

**РЕЛЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ И ИЗОЭЛЕКТРОННАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ  
ФЕРМИ-КОНТАКТНОГО СТВ НА ЯДРАХ  $^{19}\text{F}$  И  $^{35}\text{Cl}$  В ЗАРЯДОВЫХ  
ТРИАДАХ ФТОР- И ХЛОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ПАРАДИЗАМЕЩЕН-  
НЫХ ФЕНИЛЕНОВ**

**И.С. Чаусов, К.В. Мжельская, П.В. Мельников,**

**Д.М. Смекалкин, Е.А. Поленов**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

*им. М.В. Ломоносова*

Контактную спиновую плотность  $\rho(r=0)$  на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  в свободных радикалах считают линейным откликом на возмущение спиновой заселенностью тригонального радикального центра, обычно  $\rho^\pi(\text{C}^{\text{sp}2})$ . Фактор пропорциональности  $\mathcal{R}(\vartheta)$  есть строго обоснованная [1, 2] торсионная угловая функция (ТУФ) двугранного угла  $\vartheta$  между заместителем и p-АО радикального центра:

$$\mathcal{R}_{\text{F, Cl}}(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta + Q \sin 2\vartheta, \quad (1)$$

где  $B_0$ ,  $B_2$ ,  $Q$  – параметры. При локальной симметрии  $\text{C}_{3v}$  заместителя ТУФ упрощается ( $Q = 0$ ) до уравнения Хеллера – МакКоннела.

Методами ROHF (6-31G), UHF (6-31G) и UB3LYP (6-31G) с полной оптимизацией геометрии проведен расчет радикалов фтор- и хлоралкилированных парадизамещенных фениленов, находящихся в различных зарядовых состояниях. В зарядовой триаде ( $\text{>C-R}\underline{\bullet}$  -  $\text{>C-R}\bullet$  -  $\text{>C-R}\bullet+$ )  $\mathcal{R}_{\text{AP}} > \mathcal{R}_{\text{HP}} > \mathcal{R}_{\text{KP}}$ , и эта неравенство названо релейным зарядовым эффектом (РЗЭ). Оно возникает потому, что в AP с НСМО создает избыточную спиновую плотность на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{35}\text{Cl}$ , и по сравнению с HP, играет роль «кляксы», а в KP Ферми-дырка в ВЗМО электронную плотность стягивает, понижая контактную плотность на ядрах, подобно «губке». При замещениях  $\text{F} \leftrightarrow \text{OR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) и  $\text{Cl} \leftrightarrow \text{SR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CCl}_3$ ) зависимость  $\mathcal{R}_{\text{F, Cl}}(\vartheta)$  обнаруживает изоэлектронную аналогию вплоть до инвариантности. Подтверждены зависимости  $\mathcal{R}$  от  $\vartheta$  в рядах радикалов.

1. Е.А. Поленов, Н.М. Клименко, В.С. Дуняшев, К.В. Боженко, Ж.Е. Грабовская. // Журн. физич. хим. - 1986. - Т.60, №8. - С. 1909-1913.
2. Е.А. Поленов, К.В. Боженко, Л.А. Шундрин, Д.М. Смекалкин. // Изв.РАН.Сер.физ. - 2004. - Т. 68, №7. - С. 1066-1069.