

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ГРАНИЧНЫЕ МО В МОДЕЛЬНЫХ ЗАДАЧАХ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Е.А. Поленов, П.В. Мельников

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

В тематике научного коллектива, созданного академиком Я.К. Сыркиным, важное место занимают открытые оболочки. Наиболее яркими являются свойства фторорганических свободных радикалов. Их изучение выявило эффекты, трудно доступные или недоступные для наблюдения в углеводородных аналогах. Анализируя Ферми – контактные плотности на ядрах ^{19}F как спиновый отклик на возмущение граничным электроном с ОЗМО, нам удалось:

- строго вывести в рамках теории МО ЛКАО обобщённое уравнение Хеллера-Мак Коннелла для торсионной угловой функции для изотропного СТВ на ядрах ^{19}F и ^1H тригонального заместителя, связанного с системой сопряжения.

- объяснить «аномалии» уравнения Хеллера-МакКоннелла, вызванные изоэлектронной заменой атома ^{19}F группами OR (R=H, CH₃, CF₃).

- объяснить и описать экспансию либо концентрацию контактной спиновой плотности на ядрах ^{19}F в зависимости от природы ОЗМО и зарядового состояния радикала. Это явление названо релейным зарядовым эффектом (РЗЭ) или эффектом «кляксы» - «губки».

- связать граничные уровни МО и потенциалы электрохимического восстановления фторорганических структур с их топологией. Графо-топологическая модель передаёт закономерности уровней циклов в аренах, а у линейных цепей количественно эффективен введённый нами метод характеристических матриц, адаптируемый для разных моделей граничных МО, в том числе для «ящика».

- построить впервые в явном виде температурное представление комплексной спектральной плотности - основы теории динамической модуляции изотропной СТС спектров ЭПР.

Все задачи решены с помощью оригинальных программ, в том числе и детальная графическая реконструкция спектров ЭПР высокой мультиплетности.