

РЕЛЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ КОНТАКТНОЙ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ НА ЯДРАХ ^{19}F ВО ФТОРАЛКИЛИРОВАННОЙ π -РАДИКАЛЬНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ТРИАДЕ

**К. В. Мжельская, И.С. Чаусов, П.В. Мельников, Д.М. Смекалкин,
Е.А. Поленов**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова*

Релейный зарядовый эффект (РЗЭ) состоит в том, что во фторалкилизамещённых свободных π -радикалах константа Ферми-контактного взаимодействия с ядрами ^{19}F зависит от природы граничной МО. Для анализа удобна изоструктурная зарядовая триада (ЗТ): $\bullet\text{C-CF}_3 \leftrightarrow \bullet\text{C-CF}_3 \leftrightarrow +\bullet\text{C-CF}_3$, но реальна изоструктурная анион – катион радикальная диада (АР-КР), но топология нейтрального радикала (НР) иная в принципе.

Всё же для квантово-химического моделирования ЗТ доступна «скользящим» способом из сравнения рядов симметрично замещённых гомологов-полиенов с трансцидными цепями в состояниях с открытыми оболочками $(\text{CF}_3)(\text{R})\text{C}(\text{CH})_n\text{C}(\text{CF}_3)(\text{R})$, где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$. Состояния АР и КР возможны в чётных цепях, но нечётные гомологи сами НР. Методом RОНF (6-31G) были рассчитаны нечетные цепи с симметрией C_{2v} , а чётные - с C_{2h} . Данные с полной оптимизацией геометрии (рис. 1) наглядно подтверждают РЗЭ, как-то:

$$\langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{AP}} > \langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{NR}} > \langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{KR}} \quad (1)$$

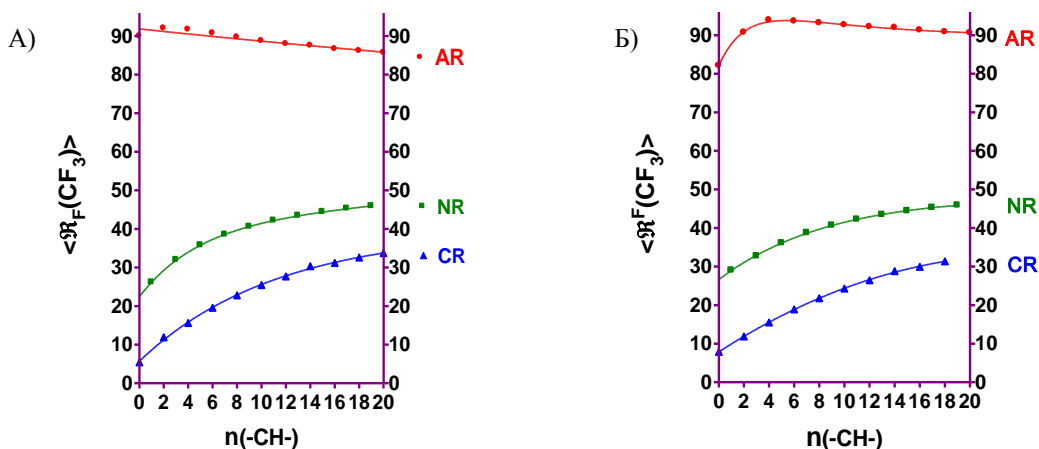


Рис. 1. Факторы СТВ $\langle \mathcal{R}_F(n) \rangle$ у CF_3 -групп при полной оптимизация геометрии в рядах $(\text{CF}_3)(\text{R})\text{C}(\text{CH})_n\text{C}(\text{CF}_3)(\text{R})$, где А) $\text{R}=\text{H}$; Б) $\text{R}=\text{CH}_3$.