6339.
  101. Borovkov, V. I. Paramagnetic relaxation of cyclohexane radical cation in solution as measured by the method of time-resolved magnetic field effect / V. I. Borovkov, Yu. N. Molin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6 (9). – P. 2119–2124.

102. Borovkov, V. I. Paramagnetic relaxation of adamantane radical cation in solution / V. I. Borovkov, Yu. N. Molin // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 398 (4–6), – P. 422–426.
103. Боровков, В.И. Псевдовращение как возможная причина быстрой парамагнитной релаксации в ион-радикалах с вырожденным или квазивырожденным основным состоянием / В.И. Боровков, **И.В. Береговая**, Л.Н. Щеголева, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин // *ДАН.* – 2009. – Т. 426 (5). – С. 639–643.
104. Borovkov, V.I. Radical ions with nearly degenerate ground state: Correlation between the rate of spin-lattice relaxation and the structure of adiabatic potential energy surface / V. I. Borovkov, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva, P. A. Potashov, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137. – P. 104305–104318.
105. Sjoqvist, L. Mirror inversion of the low-symmetry ground-state structures of the methylcyclohexane and 1,1-dimethylcyclohexane radical cations. An electron paramagnetic resonance study / L. Sjoqvist, M. Lindgren, A. Lund, M. Shiotani // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86. – P. 3377–3382.
106. Toriyama, K. The role of alkyl substitution on the spin distribution in the radical cation of alkyl-cyclohexane: An electron-spin-resonance study / K. Toriyama, K. Matsuura, K. Nunome // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 169 (4). – P. 311–316.
107. Shiotani, M. Radical cations of cyclohexanes alkyl-substituted on one carbon: an ESR study of the Jahn–Teller distorted HOMO of cyclohexane / M. Shiotani, M. Lindgren, N. Ohta, T. Ichikawa // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1991. – Vol. 2. – P. 711–719.
108. Lindgren, M. ESR evidence of a distorted 2Ag electronic structure for the methylcyclohexane radical cation / M. Lindgren, M. Shiotani, N. Ohta, T. Ichikawa, L. Sjoqvist // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 161 (2), – P. 127 – 130.
109. Werst, D. W. The fate of alkane radical cations in liquid and solid hydrocarbons. Time-resolved fluorescence detected magnetic resonance / D. W. Werst, M. G. Bakker, A. D. Trifunac // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – P. 40–50.
110. Tirado-Rives, J. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules / J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – Vol. 4 (2). – P. 297–306.
111. Carey, F. A. *Advanced Organic Chemistry, Part A* / F. A. Carey, R. J. Sandberg. – Springer, 2008. – 1199 P.
112. Shida, T. Electronic absorption spectra of cation-radicals of alkanes and CCl<sub>4</sub> by a com-

- bined optical and ESR studies for  $\gamma$ -irradiated rigid solutions / T. Shida, Y. Takemura // *Radiat. Phys. Chem.* – 1983 – Vol. 21 (1 – 2). – P. 157–166.
113. Melekhov, V.I. The electronic structure of cis- and trans-decalin radical cations in halo-carbon matrices: an ESR and MNDO study / V.I. Melekhov, O.A. Anisimov, L. Sjöqvist, A. Lund // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 174(1) – P. 95–102.
114. Werst, D.W. Solid state FDMR studies of ion-molecule reactions in radiolysis of saturated hydrocarbons / D.W. Werst, L.T. Percy, A.D. Trifunac // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 153 (1-2). – P.45–51.
115. Trifunac, A.D. Proton transfer in alkane radical cations. FDMR pulse radiolysis study / A.D. Trifunac, D.W. Werst, L.T. Percy // *Radiat. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 34 – P. 547–552.
116. Barnabas, M.V. Electronic states of cis- and trans-decalin radical cations in zeolites / M.V. Barnabas, A.D. Trifunac // *Chem. Phys. Letts.* – 1991. – Vol. 187. – P. 565–570.
117. Tadjikov, B.M. MARY- and optically detected ESR spectroscopy of radical cations of cis- and trans-decalin in nonpolar solutions / B.M. Tadjikov, D.V. Stass, Y.N. Molin // *J. Phys. Chem. A* – 1997. – Vol. 101 (4). – P.377 – 383.
118. Toropov, Yu. V. Influence of geminate recombination kinetics on the shape of low field MARY line / Yu. V. Toropov, F. B. Sviridenko, D. V. Stass, A. B. Doktorov, Yu. N. Molin // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 253 (2-3). – P. 231–240.
119. **Beregovaya, I. V.**, Pseudorotation in Radical Cations of Low-Symmetric Decalin Molecules / **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva, V. I. Borovkov // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – Vol. 113 (8). – P. 1555–1558.
120. Cremer, D. General definition of ring puckering coordinates / D. Cremer, J. A. Pople // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97 (6), – P. 1354–1358.
121. Legon, A. C. Equilibrium conformations of four- and five-membered cyclic molecules in the gas phase: determination and classification / A. C. Legon // *Chem. Rev.* – 1980. – 80(3). – P. 231–262.
122. Sjöqvist, L. An ESR investigation of the dynamical behavior of the cyclopentane cation in  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  / L. Sjöqvist, A. Lund, J. Maruani // *Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 125 (2-3). – P. 293 – 298.
123. Lunnell, S. Theoretical investigation of structure and dynamics of cyclopentane radical cation / S. Lunnell, L.A. Eriksson, T. Fängströ, J. Maruani, L. Sjöqvist, A. Lund //

- Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 171 (1-2). – P. 119-131.
124. Deleuze, M.S., Outer-valence Green's function study of cycloalkane and cycloalkyl-alkane compounds / M.S. Deleuze, J. Delhalle // *J. Phys. Chem. A* – 2001, – Vol. 105. – P. 6695–6702.
125. Deleuze, M.S. Diagonal two-particle-hole Tamm-Dankoff approximation Green's function simulation of the valence x-ray photoelectron spectra of cycloalkanes: Theoretical search for signatures of the molecular structure / M.S. Deleuze, J. Delhalle, B.T. Pickup // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98 (9). – P. 2382–2396.
126. **Береговая, И.В.** Поверхность потенциальной энергии и константы протонного СТВ катион-радикала циклопентана / **И.В. Береговая**, Л.Н. Щеголева // *Журн. структур. химии* – 2012, – Т. 53 (2). – С. 242-248.
127. Siri, D. Conformational analysis by molecular mechanics of five-membered rings: application to nitroxides / D. Siri, A. Gaudel-Siri, P. Tordo // *J. Mol. Structure (Theochem)* – 2002. – Vol. 582. – P. 171–185.
128. Raghavachari, K. Theoretical Study of Jahn-Teller Distortions in  $C_6H_6^+$  and  $C_6F_6^+$  / K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 79 (3). – P. 1387–1395.
129. Huang, M. Accurate configuration interaction calculations of the hyperfine interactions in the benzene cation / M. Huang, S. Lunell // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92(10). – P. 6081–6083.
130. Lindner, R. On the shape of  $C_6H_6^+$  / R. Lindner, K. Muller-Dethlefs, E. Wedum, K. Haber, E. R. Grant // *Science* – 1996. – Vol. 271. – P. 1698–1702.
131. Muller-Dethlefs, K. Calculations on the Jahn-Teller configurations of the benzene cation / K. Muller-Dethlefs, J. B. Peel // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111 (23). – P. 10550–10554.
132. Applegate, B.E., Calculation of the Jahn-Teller effect in benzene cation: Application to spectral analysis / B.E. Applegate, T.A. Miller // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117 (23). – P. 10654–10674.
133. Scheit, S. Fully quantal treatment of nonadiabatic molecular photodynamics: General considerations and application to the benzene cation / S. Scheit, S. Goswami, H-D. Meyer, H. Köppel // *Comput. Theor. Chem.* – 2019. – Vol. 1150. – P. 71–84.
134. Tachikawa, H. Jahn–Teller effect of the benzene radical cation: a direct ab initio molec-

- ular dynamics study / H. Tachikawa // *J. Phys. Chem. A* – 2018. – Vol. 122 (16). – P. 4121–4129.
135. Iwasaki, M. E.s.r. evidence for the static distortion of  ${}^2E_{1g}$  benzene cations giving  ${}^2B_{2g}$  with  $D_{2h}$  symmetry in low temperature matrices / M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1983. – Vol. 6. – 320–322.
136. V.I. Feldman, An ESR study of benzene radical cation in an argon matrix: evidence for favourable stabilization of  ${}^2B_{1g}$  rather than  ${}^2B_{2g}$  state / V.I. Feldman, F.F. Sukhov, A.Yu. Orlov // *Chem. Phys. Lett.*, – 1999. – Vol. 300 (5-6). – P. 713–718.
137. Hamid, A. M. Stepwise association of hydrogen cyanide and acetonitrile with the benzene radical cation: structures and binding energies of  $(C_6H_6^+)(HCN)_n$ ,  $n = 1-6$ , and  $(C_6H_6^+)(CH_3CN)_n$ ,  $n = 1-4$ , clusters / A. M. Hamid, A.-R. Soliman, M. S. El-Shall // *J. Phys. Chem. A* – 2013. – Vol. 117 (6). – P. 1069–1078.
138. **Береговая, И.В.** Псевдовращение катион-радикала бензола, ассоциированного с молекулой HCN или  $CH_3CN$  / **И.В. Береговая**, Р.В. Андреев, Л.Н. Щеголева // *Журн. структур. химии* – 2019. – Т. 60(10). – С. 1643-1648.
139. Edlund, O. Electron spin resonance spectra of monomeric and dimeric cations of benzene / O. Edlund, P.O. Kinell, A. Lund, A. Shimizu // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46 (9). – P. 3679-3680.
140. Itagaki, Y. Structure of dimeric radical cations of benzene and toluene in halocarbon matrices : an EPR, ENDOR and MO study / Y. Itagaki, N. P. Benetis, R. M. Kadam, A. Lund // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2. – P. 2683-2689.
141. Pieniazek, P. A. Electronic structure of the benzene dimer cation / P. A. Pieniazek, A. I. Krylov, S. E. Bradforth // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127 (4), – P. 044317.
142. Pieniazek, P. A. Charge localization and Jahn–Teller distortions in the benzene dimer cation / P. A. Pieniazek, S. E. Bradforth, A. I. Krylov // *J. Chem. Phys.*, – 2008, – Vol. 129 (7). – 074104.
143. Rapacioli, M. Modeling charge resonance in cationic molecular clusters: combining DFT-tight binding with configuration interaction / M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Scemama, A. Mirschink // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – Vol. 7 (1). – P. 44–55.
144. Gonthier, J. F. Density-fitted open-shell symmetry-adapted perturbation theory and application to  $\pi$ -stacking in benzene dimer cation and ionized DNA base pair steps / J. F. Gonthier, C. D. Sherrill // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 145 (13). – P. 134106.

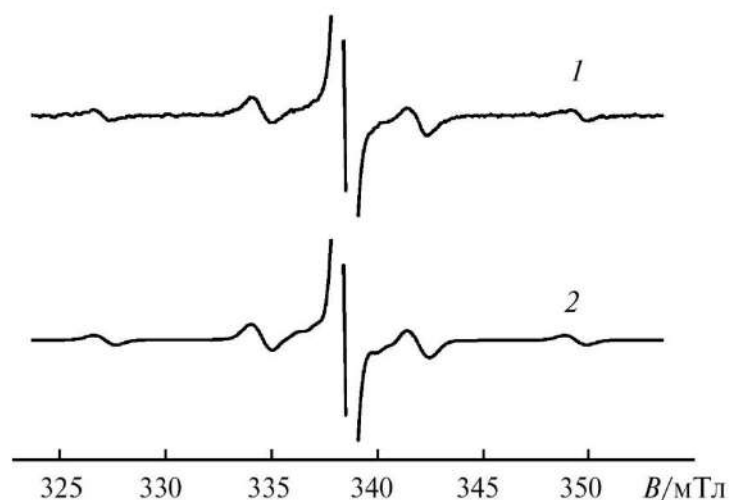


145. Błoch-Mechkour, A. Electromers of the benzene dimer radical cation / A. Błoch-Mechkour, T. Bally // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 10624 – 10629.
146. Tachikawa, H. Direct ab initio molecular dynamics (MD) study of the ionization on a benzene dimer / H. Tachikawa // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2. – P. 6897–6904
147. Sinnokrot, M. O. Highly accurate coupled cluster potential energy curves for the benzene dimer: sandwich, T-shaped, and parallel-displaced configurations / M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – Vol. 108 (46). – P. 10200–10207.
148. Janowski, T. High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface / T. Janowski, P. Pulay // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 447 (1–3). – P. 27–32.
149. Sisourat, N. Probing conformers of benzene dimer with intermolecular coulombic decay spectroscopy / N. Sisourat, S. Kazandjian, T. Miteva // *J. Phys. Chem. A*, – 2017, – Vol. 121 (1), – P. 45–50
150. van der Avoird, A. Vibration–rotation–tunneling states of the benzene dimer: an ab initio study / A. van der Avoird, R. Podeszwa, K. Szalewicz, C. Leforestier, R. van Harrevelt, P. R. Bunker, M. Schnell, G. von Helden, G. Meijer // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2010, – Vol. 12 (29). – P. 8219–8240.
151. Bludský, O. Investigation of the benzene-dimer potential energy surface: DFT/CCSD(T) correction scheme / O. Bludský, M. Rubeš, P. Soldán, P. Nachtigall // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128 (11). – P. 114102.
152. Podeszwa, R. Potential energy surface for the benzene dimer and perturbational analysis of  $\pi$ - $\pi$  interactions / R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz // *J. Phys. Chem. A* – 2006, – Vol. 110 (34), – P. 10345 – 10354.
153. Heßelmann, A. Density-functional theory-symmetry-adapted intermolecular perturbation theory with density fitting: A new efficient method to study intermolecular interaction energies / A. Heßelmann, G. Jansen, M. Schütz // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 014103.
154. Hill, J. G. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods / J. G. Hill, J. A. Platts, H.-J. Werner // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – P. 4072–4078.
155. **Beregovaya, I.V.** Potential energy surfaces of a stacked dimer of benzene and its radical cation: what remains and what appears / **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva // *Phys.*

- Chem. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 24 (29). – P. 17547-17560.
156. Bersuker, I. B. Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects: from particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties / I. B. Bersuker // *Chem.Rev.* – 2021, – Vol. 121. – P. 1463–1512.
157. Badger, B. Absorption spectra of dimer cations. Part 2. – Benzene derivatives / B. Badger, B. Brocklehurst // *Trans. Faraday Soc.* – 1969. – Vol. 65. – P. 2582-2587.
158. Das, T. N. Monomer and dimer radical cations of benzene, toluene, and naphthalene / T. N. Das // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – Vol. 113. – P. 6489–6493.
159. Werst, D. W. Study of radical ions in the condensed phase by fluorescence-detected magnetic resonance / D. W. Werst, A. D. Trifunac // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P. 3466–3411.
160. Saik, V.O. Fast reactions involving radical-cations during their geminate recombination as studied by the OD ESR method / V.O. Saik, O.A. Anisimov, V.V. Lozovoy, Yu.N. Molin // *Z. Naturforsch.* – 1985. – Vol. 40 a. – P. 239–245.
161. Platt, S. P. Ion mobility of the radical cation dimers: (Naphthalene)<sub>2</sub><sup>++</sup> and Naphthalene<sup>++</sup>-Benzene: Evidence for stacked sandwich and T-shape structures / S. P. Platt, I. K. Attah, S. Aziz, M. S. El-Shall // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 142. – P. 191102.
162. Itagaki, Y. Formation and structure of dimer radical cations of fluorinated benzenes in solid matrices / Y. Itagaki, N. Yanagida, M. Shiotani // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. (24) – P. 5982–5987.
163. Mani, T. Probing intermolecular electron delocalization in dimer radical anions by vibrational spectroscopy / T. Mani, D. C. Grills // *J. Phys. Chem. B* – 2017. – 121. – P. 7327–7335.
164. Shida, T. Absorption spectra of dianthracene anion radical and anthracene dimer anion / T. Shida, S. Iwata // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 56. – P. 2858–2863.
165. **Beregovaya, I.V.** Dimer radical anions of polyfluoroarenes. Two more to a small family / **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva, D.A. Ovchinnikov, S.V. Blinkova, V.I. Borovkov, R.V. Andreev, V.A. Bagryansky, Yu.N. Molin // *J. Chem. Phys. A* – 2019, – Vol. 123, – P. 10968–10975.
166. Taletskiy, K. S. Radical cationic pathway for the decay of ionized glyme molecules in liquid solution / K. S. Taletskiy, V. I. Borovkov, L. N. Shchegoleva, **I. V. Beregovaya**, A. I. Taratayko, Yu. N. Molin // *J Phys. Chem. B* – 2015. – Vol. 119. – P. 14472-14478.

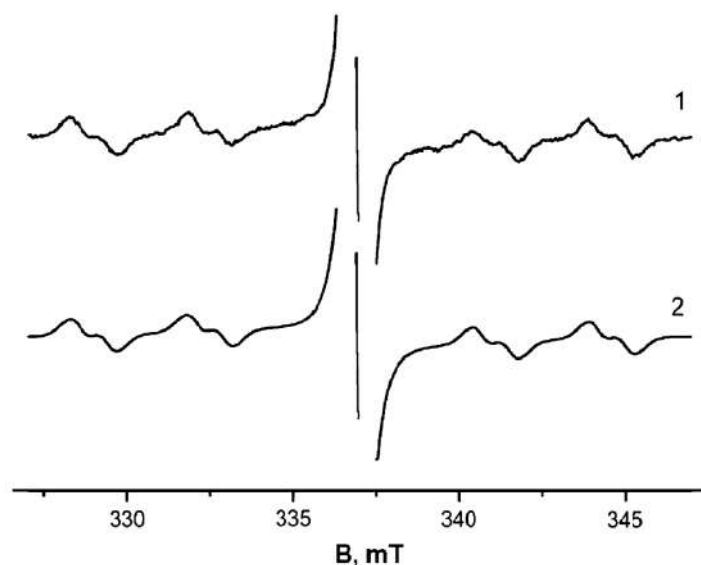
167. Baranova, I. A. EPR study of reactions of methylal and dimethoxyethane cationradicals in condensed phase / I. A. Baranova, V. N. Belevskii, S. I. Belopushkin, V.I. Feldman // *High Energy Chem.* – 1991. – Vol. 25. – P. 450–457.
168. Knolle, W. Lowtemperature EPR study of radical cations of vinyl ethers in a freon matrix / W. Knolle, I. Janovský, S. Naumov, R. Mehnert // *Radiat. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 55, – P. 625–631.
169. **Beregovaya, I.V.** An updated view of primary ionization processes in polar liquids / **I.V. Beregovaya**, I.S. Tretyakova, V.I. Borovkov // *J. Phys. Chem. Letters* – 2021. – Vol. 12 (47). – P. 11573-1157.
170. Borovkov, V. I. Do primary carriers of both positive charge and unpaired electron spin exist in irradiated propylene carbonate? / V.I. Borovkov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 49–53.
171. Borovkov, V. I. Unexpectedly large spin coherence effects in the recombination fluorescence from irradiated highly polar solutions on a nanosecond time scale / V. I. Borovkov // *J. Phys. Chem. B* – 2017. – Vol. 121. – P. 9422–9428.
172. Tretyakova, I. S. Primary radical cations in irradiated ethylene carbonate / I.S. Tretyakova, V.I. Borovkov *Dokl. Phys. Chem.* – 2020. – Vol. 494. – P. 143–146.
173. Xing, L. Oxidation induced decomposition of ethylene carbonate from DFT calculations - importance of explicitly treating surrounding solvent / L. Xing, O. Borodin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 12838–12843.
174. Freeman, P.K. Photochemistry of polyhaloarenes. 6. Fragmentation of polyfluoroarene radical anions / P.K. Freeman, R. Srinivasa // *J. Org. Chem.* – 1987. – Vol. 52 (2). – P. 252–256.
175. Вьюшкова, М.М. Необычный комплекс с переносом протона от катион-радикала к молекуле 2,2,6,6-тетраметилпиперидина / М. М. Вьюшкова, В. И. Боровков, Л. Н. Щёголева, И. В. Береговая, В. А. Багрянский., Ю.Н.Молин // *ДАН* – 2008. – Т. 420 (4). – С. 500-503.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А. СПЕКТРЫ ОД ЭПР



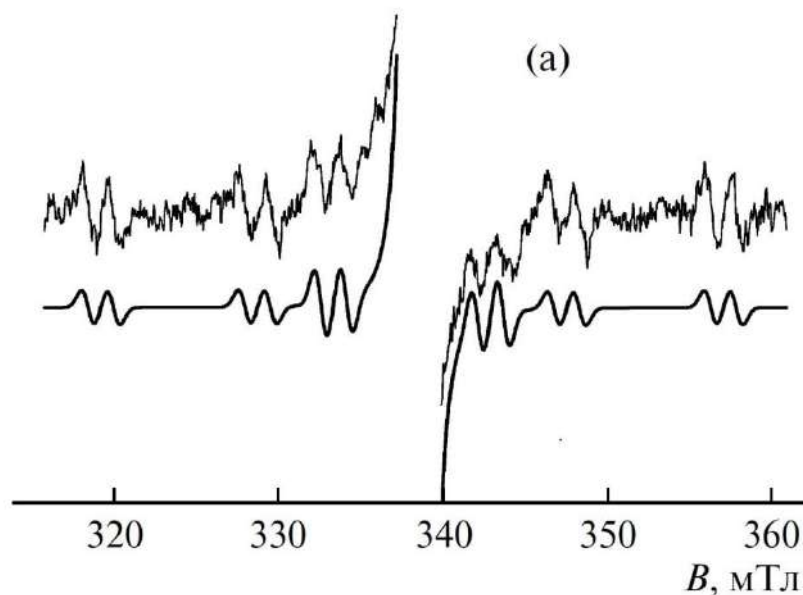
1. Спектр ОД ЭПР (1) раствора смеси  $1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$  ( $10^{-2}$  моль/л) и ПТФ ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в сквалане при  $T = 309$  К и симулированный спектр (2) с параметрами  $a(3\text{ F}) = 7.4$  мТл,  $g = 2.0039$ ,  $\Delta H_{\text{III}} = 0.77$  мТл (лоренцева форма линии) для анион-радикала  $1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$ ,  $\Delta H_{\text{III}} = 4.6$  мТл (гауссова форма линии) для неразрешенного сигнала,  $\text{СТВ} = 0$ ,  $\Delta H_{\text{III}} = 0.27$  мТл (лоренцева форма линии) для ион радикалов ПТФ.

С. В. Блинкова, М. М. Вьюшкова, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин [39].



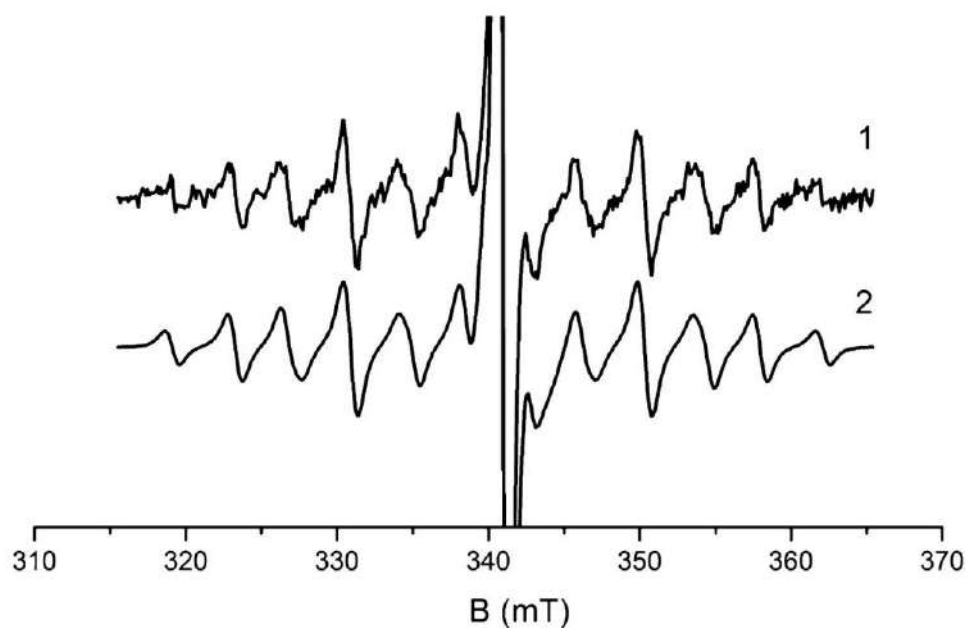
2. Спектр ОД ЭПР (1) ИР в растворе сквалана, содержащем  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3$  ( $10^{-2}$  моль/л) и ПТФ ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), при  $T = 259$  К и симулированный спектр (2) с параметрами  $a_1(\text{F}) = 12.1$  мТл,  $a_2(\text{F}) = 3.5$  мТл,  $a_3(\text{F}) = 0.7$  мТл,  $g = 2.0034$ ,  $\Delta H_{\text{III}} = 0.48$  мТл (лоренцева форма линии) для  $1,2,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_3^-$ ;  $\text{СТВ} = 0$ ,  $\Delta H_{\text{III}} = 0.43$  мТл (гауссова форма линии) для ион радикалов ПТФ,  $\Delta H_{\text{III}} = 6.0$  мТл (гауссова форма линии) для неразрешенного сигнала.

С. В. Блинкова, М. М. Вьюшкова, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин [40].



3. Спектр ОД ЭПР 5 мМ раствора 1,2,3,5- $F_4C_6H_2$  (+1 мМ  $pTP_{d14}$ ) в сквалане при комнатной температуре, эксперимент (зашумленная кривая) и моделирование с константами СТВ  $a(2F) = 14.1$ ,  $a(F) = 9.5$ ,  $a(F) = 1.54$  мТл.

С. В. Блинкова, Г. А. Лелягин, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин [31].



4. Спектр ОД ЭПР (1) ИР в растворе додекана, содержащем  $C_{12}F_9NH_2$  ( $7 \times 10^{-4}$  моль/л) и ПТФ ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при комнатной температуре. (2) Симулированный спектр с параметрами  $a_1(2F) = 4.2$  мТл,  $a_2(2F) = 7.6$  мТл,  $a_3(F) = 19.4$  мТл,  $\Delta H_{III} = 0.93$  мТл для  $C_{12}F_9NH_2^{\cdot -}$  и  $\Delta H_{III} = 0.35$  мТл для ион радикалов ПТФ (гауссова форма линии).

С. В. Блинкова, Д. А. Овчинников, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин [46].