

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Б. ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

На правах рукопису

БОНДАРЧУК СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 544.15 + 544.182+544.163.3

**СПІН-ЗАЛЕЖНА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АРИЛЬНИХ
КАТІОНІВ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Мінаєв Борис Пилипович,
доктор хімічних наук,
професор

Черкаси – 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1	
АРИЛЬНІ КАТІОНИ. ВІД ГІПОТЕТИЧНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ ДО ІЗОЛЬОВАНИХ У МАТРИЦІ ЧАСТИНОК.....	13
1.1. Методи генерування арильних катіонів.....	13
1.2. Фізико-хімічні властивості арильних катіонів.....	16
1.3. Квантово-хімічні дослідження арильних катіонів.....	26
1.3.1. Особливості електронної структури.....	26
1.3.2. Механістичні дослідження.....	35
1.4. Термічне електронне збудження та спін-каталіз.....	44
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	49
РОЗДІЛ 2	
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ В РАМКАХ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ.....	51
2.1. Порівняння вертикального та адіабатичного наближення в передбаченні значень енергії іонізації та спорідненості до електрону...	51
2.2. Індекси глобальної електрофільності ω для синглетних і триплетних станів арильних катіонів.....	57
2.3. Індекси локальної електрофільності ω^+	64
2.4. Особливості структури та електрофільність синглетних станів 2,4,6-триаміно- та 2,4,6-триметоксифенільних катіонів.....	69
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	74
РОЗДІЛ 3	
СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМ ЦИКЛІЗАЦІЇ ОРТО-ЗАМІЩЕНИХ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ.....	75

3.1. Структура, глобальні та локальні параметри реакційної здатності.....	75
3.2. Механізм утворення циклу.....	82
3.2.1. Кінетика та термодинаміка реакції.....	82
3.2.2. Чотиричленні цикли.....	86
3.2.3. Утворення п'ятичленних циклів.....	89
3.3. Реакційна картина 2-нітрофенільного катіону.....	91
3.4. Ароматичність циклізованих катіонів.....	98
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	102

РОЗДІЛ 4

РОЛЬ ТРИПЛЕТНИХ СТАНІВ РЕАГЕНТІВ І ПРОДУКТІВ У ФОРМУВАННІ БАР'ЄРУ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ ДО π-НУКЛЕОФІЛІВ.....	103
--	------------

4.1. Кореляції електронних характеристик π -нуклеофілів з виходами продуктів реакції Меєрвейна.....	103
4.2. Пропонований механізм утворення продуктів реакції.....	106
4.2.1. Хлорарилювання.....	106
4.2.2. Арилювання.....	109
4.2.3. Побічні реакції.....	111
4.3. Ефекти спин-орбітальної взаємодії.....	113
4.4. Зв'язок між швидкістю реакції електрофільного приєднання та енергією синглет-триплетного розщеплення π -нуклеофілів.....	115
4.5. Природа залежності.....	118
4.6. Розрахунки бар'єру активації з використанням значення Δ_{T-S}	122
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	127

РОЗДІЛ 5

МЕХАНІЗМ КАТАЛІТИЧНОЇ ДІЇ МЕТАЛІЧНОЇ МІДІ У ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ ТРИПЛЕТНИХ СТАНІВ π-НУКЛЕОФІЛІВ.....	128
5.1. Електронне збудження і термічна активація.....	128

5.2. Адсорбція етилену на поверхні сколювання Cu(100).....	132
5.3. Взаємодія етилену з мідними кластерами C ₂ H ₄ /Cu _n (n = 2, 3, 7, 11, 15, 17, 19, 21, 25 та 27).....	136
5.4. Одноатомна модель взаємодії C ₂ H ₄ /Cu.....	144
5.5. QTAІМ аналіз хімічного зв'язування в досліджуваних комплексах.....	151
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	153
 РОЗДІЛ 6	
РЕКОМБІНАЦІЯ ТРИПЛЕТНИХ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ З УТВОРЕННЯМ ДИКАТІОНІВ БІФЕНІЛОПОДІБНИХ СИСТЕМ. ЇХ СТРУКТУРА, СПЕКТРИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НА ПРИКЛАДІ БЕНЗИДИНУ.....	154
6.1. Енергетика та механізм рекомбінації.....	154
6.2. Відносна стійкість дикатіонів біфенілу та бензидину.....	159
6.3. Структурні особливості молекули бензидину, її окиснених форм та комплексів дикатіону бензидину з аніонами.....	163
6.4. Статистичний аналіз надійності методу передбачення електронних спектрів.....	168
6.5. Аналіз спектрів поглинання бензидину, його окиснених форм та комплексів дикатіону з аніонами.....	171
6.6. Залежність між топологічними параметрами бензидину, його катіон-радикалу та дикатіону.....	178
6.7. Електронні дескриптори для аналітичного застосування дикатіонів бензидинів. Окисне сполучення анілінів.....	180
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	187
ВИСНОВКИ.....	188
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	190

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

<i>ab initio</i>	– неемпіричні методи квантової хімії
B3LYP	– гібридний обмінно-кореляційний функціонал Бекке-Лі-Янга-Парра
B98	– гібридний функціонал Бекке у перегляді 1998 року
BMK	– τ -залежний гібридний функціонал Боезе-Мартіна для кінетики
BPW91	– гібридний функціонал Бекке-Пердью-Ванга
CAM-B3LYP	– гібридний обмінно-кореляційний функціонал з урахуванням метода кулонівського затухання
CASMP2	– повного активного простору в теорії збурень другого порядку метод. Альтернативним наближенням є метод CASPT2.
CASSCF	– самоузгодженого поля в повному активному просторі метод
CCSD(T)	– метод зв'язаних кластерів з урахуванням однократних і двократних збуджень, а також трикратних збуджень за теорією збурень
CNDO/S	– повного нехтування диференціальним перекриванням для спектроскопії метод
DFT	– теорія функціоналу густини
Gn	– високоточні композитні методи ($n = 2, 3, 4$).
GIAO	– калібрувально-незалежні атомні орбіталі
HF	– Хартрі-Фока метод
HOMA	– модель ароматичності гармонічного осцилятора
HSE06	– гібридний функціонал Хейда-Сцусерії-Ернцерхофа
INDO	– часткового нехтування диференціальним перекриванням метод
INDO/S	– часткового нехтування диференціальним перекриванням для спектроскопії метод
IRC	– внутрішня координата реакції
ISC	– інтеркомбінаційна конверсія
LC-BLYP	– функціонал Бекке-Лі-Янга-Парра з поправкою Хірао та ін. на дальні взаємодії
LC-wPBE	– функціонал Пердью-Бурке-Ернцерхофа з поправкою Хірао та

ін. на дальні взаємодії

M06	– гібридний мета-функціонал Трулара і Жао
MCSCF	– багатоконфігураційний метод самоузгодженого поля
MECP	– точка з мінімальною енергією на шві, який відповідає перетину двох поверхонь потенціальної енергії
MINDO/3	– модифікований метод часткового нехтування диференціальним перекриванням
MP n	– Мюллера-Плессета теорія збурень n -го порядку ($n = 2, 3, 4$)
NICS	– незалежний від ядра хімічний зсув
PBE	– напівлокальний функціонал Пердью-Бурке-Ернцерхофа
PBE- vdwDF	– функціонал Пердью-Бурке-Ернцерхофа з ван-дер-ваальсовою поправкою Діона та ін.
PCM	– модель поляризованого континууму
PM n	– параметризована модель Стюарта № n ($n = 3, 6, 7$)
QCISD	– квадратичної конфігураційної взаємодії з однократними і двохкратними збудженнями метод
QST n	– квадратичного синхронного транзиту метод ($n = 2$ та 3)
QTAIM	– квантова теорія «Атоми в молекулах»
TDDFT	– нестационарна теорія функціоналу густини
TEMPO	– 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил
UKS	– необмежений за спіном формалізм Кона-Шема
wB97xD	– функціонал Хед-Гордона з урахуванням емпіричної дисперсійної поправки
ZPVE	– енергія нульових коливань
ДЧД	– Дьюара-Чата-Дункансона модель
ЕПР	– електронний парамагнітний резонанс
ЕСП	– електростатичний потенціал
ІЧМФД	– інфрачервона мультифотонна фотодисоціація
ІЧФД	– інфрачервона фотодисоціація
КТЗ	– критична точка зв'язку
ПЕЯР	– подвійний електронно-ядерний резонанс
ППЕ	– поверхня потенціальної енергії

ВСТУП

Актуальність теми. Арильні катіони (Ar^+) відіграють важливу роль в хімії як високореакційноздатні інтермедіати, що відкривають шлях до утворення нових зв'язків C–C для широкої низки π -нуклеофілів та C–X (де X = O, N, S тощо) у випадку p -нуклеофілів. Це дає можливість уникнути застосування коштовних каталізаторів (як в реакціях Гека, Сузукі, Негіші або Соногашири), а також утворення значної кількості смолоподібних продуктів (як в реакції Мервейна). З іншого боку, при генеруванні *in vivo*, іони Ar^+ здатні руйнувати молекулу ДНК і, таким чином, використовуватись як цитотоксичні препарати. Катіони Ar^+ поліциклічних ароматичних вуглеводнів знайдені також у міжзоряному середовищі як одні з найбільш розповсюджених органічних компонентів космічного пилу та позаземної вуглеводневої плазми. Висока реакційна здатність катіонів Ar^+ дає можливість зв'язати молекулярний азот у нітрогеновмісні органічні молекули. Такі реакції перебігають на Титані (супутнику Сатурна), а також могли мати місце при формуванні ранніх форм життя на Землі. Дикатіони бензидинів, що за структурою відповідають продуктам рекомбінації триплетних іонів Ar^+ використовуються при візуальному колориметричному експрес-визначенні гіпохлориту, який застосовується як багатотоннажний реагент для боротьби з мікробіологічним забрудненням стічних, а також промислових циркуляційних вод.

Аналіз літератури показав, що уявлення про спін-залежну реакційну здатність іонів Ar^+ не є повністю сформованим (*Synlett* // 2015. – N 26. – P. 471; 2008. – N 6. – P. 787; *Acc. Chem. Res.* // 2005. – Vol. 38, N 9. – P. 713). Тому актуальними залишаються питання кількісної оцінки реакційної здатності катіонів Ar^+ зокрема у рамках концептуальної теорії функціоналу густини, а також встановлення механізму реакцій A_E π -нуклеофілів за участю катіонів Ar^+ , що потребує розгляду триплетних станів даних частинок. Крім того, актуальною є проблема дослідження спектрів поглинання та шляхів подальших хімічних перетворень окиснених дикатіонних форм бензидинів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького у рамках наступних проєктів: «Діазореакції з ненасиченими сполуками. Дослідження взаємодії *n*-карбоксіфенілсульфонілбутадієну-1,3 з хлоридами арендіазонію і з диметиларилтриазенами та вінілбутилового ефіру з диметиларилтриазенами в безводному середовищі» (№ держреєстрації 0106U004025), «Метод синтезу *n*-карбокси- і *n*-сульфофенілсульфоніл-бутадієнів і арилсульфонілізопренів та дослідження деяких їх перетворень. Метод добування 1-алкокси-2-арилетилацетатів» (№ держреєстрації 0109U0002547), «Синтез і властивості арилсульфурвмісних 1,3-бутадієнів як мономерів модифікованих каучуків та алк(ар)оксиетенів як оксигенатних додатків бензинів» (№ держреєстрації 0113U001694), які входять у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у встановленні залежності між параметрами реакційної здатності та спіновим станом катіонів Ar^+ , а також у визначенні залежностей між структурними, топологічними, спектральними та енергетичними параметрами біфенілоподібних систем та їх ступенем окиснення.

Завдання роботи полягало в тому, щоб:

- визначити надійний метод передбачення індексів глобальної та локальної електрофільності і одержати відповідні значення для серії синглетних і триплетних іонів Ar^+ у рамках вертикального та адіабатичного наближення;
- дослідити кінетичні та термодинамічні характеристики, а також механізм внутрішньомолекулярної циклізації *орто*-заміщених катіонів Ar^+ ;
- встановити залежність між енергією синглет-триплетного розщеплення ($\Delta_{\text{T-S}}$) π -нуклеofilів та швидкістю реакцій типу A_{E} до зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у рамках схеми Майра-Патца;
- з'ясувати механізм формування триплетних станів π -нуклеofilів під дією парамагнітних каталізаторів на прикладі міді;

- дослідити реакцію рекомбінації триплетних катіонів $C_6H_5^+$ та $n\text{-}H_2NC_6H_4^+$ з утворенням дикатіонів біфенілоподібних систем та проаналізувати вплив аніонів F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- та $H_2PO_4^-$ на спектр поглинання окисненої дикатіонної форми бензидину, а також встановити можливі шляхи її перетворення.

Об’єкт дослідження: спін-залежна електронна будова та параметри реакційної здатності іонів Ar^+ та дикатіонів біфенілоподібних систем.

Предмет дослідження: електрофільність катіонів Ar^+ та механізм їх внутрішньомолекулярної циклізації, бар’єр активації реакцій електрофілів з π -нуклеофілами, Cu-каталізовані триплетні збудження π -нуклеофілів, механізм рекомбінації іонів Ar^+ , залежність параметрів електронної структури та спектрів поглинання біфенілоподібних систем від ступеня окиснення.

Методи дослідження: більшість розрахунків проводилась на рівні теорії функціоналу густини (DFT) у рамках узагальненого градієнтного наближення (GGA) та нестаціонарної теорії функціоналу густини (TDDFT) з використанням ряду гібридних, негібридних, а також мета-гібридних функціоналів та наборів базисних функцій. У деяких випадках використовувалась квантова теорія «Атоми в молекулах» (QTAIM), напівемпіричний метод PM7, методи квадратичного синхронного транзиту (QST) та внутрішньої координати реакції (IRC), а також метод псевдопотенціалу у базисі плоских хвиль. Для систем з закритими та відкритими електронними оболонками застосовувався формалізм обмеженого та необмеженого за спіном Кона-Шема відповідно. Для розрахунків використовувались програмні пакети GAUSSIAN09, ORCA 2.8.0, Materials Studio 5.5, MOPAC2012 та Multiwfn.

Наукова новизна одержаних результатів. Показано, що глобальна електрофільність основного стану катіонів Ar^+ зростає, а першого збудженого стану – спадає, коли енергія синглет-триплетного розщеплення прямує до нуля. Одержано нові результати стосовно внутрішньомолекулярної циклізації 2-заміщених катіонів Ar^+ з утворенням чотири-, п’яти- та шестичленних циклів. Утворення

зв'язку та циклу в ході реакції доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) та показано значну екзотермічність даних реакцій.

У роботі вперше розкрито термохімічний зміст принципу «максимальної жорсткості» та «мінімальної електрофільності», оскільки у випадку коли ентальпія реакції $\Delta_r H^\circ < 0$, тоді зміна хімічної жорсткості $\Delta\eta > 0$, а зміна глобальної електрофільності $\Delta\omega_{ad} < 0$ і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{ad} > 0$.

У роботі вперше показана кореляція ($R = 0.9229$) величин Δ_{T-S} з індексом нуклеофільності π -нуклеофілів (N), одержана при об'єднанні основного рівняння теорії перехідного стану (ПС) з рівнянням Майра-Патца. При цьому було прийнято, що енергія активації (E_a) пропорційна енергії $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеофілів, оскільки приєднання електрофілу вимагає розриву кратного зв'язку $C=C$ або $C\equiv C$, який у стані $^3(\pi\pi^*)$ є повністю розірваним. Таким чином, чим меншою є енергія стану $^3(\pi\pi^*)$ π -нуклеофілу, тим меншим очікується значення E_a . Оскільки при зближенні реагентів енергія синглетної конфігурації, що відповідає взаємодії двох триплетних молекул знижується, це свідчить про її значний вклад у області ПС реакцій π -нуклеофілів з електрофілами. На основі описаної вище залежності розроблена проста графічна схема для кількісної оцінки величини E_a .

У роботі вперше доведене існування низьколежачого (0.47 eV) збудженого стану (2B_2) комплексу триплетного етилену з атомом Купруму. Така мала енергія $S_0 \rightsquigarrow T_1$ збудження етилену в даному комплексі робить стан 2B_2 доступним в умовах термічної активації та за наявності сильного вібронного зв'язку між ним та основним електронним станом ($\tilde{X}^2A'$).

У роботі вперше встановлено, що завдяки своїй дистонічній природі, а саме зміщенню центру маси позитивного заряду від *inco*-атома Карбону у напрямку центру кільця на 1.85 Å, триплетні катіони $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ здатні до рекомбінації з утворенням нестійкої окисненої дикатіонної форми бензидину. При цьому для подолання електростатичного відштовхування необхідною є затрата 27.6 ккал/моль енергії за розрахунками у наближенні B3LYP/6-311+G(d, p).

Подальше ж перетворення даного дикатіону проходить за рахунок розщеплення зв'язку C(1)–C(1') при приєднанні нуклеофілів за цими положеннями.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в роботі параметри реакційної здатності катіонів Ar^+ можуть бути використані для апріорної оцінки швидкостей реакцій за їх участю, як у рамках схеми Майра-Патца, так і за рахунок оцінки бар'єру активації. Строга лінійна залежність між рядом структурних, топологічних, спектральних та інших параметрів бензидину та його окиснених форм дає можливість ідентифікації ступеня його окиснення в комплексах з клітинними макромолекулами, тобто канцерогенної активності.

Одержані у роботі результати стосовно поведінки окисно-відновної пари $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ у присутності нітрогеновмісних органічних речовин були використані для встановлення структури новосинтезованих комплексів Cu(I) з лігандом на основі скелету біс(тіосемікарбазону), що проявляє високу здатність до хелатування йонів Купруму, що у випадку ізотопу ^{64}Cu є перспективним радіотерапевтичним препаратом (*E. Bodio et al. // ChemPlusChem. – 2014. – Vol. 79, N 9. – P. 1284*). На основі передбаченої у роботі внутрішньомолекулярної циклізації 2-форміл- та 2-гідроксиметилфенільного катіонів з утворенням чотиричленних оксигеновмісних гетероциклів, було пояснено шляхи фрагментації похідних 2-ариліден-1-інданону (сучасних препаратів проти хвороби Альцгеймера), що корисно при подальшій модифікації даних лікарських засобів (*J. Menezes et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2013. – Vol. 27, N 21. – P. 2461*).

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до курсів: «Сучасні проблеми хімічної науки», «Теоретичні основи органічної хімії», «Кінетика хімічних реакцій» Навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, основний обсяг квантово-хімічних розрахунків, обробка, аналіз та систематизація одержаних результатів виконані особисто автором. Постановка задач дослідження, обговорення основних результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Б. П. Мінаєвим. Експериментальне спектральне дослідження дика-

тіону N,N,N',N' -тетраетилбензидину виконано спільно з д.х.н., проф. О. А. Запорожець (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка). Обговорення окремих результатів проведене спільно з проф. М. Гірту (університет Овідія, Констанца, Румунія), співробітниками відділу теоретичної хімії та біології Вищої Королівської Технічної Школи (проф. Х. Огрен, Стокгольм, Швеція), викладачами та аспірантами кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися на міжнародних конференціях: 6th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, Франція, 2011), «Vedecky pokrok na rozmezi millennium-2009» (Прага, Чехія, 2009), «Dny Vědy-2009» (Прага, Чехія, 2009), I Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених (Ніжин, 2014), «Актуальні питання біологічної фізики та хімії» (Севастополь, 2013), «Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics» (Черкаси, 2010), «Львівські хімічні читання-2013» (Львів, 2013), «Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та використання природних ресурсів» (Черкаси, 2009), I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2008), «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (Черкаси, 2008), «Physics of liquid matter: modern problems» (Київ, 2008) та міжнародних симпозіумах: «Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics» (Констанца, Румунія, 2008), «Methods and Applications of Computational Chemistry» (Харків, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 29 наукових праць: 16 статей, з яких 12 – у міжнародних виданнях з імпакт-фактором та 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (224 найменування), викладена на 212 сторінках машинописного тексту, містить 90 рисунків та 52 таблиці.

РОЗДІЛ 1

АРИЛЬНІ КАТІОНИ. ВІД ГІПОТЕТИЧНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ ДО ІЗОЛЬОВАНИХ ЧАСТИНОК

Даний розділ містить критичний огляд літератури стосовно методів генерування, фізико-хімічних (експериментальних) досліджень властивостей, теоретичних розрахунків особливостей електронної структури, а також відомості щодо реакційної здатності катіонів Ar^+ . Окрім того, розглянуто механізми термічного електронного збудження та фізичний зміст енергії активації у рамках теорії спин-каталізу. Зокрема увага зосереджена на реакціях приєднання до π -нуклеофілів оскільки при розкритті подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ важливим є врахування енергій триплетних станів реагентів та продуктів приєднання. У випадку електрофільно-нуклеофільних реакцій іонів Ar^+ , розглянуто залежність їх реакційної здатності від спінового стану.

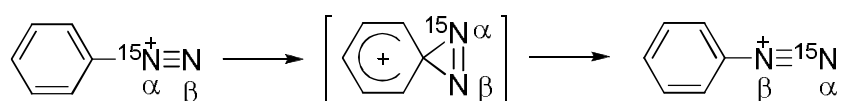
1.1. Методи генерування арильних катіонів

Останнім часом все більше зростає інтерес до хімії катіонів Ar^+ , зокрема через їх високу реакційну здатність та можливість проведення реакції без застосування кошкових каталізаторів та уникнення значної кількості побічних продуктів [1-6]. Хоча перше відоме нам припущення щодо існування даних катіонів було висунуте ще у 1937 році У. Уотерсом [7, 8], матрична ізоляція цих високореакційноздатних частинок вперше була здійснена більше ніж через півстоліття, у 2000 році М. Вінклером і В. Зандером за рахунок співосадження йодо- та бромобензену з індукованою мікрохвилями аргонною плазмою при 10 K [9]. Згодом автори дослідили реакції приєднання фенільного катіону до N_2 та CO при віджигу аргонної матриці [10].

Взагалі для генерування катіонів Ar^+ необхідною є наявність в молекулі прекурсору ефективної відхідної групи, наприклад $-\text{N}_2^+$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OTf}$, $-\text{ONf}$). Хоча варто зауважити, що реакції з йодопохідними відомі лише у випадках електронної іонізації у мас-спектрометрах [11]. У відповідності до

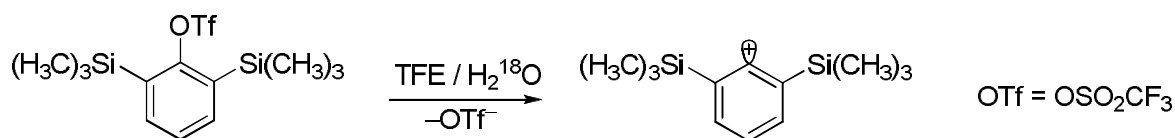
цього було розроблено декілька методів генерування іонів Ar^+ в термічних реакціях [5, 6].

1) *Гетероліз катіонів арилдіазонію ($\text{S}_{\text{N}}1$)*. Є першим експериментальним підтвердженням гіпотези У. Уотерса щодо існування Ar^+ у рідкій фазі. Дана реакція була досліджена за допомогою методу мічених атомів [12-15]. При цьому було встановлено, що вона перебігає через стадію утворення проміжного спіродіазиринового катіону [16-19].

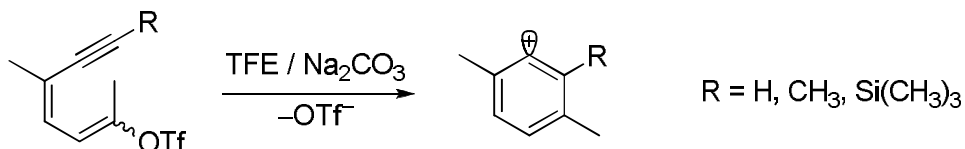


Даний експериментальний факт спонукав до пошуку інших способів термічного генерування катіонів Ar^+ у конденсованій фазі, в результаті чого було відкрито наступні методи:

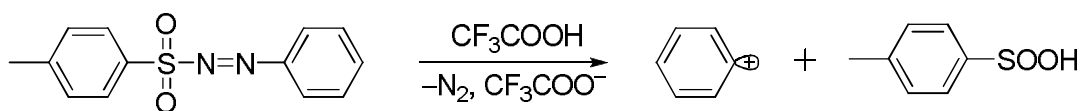
2) *Сольволіз трифлатів похідних бензену* [20, 21]:



3) *Сольволіз трифлатів діонінів* [22-25]:



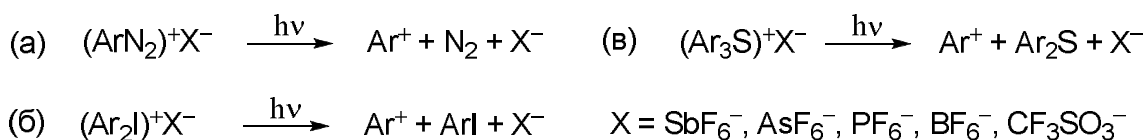
4) *Кислотний термоліз арилазо арил сульфонів* [26]:



Більш ефективно іони Ar^+ генеруються в умовах фотохімічних реакцій. У якості прекурсорів для фоторозкладу використовують похідні аренів, такі як: хлориди (Cl^-), флуориди (F^-), мезилати ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}^-$), трифлати ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$) та фосфати ($\text{PO}(\text{OH})_2\text{O}^-$). Типові квантові виходи продуктів гетеролітичного фотолізу наприклад галогеноаренів в середньому такі: $\Phi_{\text{Br}^-, \text{I}^-} \leq 0.05$, $\Phi_{\text{Cl}^-} = 0.6 - 0.8$, $\Phi_{\text{F}^-} = 0.4 - 0.5$ [3]. Для бром- та йодопохідних низькі квантові

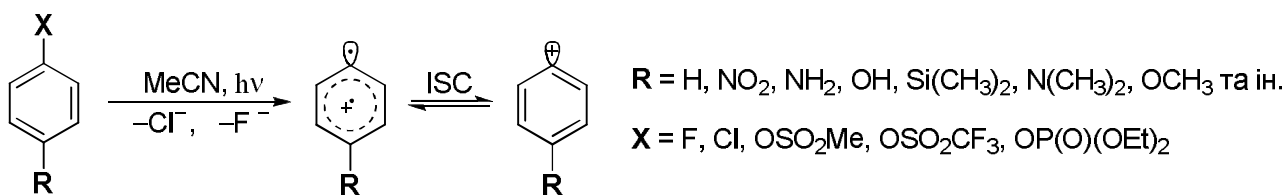
виходи є причиною ефекту «важкого атома». Слід зазначити, що для фотолізу переважно використовують опромінення з довжиною хвилі 310 нм [1-5]. Найбільш важливі в синтетичному відношенні методи фотохімічного генерування катіонів Ar^+ такі:

5) *Фотоліз онієвих солей, серед яких розглядають арилдіазонієві (а), диарилйодонієві (б) та триарилсульфонієві солі (в) [27-30]:*



Утворення іонів Ar^+ нещодавно було запропоновано також і у Cu-каталізованому арилюванні алкенів солями диарилйодонію [31].

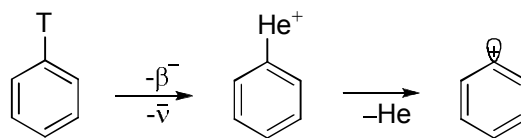
6) *Фотоліз похідних ароматичних вуглеводнів.* Варто зазначити, що даний тип реакцій був відкритий групою під керівництвом А. Альбіні і досить добре описаний у оглядових статтях [1-5]:



Цікаво, що при фотолізі 3,4-дихлороаніліну (313 нм) проходить розщеплення зв'язку з атомом Хлору саме біля *мета*-положення по відношенні до групи NH_2 [32]. Окрім галогеноаренів, генерування катіонів Ar^+ може відбуватись також за рахунок фотолізу складніших молекул, а саме 8-галогенозаміщених фторхінолонів, що є відомим класом антибіотиків [33].

Окремий блок реакцій генерування катіонів Ar^+ – це реакції β -розпаду тритійзаміщених бензенів, що розроблений і розвинутий у працях групи М. Сперанзи. Дані реакції проводять у запаяних ампулах в широкому інтервалі тисків (5-760 мм рт. ст.). Дані реакції відомі для тритійпохідних бензену з такими замісниками в ядрі, такими як NO_2 , CN , Cl , Br , OH , OCH_3 . Співвідношення ізомерних іонів Ar^+ , що утворюються при такому рівноймовірному розпаду становить: *орто*- (40%), *мета*- (40%), *пара*- (20%) [34-40].

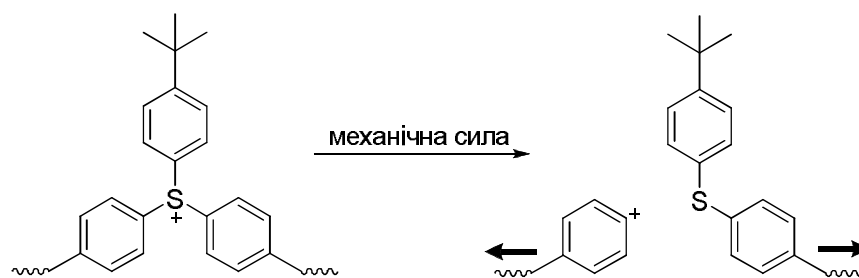
7) *Бета-розпад тритійзаміщених ароматичних вуглеводнів [34-40]:*



Дані катіони Ar^+ у випадку наявності у реакційному середовищі нуклеофільних реагентів, таких як спирти або галогеналкани, дають відповідні продукти приєднання у пропорціях, що відповідають вищезазначеному співвідношенню Ar^+ [34].

Нещодавно розроблено цікавий метод генерування катіонів Ar^+ за допомогою механічної енергії при застосуванні чутливих до механічної дії молекул (механофорів). Наприклад нанесені на поліметилакрилатну основу молекули триарилсульфонієвої солі під дією ультразвукової енергії здатні розпадатись з утворенням катіонів Ar^+ [41].

8) *Механохімічний гетероліз триарилсульфонієвих солей [41]:*



1.2. Фізико-хімічні властивості арильних катіонів

Катіони Ar^+ – це високореакційноздатні частинки, які одержати в термічних умовах вкрай важко [18]. Ентальпія утворення C_6H_5^+ у газовій фазі ΔH_f (0 K) = 1148.7 кДж/моль та ΔH_f (298.15 K) = 1136.8 ± 0.1 кДж/моль [42], що є на 46.0 і 75.2 кДж/моль більше ніж для етильного та 1-метилвінільного катіону, але на 121.2 і 16.7 кДж/моль менше ніж для метильного або вінільного катіонів відповідно [21]. На рисунку 1.1 наведені структури та нумерація іонів Ar^+ , що описуються у даному розділі. Експериментальне дослідження катіонів Ar^+ бере свій початок з кінця 1970-х рр. і впродовж більше тридцяти років було переважно прерогативою групи Т. Кемпа, що частково викладено у двох оглядових статтях [43, 44]. Перш за все було досліджено ЕПР-спектри ряду іонів Ar^+ , одержаних при фотолізі відповідних солей арилдіазонію у плівці з ацетату целюлози

при 77 К [45, 46]. Одержані дані стосовно резонансних піків та параметрів розщеплення в нульовому полі (РНП) іонів Ar^+ представлені у таблицях 1.1 та 1.2. Варто відзначити, що у даних таблицях наведені різні положення поля, що пов'язано з роздільною здатністю спектрометрів [45-48].

У перших роботах з ЕПР дослідження катіонів Ar^+ [45, 46] були охарактеризовані лише три піки як наприклад у Ar^+ **20** (рис. 1.2 а), хоча цього було досить для доведення парамагнітної (триплетної) природи утворених катіонів з конфігурацією $(\pi)^5(sp^2)^1$. Відмітимо також, що дана проблема стала основною при теоретичному дослідженні іонів Ar^+ , яке продовжується і сьогодні; про це буде детально описано у наступному підрозділі. Подальші ж точніші результати дали змогу розрізнити усі положення поля (рис. 1.2 б) і за допомогою цих спектрів було розраховано значення параметрів D , які, як відомо, пропорційні R^{-3} , де R – відстань між неспареними спінами [47, 48].

Було показано, що зниженню енергетичного рівня триплетного стану катіонів Ar^+ (по відношенні до відповідного синглету) сприяє присутність електронодонорних груп [47, 48]. При цьому за стабілізуючим ефектом замісники розміщуються в ряд $\text{NR}_2 > \text{OR} \sim \text{SR} \sim \text{SAr}$. Водночас їх ефект є позиційно залежним, а саме $4 > 2 \geq 3$. Величина параметра D відображає як цю послідовність, так і присутність інших електроноакцепторних замісників [47]. У подальших експериментальних дослідженнях було відзначено наявність сильного ефекту середовища та числа, положення і електронної природи кільцевих замісників на мультиплетність основного стану катіонів Ar^+ [48]. У випадку використання мікрокристалічних матриць проявляється анізотропія надтонкої структури значної енергії ($0.07\text{-}0.10 \text{ см}^{-1}$) [49]. Для Ar^+ **26** спектр зображений на рис. 1.2 в. Різні піки по-різному реагують на нагрівання вище 77 К, а кінетика затухання між 90 і 100 К вказує на деяку міру взаємоперетворення між різними триплетами (рис. 1.2 в) [49].

Кінетика розпаду сигналу $H_{\min}$ була виміряна при різних температурах від 95 до 120 К (рис. 1.2 г) [49]. З рисунку видно, що при нижчих температурах мають місце відтворювані розриви, які відповідають взаємоперетворенню різ-

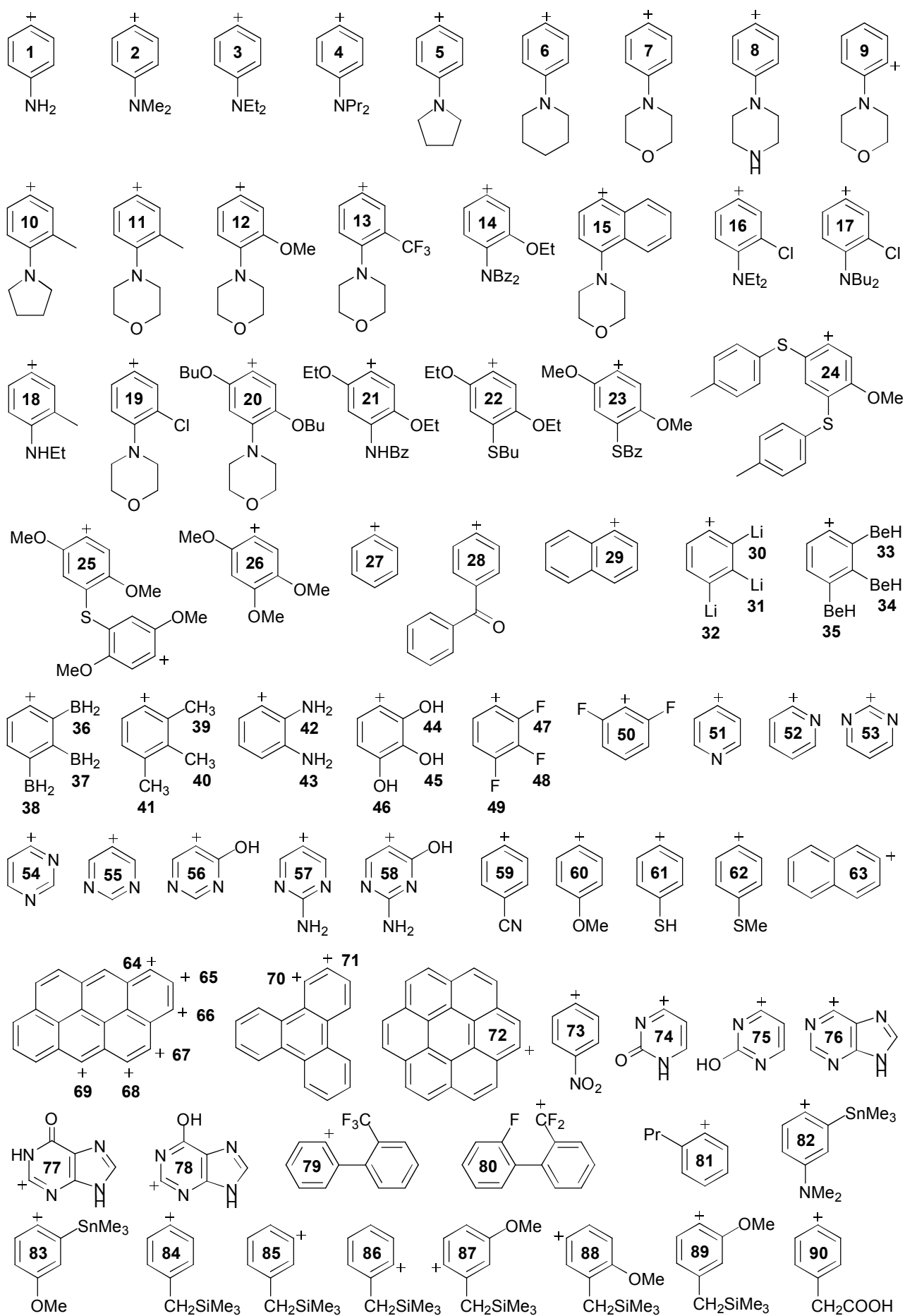


Рис. 1.1. Структура та нумерація катіонів, що описуються у даному розділі.

Таблиця 1.1

ЕПР та РНП параметри триплетних станів Ar^+ 1-15 [48]

Катіон	Положення поля (Гс)						РНП (см^{-1})		R (Å)
	$H_{xy(1)}$	$H_{x(2)}$	$H_{y(2)}$	$H_{z(2)}$	H_{dq}	H_0	D	$-E$	
1	8731	4645	4782	6601	3275	3380	0.2967	0.0030	2.062
2	1534	4491	4589	6121	3016	3399	0.2522	0.0020	2.176
3	1517	4499	4611	6174	2984	3379	0.2549	0.0024	2.169
4	1539	4477	4602	6152	3001	3380	0.2518	0.0026	2.177
5	1551	4480	4592	6140	3001	3382	0.2515	0.0021	2.178
6	1600	4485	4565	6068	3016	3385	0.2474	0.0017	2.190
7	1535	4496	4601	6159	2997	3386	0.2531	0.0022	2.174
8	1517	4523	4614	6137		3380	0.2563	0.0019	2.165
9	2334	4176				3351	0.1671	0.0000	2.406
10	1659	4431		5348	3017	3351	0.2352	0.0000	2.228
11	1837	4400		5765		5765	0.2227	0.0000	2.268
12	2044	4303		5492	3123	3350	0.1998	0.0000	2.352
13	1981	4327		5575		3353	0.2062	0.0000	2.327
14	2020	4327		5522	3114	3351	0.2040	0.0000	2.336
15	1498	4422	4631	616.9	2958	3350	0.2562	0.0044	2.165

Таблиця 1.2

ЕПР та РНП параметри триплетних станів Ar^+ 3, 16-26 [47]

Катіон	Положення поля (Гс)							РНП (см^{-1})		R (Å)
	$H_{z(1)}$	$H_{y(1)}$	$H_{x(1)}$	$H_{x(2)}$	$H_{y(2)}$	$H_{z(2)}$	H_0	D	$-E$	
3	467	1215	1355	4527	4668		3384	0.2693	0.0038	2.13
16	982	1578	1844	4341	4550		3385	0.2325	0.0064	2.24
17		1685	1894	4309	4562	5827	3382	0.2278	0.0069	2.25
18		925	1236	4579	4726		3390	0.2826	0.0047	2.10
19		1992		4325			3384	0.2035	0.0000	2.34
20	823	1745		4473		5886	3348	0.2346	0.0000	2.23
21		2276		4202			3375	0.1725	0.0000	2.47
22		2264	2343	4127	4236	5259	3344	0.1684	0.0029	2.49
23		2270		4201			3375	0.1728	0.0000	2.47
24		2675	2888	3774	3999		3379	0.1018	0.0067	2.95
25		2193	2335	4141	4291		3395	0.1748	0.0044	2.46
26		2183	2279	4169	4282	5293	3386	0.1779	0.0032	2.45

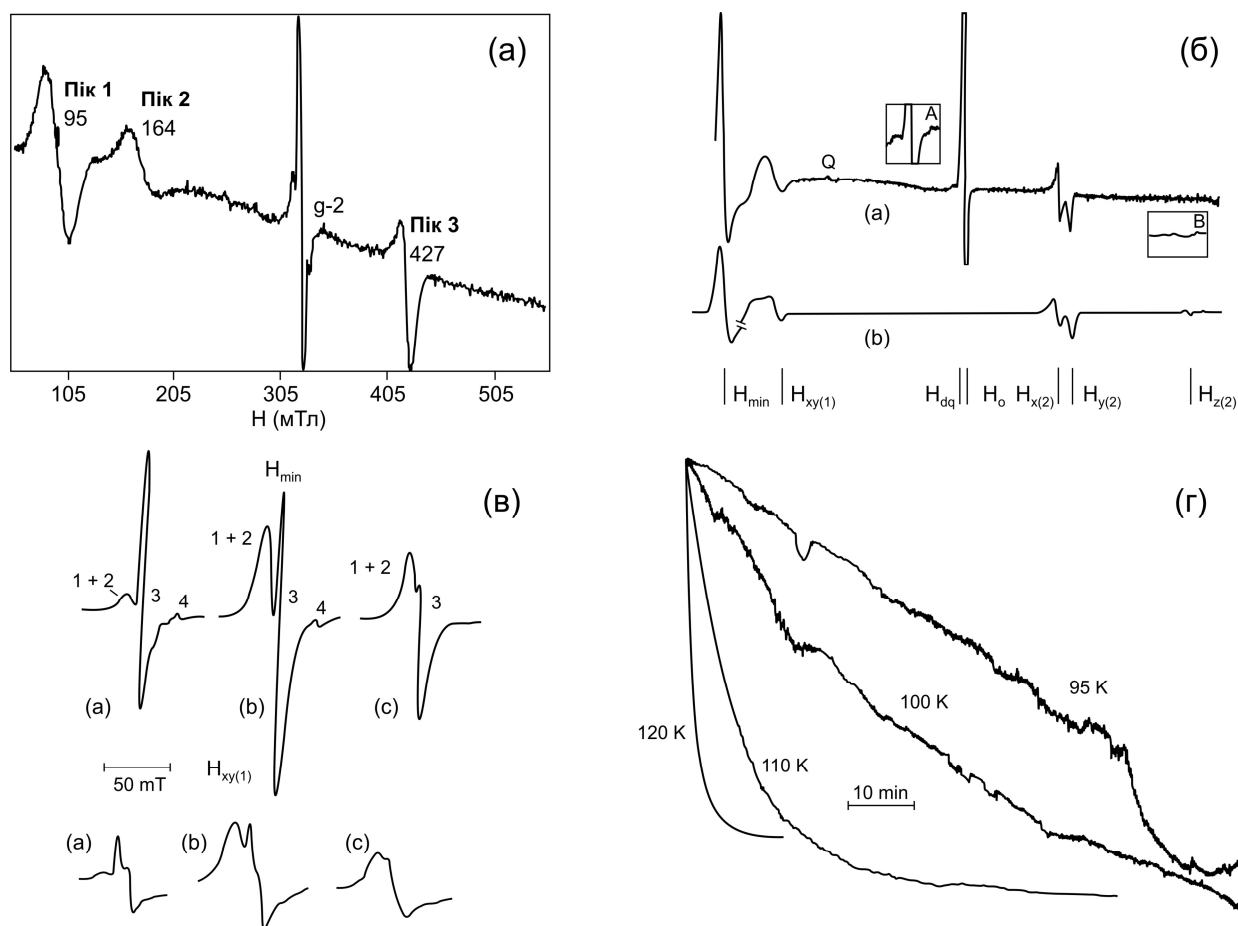


Рис. 1.2. ЕПР-спектри деяких катіонів Ag^+ (а-в) та криві затухання триплетного ЕПР-сигналу при різних температурах (г).

них рівнів триплету, але при вищій температурі вони згладжуються рис. 1.2 г.

Детальніші низькотемпературні кінетичні дослідження показали, що швидкість і порядок реакції розпаду іонів $^3\text{Ag}^+$ залежить від природи замісників та реакційного середовища [50]. Другий порядок реакції був знайдений для розкладу у мікрокристалічних порошках зі збільшенням швидкості при зменшенні розміру частинок порошку та у замороженому ацетоні [50, 51]. Енергії ж активності розпаду катіонів $^3\text{Ag}^+$ лежать у діапазоні 20.4-23.7 кДж/моль [43]. Окрім катіонів $^3\text{Ag}^+$ при фотолізі солей арилдіазонію утворюються також арильні радикали ($\text{Ar}\cdot$) [51, 52]. Співвідношення $[^3\text{Ag}^+]/[\text{Ar}\cdot]$ залежить від таких факторів: а) довжина хвилі; б) інтенсивність випромінювання; в) матриця; г) тривалість фотолізу. Для одержання іонів $^3\text{Ag}^+$ найкраще підходять такі умови: $\lambda > 350$ нм;

низька інтенсивність; мікрокристалічна матриця та короткотривале опромінення. У темряві катіони $^3\text{Ar}^+$ перетворюється у $\text{Ar}\cdot$ незалежно від матриці [53].

Було одержано також ПЕЯР-спектр для $^3\text{Ar}^+$ **20** при температурах рідкого гелію (рис. 1.3) [54]. Даний спектр показав, що катіон відноситься до σ , π -типу, у якому π -електрон делокалізується по бензеновому ядрі, а також що у ньому проявляються сильні електрон-дипольні взаємодії ($D = 0.2346 \text{ см}^{-1}$). Надтонке розщеплення обумовлене двома кільцевими протонами в положеннях 3 і 6 [54].

Перша спроба зафіксувати ультрафіолетовий (УФ) спектр катіонів Ar^+ за рахунок флеш-фотолізу розчинів солей арилдіазонію виявилась невдалою [55]. Лише у 1990 р. за рахунок фотолізу солей арилдіазонію у водно-ацетоновому розчині LiCl при 77 К та $\lambda > 400 \text{ нм}$ вдалось одержати УФ-спектр $^3\text{Ar}^+$ **20** [56]. На рисунку 1.4 а показано зміни у спектрі поглинання $^3\text{Ar}^+$ **20** одразу після фотолізу (крива 1) та через 5 (крива 2) і 10 (крива 3) хвилин. Отже, остання крива відображає спектр поглинання $^3\text{Ar}^+$ **20**, у якому відмічається дві найбільш інтенсивні смуги з λ_{max} 312 та 455 нм (рис. 1.4 а). Водночас для $^3\text{Ar}^+$ **26** дані значення становлять λ_{max} 415 та 442 нм [56]. Згодом було знайдено, що в залежності від матриці одержується або лише $^3\text{Ar}^+$ **20** з λ_{max} 465 нм (35% H_2SO_4 , 77 К), або $\text{Ar}\cdot$ **20** з λ_{max} 320 нм (толуен, 77 К) [57]. На відміну від $^3\text{Ar}^+$ **20** та **26**, у випадку радіолізу суміші вода-бензен у полімерній матриці з перфлуоропропілену при 77 К, Ar^+ **27** утворюється у синглетному стані [58]. Його емісійний спектр демонструє максимум поглинання при 520 нм, а спектр збудження має інтенсивну область від 440 до 500 нм; при цьому час життя $^1\text{Ar}^+$ **27** складає 12

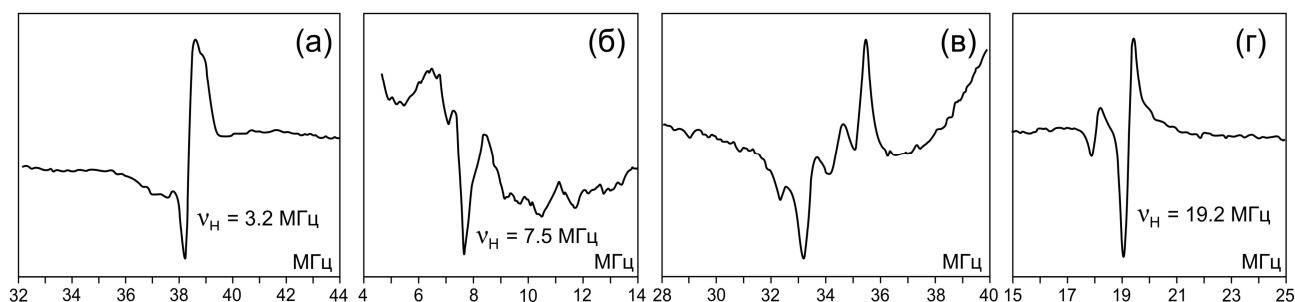


Рис. 1.3. ПЕЯР-спектри Ar^+ **20**, зняті при значенні поля, що відповідає H_{min} (а), $H_{xy(1)}$ у низько- (б) та височастотній (в) області, а також $H_{xy(2)}$ (г).

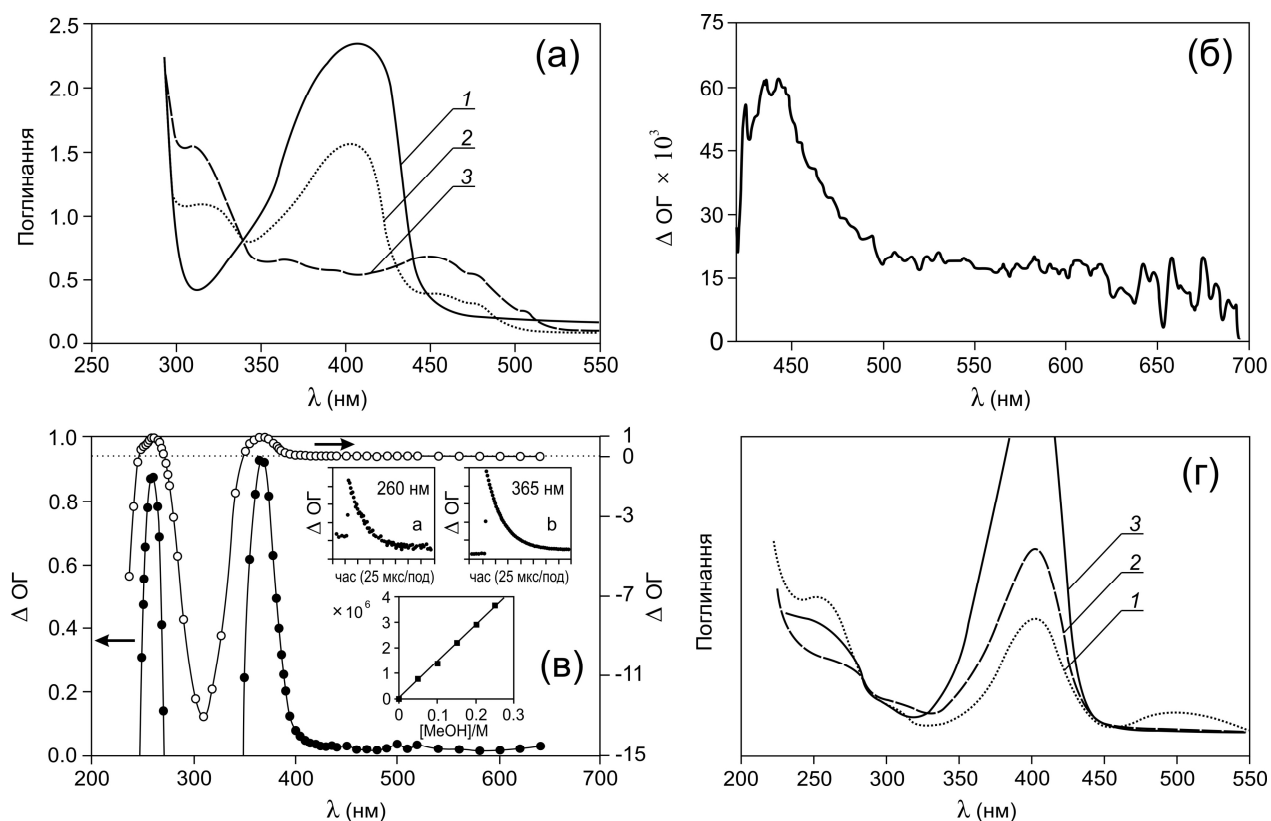


Рис. 1.4. Електронні спектри поглинання деяких катіонів Ag^+ .

нс [58]. У розчині ж час життя іонів Ag^+ є значно меншим і для $^3\text{Ag}^+$ **3** у середовищі $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ при кімнатній температурі становить 15 пс [59]. Спектр поглинання з часовим розділенням $n\text{-Et}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ після опромінення пульсуючим лазером з частотою 22 пс при 355 нм зображений на рис. 1.4 б. Максимум поглинання становить близько 450 нм, що відповідає такому ж положенню λ_{max} , що і при фотолізі у 35% розчині H_2SO_4 при 77 К [59]. Також було встановлено, що Ag^+ **7** утворюється у триплетному, а Ag^+ **28** – у синглетному стані [59].

Хоча пряме спектральне детектування $^1\text{Ag}^+$ **27** у розчині методом пікосекундного фотолізу не можливе за рахунок його високої реакційної здатності, було запропоновано застосовувати спектральну ідентифікацію катіонних аддуктів іонів $^1\text{Ag}^+$ до ароматичних сполук. Так було показано, що у розчині $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ катіони Ag^+ з такими замісниками як 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-Me та 4-OMe утворюють σ -комплекс з 1,3,5-триалкілпохідними бензену [60]. Дані комплекси дають характерні піки поглинання з λ_{max} 260 та 365 нм (рис. 1.4 в). Деградація даних смуг проявляє кінетику першого порядку, причому концен-

трація кисню не впливає на швидкість, тоді як розпад аддуктів значно прискорюється за наявності незначних кількостей нуклеофілів [60]. За допомогою УФ-спектроскопії було показано, що фоторозклад солей арилдіазонію у 37% H_2SO_4 при 77 K є оборотним процесом [61]. Так, широка смуга поглинання з $\lambda_{\text{max}} \sim 500$ нм відповідає за утворення $^3\text{Ar}^+$ **19** (крива 1 на рис. 1.4 г). Проте дана смуга зникає при короткочасному нагріванні і повторному охолодженні матриці (крива 2 на рис. 1.4 г). При цьому інтенсивність піку, який відповідає вихідному діазокатіону з $\lambda_{\text{max}} 400$ нм (крива 3 на рис. 1.4 г) зростає [61].

Подібний ефект додатково підтвердив описані вище досліді з міченими атомами ^{15}N [12-19] і згодом був також показаний М. Вінклером і В. Зандером методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, які уперше зафіксували $^1\text{Ar}^+$ **27** за ІЧ-спектром йодобензену після опромінення (254 нм) у аргонівій матриці при 8 K (рис. 1.5 а) [9, 10]. Опромінення цієї ж матриці $\lambda > 400$ нм призводить до зникнення трьох смуг, що зображені на спектрі різниці поглинання (рис. 1.5 б). Таким чином, катіону $^1\text{Ar}^+$ **27** відповідають дві інтенсивні смуги при 713 та 3110 cm^{-1} [9, 10]. Відмітимо, що піки, які відповідають CO, CO_2 та феноксильному радикалу утворюються за рахунок окиснення слідів органічних речовин надвисокочастотним (НВЧ) розрядом. Для встановлення природи найбільш інтенсивної смуги (3110 cm^{-1}) було проведено фотоліз матриці, що містила бромобензен та його дейтеровані ізотопомери (рис. 1.5 в-е) [9]. Як слідує з даного рисунку заміна *орто*-атомів Гідрогену Дейтерієм веде до зменшення інтенсивності і до батохромного зсуву даної смуги на 12 cm^{-1} (рис. 1.5 г-е). Отже, вона відповідає валентним коливанням *орто*-атомів Гідрогену. Як уже згадувалось при додаванні до аргону 1% N_2 , інтенсивність смуги при 3110 cm^{-1} знижується, проте утворюється широка смуга при 2260 cm^{-1} , що відповідає катіону фенілдіазонію [62, 63], а у випадку наявності 0.5% CO утворюється бензоільний катіон, який характеризується смугою при 2217 cm^{-1} [10].

Нещодавно було застосовано чутливий метод ІЧФД для одержання ІЧ-спектрів $^1\text{Ar}^+$ **27** [64]. Слабко зв'язані атоми Аргону були прикріплені до цих іонів для полегшення резонансної однофотонної фрагментації (Ar-мічення).

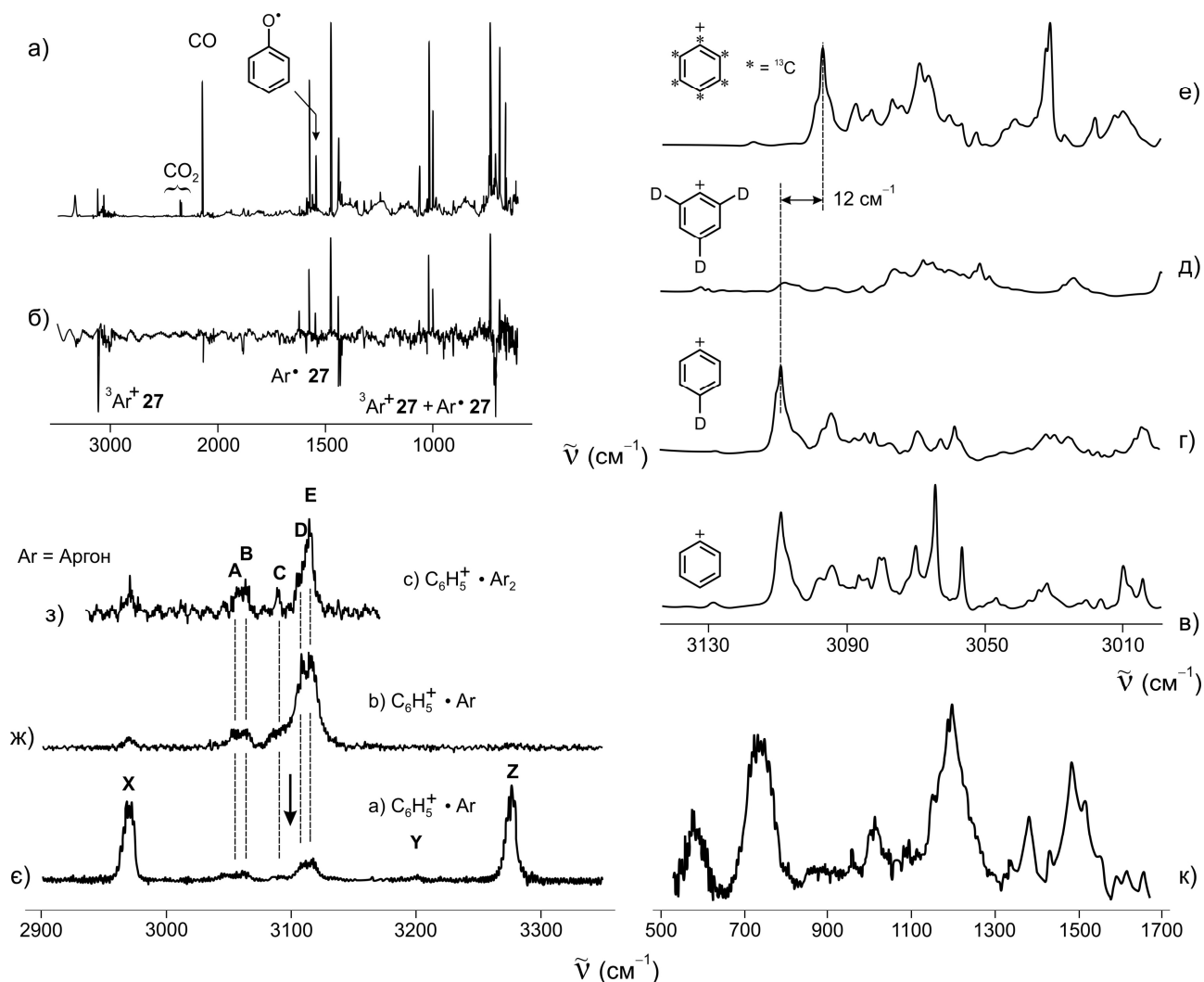


Рис. 1.5. Експериментальні ІЧ-спектри катіонів Ar^+ .

ІЧФД-спектри $^1\text{Ar}^+ \mathbf{27}$ в діапазоні валентних коливань СН із застосуванням у якості прекурсору флуоробензену зображений на рис. 1.5 є, а бензальдегіду – на рисунку 1.5 ж, з. Порівняння спектрів (рис. 1.5 є, ж) показує наявність п'яти смуг (ν_{CH}) в діапазоні $3000\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ А–Е (рис. 1.5 з), які проявляються в обох спектрах з однаковими відносними інтенсивностями. У спектрі (рис. 1.5 є) також відмічається наявність інтенсивних смуг X–Z при 2970 , 3200 та 3276 cm^{-1} , інтенсивність яких у значній мірі зменшена у спектрі (рис. 1.5 ж). Вони були віднесені до димерів ациклічного ізомеру $\text{Ar}^+ \mathbf{27}$ з атомом Аргону [64], утворення яких у значній мірі знижене з використанням бензальдегіду у якості прекурсору (рис. 1.5 ж, з). Тому останній був застосований для одержання спектру високого розділення тримеру ациклічного ізомеру $\text{Ar}^+ \mathbf{27}$ з двома

атомами Аргону (рис. 1.5 з) [64]. Частоти коливань ν_{CH} (А–Е) у спектрах на рис. 1.5 є-з наведені в таблиці 1.3.

Окрім Ar^+ **27** також було нещодавно досліджено ІЧ-спектр Ar^+ **29** методом ІЧМФД, що є першим експериментальним спектром катіонів Ar^+ без урахування оточення (рис. 1.5 к) [65]. У області відбитків пальців даного спектру проявляються шість відносно інтенсивних смуг (табл. 1.4). Порівняння розрахованих спектрів для $^1Ar^+$ **29** та $^3Ar^+$ **29** методом DFT(B3LYP)/6-311++G(d, p) показує, що основним станом є *триплет* [65]. Про це детальніше мова йтиме у наступному підрозділі.

Таблиця 1.3

Частоти валентних коливань ν_{CH} (см⁻¹) у ІЧФД-спектрах димерів та тримеру $^1Ar^+$ **27 з атомами Аргону**

Смуга	А	В	С	Д	Е
рис. 1.5 є	3055	3063	3090	3111	3117
рис. 1.5 ж	3056	3063	3090	3110	3116
рис. 1.5 з	3057	3063	3089	3109	3115

Таблиця 1.4

Інтенсивні смуги у області відбитків пальців ІЧМФД-спектру $^3Ar^+$ **29**

Частота (см ⁻¹)	580	735	1011	1196	1380	1485
Віднесення	$\rho_{(C-C)}$	$\rho_{(C-H)}$	$\delta_{(C-H)}$	$\delta_{(C-H)}$	$\delta_{(C-H)}$	$\nu_{(C-C)}$

Особлива увага була приділена мас-спектроскопічному дослідженню катіонів Ar^+ [11, 66-68]. Катіон Ar^+ **27** ідентифікується у мас-спектрі за значенням m/z 77. Проте в залежності від енергії електронного удару можливе руйнування ароматичного ядра з утворенням ряду ациклічних ізомерів $C_6H_5^+$ [66, 69]. Подібні більш високоенергетичні ізомери були давно передбачені теоретичними розрахунками [70], а згодом їх утворення було також показано методом ІЧФД-спектроскопії [64]. Тому іноді катіон $C_6H_5^+$ позначають як $s-C_6H_5^+$ та $a-C_6H_5^+$, що відповідає циклічній та ациклічній формі відповідно. Окрім власне катіону

$C_6H_5^+$, подібні ізомерні перетворення у мас-спектрометрії були показані також для 3,5-, 2,3- та 2,4-дидегідрофенільного катіону [11].

1.3. Квантово-хімічні дослідження арильних катіонів

1.3.1. Особливості електронної структури

Перші теоретичні уявлення про електронну структуру катіонів Ar^+ були висунуті ще у 1961 році Р. Тафтом [70], який запропонував, що дані іони можуть існувати у вигляді σ, π -триплету за рахунок стабілізуючої дії *мета*-замісників (рис. 1.6 а, б) і що даний спіновий стан очевидно є основним, зокрема і для Ar^+ **27**. І хоча згодом було доведено помилковість даного судження щодо останнього, проте блискуча ідея Тафта про близькість синглетного і триплетного станів іонів Ar^+ стала ключовим предметом усіх подальших теоретичних досліджень.

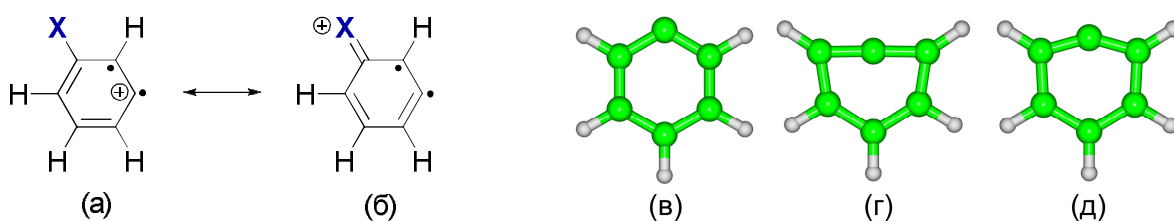
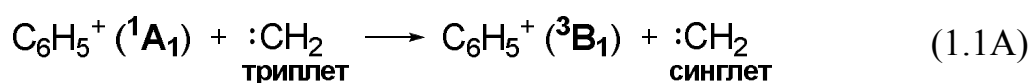


Рис. 1.6. Резонансні структури σ, π -триплету за Тафтом (а, б) та стартові геометрії для розрахунків (в-д).

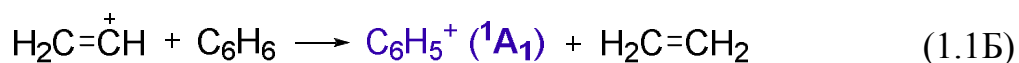
Так, вже перші розрахунки Ar^+ **1** та **27** методом INDO показали, що основним для Ar^+ **1** є синглет (1A_1), тоді як для Ar^+ **27** таким є триплетний стан (3A_2) [71]. При цьому, енергія Δ_{T-S} становить 79.9 та -7.09 ккал/моль для Ar^+ **1** та **27**. Відмітимо, що розрахунки проводились на фіксованій геометрії бензену (рис. 1.6 в), що стало причиною некоректного опису синглетного та триплетного станів даних катіонів. Перша ж спроба оптимізації геометрії Ar^+ **27** дала для триплету бензенову структуру з sp^2 -гібридним *inco*-атомом Карбону, а для синглету – структуру з sp -гібридним (рис. 1.6 в, г) [72]. Автори роботи [73] спробували відтворити ці результати методом CNDO/S із поправкою на конфігураційну взаємодію (КВ). Для синглетних станів $\pi^6\sigma^0$ та $\pi^4\sigma^2$ геометрії відповідали

структурам g і v (рис. 1.6), тоді як триплетний стан $\pi^5\sigma^1$ давав геометрію, що була проміжною між двома вищезгаданими (рис. 1.6 д). Варто відмітити, що пізніші високоточні розрахунки показали, що така структура більше відповідає саме синглетному ($\pi^6\sigma^0$) стану, а триплет має геометрію ближчу до бензенової, проте у даній роботі було вперше показано, що реальна структура синглету є проміжною між sp^2 - та sp -гібридною (рис. 1.6 в, г), що очевидно проявляється за рахунок змішування конфігурацій $\pi^6\sigma^0$ та $\pi^4\sigma^2$, які дають основні вклади. Зазначимо, що природа основного синглетного та першого триплетного станів була вперше встановлена коректно (1A_1 та 3B_1), а значення Δ_{T-S} було оцінено досить близьким до найточніших нещодавніх результатів (20.1 ккал/моль) [73].

У 1975 році П. Шлейер та ін. вперше повідомили про *ab initio* розрахунки катіонів Ar^+ методами HF/STO-3G та HF/4-31G [74]. Вони підтвердили природу синглетного та триплетного станів Ar^+ **27**, а також особливості його геометрії. Так, у стані 1A_1 кут $\angle CC^+C$ становить 145° , тоді як у стані 3B_1 він близький до бензенового [74]. Цікаво, що відповідно до енергій HF/4-31G значення Δ_{T-S} дорівнює -7.5 ккал/моль. Хоча відомо, що одностерміантні методи, у тому числі і HF, як правило недооцінюють значення Δ_{T-S} , через багатоконфігураційну природу синглетного стану, енергія якого завищена. Тому, за допомогою емпіричної поправки на ізогіричну реакцію (1.1А), значення Δ_{T-S} склало 20.1 ккал/моль [74], що добре співпадає з розрахунками CNDO/S з KB [73].



Аналогічний підхід був також застосований для оцінки ΔH_f (ізодесмічна реакція 1.1Б). Так для стану 1A_1 катіону **27** розраховане значення ентальпії утворення склало 280 ккал/моль [74].



Крім того було показано, що розподіл зарядів у стані 3B_1 катіону **27** не відповідає резонансним структурам Тафта (рис. 1.6 а, б), а краще описується структурами (рис. 1.7 а-г). З даних структур стає очевидним, що замісники саме в *орто*- і *пара*-положеннях будуть найбільше впливати на величину Δ_{T-S} [74].

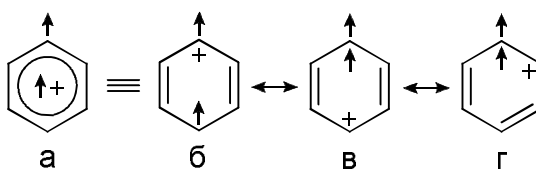
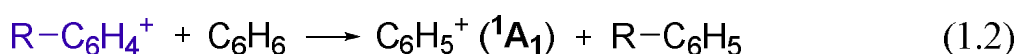


Рис. 1.7. Резонансні форми 3B_1 стану катіону Ag^+ **27** (а-г).

Відмітимо, що коректність даних висновків була згодом підтверджена. Пізніше ці ж автори розрахували ряд *орто*-, *мета*- і *пара*-заміщених іонів Ag^+ **30-49** [75]. Окрім власне положення замісника в ядрі автори дослідили вплив різних конфігурацій замісників (*син*-, *анти*-, тощо) на стабільність катіону. Для найбільш енергетично вигідних конформацій були розраховані значення Δ_{T-S} , що склали у ккал/моль: 28.4 (**30**), 25.3 (**33**), 16.4 (**37**), 11.1 (**41**), -24.8 (**1**), -7.6 (**46**) та 6.8 (**49**). Для оцінки значень ΔH_f досліджуваних катіонів була використана краща ізодесмічна реакція (1.2) [75], що включала експериментальне значення $\Delta H_f Ag^+$ **27** (270 ккал/моль) [76]; результати наведено в таблиці 1.5.



Таблиця 1.5

Значення ΔH_f (ккал/моль) деяких $^1Ag^+$ відповідно до реакції 1.2

№	ΔH_f	№	ΔH_f	№	ΔH_f	№	ΔH_f	№	ΔH_f	№	ΔH_f	№	ΔH_f
30	255	33	293	36	293	39	258	42	268	44	227	47	230
31	274	34	298	37	293	40	258	43	268	45	228	48	228
32	281	35	301	38	297	41	257	1	262	46	224	49	225

На основі розрахунків розширеним методом Хюккеля ряду катіонів Ag^+ було запропоновано шлях стабілізації останніх за рахунок взаємодії неподіленої пари атома замісника та вакантної σ -молекулярної орбіталі (МО) *inco*-атома Карбону (рис. 1.8) [77]. Проте розраховані бар'єри обертання замісників вказують на незначний ефект від такої стабілізації [75]. Відмітимо також, що більш пізні високоточні розрахунки виявили, що аміногрупа є плоскою і завжди лежить у площині катіону і тому конформації (рис. 1.8) не мають місця.

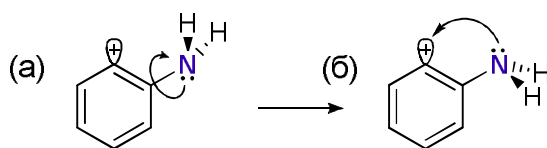


Рис. 1.8. Стабілізація іонів Ar^+ при взаємодії неподіленої пари групи NH_2 з σ -МО атома C^+ .

Дещо схожий, проте експериментально доведений тип стабілізації іонів Ar^+ це надспряження з *орто*-замісником. Хоча в літературі його відкриття приписують І. Апелоігу у 1985 р. [78], ця ідея була висловлена Ч. Гарднером Суейном ще у 1975 р. [72]. Стабілізація відбувається за рахунок σ, π -спряження між вакантною орбіталлю $2p(\text{C}^+)$ та зв'язками $\beta\text{-C-R}$. Відповідно до теорії збурень, стабілізуюча дія гіперкон'югації (ΔE) пропорційна до $S^2 / \Delta e$, де Δe – різниця в енергіях орбіталей, що взаємодіють, а S – їх перекриття. Орбіталь $\beta\text{-C-R}$, що лежить нижче за енергією, ніж C-H орбіталь (за рахунок меншої Δe), стабілізує катіон Ar^+ . Тому, катіон (б) на 10 ккал/моль більш стійкий, ніж (а), а катіон (в) – більш ніж на 15 ккал/моль стійкіший від (б) (рис. 1.9) [78].

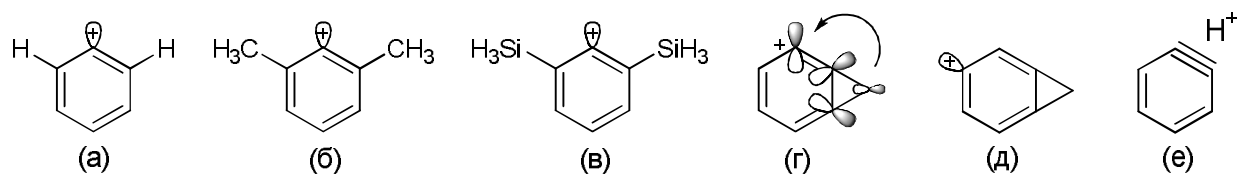


Рис. 1.9. Стабілізація катіонів Ar^+ за рахунок надспряження.

Крім того, Ar^+ **27** може бути стабілізований за рахунок надспряження з високоенергетичними напруженими зв'язками C-C [79]. Взаємодія між пустою орбіталлю $2p(\text{C}^+)$ та вищою зайнятою МО (ВЗМО) конденсованого циклопропенового кільця (рис. 1.9 г) веде до значної стабілізації. Дійсно, катіон (г) на 22 ккал/моль стійкіший, ніж ізомерний йому катіон (д) на рисунку 1.9 [79]. З іншого боку ефект надспряження може бути зображений у вигляді канонічної структури (рис. 1.9 е), що відповідає протонованому дегідробензену [79]. Дана неплоска (C_s) структура є ПС 1,2-гідридного зсуву в Ar^+ **27** (рис. 1.10) [74, 80]. Бар'єр активації (в ккал/моль) при цьому становить 92.7 (HF/3-21G//3-21G),

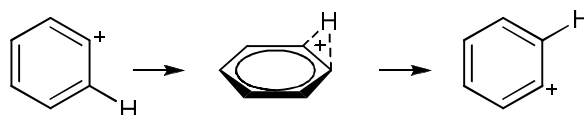


Рис. 1.10. 1,2-Гідридний зсув в Ag^+ **27**.

63.9 (HF/6-31G**//3-21G) та 52.2 (MP2/6-31G**//3-21G) [80].

Окрім згаданого ПС, особлива увага була приділена іншим ізомерним структурам Ag^+ **27**. Так, відповідно до розрахунків методом MINDO/3, було оптимізовано геометрії ряду ізомерів (рис. 1.11) [81]. Було показано, що найбільш сприятливим до розриву є β -зв'язок по відношенні до *inco*-атома Карбону. Хоча, як можна бачити з відповідних значень ΔH_f (жирним виділені наші результати PM7), усі ізомери лежать вище, ніж Ag^+ **27** (рис. 1.11) і їх утворення в хімічних реакціях видається малоймовірним. Проте в умовах електронного удару (мас-спектрометр) дані катіони можуть мати місце. Так, наявність деяких піків у високочастотній області ІЧФД-спектру Ag^+ **27**, очевидно, відноситься до ациклических ізомерів [64].

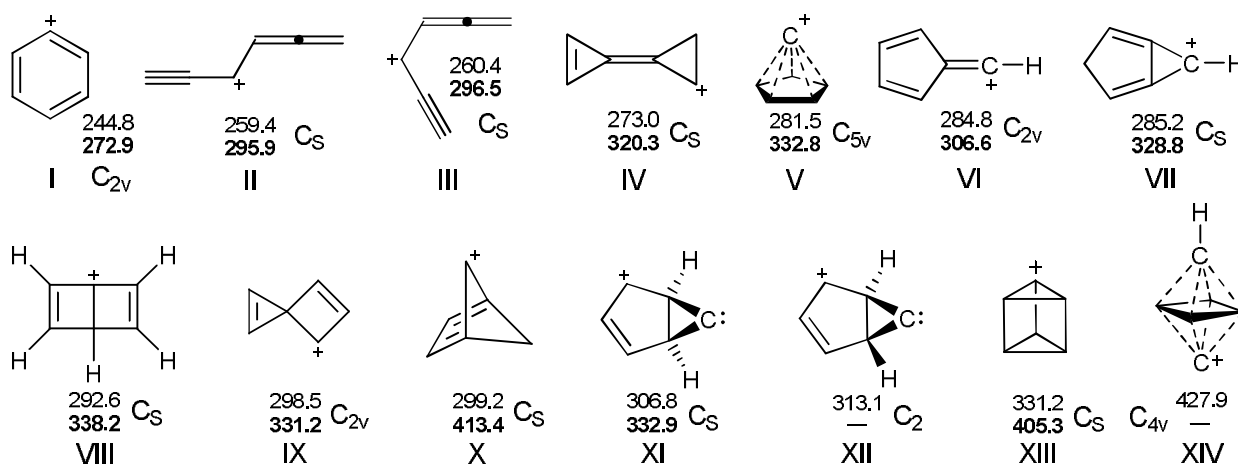


Рис. 1.11. Можливі ізомерні структури Ag^+ **27** (числа відповідають ΔH_f).

Розрахунки значення Δ_{T-S} між основним (1A_1) та першим триплетним (3B_1) станами Ag^+ **27** були проведені також *ab initio* методом з урахуванням КВ, проте без оптимізації геометрії [82]. При цьому значення Δ_{T-S} склало 14.0 ккал/моль. Згодом розрахунки методом MCSCF з оптимізацією геометрії показали, що дане значення становить 15 ккал/моль (4-31G//STO-3G) та 5 ккал/моль

(6-31G**//STO-3G) [83]; близьке значення (18.9 ккал/моль) було одержане також М. Крауссом та ін. [84]. Починаючи з 1990-х років інтерес до електронної структури іонів Ar^+ не зменшується і з'являється ряд робіт, у яких дослідники проводять переважно аналогічні розрахунки, але на значно вищому рівні теорії.

Так П. Шлейєр та ін. показали, що при відщепленні двох атомів Гідрогену в *мета*-положеннях від Ar^+ **27**, утворений 3,5-дегідрофенільний катіон C_6H_3^+ ($\pi^6\sigma^2$) є на 32.7 (CCSD(T)/6-31G**) та 35.2 (RMP4sdtq/6-31G**//RMP2(fu)/6-31G*) ккал/моль стабільніший ніж Ar^+ **27** [85]. Л. Радом та ін. проаналізували відмінності у результатах прямих розрахунків значення $\Delta_{\text{T-S}}$ та коригованих за рахунок ізодесмічних реакцій [74, 75] і застосували високоточні прямі розрахунки методами B3LYP/6-31G(d), CASSCF/6-31G(d) та RCCSD(T)(full)/6-31G(d) [86]. Оцінка енергій проводилась методами G2(MP2,B3LYP,RCC) та CASMP2. Відомо, що розрахунки G2(MP2,B3LYP,RCC) за ефективністю відповідають наближенню RCCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) з ZPVE корекцією, так звана корекція високого рівня (HLC) [86].

Так, було строго підтверджено основний синглетний $^1\text{A}_1$ стан Ar^+ **27** ($\Delta H_f = 1134$ кДж/моль), тоді як $^3\text{B}_1$ стан лежить вище за енергією на 103 кДж/моль, проте при оцінці енергії на геометрії фенільного радикалу значення $\Delta_{\text{T-S}}$ значно зменшується. Фактично ізоенергетичні стани $^3\text{A}_2$ та $^1\text{A}_2$ лежать на 25 кДж/моль вище за енергією ніж $^3\text{B}_1$, тоді як стан $^1\text{B}_1$ – близько 60 кДж/моль [86]. Отже, на даному етапі досліджень в роботі Я. Хрушака та ін. [87], а також Л. Радома та ін. [86] практично одночасно було надійно встановлено природу основного та першого збудженого стану Ar^+ **27**. Тому деякі структурні параметри станів $^1\text{A}_1$ та $^3\text{B}_1$ даного катіону наведені на рис. 1.12.

Водночас, розрахунки електронних спектрів Ar^+ **1**, **27**, **44**, **45**, **47-58** із застосуванням методу CASPT2/сс-pVDZ показали, що не існує сильно дозволених переходів, а вплив замісника в ядрі полягає у зміні орбітальних енергій [88]. Найбільш інтенсивні переходи у спектрах досліджуваних катіонів, що можуть бути зафіксовані експериментально наведені у табл. 1.6. Хоча для більшості гетероциклічних катіонів їх діазонієві попередники поки що не відомі,

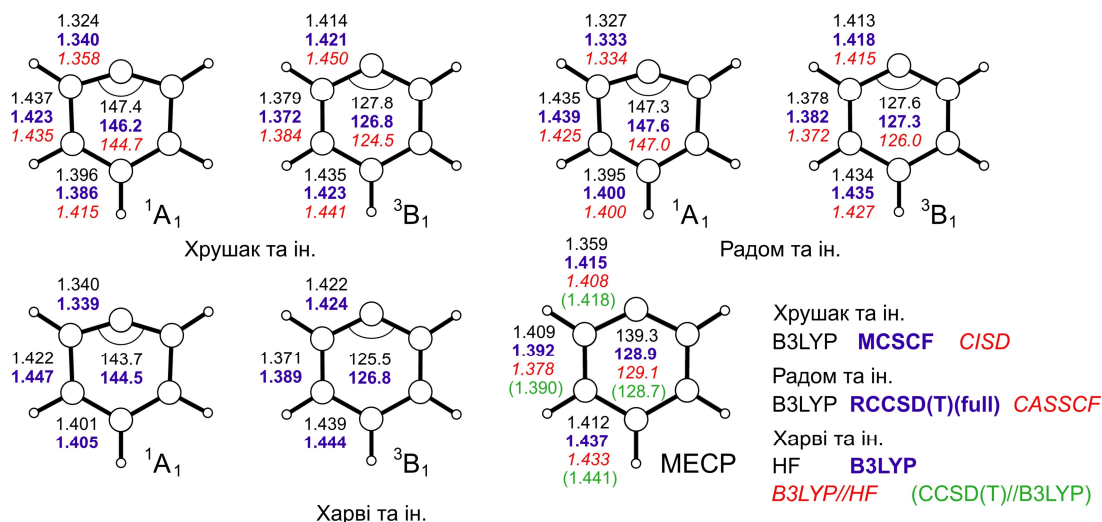


Рис. 1.12. Деякі структурні параметри: довжини зв'язків (Å) та кути між зв'язками (°) станів 1A_1 та 3B_1 катіону **27**, а також МЕСР між ними.

варто звернути увагу на можливість генерації таких катіонів Ar^+ з відповідних галогенопохідних [1-5].

На основі розробленого гібридного методу, Дж. Харві та ін. знайшли МЕСР між станами 1A_1 та 3B_1 катіону **27**, що, відповідно до розрахунків методом CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/SV, лежить на 0.50 кДж/моль вище стану 3B_1 [89]. У даній точці має місце значна спін-орбітальна взаємодія (COV) між відповідними ППЕ синглету і триплету, на основі чого було зроблено висновок про короткий час життя стану 3B_1 [89]. Згодом методом DFT(B3LYP)/6-31G(d) були розраховані значення ΔE_{MECP} , які показують наскільки вище лежить МЕСР, ніж перший збуджений стан, Δ_{T-S} та матричні елементи COV у точках МЕСР для шести іонів Ar^+ (табл. 1.7) [90]. Схожі результати були згодом одержані К. Лалалі та ін. методом DFT(B3LYP)/6-311+G(d), і також показано, що основний триплетний стан є також характерним для Ar^+ **2**, **60-62** (табл. 1.7) [24].

Нещодавно О. Допфер та ін. розрахували $^1Ar^+$ **27** та його димери з атомом Аргону, а також їх ІЧ-спектри методом MP2/aug-cc-pVTZ (рис. 1.13) [64]. Було знайдено, що з використанням масштабуючого множника 0.951 має місце досить добре співпадіння з експериментальним спектром (рис. 1.5 є-з). Водночас, повний спектр Ar^+ **27** та його дейтерованого аналога у станах 1A_1 та 3B_1 наведений в роботі [87] (табл. 1.8).

Найбільш інтенсивні смуги поглинання у електронних спектрах іонів Ar^+

Ar^+	Стан	Віднесення	λ_{max} (нм)	f
1	$5^{-1}\text{A}'$	$\pi-\pi^*$, $\pi-\sigma$	253.15	0.28280
51	1^{-1}A_1	$n-\sigma$	584.87	0.04727
53	2^{-1}B_2	$\pi-\pi^*$, $n-\sigma$	241.89	0.07019
54	$1^{-1}\text{A}'$	$n-\sigma$	370.60	0.06402
55	1^{-1}A_1	$n-\sigma$	275.26	0.08384
57	2^{-1}A_1	$n-\sigma$, $\pi-\pi^*$	287.43	0.08979
58	$4^{-1}\text{A}'$	$n-\sigma$, $\pi-\pi^*$	281.22	0.17643

Таблиця 1.7

Значення $\Delta_{\text{T-S}}$ і ΔE_{MECP} (кДж/моль) та матричних елементів COV (cm^{-1}) деяких катіонів Ar^+

Катіон	1	2	27	41	46	49	59	60	61	62
$\Delta_{\text{T-S}}^{[a]}$	-45.6	—	78.7	46.9	-10.9	35.1	52.3	—	—	—
$\Delta_{\text{T-S}}^{[6]}$	-37.7	-54	82	—	0.8	—	—	-10.9	-18	-33.9
ΔE_{MECP}	2	—	1.1	7.2	15.8	10.6	9.4	—	—	—
COV	4.7	—	5.8	5.5	3.3	6.9	5.4	—	—	—

^[a] за даними Дж. Харві та ін. [90]; ^[6] за даними К. Лаалі та ін. [91].

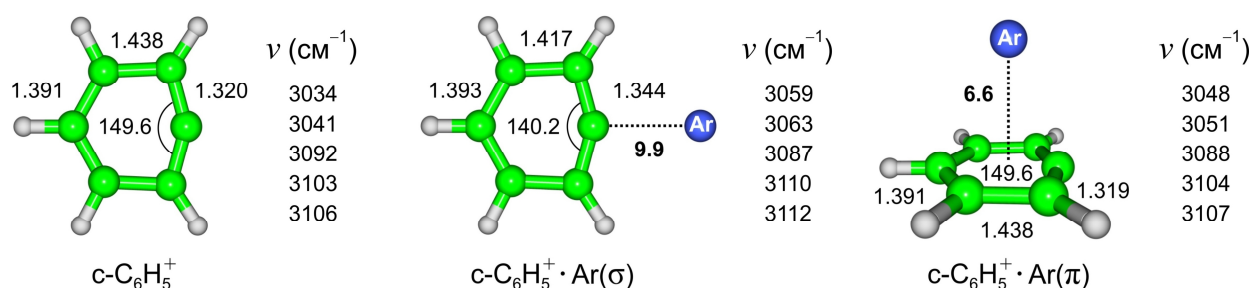


Рис. 1.13. Оптимізовані структури та ІЧ-спектри $^1\text{Ar}^+$ **27** та його димерів з атомом Аргону. Довжини дані в Å, кути у градусах, а енергії зв'язування у кДж/моль (жирні значення).

Окрім Ar^+ **27** та його різноманітних похідних, особлива увага була приділена дослідженням іонів Ar^+ поліциклічних ароматичних вуглеводнів [65, 92-

97]. Так перші відомі нам дослідження Ar^+ **29**, **63-72** були проведені напівемпіричними методами INDO/S [92] та PM3 [93]. На основі цих розрахунків було встановлено, що основний стан всіх катіонів є *триплетним*. Згодом розрахунки на рівні теорії B3LYP/6-31G(d) [94] та B3LYP/6-311++G(2d,2p) [95] підтвердили даний висновок. Хоча нещодавні розрахунки Ar^+ **29**, **63** методом CCSD(T) дали протилежні результати [96].

Таблиця 1.8

Розраховані ІЧ-спектри C_6H_5^+ та C_6D_5^+ у стані $^1\text{A}_1$ та $^3\text{B}_1$ (ν дані у cm^{-1})

$^3\text{B}_1$	$^1\text{A}_1$		Мода
	C_6D_5^+	C_6H_5^+	
287	330	389	$\nu_1(a_2)$
282	327	392	$\nu_2(b_1)$
420	430	411	$\nu_3(b_2)$
570	592	651	$\nu_4(a_1)$
471	590	534	$\nu_5(b_1)$
622	739	699	$\nu_6(b_1)$
588	759	467	$\nu_7(a_2)$
759	947	850	$\nu_8(b_1)$
815	1005	937	$\nu_9(a_2)$
570	930	890	$\nu_{10}(a_1)$
862	1021	986	$\nu_{11}(b_1)$
853	977	975	$\nu_{12}(a_1)$
935	992	1075	$\nu_{13}(a_1)$
811	1038	998	$\nu_{14}(b_2)$
952	1178	1131	$\nu_{15}(a_1)$
828	1247	1098	$\nu_{16}(b_2)$
1009	1130	1181	$\nu_{17}(b_2)$
1200	1352	1278	$\nu_{18}(b_2)$
1327	1408	1489	$\nu_{19}(b_2)$
1220	1405	1350	$\nu_{20}(a_1)$
1578	1616	1482	$\nu_{21}(a_1)$
1426	1485	1802	$\nu_{22}(b_2)$
2359	3195	3180	$\nu_{23}(a_1)$
2359	3200	3181	$\nu_{24}(b_2)$
2368	3204	3220	$\nu_{25}(a_1)$
2383	3213	3234	$\nu_{26}(b_2)$
2388	3216	3238	$\nu_{27}(a_1)$

Було показано, що триплетні стани цих катіонів мають різну природу: для катіону Ar^+ **29** він є (π , σ) типу, тоді як для Ar^+ **63** він є (σ , σ') типу. Значення ж Δ_{T-S} є дуже чутливим до застосованого базису та методу [96]. Підсумовуючи даний підрозділ відмітимо, що у нещодавньому вичерпному огляді наведено дані стосовно Δ_{T-S} для Ar^+ **27**, **29** та **63**, одержані найрізноманітнішими методами, включаючи композитні (G4/G4MP2), які також вказують на синглетний основний стан Ar^+ **29** та **63** [97]. Хоча варто зазначити, що експериментальний спектр Ar^+ **29** [65] найкраще співпадає саме з розрахованим для триплетного стану. Тому дане питання лишається відкритим і потребує додаткового дослідження.

1.3.2. Механістичні дослідження

Будучи типовими електрофільними частинками, катіони Ar^+ вступають у реакції з різноманітними π - та π -нуклеофілами, алканами, а також, за наявності алкільних замісників біля *inco*-атома Карбону, здатні до внутрішньомолекулярної циклізації. Хімізм цих процесів досить добре описаний у оглядових статтях [2, 3, 5, 6]. Тому ми сконцентруємо увагу на розгляді особливостей механізмів цих реакцій, досліджених за допомогою квантово-хімічних розрахунків, що, у випадку високореакційноздатних короткоживучих частинок, є чи не єдиним доступним методом дослідження.

Так, сканування профілю ППЕ відщеплення азоту від діазокатіону показало наявність екстремумів а-е (рис. 1.14) [98]. Положення даних точок на профілі ППЕ зображено на рис. 1.15 А та Б [98]. На рис. 1.15 В наведені результати розрахунків у наближенні QCISD(T,fc)/6-31G**/MP2(full)/6-31G* в порівнянні з експериментальними даними (28.0 ккал/моль) [98]. На рис. 1.15 Г наведено порівняння відповідних профілів ППЕ для катіонів фенілдіазонію (QCISD(T,fc)/6-31G**/MP2(full)/6-31G*) та метил- і етилдіазонію (MP4(SDTQ)/6-311G(df,p)/

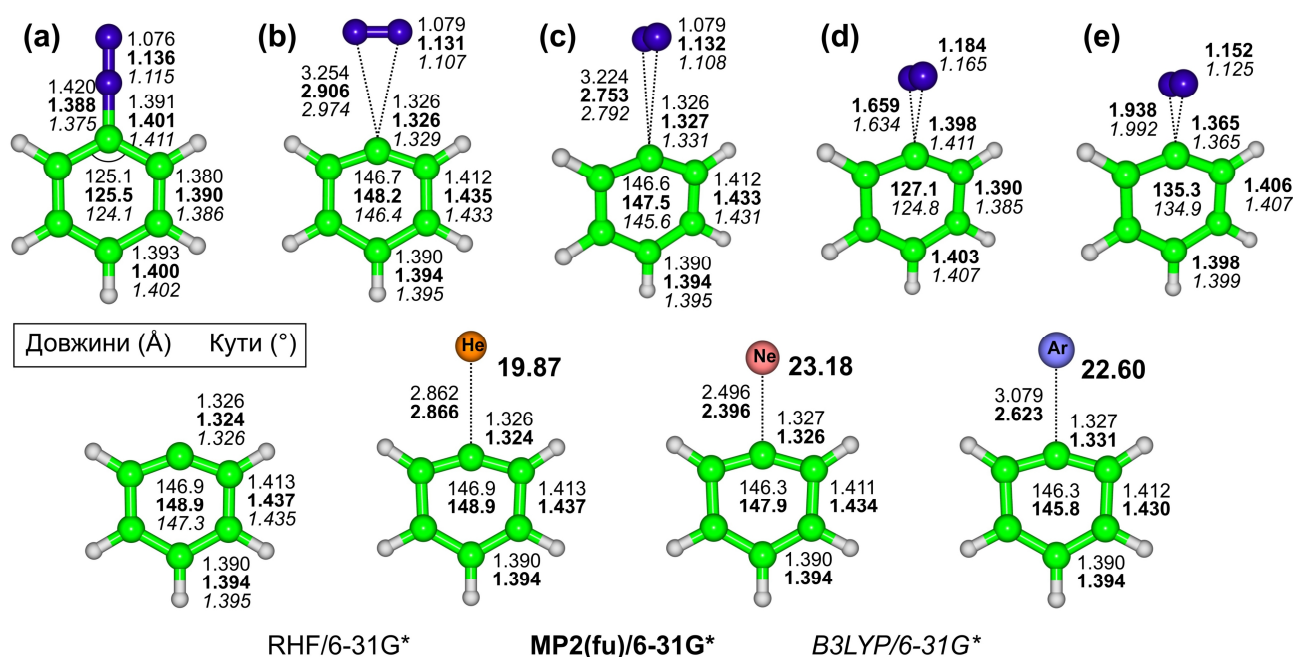


Рис. 1.14. Екстремуми на профілі ППЕ розщеплення діазокатіону та комплекси Ar^+ 27 з атомами He, Ne та Ar (великі числа – енергії зв'язування в ккал/моль).

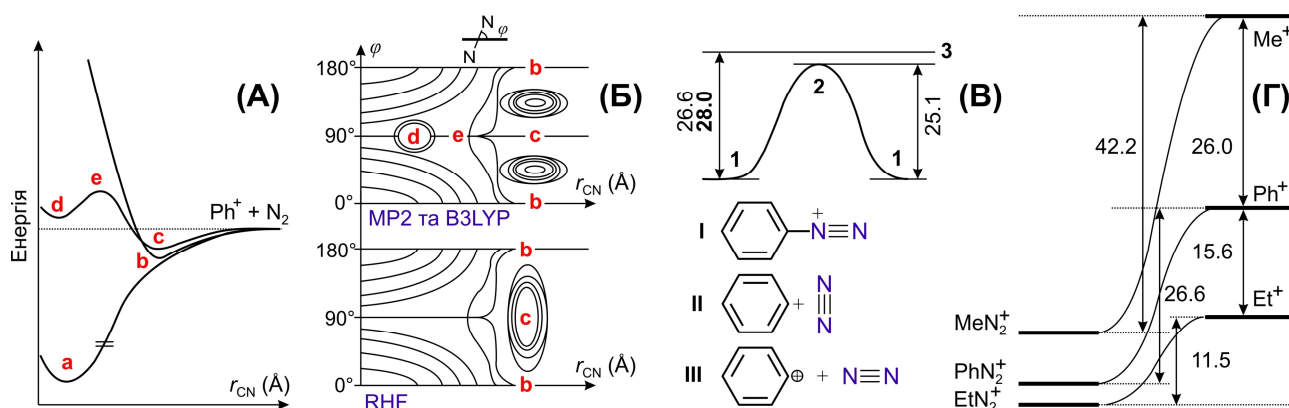


Рис. 1.15. Схематичне представлення профілів ППЕ розпаду діазокатіону.

MP3(fu)/6-311G(df,p)) по відношенні до експериментальної енергії спорідненості до гідрид-йону (НА). При цьому $\text{НА}(\text{Et}^+) - \text{НА}(\text{Ph}^+) = 15.6$ ккал/моль, а $\text{НА}(\text{Ph}^+) - \text{НА}(\text{Me}^+) = 26.0$ ккал/моль [98]. Схожі результати також були одержані для профілів ППЕ розкладу діазокатіонів, що відповідають Ar^+ **1** та **73** (рис. 1.6 а, б) [99]. Окрім того було показано, що CN зв'язування в діазокатіонах відбувається за рахунок донування σ -електронної густини в напрямку $\text{N} \rightarrow \text{C}$, а π -електронної густини в напрямку $\text{C} \rightarrow \text{N}$ (рис. 1.17) [98, 99].

Дещо інші профілі ППЕ були одержані для розпаду діазокатіонів, утворених діазотуванням азотистих основ ДНК (Ar^+ **74-78**, рис. 1.1) [100]. Відповідні профілі ППЕ наведені на рис. 1.18 та 1.19. Перші мінімуми а-типу відповідають вихідному діазокатіону, а б-типу міжмолекулярному комплексу. Проте у випадку Ar^+ **76** може відбутися розрив амідного зв'язку з утворенням значно стійкішої ациклічної структури Ar^+ **76'** (рис. 1.18 с) [100].

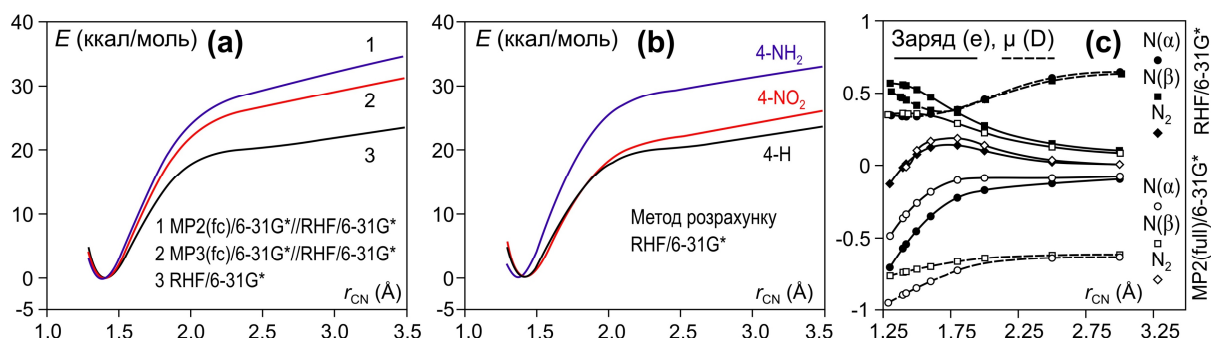


Рис. 1.16. Профілі ППЕ розпаду катіонів феніл-, *p*-амінофеніл- та *p*-нітрофеніл-діазонію (а та б), зміна зарядів та дипольних моментів на атомах Нітрогену (с).

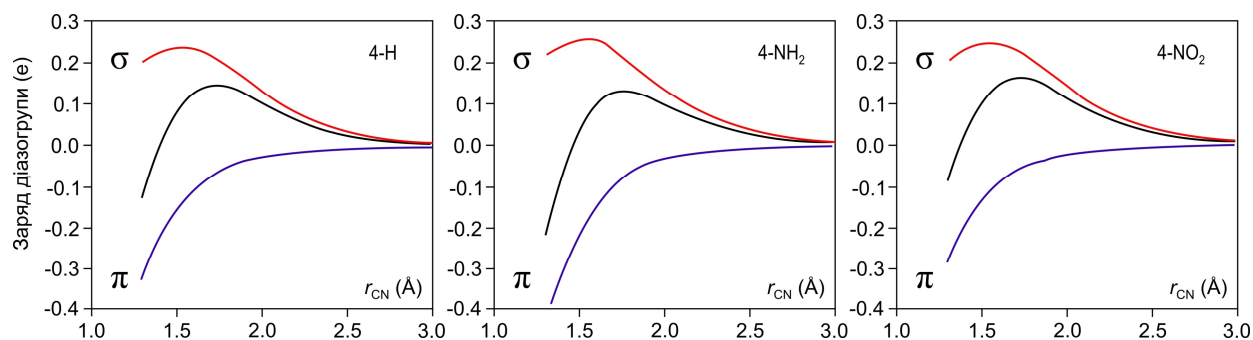


Рис. 1.17. Повний заряд групи N_2 , а також його компоненти $q(\sigma)$ та $q(\pi)$ як функція міжатомної відстані CN.

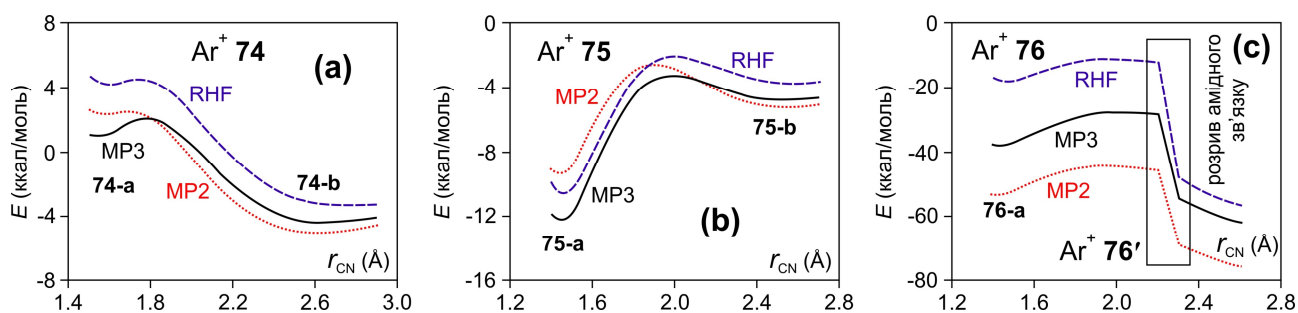


Рис. 1.18. Профілі ППЕ розпаду діазопередників Ar^+ 74-76.

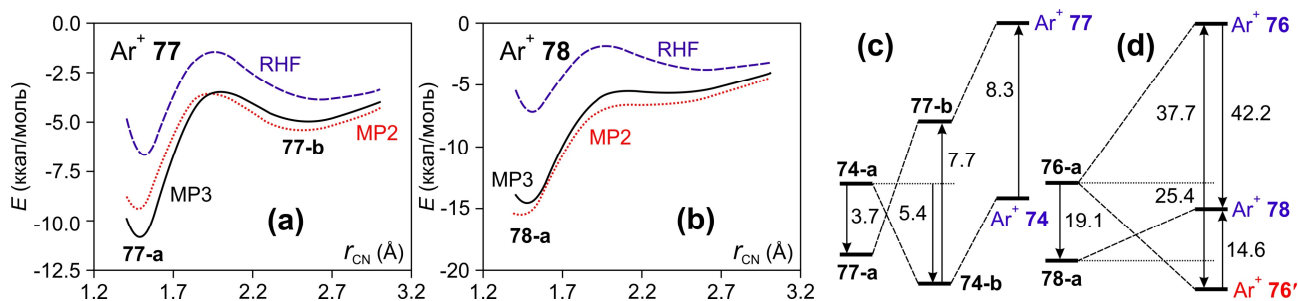


Рис. 1.19. Профілі ППЕ розпаду діазопередників Ar^+ 77-78 (а-б) та об'єднана кореляційна діаграма (с). Енергії розраховані за MP3(fc)/6-31G**/RHF/6-31G*.

Одне з перших теоретичних досліджень реакцій Ar^+ з n-нуклеофілами (система $C_6H_5N_2^+ + H_2O + CH_3SO_3^-$) на рівні теорії MP2/6-31+G**/HF/6-31+G* наведене в роботі [101]. Розрахований енергетичний профіль реакції та деякі проміжні структури наведені на рис. 1.20 та 1.21. Розрахунки реакції Ar^+ 27 з CH_3OH та CH_3F були також проведені з використанням DFT(B3LYP)/6-31G(d,p) [102]. Було показано, що окрім атаки неподіленої пари можливе також розщеплення зв'язку C–H [102], який у випадку реакції з алканами є єдиною можливим

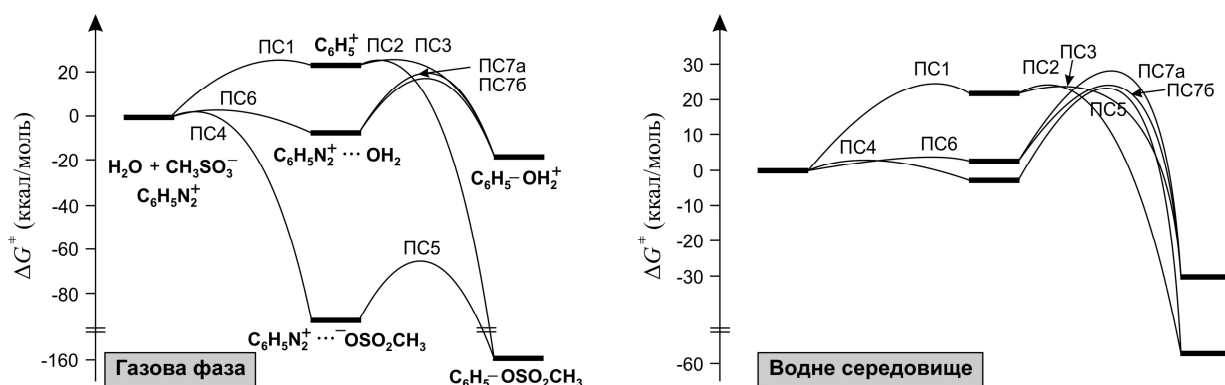


Рис. 1.20. Профіль енергій Гіббса системи $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$.

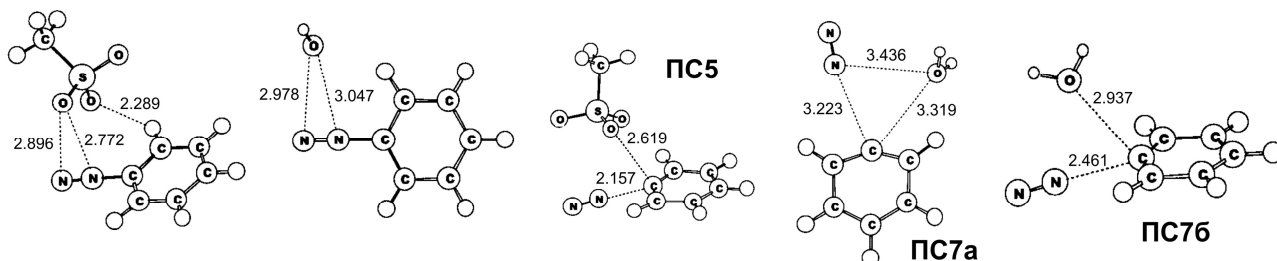
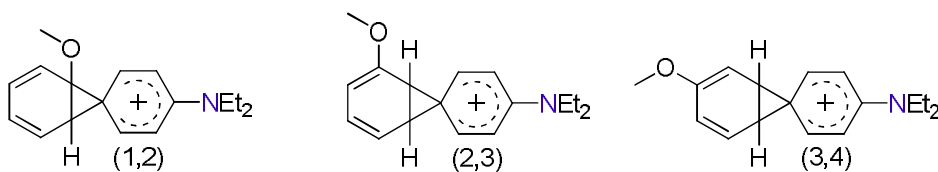


Рис. 1.21. Деякі проміжні структури системи $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$.

[103]. Згодом коректність даних досліджень була показана експериментально для газофазних реакцій ряду *para*-заміщених катіонів Ar^+ з H_2O , CH_3OH , CD_3OD , CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_3$, піролом та аніліном [104]. У випадку ж реакції іонів Ar^+ з анізолом або іншими похідними ароматичних вуглеводнів проходить реакція S_E , причому, у відповідності до розрахунків методом PM3, комплекс 1,2 є на 5 ккал/моль менш стійким ніж комплекси 2,3 та 3,4, що є виродженими [105].



Окрім розкладу діазокатіонів з утворенням іонів Ar^+ відомі також зворотні реакції. Так, при утворенні останніх з відповідних аренів за допомогою коронного розряду у атмосфері N_2 утворюються катіони арилдіазонію [106]. Розрахунки на рівні теорії B3LYP/6-311++G(d, p) показують, що така реакція характерна для синглетних станів, тоді як триплети показують значну ендотермічність, яка пов'язана з їх оберненою полярністю [106].

За наявності замісників у безпосередній близькості до *ipso*-атома Карбону відбувається їх взаємодія. Так, розрахунки Ar^+ **79** методом HF/3-21G показали, що він ізомеризується у Ar^+ **80**, який на 45 ккал/моль стійкіший [107]. Складніша реакційна картина спостерігається у випадку довшого *орто*-замісника (Ar^+ **81**). Розрахунки B3LYP/6-31G(d, p) показують наступні реакційні канали, що підтверджуються експериментально (рис. 1.22 а) [108]. На основі розрахунків методом DFT(B98)/DZ(2df, pd) було показано утворення катіонів Ar^+ в ході реакції флуоробензену з силіл карборанами (рис. 1.22 б) [109]. У даному ПС перехід F^- до атома Si супроводжується нуклеофільною атакою атома C_{ipso} π -системою ксилілу, а зміна кутів у фрагменті C_6H_5 відповідає такому у Ar^+ **27**.

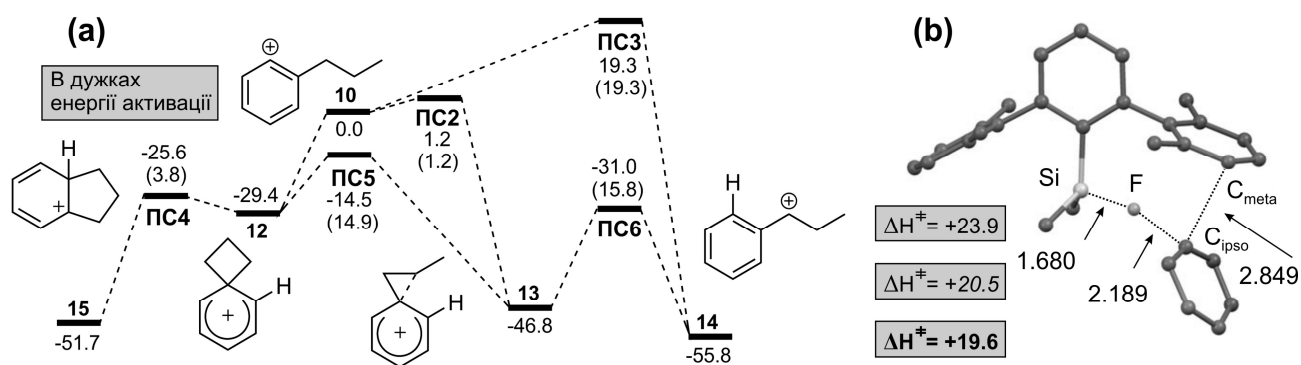


Рис. 1.22. (а) Енергетична діаграма каналів циклізації Ar^+ **81** (в ккал/моль); (б) структура ПС реакції флуоробензену з силіл карборанами розрахована методом DFT(B98)/DZ(2df,pd). Курсивне значення одержане методом MP2/DZ(2df,pd)//B98/DZ(2df,pd), а жирне – відповідає експерименту.

Внутрішньомолекулярна циклізація характерна також для антибіотиків фторхінолонового ряду (рис. 1.23 а) [110]. Проте на відміну від Ar^+ **81** реакція може перебігати як у синглетному, так і у триплетному стані відповідного іону Ar^+ як видно із спрощених моделей ПС (рис. 1.23 б та с) [110]. У випадку наявності у розчині KI або піролу, утворений катіон Ar^+ відновлюється до відповідного радикалу і далі піддається ряду окисно-відновних реакцій, що, врешті, ведуть до втрати піперидинового фрагменту, на місце якого стає атом F [111].

Розрахунки методом DFT(B3LYP)/6-31+G(d,p) підтвердили, що дана 1,2-міграція атома F є найбільш вірогідною [111]. При генеруванні *орто*-заміщених

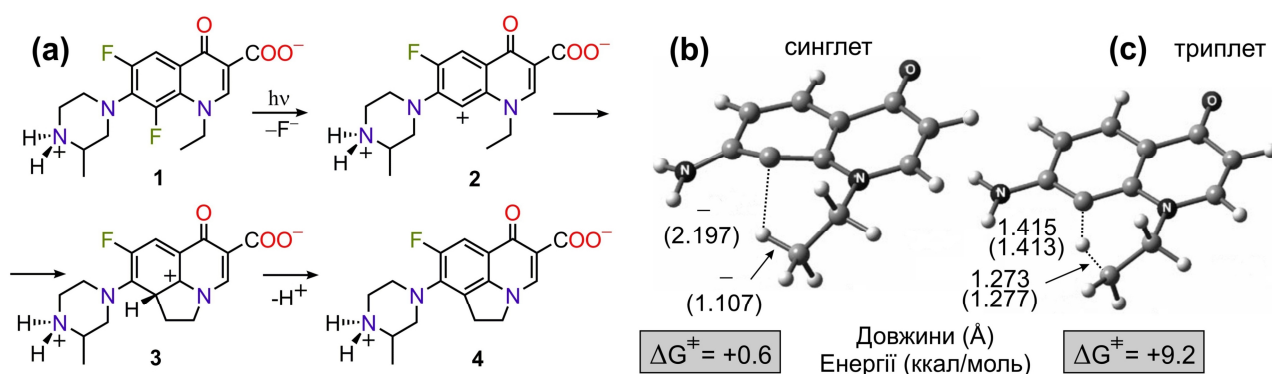


Рис. 1.23. (a) Схема циклізації ломефлоксацину; (b) та (c) структури модельних ПС, оптимізовані методом DFT(B3LYP)/6-31+G(d,p). Значення в дужках відповідають розрахункам у воді.

катіонів Ar^+ за наявності похідних ацетилену проходить їх арилювання, за яким слідує циклізація проміжного арилкільного катіону [112]. Причому, як показують розрахунки на рівні теорії B3LYP/6-31G(d), атака кратного зв'язку проходить за рахунок триплетного іону Ar^+ , після чого має місце ISC і циклізація перебігає на синглетній ППЕ [112]. Особливу цінність представляють реакції катіонів Ar^+ з π -нуклеофілами, так як відкривають шлях до широкого кола жирно-ароматичних функціональних похідних. Арилювання за участю триплетних іонів Ar^+ досліджено особливо ретельно групою А. Альбіні та М. Фагоні [113-123]. Як і у попередньому випадку має місце ISC між синглетною та триплетною ППЕ (рис. 1.24) [114].

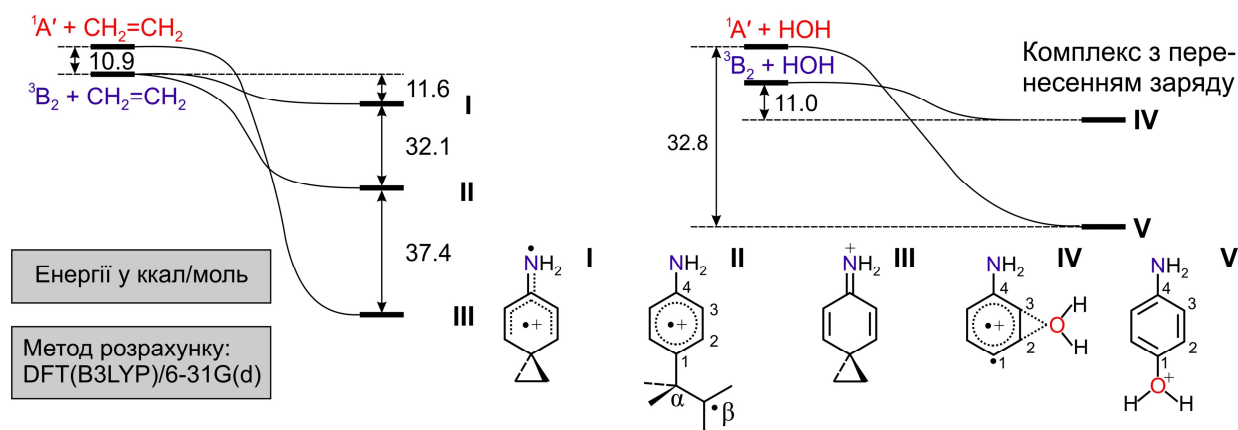


Рис. 1.24. Діаграма реакції $^1A'$ та 3B_1 станів Ar^+ 1 з $H_2C=CH_2$ та H_2O .

Висока електрофільність катіонів Ar^+ є причиною того, що в обох випадках реакція перебігає практично без бар'єру активації, як показують розрахунки методом CASSCF(8,8)/6-31G(d) та B3LYP/6-31G(d) [113, 114, 121]. Синглетні іони Ar^+ утворюють катіонні спіроаддукти **III**, а триплети – жирно-ароматичні катіони **II** (рис. 1.24). Хоча іони $^1\text{Ar}^+$ реагують неселективно як з π -, так і n -нуклеофілами, триплетні ж Ar^+ з останніми утворюють лише слабкі комплекси (рис. 1.25) [114]. Лише $^3\text{Ar}^+$ **59** з сильним n -нуклеофілом (NH_3) утворює стабільний аддукт за даними розрахунків B3LYP/6-31G(d) (рис. 1.25 **c3**) [121]. Як видно з кореляційних діаграм (рис. 1.26), у випадку комплексу **c3** утворюється σ -зв'язок, а неспарені електрони розміщуються на π - та π^* -МО. Водночас, в комплексі **b2** π -МО катіону взаємодіє з n -МО NH_3 , утворюючи незв'язуючу МО (рис. 1.26) [121].

Механістичні уявлення (рис. 1.24) були підтверджені детектуванням катіонних аддуктів Ar^+ **60** з π -нуклеофілами методом флеш-фотолізу, а також розрахунками TDDFT (рис. 1.27) [120]. Експериментальні значення λ_{max} (нм) аддуктів наступні: **I** (320), **II** (440), **IV** (340) та **V** (480) [120]. Дані значення досить

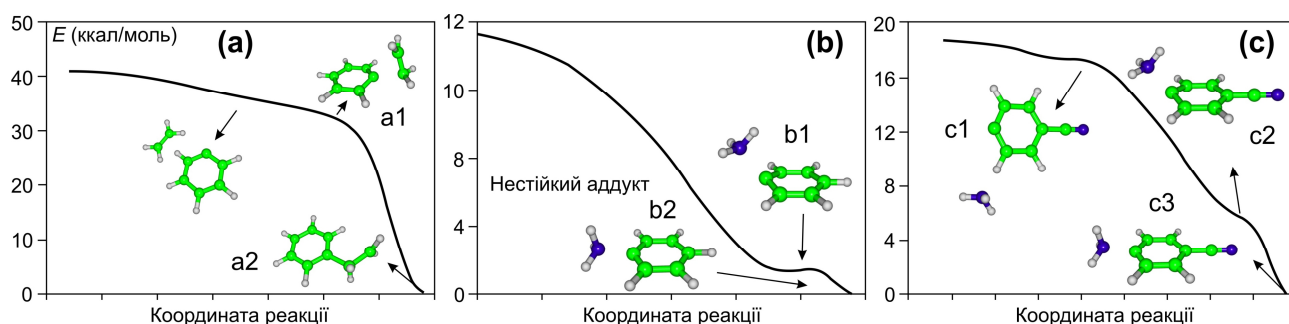


Рис. 1.25. Профілі ППЕ реакції $^3\text{Ar}^+$ **27** та **59** з $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ та NH_3 та деякі аддукти.

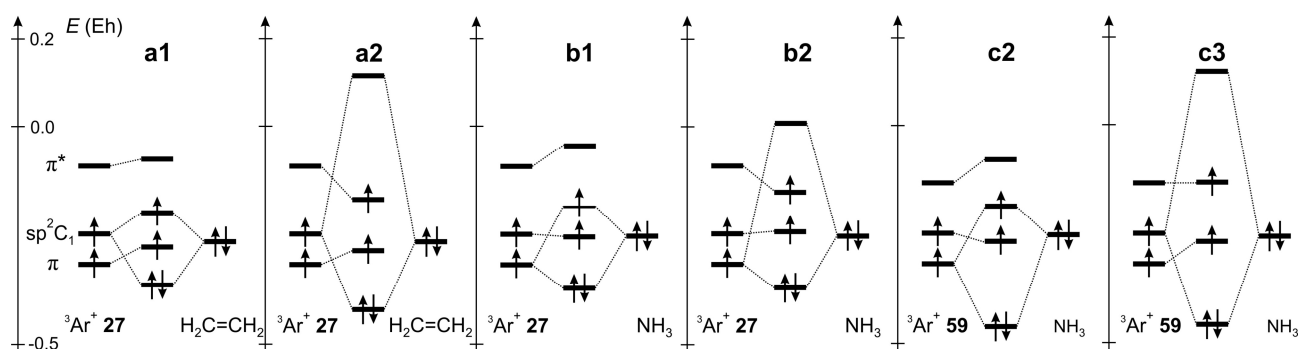


Рис. 1.26. Кореляційна діаграма МО аддуктів Ar^+ **27** та **59** з $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ та NH_3 .

добре співпадають з відповідними розрахунковими даними (рис. 1.27).

Хоча SiMe_3 -похідні катіонів Ar^+ в цілому проявляють схожий хімізм із Ar^+ **1** [118], аналогічні SnMe_3 -похідні (Ar^+ **82** та **83**), здатні відщеплювати групу SnMe_3^+ з утворенням відповідних похідних дегідробензену [123]. Таким чином, приєднання *n*-нуклеofilів іде як у 4, так і у 3 положення [123]. Нещодавно було знайдено, що фотолітичне генерування Ar^+ **84-90** у протонних розчинниках веде до втрати групи SiMe_3^+ і утворення α, n -дидегідротолуенів [124-128]. Як і катіони Ar^+ , дані частинки характеризуються малими значеннями $\Delta_{\text{T-S}}$, як показують розрахунки методами CASMP2 та CASSCF у середовищі CPCM [125, 127], причому лише *мета*-похідні мають синглетний основний стан (рис. 1.28).

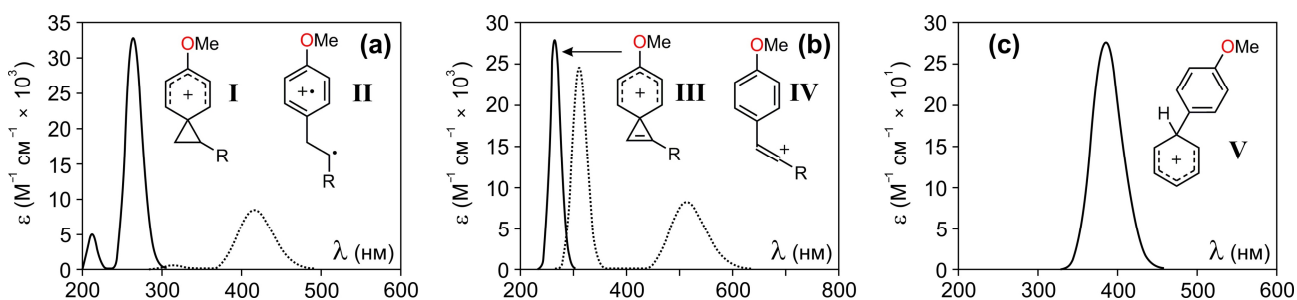


Рис. 1.27. Спектри поглинання синглетних і триплетних аддуктів Ar^+ **60** з алкенами (а), алкінами (b) та аренами (c) за розрахунками TD-UB3LYP/6-31G(d).

Іншим методом генерування α, n -дидегідротолуенів є фотоліз 2-(4-хлорофеніл)етанової кислоти, що в реакційному середовищі знаходиться у вигляді аніону [128]. Відщеплення Cl^- проходить саме у триплетному стані, як видно із ЕСП зарядів на профілі ППЕ (рис. 1.29 а, значення в дужках). При цьому реакція може перебігати на двох ППЕ, що відповідають бірадикальній та цвітерйонній структурам (рис. 1.29 b) [128]. Декарбоксілювання утвореного бірадикального інтермедіату веде до утворення відповідного α, n -дидегідротолуену. Розраховані криві IRC наведені на рис. 1.30 а. Варто відзначити, що фотолітичний розпад усіх галогеноаренів перебігає саме у триплетному стані, як видно з відповідних структур на рис. 1.30 b [2]. Також було показано, що утворення α, n -дидегідротолуенів може перебігати при фотолізі етерного зв'язку в сульфонатах

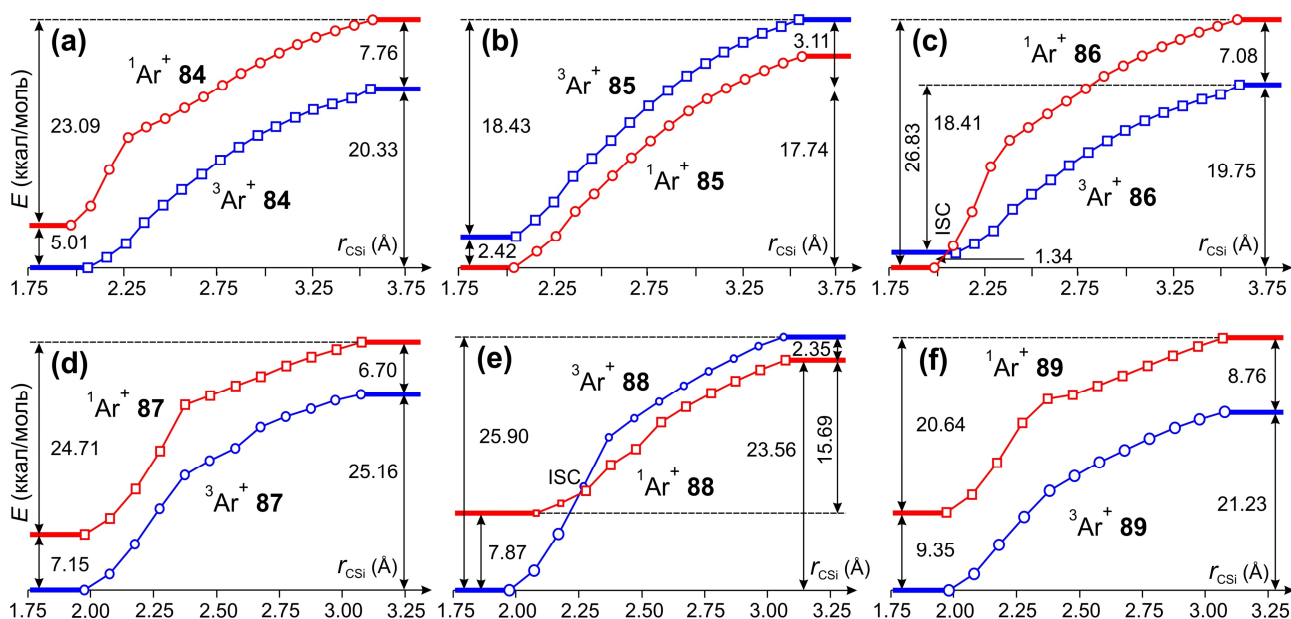


Рис. 1.28. Релаксований скан профілю ППЕ розщеплення зв'язку C_{α} -Si у Ar^+ 84-89 за даними розрахунків CPCM-CASSCF/6-31G(d) у середовищі MeOH.

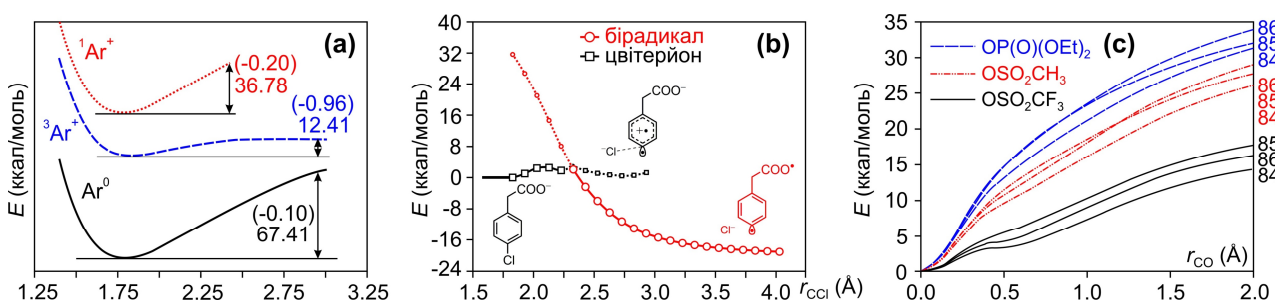


Рис. 1.29. (a) Криві потенціальної енергії Ar^+ 90 (CASSCF/6-31G(d) у H_2O); (b) профіль ППЕ відщеплення Cl^- від 2-(4-хлорофеніл)етаноат-йону (CASSCF/6-31G(d) у H_2O); (c) профіль ППЕ утворення Ar^+ 84-86 (B3LYP/6-31G(d) у MeOH).

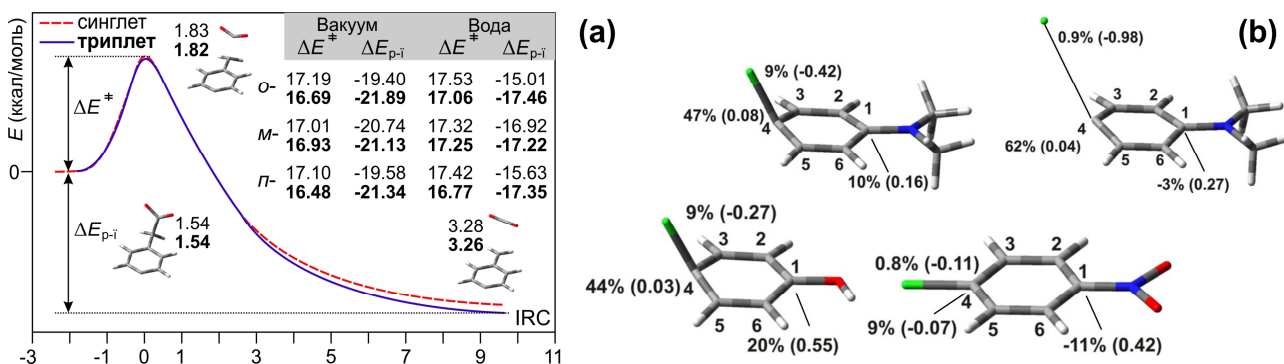
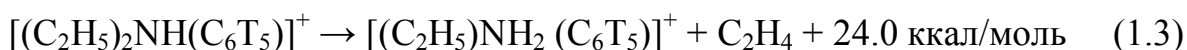


Рис. 1.30. (a) Криві IRC утворення триплетних α,n -дидегідротолуенів, розраховані методом CASSCF/6-31G(d); (b) геометрії, спінові стани та заряди ЕСП (в дужках) деяких $^3Ar^+$, розраховані методом UB3LYP/6-311+G(2d,p) у MeOH.

і фосфатах (рис. 1.29 с) [126]. При цьому за утворення катіонів Ar^+ також відповідають саме триплетні стани [126].

Метод DFT(BPW91)/сс-pVDZ + ZPVE був застосований для розрахунків енергетики ізомеризації, а також розкриття циклу ізомерних дидегідрофенільних катіонів [11]. Було знайдено, що, на відміну від 2,3- та 2,4-ізомерів, 3,5-похідне показує відносну інертність по відношенні до реакції з n-нуклеофілами. Бар'єри активації ізомеризації виявились досить високими 47-48 ккал/моль [11]. Крім того було показано, що за даними DFT(B3LYP)/6-31G(d,p), теплота реакції утворення комплексу $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{C}_6\text{T}_5)]^+$ становить 99.9 ккал/моль, а розпад його (рівняння 1.3 та 1.4) – процес ендотермічний [129]. Проте більш ймовірним все ж видається канал 1.3 [129].



1.4. Термічне електронне збудження та спин-каталіз

Спин-каталіз – це стимулювання хімічних реакцій за рахунок зміни електронного кутового моменту (спіну) реагентів. Його джерелом є фундаментальний закон збереження спіну: дозволені тільки ті напрями реакції, в яких спин продуктів ідентичний спіну реагентів; всі інші реакційні канали строго заборонені [130, 131]. Фактично теорія спин-каталізу – це теорія спінових станів і спінових переходів у багатоспінових електронних системах: у спінових *тріадах* (третьій спин належить каталізатору); чотирьохспінових системах (коли каталізатор несе два спіни, наприклад триплетні частинки) тощо. Повна теорія спин-каталізу включає дві частини: *статичну*, що вивчає спінові хвильові функції і спінові стани, і *динамічну*, що досліджує еволюцію спінових станів, їх заселеності та часові залежності [130, 131].

Якщо знехтувати зєсманівською і надтонкою електрон-ядерною взаємодіями, то спіновий гамільтоніан тріади можна представити виразом [131]:

$$H = -J_{12}(1/2 + S_1S_2) - J_{13}(1/2 + S_1S_3) - J_{23}(1/2 + S_2S_3) \quad (1.5)$$

Він включає тільки обмінні енергії J_{ij} для пар R^i та R^j ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3$), S_i та S_j – спінові оператори спінів i та j . У тріаді кожен спін має два спінових стани, а повне число станів дорівнює восьми (2^3). Обмінна взаємодія (спін-залежна частина кулонівської взаємодії) призводить до розщеплення цих станів на дві групи: чотири кватетних стани Q з повним спіном $S = 3/2$ і спіновими проекціями $S_z = \pm 3/2, \pm 1/2$, і чотири дублетних стани D та D' з повним спіном кожного з них $S = 1/2$ і проекціями $S_z = \pm 1/2$. Спінові функції всіх восьми станів наступні [131].

$$|Q_{+3/2}\rangle = \alpha\alpha\alpha \quad (1.6)$$

$$|Q_{+1/2}\rangle = 3^{-1/2}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad (1.7)$$

$$|Q_{-1/2}\rangle = 3^{-1/2}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta) \quad (1.8)$$

$$|Q_{-3/2}\rangle = \beta\beta\beta \quad (1.9)$$

$$|D_{+1/2}\rangle = 6^{-1/2}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha) \quad (1.10)$$

$$|D_{-1/2}\rangle = 6^{-1/2}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta) \quad (1.11)$$

$$|D'_{+1/2}\rangle = 2^{-1/2}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha) \quad (1.12)$$

$$|D'_{-1/2}\rangle = 2^{-1/2}(\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\beta) \quad (1.13)$$

З чотирьох дублетних станів тріади $D_{\pm 1/2}$ та $D'_{\pm 1/2}$ тільки два ($D_{\pm 1/2}$) відповідають синглетному стану реакційної пари (R^1, R^2), тобто тільки в цьому стані має місце рекомбінація $R^1 + R^2$; у стані $D'_{\pm 1/2}$ пара (R^1, R^2) знаходиться в триплетному стані, і тому рекомбінація заборонена [130, 131]. Механізм обміну спінів між спіновим каталізатором і партнерами пари, що піддається каталізу (R^1, R^2) можна наочно уявити, використовуючи векторну модель (рис. 1.31). У стані $D'_{+1/2}$ (рис. 1.31, а), пара (R^1, R^2) знаходиться в нерекційному триплетному стані. Обмінна взаємодія J_{23} між радикалами R^2 та R^3 індукує прецесію спінів S_2 та S_3 навколо вектора повного спіну $S_2 + S_3$ (рис. 1.31, б). Через час τ , такий що $J_{23}\tau = \pi$, відбувається переорієнтація спінів S_2 та S_3 (рис. 1.31, с), після чого тріада відповідає синглетній комбінації R^1 і R^2 [130, 131].

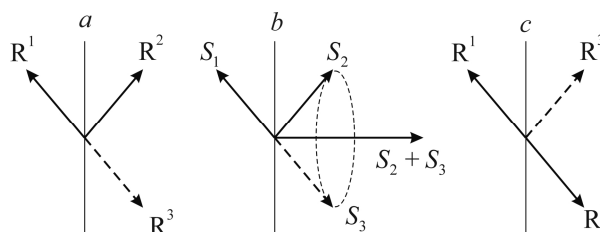


Рис. 1.31. Векторна модель спінової конверсії радикальної пари (R^1 , R^2) із триплетного стану в синглетний, що індукується спіновим каталізатором R^3 .

Відношення констант швидкостей реакцій за участю деяких типових спінових каталізаторів (r^*) до відповідних некаталізованих реакцій (r) наведені у табл. 1.9 [130, 131].

Таблиця 1.9

Ефективність спінових каталізаторів

Спіновий каталізатор	r^*/r	Спіновий каталізатор	r^*/r	Спіновий каталізатор	r^*/r
Pr^{3+}	1.28	Nd^{3+}	1.71	Cu^{2+}	4.4
Tm^{3+}	1.31	Dy^{3+}	1.78	Fe^{2+}	5.3
Yb^{3+}	1.31	Sm^{3+}	1.93	Mn^{2+}	5.7
Ce^{3+}	1.34	Tb^{3+}	1.93	Ni^{2+}	5.7
Er^{3+}	1.47	Gd^{2+}	4.4	Cr^{3+}	6.2
Ho^{3+}	1.62	Co^{2+}	4.4	TEMPO	6.3

У роботах [130, 131] спін-каталіз фактично обмежується реакціями рекомбінації радикалів. Проте якщо розглядати дану концепцію у дещо іншому більш загальному світлі її можна застосувати до значно ширшого кола реакцій. Так, було запропоновано розділити спін-каталітичні процеси на індуковані СОВ та обмінною взаємодією з парамагнітним каталізатором (молекулами, атомами, йонами, кластерами, тощо) [132, 133]. Відомо, що обмінна взаємодія парамагнітних каталізаторів (дублетів, триплетів) з діамагнітними молекулами призводить до $S \leftrightarrow T$ переходів в останніх [134, 135]. При цьому джерелом інтенсивності таких переходів є її запозичення з відповідних $S \rightarrow S$ переходів, як видно з виразів дипольної сили переходів при каталізі дублетними та

триплетними частинками (рівняння 1.14 та 1.15) [134]. Для наочного представлення утворення триплетного стану можна застосувати модель ДЧД [136, 137].

$$D_{S \rightarrow T} = \frac{3}{4} \left[\frac{K_{m\mu} - K_{k\mu}}{E_S - E_T} \right]^2 D_{S \rightarrow S} \quad (1.14)$$

$$D_{S \rightarrow T} = \frac{1}{2} \left[\frac{K_{m\mu} + K_{mv} - K_{k\mu} - K_{kv}}{E_S - E_T} \right]^2 D_{S \rightarrow S}, \quad (1.15)$$

де μ та ν – однозаселені МО (ОЗМО) дублетної та триплетної молекул.

Було показано, що у формуванні бар'єру активації бімолекулярних реакцій з розкриттям подвійного C=C зв'язку важливу роль грає обмінне відштовхування між замкненими оболонками реагентів [138]. Наведені кореляційні діаграми синглетних і триплетних рівнів реагентів і продуктів показують, що в області поблизу точки ПС синглетна і триплетна ППЕ зближуються (рис. 1.32 а) [138-141]. Цей висновок розповсюджується на усі процеси, що перебігають через бірадикальний стан. Як і у випадку *цис-транс* ізомеризації етилену (рис. 1.32 б), при приєднанні катіонів Ar^+ до зв'язку C=C очікується мультиконфігураційна природа ПС із значним вкладом конфігурації так званого «двохтриплетного» синглетного стану [138].

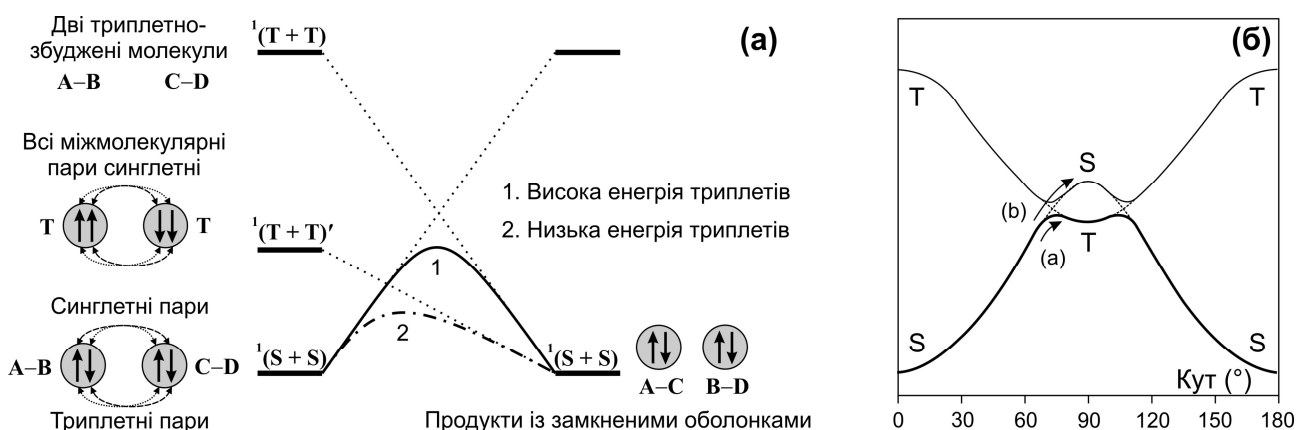


Рис. 1.32. (а) Вплив триплетного рівня реагентів на висоту бар'єру активації; (б) профілі ППЕ *цис-транс* ізомеризації етилену у різних спінових станах.

У 1980-х К. Калниньш розробив теорію, відповідно до якої перебіг термохімічних реакцій слід розглядати не в основному, а у збудженому елек-

тронному стані [142-146]. На основі широкого кола експериментальних і теоретичних розрахунків було знайдено, що при взаємодії реагентів утворюються комплекси з перенесенням заряду (КПЗ) у збудженому стані з малою енергією [147-151]. Особливістю таких збуджених КПЗ є те, що енергії їх синглетних S_1 і триплетних T_1 станів близькі між собою, і обидва ці збуджені стани формують чотирикратно вироджені за спіном реакційні стани $(S \cdot T)_1$, властивості яких визначають швидкість реакції і будову продукту [152]. Різниця між енергією збудженого T_1 стану і сумою повних енергій або теплот утворення реагентів ($E_{T_1} - \sum E_r$ або $\Delta H_{T_1} - \sum \Delta H_r$) визначається як розрахункова енергія активації. Інше припущення полягає в тому, що електронно-збуджений стан комплексу формується у процесі зіткнення молекул і, отже, енергію збудження слід відраховувати від рівня вільних молекул [153].

Однією з важливих властивостей стану $(S \cdot T)_1$ є практично повна ідентичність між розподілами індексів вільної валентності F_A у синглетному (S_1) і спінової заселеності у триплетному (T_1) стані. З урахуванням близькості геометричних параметрів молекул і зарядів на атомах у цих двох станах цілком обґрунтовано говорити про чотирикратно вироджений бірадикальний збуджений стан $(S \cdot T)_1$, який визначає швидкість каталітичних і некаталітичних реакцій і будову продуктів [152].

У відношенні величини енергії активації E_a необхідно сказати, що хоча за змістом E_a характеризує енергетичний інтервал, в літературі зазвичай величину E_a не пов'язують з якими-небудь конкретними станами системи і, тим більше, не визначають її як енергію електронного збудження. Тому доцільно звернутися до явищ, в яких енергетичний інтервал може бути виміряний як у термічному експерименті, так і за допомогою оптичних методів. Одним з таких процесів є термічно активована уповільнена флуоресценція (рис. 1.33) [153].

При низьких температурах флуоресценція не спостерігається, оскільки в цих умовах заселений тільки нижчий рівень триплету. Термічна активація на величину ΔE з подальшою інтеркомбінацією $S_1 \leftarrow T_1$ викликає появу збуджених синглетів, які дезактивуються шляхом випускання кванта флуоресценції. Відно-

шення інтенсивностей флуоресценції і фосфоресценції підпорядковується експоненціальній залежності (рівняння 1.16)

$$\frac{I_f}{I_{phos}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{T-S}}{kT}\right), \quad (1.16)$$

яка може бути використана для визначення Δ_{T-S} . В той же час інтервал Δ_{T-S} дорівнює різниці частот флуоресценції і фосфоресценції. Зіставлення цих величин виконано для ряду барвників з малим значенням Δ_{T-S} . Знайдено, що виміряна енергія активації дорівнює Δ_{T-S} , отриманому зі спектроскопічних даних. Так, для акридину помаранчевого величина $\Delta_{T-S} = 7.5$ ккал/моль, а $E_a = 7.1$ ккал/моль [153].

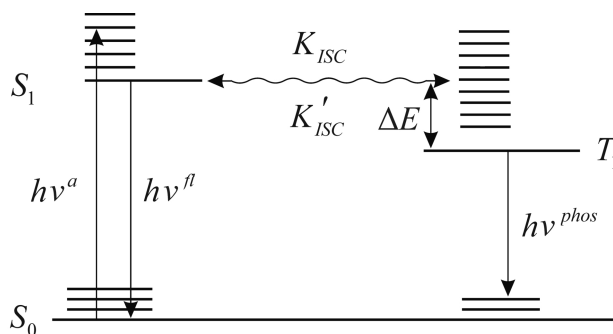


Рис. 1.33. Енергетична схема термічно активованої сповільненої флуоресценції.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Результати експериментів методами ЕПР, УФ та ІЧ-спектроскопії показали, що природа основного стану катіонів Ar^+ сильно залежить від замісника в ядрі і є позиційно залежною. Електродонорні замісники у *орто*- та особливо *пара*-положенні найбільш сильно стабілізують триплетний стан, а електроноакцепторні – синглетний.
2. Розрахунки електронної структури іонів Ar^+ показали, що основний синглетний стан ($\pi^6\sigma^0$) має сильно викривлену геометрію бензену, тоді як для триплетного стану ($\pi^5\sigma^1$) подібна деформація майже не характерна. УФ-

спектральна ідентифікація катіонів Ar^+ ускладнена через низькі інтенсивності більшості переходів. Тоді як у ІЧ-спектрах найбільш інтенсивними є асиметричні ν_{CH} *орто*-атомів Гідрогену. За областю відбитків пальців, розрахований ІЧ-спектр $^3\text{Ar}^+$ **29** найбільш відповідає експерименту, хоча це суперечить результатам розрахунку значення $\Delta_{\text{T-S}}$ методом G4/G4MP2.

3. Реакційна здатність катіонів Ar^+ строго визначається природою електронного стану. Синглетні катіони неселективно реагують як з π -, так і з π -нуклеофілами, тоді як триплетні Ar^+ атакують лише останні. Це очевидно пов'язане із значною різницею у електрофільності, а також здатністю до ISC в ході реакції.
4. У зв'язку із малими значеннями $\Delta_{\text{T-S}}$ для катіонів Ar^+ (< 1 eV) обидва їх спінові стани можуть реагувати у термічних умовах. У свою чергу $^3\text{Ar}^+$ здатні виступати у якості спінового каталізатора, сприяючи утворенню триплетних станів π -нуклеофілів, комплекси яких з $^3\text{Ar}^+$ у області поблизу точки ПС повинні характеризуватись багатоконфігураційною природою із значним вкладом конфігурації «двохтриплетного» синглетного стану. При цьому загальний вид профілю ППЕ даних реакцій є схожим на відповідний профіль *цис-транс* ізомеризації етилену.

РОЗДІЛ 2

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ В РАМКАХ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ

Даний розділ містить результати розрахунків глобальних та локальних параметрів реакційної здатності катіонів Ar^+ . Зокрема застосована розрахункова схема Парра для одержання значень індексів електрофільності ω , конденсованих функцій електрофільності Фукуї f_A^+ , а також подвійного дескриптора $\Delta f(\vec{r})$, розробленого Мореллом. Розрахунки індексів ω проведені в рамках адіабатичного наближення, що є значно точнішим, ніж загальноприйняте вертикальне наближення. Показано, що значення електрофільності катіонів Ar^+ сильно залежить від їх спінового стану.

2.1. Порівняння вертикального та адіабатичного наближення в передбаченні значень енергії іонізації та спорідненості до електрону

Засновник концептуальної теорії функціоналу густини Р. Парр запропонував простий і корисний молекулярний дескриптор – індекс глобальної електрофільності ω , що може бути записаний як [154, 155]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (2.1)$$

де μ – електронний хімічний потенціал, а η – хімічна жорсткість, які виражаються через величини енергії іонізації (ІЕ) та спорідненості до електрону (ЕА) як [154, 155]:

$$\mu = -\frac{\text{ІЕ} + \text{ЕА}}{2} \quad (2.2)$$

$$\eta = \text{ІЕ} - \text{ЕА} \quad (2.3)$$

Об'єднуючи рівняння 2.1-2.3 та спрощуючи вираз одержуємо:

$$\omega = \frac{(\text{IE} + \text{EA})^2}{8(\text{IE} - \text{EA})} \quad (2.4)$$

Стає очевидним, що розрахунки індексів ω тим точніші, чим точнішими є методи передбачення величин ІЕ та ЕА.

Два останні параметри зазвичай розраховують в рамках так званого «вертикального» наближення (за теоремою Купманса) як відповідні енергії граничних МО, взятих з протилежним знаком [154, 155]:

$$\text{IE} = -E_{\text{ВЗМО}} \quad (2.5)$$

$$\text{EA} = -E_{\text{НВМО}} \quad (2.6)$$

Проте відомою є проблема недоцільності застосування даної теореми для розрахунків величини ЕА [156] принаймні у випадку розширених базисних наборів.

Альтернативним розрахунковим підходом є так зване «адіабатичне» наближення, в рамках якого величини ІЕ та ЕА виражаються як алгебраїчні різниці 2.7 та 2.8:

$$\text{IE} = \mathcal{E}_X^{n+1} - \mathcal{E}_X^n = (E_{\text{elec}(X)}^{n+1} + \text{ZPVE}_X^{n+1}) - (E_{\text{elec}(X)}^n + \text{ZPVE}_X^n) \quad (2.7)$$

$$\text{EA} = \mathcal{E}_X^n - \mathcal{E}_X^{n-1} = (E_{\text{elec}(X)}^n + \text{ZPVE}_X^n) - (E_{\text{elec}(X)}^{n-1} + \text{ZPVE}_X^{n-1}) \quad (2.8)$$

де $\mathcal{E}^n$ – повна енергія частинки (X) при 0 К, а $\mathcal{E}^{n+1}$ і $\mathcal{E}^{n-1}$ – відповідні енергії частинок, що утворюються при одноелектронному окисненні та відновленні початкового стану частинки X. Вони є сумами відповідних енергій стаціонарних точок на ППЕ Борна-Оппенгеймера (E_{elec}) та поправки на ZPVE.

Для порівняння цих двох альтернативних методів та визначення необхідних критеріїв точності в оцінці індексів глобальної електрофільності (ω) були проведені розрахунки величин ІЕ та ЕА метильного (МР), вінільного (ВР), а також фенільного (ФР) радикалів. Дані частинки були обрані з одного боку через наявність експериментальних значень ІЕ та ЕА, а з іншого – через можливість порівняння одержаних значень з нещодавно розрахованими в рамках вертикального наближення [157]. Метою представленого дослідження було

встановити, яким чином розширення базисного набору впливає на розраховані значення ІЕ і, особливо, ЕА. Результати проведених розрахунків наведені в таблицях 2.1-2.3. В рамках даної роботи, окрім окремо зазначених випадків, DFT [158, 159] розрахунки були проведені із застосуванням функціоналу B3LYP [160, 161] та ряду валентно-розщеплених базисів із додаванням поляризаційних та дифузних функцій [162]. За необхідності, моделювання полярного середовища виконувалось в рамках PCM [163], а електронні спектри розраховувались із застосуванням TDDFT [164]. Розрахунки проводились з використанням програмного пакету GAUSSIAN09 [165].

Експериментальні значення величин ІЕ та ЕА становлять для МР 9.84 і 8.25 еВ, а для ВР – 0.00 і 0.67 еВ (дані NIST). Таким чином, базуючись на експериментальних значеннях ІЕ та ЕА, розраховані величини ω для МР і ВР становлять 1.23 та 1.31 еВ (табл. 2.1 та 2.2). Л. Домінго та ін. [157] розрахував ці ω індекси в рамках вертикального наближення з використанням методу DFT B3LYP/6-31G(d). Отримані значення становили 1.43 еВ (МР) та 1.84 еВ (ВР) [157]. Як видно з таблиць 2.1 та 2.2 значення величин ІЕ та ЕА, розрахованих в рамках вертикального наближення, в загальному, погано співпадають з експериментом. Максимальні відхилення $|\Delta(\text{IE})|_{\text{max}}$ та $|\Delta(\text{EA})|_{\text{max}}$ наведені в таблиці 2.3 для МР дорівнюють 3.78 еВ (базис 3-21G) та 2.19 еВ (базиси 6-311++G(2d,2p) і 6-311++G(3df,3pd)). Водночас такі ж результати для ВР є дещо кращими: $|\Delta(\text{IE})|_{\text{max}}$ і $|\Delta(\text{EA})|_{\text{max}}$ становлять 1.96 еВ (базис 6-31G) та 1.71 еВ (базиси 6-311+G(d,p), 6-311++G(2d,2p) і 6-311++G(3df,3pd)) (табл. 2.1 та 2.2). Очевидно, що малі базисні набори дають кращі значення ЕА, але гірші величини ІЕ і навпаки. Розширення базисного набору сильніше впливає на значення ЕА, що, в принципі, є відомим фактом [156, 166, 167]. Крім того, додавання дифузних функцій різко збільшує $|\Delta(\text{EA})|_{\text{max}}$ (табл. 2.3).

У випадку вертикального наближення, індекси ω розраховані з використанням базисного набору 3-21G, найближче відповідають експерименту (табл. 2.1 та 2.2). Значення відносної похибки $\delta(\omega)$ для МР і ВР становлять при цьому 11.60 і 26.85% (табл. 2.3). Таким чином, можна дійти висновку, що використан-

Таблиця 2.1

Енергія іонізації (ІЕ), спорідненості до електрону (ЕА), електронний хімічний потенціал (μ), хімічна жорсткість (η) та індекси глобальної електрофільності (ω) в eV для метильного (МР) та вінільного (ВР) радикалів, розраховані в рамках вертикального наближення

Базисний набір	ІЕ		ЕА		μ		η		ω	
	МР	ВР	МР	ВР	МР	ВР	МР	ВР	МР	ВР
3-21G	6.06	6.32	1.26	1.76	-3.66	-4.04	4.81	4.55	1.39	1.79
6-31G	6.11	6.29	1.39	1.76	-3.75	-4.03	4.72	4.53	1.49	1.79
6-31G(d)	6.10	6.35	1.30	1.80	-3.70	-4.07	4.80	4.55	1.43	1.84
6-31G(d,p)	6.11	6.34	1.35	1.80	-3.73	-4.07	4.76	4.53	1.46	1.83
6-31+G(d,p)	6.41	6.64	2.11	2.34	-4.26	-4.49	4.30	4.30	2.11	2.34
6-31++G(d,p)	6.41	6.64	2.11	2.35	-4.26	-4.49	4.30	4.29	2.11	2.35
6-311G	6.34	6.49	1.81	2.09	-4.08	-4.29	4.53	4.40	1.83	2.09
6-311G(d)	6.33	6.55	1.73	2.14	-4.03	-4.35	4.60	4.41	1.77	2.14
6-311G(d,p)	6.35	6.52	1.80	2.13	-4.07	-4.32	4.54	4.39	1.83	2.13
6-311+G(d,p)	6.45	6.63	2.18	2.38	-4.32	-4.51	4.27	4.26	2.18	2.39
6-311++G(2d,2p)	6.10	6.63	2.19	2.38	-4.15	-4.51	3.91	4.25	2.20	2.39
6-311++G(3df,3pd)	6.47	6.63	2.20	2.38	-4.33	-4.50	4.27	4.25	2.20	2.38
Експеримент	9.84	8.25	0.00	0.67	-4.92	-4.46	9.84	7.58	1.23	1.31

Таблиця 2.2

Енергія іонізації (IE), спорідненості до електрону (EA), електронний хімічний потенціал (μ), хімічна жорсткість (η) та індекси глобальної електрофільності (ω) в eV для метильного (MP) та вінільного (BP) радикалів, розраховані в рамках адіабатичного наближення

Базисний набір	IE		EA		μ		η		ω	
	MP	BP	MP	BP	MP	BP	MP	BP	MP	BP
3-21G	9.83	8.57	-0.06	-0.47	-4.89	-4.05	9.89	9.04	1.21	0.91
6-31G	9.80	8.53	-0.05	-0.35	-4.88	-4.09	9.86	8.87	1.21	0.94
6-31G(d)	9.79	8.53	-0.05	-0.23	-4.87	-4.15	9.83	8.76	1.21	0.98
6-31G(d,p)	9.79	8.52	-0.04	-0.23	-4.87	-4.14	9.84	8.75	1.21	0.98
6-31+G(d,p)	9.91	8.68	0.00	0.67	-4.96	-4.67	9.91	8.01	1.24	1.36
6-31++G(d,p)	9.91	8.68	0.00	0.69	-4.95	-4.68	9.91	7.99	1.24	1.37
6-311G	9.92	8.65	-0.03	0.10	-4.94	-4.38	9.95	8.55	1.23	1.12
6-311G(d)	9.89	8.67	-0.02	0.22	-4.94	-4.44	9.92	8.44	1.23	1.17
6-311G(d,p)	9.90	8.64	-0.02	0.21	-4.94	-4.42	9.93	8.43	1.23	1.16
6-311+G(d,p)	9.94	8.69	0.00	0.68	-4.97	-4.68	9.94	8.01	1.24	1.37
6-311++G(2d,2p)	9.94	8.68	-0.08	0.69	-4.93	-4.68	10.03	7.99	1.21	1.37
6-311++G(3df,3pd)	9.95	8.67	0.00	0.69	-4.98	-4.68	9.95	7.99	1.24	1.37
Експеримент	9.84	8.25	0.00	0.67	-4.92	-4.46	9.84	7.58	1.23	1.31

Таблиця 2.3

Абсолютна (Δ) та відносна (δ) похибки для розрахованих значень ІЕ, ЕА та ω метильного і вінільного радикалів, оцінені в рамках вертикального (М1) та адіабатичного (М2) наближення

Базисний набір	$\Delta(\text{IE}), \text{eV}$		$\Delta(\text{EA}), \text{eV}$		$\Delta(\omega), \text{eV}$		$\delta(\omega), \%$	
	М1	М2	М1	М2	М1	М2	М1	М2
	Метильний радикал							
3-21G	-3.78	-0.01	1.25	-0.06	0.16	-0.02	11.60	2.04
6-31G	-3.73	-0.04	1.38	-0.06	0.26	-0.03	17.24	2.13
6-31G(d)	-3.74	-0.06	1.30	-0.05	0.20	-0.03	13.82	2.10
6-31G(d,p)	-3.73	-0.05	1.35	-0.05	0.23	-0.02	15.79	2.03
6-31+G(d,p)	-3.43	0.07	2.11	0.00	0.88	0.01	41.59	0.61
6-31++G(d,p)	-3.44	0.07	2.10	0.00	0.88	0.01	41.56	0.59
6-311G	-3.50	0.08	1.81	-0.03	0.60	0.00	32.76	0.24
6-311G(d)	-3.51	0.05	1.73	-0.03	0.54	0.00	30.38	0.29
6-311G(d,p)	-3.50	0.06	1.80	-0.03	0.59	0.00	32.56	0.18
6-311+G(d,p)	-3.39	0.10	2.18	0.00	0.95	0.01	43.56	0.94
6-311++G(2d,2p)	-3.74	0.10	2.19	-0.09	0.97	-0.02	43.94	1.57
6-311++G(3df,3pd)	-3.37	0.11	2.19	0.00	0.97	0.01	43.99	1.06
Вінільний радикал								
3-21G	-1.93	0.32	1.10	-1.14	0.48	-0.40	26.85	44.33
6-31G	-1.96	0.28	1.09	-1.02	0.48	-0.37	26.74	39.21
6-31G(d)	-1.90	0.28	1.13	-0.90	0.51	-0.33	28.20	33.36
6-31G(d,p)	-1.91	0.27	1.14	-0.90	0.52	-0.33	28.22	33.71
6-31+G(d,p)	-1.61	0.43	1.67	0.00	1.03	0.05	44.10	3.94
6-31++G(d,p)	-1.61	0.43	1.68	0.02	1.04	0.06	44.29	4.41
6-311G	-1.76	0.40	1.42	-0.56	0.78	-0.19	37.23	16.87
6-311G(d)	-1.70	0.42	1.48	-0.44	0.83	-0.14	38.83	12.04
6-311G(d,p)	-1.73	0.39	1.46	-0.46	0.82	-0.15	38.34	12.99
6-311+G(d,p)	-1.62	0.44	1.71	0.01	1.07	0.06	45.05	4.28
6-311++G(2d,2p)	-1.62	0.43	1.71	0.02	1.08	0.06	45.10	4.41
6-311++G(3df,3pd)	-1.62	0.42	1.71	0.02	1.07	0.06	44.98	4.38

ня вертикального наближення вимагає деякого компромісу між відносно низькою якістю базисного набору під час оптимізації геометрії і задовільними значеннями розрахованих величин ІЕ та ЕА. Варто також відмітити, що так званий «стандартний» базисний набір 6-31G(d), який загальноприйнятий під час подібних розрахунків [157, 168, 169] показує досить погані результати для МР та ВР: $\delta(\omega)$ становлять 13.82 і 28.20% відповідно (табл. 2.3).

З іншого боку, адіабатичне наближення показує значно точніші результати в передбаченні величин ІЕ та ЕА (табл. 2.1 та 2.2). Максимальні відхилення $|\Delta(\text{IE})|_{\text{max}}$ і $|\Delta(\text{EA})|_{\text{max}}$ для МР та ВР становлять всього 0.11 і 0.42 та 0.09 і 1.14 еВ відповідно. Взагалі при переході від базисного набору 3-21G до 6-311++G(3df,3pd) результати оцінки величини ЕА стають точнішими (табл. 2.1-2.3). Значення ж $|\Delta(\text{IE})|_{\text{max}}$ навпаки зростає, проте дуже незначно (табл. 2.3) і так, що практично не впливає на кінцеве розраховане значення індексу ω . Виходячи з вищезазначеного, найбільш оптимальним є використання базисного набору 6-311++G(2d,2p) як необхідного мінімуму для достатньо точного передбачення індексів ω . Так, з використанням вказаного базисного набору, дані індекси для МР і ВР становлять 1.21 і 1.37 еВ в порівнянні з 1.23 і 1.31 еВ, що розраховані з використанням експериментальних значень ІЕ та ЕА (табл. 2.1 та 2.2). При цьому похибка $\delta(\omega)$ для МР і ВР є значно меншими порівняно з вертикальним наближенням і становлять відповідно 1.57 та 4.41%.

2.2. Індеси глобальної електрофільності ω для синглетних і триплетних станів арильних катіонів

Іони Ag^+ , що вибрані для даного дослідження наведені на рисунку 2.1. Дані катіони були обрані не випадково, а відповідно до наступних критеріїв: (а) використання катіонів в експериментально відомих реакціях [2-5, 112-122] (Ag^+ 1, 4, 6, 8, 9, 15, 18, 19, 24); (б) можливість порівняння розрахованих індексів ω з відповідними значеннями для катіонів арендіазонію [170], що є потенційними джерелами відповідних Ag^+ (10, 12, 13, 14, 16, 20, 21, 22, 23, 25); (в) можливість встановлення впливу *орто*-, *мета*- та *пара*-замісників на значення індексів ω , а

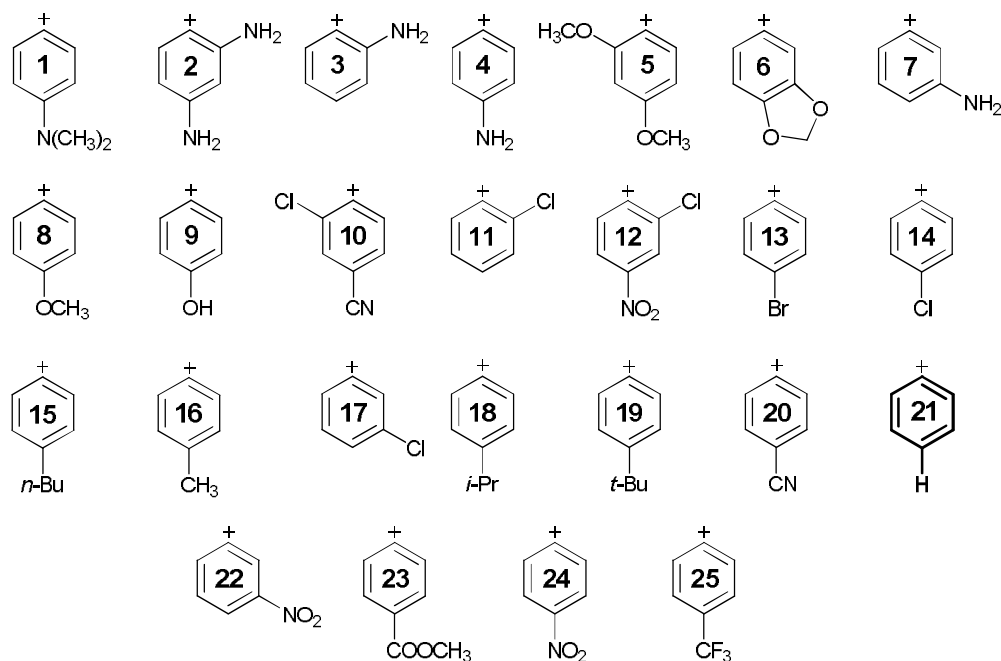


Рис. 2.1. Ar^+ , що обрані для дослідження. Нумерація відповідає збільшенню значення $\Delta_{\text{T-S}}$. Ar^+ **1-7** мають триплетний основний стан, а сполуки **9-25** – синглетний. Для Ar^+ **8** $\Delta_{\text{T-S}}$ близьке до нуля.

також ефекту кратного заміщення у випадку електронодонорних (NH_2 і OCH_3) та електроноакцепторних (Cl) замісників (решта Ar^+ **2, 3, 5, 7, 11** та **17**).

Для початку розглянемо вплив замісників на енергію $\Delta_{\text{T-S}}$. На рисунку 2.1 іони Ar^+ відсортовані в порядку збільшення величини $\Delta_{\text{T-S}}$ (табл. 2.4). Найбільш цікавим спостереженням в даному випадку є те, що замісники, які проявляють позитивний індуктивний і мезомерний ефект, окрім групи CN , ведуть до зниження величини $\Delta_{\text{T-S}}$ порівняно з незаміщеним Ar^+ **21** (табл. 2.4). Для ціанопохідного Ar^+ **20** значення $\Delta_{\text{T-S}}$ менше всього лише на 0.9 ккал/моль порівняно з Ar^+ **21**. Сильні електроноакцепторні групи (NO_2 , $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, CF_3), що проявляють негативний індуктивний та мезомерний ефект підвищують значення $\Delta_{\text{T-S}}$ максимум до 2.6 ккал/моль (табл. 2.4). Другим спостереженням є те, що індуктивний ефект замісників впливає незначно на величину $\Delta_{\text{T-S}}$, порівняно з мезомерним ефектом. Таким чином, у випадку алкілпохідних (Ar^+ **15, 16, 18** та **19**) зниження енергії $\Delta_{\text{T-S}}$ є меншим, ніж для бром- та хлоропохідних (**13** і **14**), які проявляють негативний індуктивний, проте позитивний мезомерний ефект (дез-

Таблиця 2.4

Розраховані DFT параметри: Δ_{T-S} (ккал/моль); μ , η та ω_{ad} (eV) , одержані в рамках адіабатичного наближення для серії арильних катіонів

Катіон	Δ_{T-S}	Стан	μ	η	ω_{ad}	Стан	μ	η	ω_{ad}
1	-13.7	$\tilde{A}^1A'$	-6.23	0.91	21.26	$\tilde{X}^3A$	-6.23	2.10	9.25
2	-12.6	$\tilde{A}^1A$	-6.12	0.82	22.90	$\tilde{X}^3A'$	-6.12	1.91	9.78
3	-10.7	$\tilde{A}^1A$	-6.65	1.15	19.14	$\tilde{X}^3A''$	-6.65	2.08	10.60
4	-10.2	$\tilde{A}^1A'$	-6.44	1.00	20.86	$\tilde{X}^3B_1$	-6.44	1.88	11.04
5	-9.6	$\tilde{A}^1A$	-6.89	1.20	19.76	$\tilde{X}^3A''$	-6.89	2.03	11.68
6	-7.7	$\tilde{A}^1A$	-6.76	1.17	19.60	$\tilde{X}^3A''$	-6.76	1.83	12.47
7	-1.9	$\tilde{A}^1A$	-6.49	1.46	14.49	$\tilde{X}^3A''$	-6.49	1.62	13.03
8	0.0	$^1A'$	-6.88	1.52	15.56	$^3A''$	-6.88	1.52	15.58
9	2.1	$\tilde{X}^1A'$	-7.05	1.74	14.23	$\tilde{A}^3A''$	-7.05	1.56	15.91
10	7.2	$\tilde{X}^1A'$	-7.91	1.83	17.13	$\tilde{A}^3A''$	-7.91	1.20	26.04
11	7.5	$\tilde{X}^1A'$	-7.53	1.87	15.19	$\tilde{A}^3A''$	-7.53	1.21	23.38
12	7.7	$\tilde{X}^1A'$	-8.00	1.83	17.47	$\tilde{A}^3A''$	-8.00	1.16	27.59
13	10.3	$\tilde{X}^1A_1$	-7.26	1.84	14.34	$\tilde{A}^3B_1$	-7.26	0.95	27.85
14	11.2	$\tilde{X}^1A_1$	-7.38	2.04	13.33	$\tilde{A}^3B_1$	-7.38	1.07	25.35
15	12.8	$\tilde{X}^1A'$	-7.01	1.98	12.45	$\tilde{A}^3A'$	-7.01	0.86	28.55
16	13.3	$\tilde{X}^1A'$	-7.18	2.30	11.22	$\tilde{A}^3A'$	-7.18	1.15	22.46
17	13.7	$\tilde{X}^1A'$	-7.39	2.07	13.21	$\tilde{A}^3A''$	-7.39	0.88	31.00
18	13.8	$\tilde{X}^1A'$	-7.09	2.13	11.77	$\tilde{A}^3A$	-7.09	0.93	26.88
19	13.9	$\tilde{X}^1A'$	-7.04	2.07	11.99	$\tilde{A}^3A''$	-7.04	0.86	28.88
20	19.8	$\tilde{X}^1A_1$	-7.79	2.53	11.98	$\tilde{A}^3B_1$	-7.79	0.81	37.45
21	20.7	$\tilde{X}^1A_1$	-7.46	2.75	10.11	$\tilde{A}^3B_1$	-7.46	0.96	29.11
22	20.9	$\tilde{X}^1A'$	-7.94	2.58	12.20	$\tilde{A}^3A''$	-7.94	0.77	41.12
23	21.0	$\tilde{X}^1A'$	-7.54	2.47	11.52	$\tilde{A}^3A''$	-7.54	0.65	43.97
24	22.6	$\tilde{X}^1A_1$	-7.91	2.56	12.20	$\tilde{A}^3B$	-7.91	0.61	51.54
25	23.3	$\tilde{X}^1A'$	-7.84	2.80	10.97	$\tilde{A}^3A''$	-7.84	0.78	39.59

активує замісники I-го роду). Крім того, дизаміщені Ag^+ **10** і **12** дають значення Δ_{T-S} , що дорівнюють $\sim 7-8$ ккал/моль (табл. 2.4); це менше, ніж для кожного з відповідних монозаміщених катіонів окремо. Тому можна вести мову про антагоністичний ефект електроноакцепторних замісників у випадку кратного заміщення. Навпаки, електронодонорні замісники проявляють адитивний ефект,

Таблиця 2.5

Розраховані DFT параметри: Δ_{T-S} (ккал/моль); μ , η та ω_{vert} (eV) , одержані в рамках вертикального наближення для серії арильних катіонів

Катіон	Стан	μ	η	ω_{vert}	Стан	μ	η	ω_{vert}
1	$\tilde{A}^1 A'$	-5.89	2.15	8.06	$\tilde{X}^3 A$	-6.20	2.52	7.64
2	$\tilde{A}^1 A$	-5.97	2.49	7.17	$\tilde{X}^3 A'$	-5.91	2.23	7.82
3	$\tilde{A}^1 A$	-6.31	2.38	8.36	$\tilde{X}^3 A''$	-6.59	2.46	8.80
4	$\tilde{A}^1 A'$	-6.12	2.33	8.03	$\tilde{X}^3 B_1$	-6.51	2.52	8.40
5	$\tilde{A}^1 A$	-6.53	2.65	8.05	$\tilde{X}^3 A''$	-6.78	2.38	9.67
6	$\tilde{A}^1 A$	-6.36	2.57	7.89	$\tilde{X}^3 A''$	-6.73	2.22	10.19
7	$\tilde{A}^1 A$	-6.09	2.96	6.28	$\tilde{X}^3 A''$	-6.61	2.32	9.42
8	$^1 A'$	-6.51	2.55	8.30	$^3 A''$	-7.10	2.46	10.25
9	$\tilde{X}^1 A'$	-6.66	2.74	8.09	$\tilde{A}^3 A''$	-7.30	2.53	10.54
10	$\tilde{X}^1 A'$	-7.55	2.90	9.84	$\tilde{A}^3 A''$	-8.16	2.06	16.21
11	$\tilde{X}^1 A'$	-7.17	2.93	8.77	$\tilde{A}^3 A''$	-7.86	2.24	13.79
12	$\tilde{X}^1 A'$	-7.63	2.92	9.96	$\tilde{A}^3 A''$	-8.32	2.16	16.05
13	$\tilde{X}^1 A_1$	-6.84	2.77	8.44	$\tilde{A}^3 B_1$	-7.65	2.08	14.03
14	$\tilde{X}^1 A_1$	-6.99	3.04	8.02	$\tilde{A}^3 B_1$	-7.72	2.18	13.70
15	$\tilde{X}^1 A'$	-6.80	3.34	6.92	$\tilde{A}^3 A'$	-7.44	2.19	12.65
16	$\tilde{X}^1 A'$	-6.87	3.48	6.79	$\tilde{A}^3 A'$	-7.54	2.24	12.69
17	$\tilde{X}^1 A'$	-7.03	3.08	8.01	$\tilde{A}^3 A''$	-7.69	1.84	16.03
18	$\tilde{X}^1 A'$	-6.85	3.46	6.78	$\tilde{A}^3 A$	-7.48	2.20	12.71
19	$\tilde{X}^1 A'$	-6.82	3.45	6.74	$\tilde{A}^3 A''$	-7.51	2.19	12.89
20	$\tilde{X}^1 A_1$	-7.43	3.57	7.75	$\tilde{A}^3 B_1$	-8.19	1.85	18.07
21	$\tilde{X}^1 A_1$	-7.13	3.84	6.62	$\tilde{A}^3 B_1$	-7.86	2.05	15.09
22	$\tilde{X}^1 A'$	-7.69	3.77	7.84	$\tilde{A}^3 A''$	-8.36	1.91	18.31
23	$\tilde{X}^1 A'$	-7.08	3.37	7.45	$\tilde{A}^3 A''$	-7.86	1.87	16.51
24	$\tilde{X}^1 A_1$	-7.57	3.68	7.79	$\tilde{A}^3 B$	-8.28	1.88	18.23
25	$\tilde{X}^1 A'$	-7.50	3.88	7.25	$\tilde{A}^3 A''$	-8.27	1.94	17.62

що виражається у більшому зниженні значення Δ_{T-S} порівняно з кожним монозаміщеним катіоном індивідуально (табл. 2.4).

Третє спостереження стосується ефекту *орто*-, *мета*- і *пара*-замісників. Як видно з таблиці 2.4, в порядку зменшення енергії Δ_{T-S} ці замісники розміщуються в наступному порядку: *орто*-, *пара*- і *мета*-похідні. Такий ефект ха-

рактерний як для електронодонорних (NH_2), так і для електроноакцепторних (Cl) груп (табл. 2.4). Варто відмітити, що величини Δ_{T-S} визначені в даній роботі, добре співпадають з попередніми дослідженнями [89-91, 119]. Єдина різниця полягає в тому, що в даній роботі Ar^+ **8** має ізоенергетичні синглетний і триплетний рівні, в той час як попередні дослідження на рівні теорії B3LYP/6-31G(d) [89-91] та B3LYP/6-311+G(d) [119] вказуються на ОН-похідне (Ar^+ **9**).

Базуючись на результатах, одержаних для МР та ВР були розраховані також величини ІЕ та ЕА для ФР в рамках двох попередньо описаних наближень. Експериментальні значення ІЕ та ЕА для даного радикалу становлять 8.32 та 1.10 еВ відповідно (дані NIST). Водночас розраховані значення дорівнюють 8.24 і 1.07 еВ (базис 6-311++G(2d,2p) в адіабатичному наближенні) та 6.47 і 2.01 еВ (базис 6-31G(d) у вертикальному наближенні). На основі даних значень ІЕ та ЕА, розраховані індекси ω є наступними: 1.54 еВ (експеримент), 1.51 еВ (адіабатичне наближення) та 2.02 еВ (вертикальне наближення) [157]. Без сумніву, представлені результати дають достатньо доказів переваги розрахунків індексів ω в рамках адіабатичного наближення над вертикальним. Необхідно відзначити, що індекси ω , розраховані цими двома різними методами не коректно порівнювати між собою. Тому в даній роботі не буде обговорено відносно місце індексів ω для катіонів Ar^+ в попередньо розробленій шкалі глобальної електрофільності [157]. Відмітимо, що одержані значення величин ІЕ та ЕА для синглетних і триплетних станів іонів Ar^+ наведені в таблиці 2.6.

Індекси ω_{ad} варіюються дуже широко (табл. 2.4) від 10.11 еВ для незаміщеного Ar^+ **21** ($\tilde{X}^1 A_1$) і 9.25 еВ для Ar^+ **1** ($\tilde{X}^3 A$) до 22.90 еВ для Ar^+ **2** ($\tilde{A}^1 A$) і 51.54 еВ для Ar^+ **24** ($\tilde{A}^3 B$). Навпаки, індекси ω_{vert} змінюються незначно (табл. 2.5) від 6.28 еВ для Ar^+ **7** ($\tilde{A}^1 A$) і 7.64 еВ для Ar^+ **1** ($\tilde{X}^3 A$) до 9.96 еВ для Ar^+ **12** ($\tilde{X}^1 A'$) і 18.31 еВ для Ar^+ **22** ($\tilde{A}^3 A''$). Відповідно до експериментальних результатів, одержаних А. Альбіні та ін. [171] щодо незалежного від нуклеофілу параметру E катіону $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ (**1**), даний параметр становить 8.11 для триплетного стану, в той час як для синглету він був оцінений як більший ніж 20. Як видно з таблиці 2.5, вертикальне наближення не коректно оцінює глобальну

Таблиця 2.6

Значення ІЕ і ЕА (в еВ) для серії катіонів Ar^+ в синглетному і триплетному станах, розрахованих в рамках вертикального (М1) та адіабатичного (М2) наближення

Катіон	Синглет					Триплет				
	Точкова група	М1		М2		Точкова група	М1		М2	
		ІЕ	ЕА	ІЕ	ЕА		ІЕ	ЕА	ІЕ	ЕА
1	C_S	6.96	4.81	6.68	5.77	C_2	7.46	4.94	7.28	5.18
2	C_1	7.22	4.73	6.53	5.71	C_S	7.02	4.79	7.07	5.16
3	C_1	7.49	5.12	7.22	6.07	C_S	7.82	5.35	7.69	5.61
4	C_S	7.28	4.95	6.94	5.95	C_{2v}	7.77	5.25	7.38	5.50
5	C_1	7.86	5.21	7.49	6.29	C_S	7.97	5.59	7.91	5.87
6	C_1	7.65	5.08	7.34	6.18	C_S	7.84	5.62	7.68	5.84
7	C_1	7.57	4.61	7.22	5.77	C_S	7.77	5.45	7.30	5.68
8	C_S	7.78	5.23	7.64	6.12	C_S	8.33	5.87	7.64	6.12
9	C_S	8.03	5.29	7.92	6.17	C_S	8.56	6.03	7.83	6.27
10	C_S	9.00	6.10	8.82	7.00	C_S	9.19	7.14	8.51	7.31
11	C_S	8.64	5.71	8.46	6.60	C_S	8.98	6.74	8.14	6.92
12	C_S	9.09	6.17	8.92	7.09	C_S	9.40	7.24	8.58	7.42
13	C_{2v}	8.22	5.45	8.18	6.34	C_{2v}	8.69	6.61	7.74	6.79
14	C_{2v}	8.51	5.47	8.40	6.36	C_{2v}	8.81	6.63	7.91	6.84
15	C_S	8.47	5.13	8.00	6.02	C_S	8.53	6.35	7.44	6.58
16	C_S	8.61	5.13	8.33	6.03	C_S	8.66	6.42	7.76	6.61
17	C_S	8.57	5.48	8.43	6.36	C_S	8.61	6.77	7.83	6.95
18	C_S	8.57	5.12	8.16	6.02	C_1	8.58	6.38	7.56	6.62
19	C_S	8.55	5.09	8.07	6.01	C_S	8.60	6.41	7.47	6.61
20	C_{2v}	9.22	5.65	9.05	6.52	C_{2v}	9.11	7.26	8.19	7.38
21	C_{2v}	9.04	5.21	8.83	6.08	C_{2v}	8.88	6.83	7.94	6.98
22	C_S	9.57	5.80	9.23	6.65	C_S	9.31	7.40	8.32	7.56
23	C_S	8.77	5.40	8.77	6.31	C_S	8.79	6.92	7.86	7.22
24	C_{2v}	9.42	5.73	9.19	6.63	C_2	9.22	7.34	8.21	7.60
25	C_S	9.44	5.56	9.24	6.44	C_S	9.24	7.30	8.22	7.45

електрофільність Ar^+ 1 (індекс ω_{vert} для триплету та синглету становлять 8.06 і 7.64 еВ відповідно). З іншого боку, дані розраховані в рамках адіабатичного наближення (табл. 2.4) показують значно реалістичніші результати (індекси ω_{ad} становлять 9.25 еВ для триплетного катіону і 21.26 еВ для синглетного Ar^+).

Важко передбачити чи значення ω_{vert} (табл. 2.5) для ${}^3\text{Ar}^+ \mathbf{1}$ ($\tilde{X}^3\text{A}$) є випадково ближчим до експериментального значення параметру E , ніж відповідне значення ω_{ad} (табл. 2.4). Проте у випадку ${}^1\text{Ar}^+ \mathbf{1}$ ($\tilde{A}^1\text{A}'$) останнє значення незрівнянно ближче, ніж відповідний індекс ω_{vert} . На жаль в літературі відсутні дані стосовно параметру E для решти катіонів, але беручи до уваги вищезгадане обговорення, можна вважати результати ω_{ad} надійними. Таким чином, наступне обговорення індексів глобальної та локальної електрофільності будуть стосуватись переважно результатів, одержаних в рамках адіабатичного наближення (рис. 2.2, табл. 2.7), тоді як дані для вертикального наближення просто наведені в таблиці 2.8. Проте все ж варто відзначити, що вертикальне наближення може бути досить ефективно застосоване для передбачення індексів ω у тих випадках, коли основний та перший збуджений електронні стани досить добре розділені енергетично. Наприклад, значення ω_{vert} для катіонів арендіазонію досить добре корелюють з відповідними експериментальними параметрами E [170].

Як видно з рисунку 2.2 а, індекси ω_{ad} корелюють із значеннями $\Delta_{\text{T-S}}$ катіонів Ar^+ . При зростанні різниці енергій $\Delta_{\text{T-S}}$ значення індексів ω_{ad} знижуються для синглетних станів $\text{Ar}^+ \mathbf{1-25}$, в той час як для триплетних станів вони зростають. Крім того, якщо відсортувати індекси ω_{ad} окремо для синглетних і триплетних станів, вони утворюють графік *гіперболоподібної* форми (рис. 2.2 а), які досить добре апроксимуються поліномами другого ступеня. Таким чином, можна дійти висновку, що глобальна електрофільність іонів Ar^+ в основному стані зростає, а у першому збудженому стані спадає, коли різниця $\Delta_{\text{T-S}}$ прямує до нуля.

На основі значень параметру E та індексів ω_{ad} для $\text{Ar}^+ \mathbf{1}$, загалом, катіони Ar^+ можуть бути оцінені як дуже сильні електрофіли (табл. 2.4) і в більшості випадків вони повинні бути розміщені значно далі, ніж мультихлоровані бензгідрильні катіони ($E = 10-14$) в добре відомій бензгідрильній шкалі електрофільності [172]. Було показано [171], що синглетний стан ($\tilde{A}^1\text{A}'$) $\text{Ar}^+ \mathbf{1}$ реагує неселективно навіть із слабкими нуклеофілами з дифузно-контрольованими швидкостями ($k \cong 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Навпаки, триплетний стан ($\tilde{X}^3\text{A}$) $\text{Ar}^+ \mathbf{1}$ реагує з вимірюваними швидкостями ($\log {}^3k_{\text{NuH}}/\text{s} \cong 6-12$) з деякими алкенами і

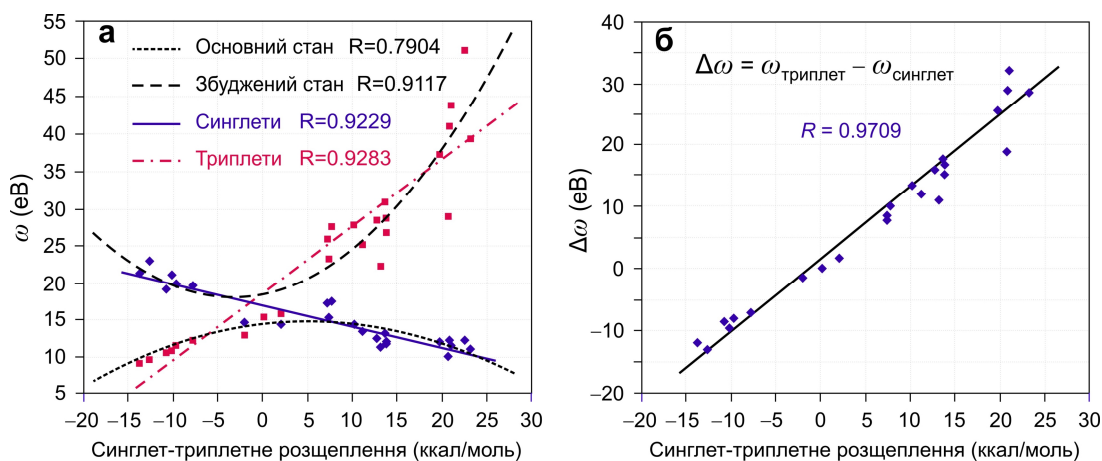


Рис. 2.2. Графік залежності індексів глобальної електрофільності ω (а) та різниці між значеннями ω для серії $^3\text{Ar}^+$ та $^1\text{Ar}^+$ (б) від енергії Δ_{T-S} .

алкінами [171]. Таким чином, передбачається, що Ar^+ **1-25** у збудженому стані, так як і Ar^+ **8-13** у основному стані реагуватимуть з типовими π -нуклеофілами з дифузно-контрольованими швидкостями, оскільки їх індекси ω_{ad} помітно вищі, ніж для Ar^+ **1** ($\tilde{X}^3\text{A}$). Тільки Ar^+ **2** ($\tilde{X}^3\text{A}'$) та **3** ($\tilde{X}^3\text{A}''$) повинні реагувати з близькими швидкостями, оскільки їх індекси ω_{ad} становлять 9.78 та 10.60 eV відповідно (табл. 2.4).

Варто відмітити, що межа між електрофільностями основних та перших збуджених станів Ar^+ **1-25** знаходиться біля 15.6 eV, що впливає з розрахунків методом PCM-DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,2p). Таке значення індексу ω_{ad} відповідає Ar^+ **8**, оскільки для нього характерні квазивироджені спінові стани ($^1\text{A}'$ та $^3\text{A}''$). Для одержання простої і зрозумілої залежності між індексами ω_{ad} та значеннями Δ_{T-S} був побудований графік (рис. 2.2 б), який показує досить хорошу лінійну залежність між даними величинами ($R = 0.97$).

2.3. Індекси локальної електрофільності ω^+

Індекс локальної електрофільності, конденсований до молекулярного сайту k (ω_k^+) є простим дескриптором, який дозволяє досліджувати регіо- та/або хемоселективність в органічних реакціях [157]. Для одержання індексів ω_k^+ нео-

бхідно індекс глобальної електрофільності ω катіону перемножити на значення функції електрофільності Фукуї (f^+), конденсованої до даного молекулярного сайту k [154, 155]:

$$\omega_k^+ = f_k^+ \omega \quad (2.9)$$

На відміну від нещодавно досліджених *каптодативних* вільних радикалів [157], в реакціях з π -нуклеофілами, катіони Ar^+ завжди проявляють себе як електрофіли. Крім того, подібно до катіонів арилдіазонію, для яких характерна наявність двох локальних реакційних центрів (атоми Нітрогену α та β) [170], іони Ar^+ також містять два найбільш електрофільні центри. Розподіл функції f^+ для синглетного та триплетного стану Ar^+ **4** зображені на рисунку 2.3.

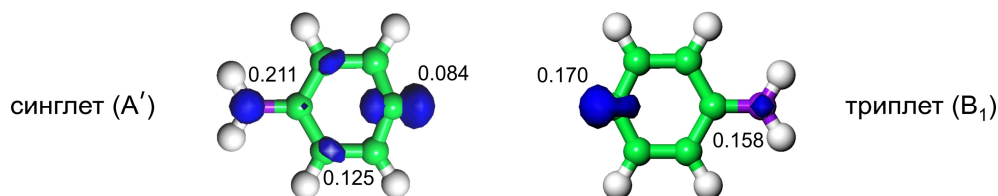


Рис. 2.3. Основні вклади функції Фукуї (f^+) у різних спінових станах Ar^+ **4**, розраховані на зарядах Хіршфельда з використанням програми DMol3.

Як видно з рисунку 2.3, основний вклад функції f^+ знаходиться на *ipso*-атомі Карбону. Також значний, проте дещо менший вклад функції f^+ локалізований на атомі Нітрогену. Для $\tilde{X}^3B_1$ стану Ar^+ **4** співвідношення $f_{ipso}^+ : f_N^+$ близьке до 1 : 1, в той час як для $\tilde{A}^1A'$ стану Ar^+ **4** воно є близьким до 2 : 1 (рис. 2.3). Варто відмітити, що подібні співвідношення характерні і для решти іонів Ar^+ , для яких другий найбільший вклад локалізується на інших атомах кільця або замісника. Співвідношення між значеннями функції електрофільності Фукуї на *ipso*-атомі Карбону (талб. 2.7) для синглетів $f_{ipso}^+(S)$ і триплетів $f_{ipso}^+(T)$ становить близько 2 : 1. Водночас, індекси локальної електрофільності $\omega_{ipso}^+(S)$ та $\omega_{ipso}^+(T)$ не підкоряються даному співвідношенню через сильне варіювання індексів ω_{ad} , на яких індекси локальної електрофільності розраховані.

Як видно з таблиці 2.7, індекси $\omega_{ipso}^+(T)$ для Ag^+ **1-12** є меншими ніж відповідні значення для синглетних катіонів $\omega_{ipso}^+(S)$. Це характеризує триплетні катіони як менш електрофільні і більш хемоселективні ніж синглетні. Тому, Ag^+ **4** ($\tilde{X}^3B_1$) селективно арилює π -нуклеофіли (наприклад, 1-гексен) відповідно до регіоселективності Марковникова, в той час як $\tilde{A}^1A'$ стан Ag^+ **4** є достатньо електрофільним щоб неселективно реагувати з цілим подвійним зв'язком і утворенням катіонного спіроаддукту [114]; про це мова йтиме детальніше в підрозділі 4.2. Тому існує залежність між хемоселективністю і локальною електрофільністю катіонів Ag^+ . Подібно до індексів ω_{ad} , значення ω_{ipso}^+ залежать переважно не від природи замісника в бензеновому ядрі, а від енергії Δ_{T-S} . На рисунку 2.4 зображена графічна залежність між значеннями ω_{ipso}^+ для основного і першого збудженого стану іонів Ag^+ та різницею Δ_{T-S} . За умови введення поправочних множників, які базуються на значеннях функції f_{ipso}^+ , локальна електрофільність ω_{ipso}^+ краще корелює з енергією Δ_{T-S} , ніж індекси ω_{ad} (рис. 2.4). На відміну від значень ω_{ad} , локальна електрофільність катіонів Ag^+ у основному стані, для яких значення Δ_{T-S} позитивні, є вищою ($\omega_{ipso}^+ \cong 3-4$ eV), ніж у тих випадках, коли $\Delta_{T-S} < 0$ ($\omega_{ipso}^+ \cong 1-3$ eV) (рис. 2.4).

Важливу інформацію про локальну реакційну здатність Ag^+ **1-25** можна одержати з аналізу значень подвійного дескриптора Морелла $\Delta f(\vec{r})$ [154, 155]. Даний індекс є різницею між значеннями функції нуклеофільності та електрофільності Фукуї, конденсованої до заданого молекулярного сайту. Він дає можливість одночасно характеризувати сполуку як нуклеофіл чи електрофіл, що особливо корисно у випадку наявності *каптодативного ефекту* замісників. Нещодавно було показано, що даний дескриптор коректно прогнозує локальну реакційну здатність, зумовлену як донорними, так і акцепторними групами в ряді заміщених бензену [156]. Якщо $\Delta f(\vec{r}) > 0$, тоді даний молекулярний сайт є схильним до нуклеофільної атаки, а якщо $\Delta f(\vec{r}) < 0$, то для нього більш прийнятною є електрофільна атака. Дескриптор Морелла може бути узагальнений і

Індекси локальної електрофільності на *ipso*-атомі Карбону ω_{ipso}^+ (S) і

ω_{ipso}^+ (T), функції електрофільності Фукуї f_{ipso}^+ (S) та f_{ipso}^+ (T),

хіршфельдівські заряди $Q_{ipso}^{(S)}$ та $Q_{ipso}^{(T)}$ (в eV) для серії арильних катіонів 1-25,

розраховані в рамках адіабатичного наближення

Катіон	f_{ipso}^+ (S)	f_{ipso}^+ (T)	$Q_{ipso}^{(S)}$	$Q_{ipso}^{(T)}$	ω_{ipso}^+ (S)	ω_{ipso}^+ (T)
1	0.196	0.144	0.089	0.046	4.17	1.33
2	0.197	0.142	0.022	0.051	4.51	1.39
3	0.188	0.124	0.153	0.049	3.60	1.31
4	0.211	0.170	0.123	0.069	4.40	1.88
5	0.186	0.142	0.095	0.081	3.68	1.66
6	0.193	0.133	0.122	0.072	3.78	1.66
7	0.197	0.156	0.114	0.071	2.85	2.03
8	0.225	0.197	0.222	0.108	3.50	3.07
9	0.247	0.208	0.229	0.122	3.51	3.31
10	0.244	0.139	0.258	0.141	4.18	3.62
11	0.249	0.149	0.232	0.115	3.78	3.48
12	0.230	0.116	0.263	0.133	4.02	3.20
13	0.236	0.177	0.241	0.155	3.38	4.93
14	0.269	0.185	0.248	0.168	3.59	4.69
15	0.278	0.172	0.230	0.150	3.46	4.91
16	0.283	0.188	0.231	0.166	3.18	4.22
17	0.258	0.165	0.241	0.195	3.41	5.12
18	0.280	0.180	0.229	0.160	3.30	4.84
19	0.281	0.176	0.229	0.162	3.37	5.08
20	0.284	0.196	0.267	0.274	3.40	7.34
21	0.286	0.225	0.237	0.253	2.89	6.55
22	0.264	0.184	0.257	0.264	3.22	7.57
23	0.265	0.178	0.253	0.196	3.05	7.83
24	0.276	0.182	0.274	0.224	3.37	9.38
25	0.291	0.223	0.261	0.282	3.19	8.83

для збуджених станів [156]. Причому вирази для основного та першого збудженого станів є тотожними [156]:

$$\Delta f_0(\vec{r}) \cong \Delta f_1(\vec{r}) \cong \rho_{\text{LUMO}}(\vec{r}) - \rho_{\text{HOMO}}(\vec{r}) \cong f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Індекси локальної електрофільності на *ipso*-атомі Карбону $Q_{ipso}^{(S)}$ і $Q_{ipso}^{(T)}$ (в eV), розраховані в рамках вертикального наближення, функції нуклеофільності Фукуї $f_{ipso}^{-}(S)$ та $f_{ipso}^{-}(T)$, подвійний дескриптор Морелла для синглетних $\Delta f_S(\vec{r})$ та триплетних $\Delta f_T(\vec{r})$ станів катіонів 1-25

Катіон	$\omega_{ipso}^{+}(S)$	$\omega_{ipso}^{+}(T)$	$f_{ipso}^{-}(S)$	$f_{ipso}^{-}(T)$	$\Delta f_S(\vec{r})$	$\Delta f_T(\vec{r})$
1	1.58	1.10	0.183	0.162	0.013	-0.018
2	1.41	1.11	0.167	0.115	0.03	0.027
3	1.57	1.09	0.156	0.131	0.032	-0.007
4	1.69	1.43	0.191	0.193	0.02	-0.023
5	1.50	1.37	0.159	0.129	0.027	0.013
6	1.52	1.36	0.165	0.137	0.028	-0.004
7	1.24	1.47	0.140	0.165	0.057	-0.009
8	1.87	2.02	0.162	0.216	0.063	-0.019
9	2.00	2.19	0.158	0.229	0.089	-0.021
10	2.40	2.25	0.104	0.143	0.14	-0.004
11	2.18	2.05	0.100	0.156	0.149	-0.007
12	2.29	1.86	0.093	0.118	0.137	-0.002
13	1.99	2.48	0.123	0.181	0.113	-0.004
14	2.16	2.53	0.116	0.192	0.153	-0.007
15	1.92	2.18	0.101	0.174	0.177	-0.002
16	1.92	2.39	0.123	0.194	0.16	-0.006
17	2.07	2.64	0.089	0.159	0.169	0.006
18	1.90	2.29	0.114	0.184	0.166	-0.004
19	1.89	2.27	0.109	0.179	0.172	-0.003
20	2.20	3.54	0.102	0.185	0.182	0.011
21	1.89	3.40	0.110	0.208	0.176	0.017
22	2.07	3.37	0.072	0.166	0.192	0.018
23	1.97	2.94	0.060	0.175	0.205	0.003
24	2.15	3.32	0.054	0.177	0.222	0.005
25	2.11	3.93	0.106	0.201	0.185	0.022

Тут $\rho_{\text{HOMO}}(\vec{r})$ і $\rho_{\text{LUMO}}(\vec{r})$ – електронна густина; $f^{-}(\vec{r})$ – функція нуклеофільності Фукуї; нижні індекси 0 і 1 відповідають основному та першому збудженому стану.

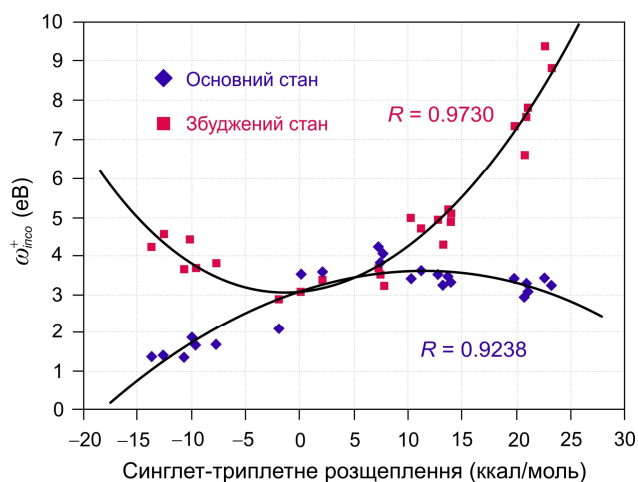


Рис. 2.4. Залежність значень індексів ω_{ipso}^+ на *inco*-атомах Карбону та енергією Δ_{T-S} серії катіонів Ar^+ .

Розраховані в даній роботі значення подвійного дескриптора Морелла для синглетних $\Delta f_S(\vec{r})$ та триплетних $\Delta f_T(\vec{r})$ станів Ar^+ **1-25** наведені в табл. 2.8. Одержані дані свідчать, що синглетні стани катіонів мають електрофільну природу *inco*-атома Карбону ($\Delta f(\vec{r}) > 0$). Навпаки, триплетні катіони мають радикалоїдний характер (табл. 2.8), що підтверджує попередній висновок про природу триплетних станів іонів Ar^+ [62, 63, 156, 173-176]. Значення $\Delta f_T(\vec{r})$ є дуже близькими до нуля, а іноді мають навіть негативні значення (табл. 2.8). Проте варто відмітити, що електрофільний характер дещо підвищується зі збільшенням значення Δ_{T-S} як у випадку синглетних, так і у випадку триплетних катіонів.

2.4. Особливості структури та електрофільність синглетних станів 2,4,6-триаміно- та 2,4,6-триметоксифенільних катіонів

Досить неочікуваними виявились результати оптимізації геометрії 2,4,6-триаміно- (**26**) і 2,4,6-триметоксифенільного (**27**) катіонів. Дані частинки виявились абсолютно нестабільними у формі арильних катіонів. В результаті цього проходить розрив бензольних ядер з послідуочим внутрішньомолекулярним перегрупованням. Оптимізовані біциклічні катіонні структури зображені на рисунку 2.5. Відомо, що електронодонорні замісники дестабілізують синглетний

стан іонів Ar^+ , для яких $\Delta_{T-S} < 0$ (наприклад, $\tilde{A}^1A'$ стан Ar^+ **4** характеризується тим, що *inco*-атом Карбону виходить з площини кільця) [89-91, 119]. Тому синглетні стани Ar^+ **1-7** мають неплоскі бензеноїдні кільця і повністю зруйновану ароматичну систему. Оскільки *inco*-атом Карбону є вискоелектрофільним центром, у випадку катіонів **26** і **27** він взаємодіє з *meta*-атомом Карбону з утворенням ковалентного зв'язку $\text{C}(4)_{\text{ipso}}-\text{C}(2)_{\text{meta}}$ (рис. 2.5). На основі розподілу функцій електрофільності Фукуї та значень молекулярного ЕСП (рис. 2.6) найбільш ймовірні резонансні структури даних катіонів відповідають зображенням на (рис. 2.5).

Іншою цікавою особливістю катіонів **26** і **27** є надзвичайно низькі значення глобальної електрофільності (рис. 2.6). Їхні індекси ω_{ad} є в 3-5 разів нижчими, ніж типові значення для синглетних Ar^+ **1-7** (табл. 2.4). Крім того, глобальна електрофільність практично рівномірно розподілена в катіонах **26** та **27**, що витікає з розподілу функції Фукуї (f^+) (рис. 2.6). В даних катіонів фактично відсутній найбільш явний електрофільний центр, що знатний прийняти аніон. Всі спроби оптимізувати нейтральні структури з приєднанням хлорид-аніоном до кожного з електрофільних центрів видались невдалими. У всіх випадках іон Cl^- віддалявся від катіону до ~ 5 Å. Причиною такої незвичайної поведінки є сильна делокалізація позитивного заряду, що веде до дуже низької електрофільності (рис. 2.6). Контури молекулярного ЕСП свідчать, що атом Карбону, який в неперегрупованій структурі відповідає *inco*-атому $\text{C}(4)$, має найнижче значення потенціалу: катіон **26** (+0.066 а. о.), катіон **27** (+0.081 а. о.). Тому, другий можливий шлях стабілізації подібних катіонів є депротонування [177, 178], проте цей механізм вимагає більш детального вивчення в майбутньому.

З метою одержання додаткової інформації про катіони **26** та **27** були оцінені енергії напруження (RSE) для тричленних (**A**) та п'ятичленних (**B**) циклів. Дані розрахунки базувалися на емпіричному кореляційному рівнянні, одержаному А. Фронтерою та ін. [179], що для ненасичених циклів має вид:

$$\text{RSE} = 337.72 \times g(\mathbf{r}) - 8.115, \text{ ккал/моль} \quad (2.11)$$

де $g(\mathbf{r})$ – густина кінетичної енергії (в а.о.) у відповідній критичній точці циклу, розраховані на основі QTAIM [180]. Це простий і зручний метод оцінки RSE, що позбавлений впливу інших факторів, таких як число еталонних молекул і типу реакції (ізодесмічні, гомодесмічні, гіпергомодесмічні, тощо) [179]. Одержані значення RSE наведені в таблиці 2.9.

Як видно з таблиці 2.9 значення RSE для циклів **A** досить високі (48.8 ккал/моль), що є близьким до відповідних значень циклопропанону і 2,2-диметилциклопропанону (46.1 та 45.1 ккал/моль відповідно) [179]. З іншого боку, значення RSE для циклопропену та 1-метил-1-циклопропену (54.5 ккал/моль) також як і 1,2-диметил-1-циклопропену (54.5 ккал/моль) є навіть вищими, ніж для циклів **A**. Виходячи з цього можна припустити, що катіони **26** і **27** є досить стійкими, щоб існувати у рідкій фазі. Більше того, цикли **B** є більш напружені, ніж типові п'ятичленні цикли. Розраховані величини RSE є приблизно удвічі вищими, аніж відповідні значення циклопентану та циклопентену (7.4 та 6.8 ккал/моль відповідно) [179]. Водночас, цикли **B** не розриваються як унаслідок одноелектронного окиснення, так і відновлення катіонів **26** та **27**. Навпаки, кільця **A** виявились нестійкими до відновлення. Так, зв'язок C(2)–C(3) або повністю (катіон **27**), або частково розривається (катіон **26**).

Для п'яти- (**A**) та тричленних (**B**) циклів катіонів **26** та **27** були розраховані індекси NICS, що є найнадійнішим магнітним критерієм ароматичності [181]. Відповідні розрахункові значення наведені в таблиці 2.10. Як можна бачити з даної таблиці, індекси NICS вказують на антиароматичний характер циклів оскільки значення тензора магнітного екранування є негативними. Підсумовуючи варто відмітити, що були проведені спроби одержати ПС, який би поєднував біциклічний катіон **26** з його арильною формою методом QST [182]. Одержаний ПС був згодом перевірений методом IRC з метою підтвердження його відповідності реакції, що розглядається (рис. 2.7). Одержаний ПС, як було підтверджено розрахунками IRC, поєднує дві еквівалентні біциклічні структури з єдиною відмінністю в тому, що *inco*-атом Карбону C(4), зв'язується з атомом

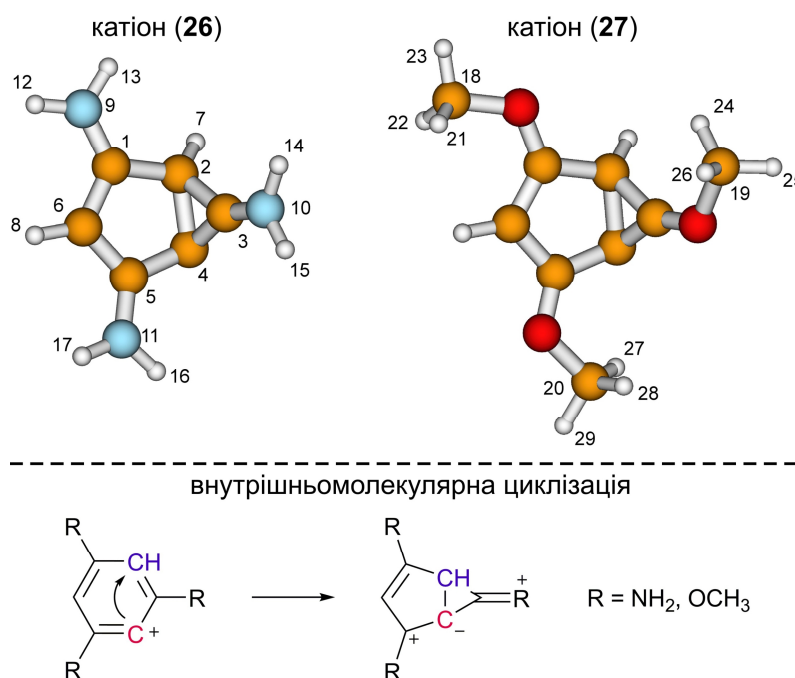


Рис. 2.5. Структури синглетних станів 2,4,6-триаміно- (26) та 2,4,6-триметокси-фенільних (27) катіонів (зверху); найбільш ймовірні резонансні структури катіонів та схема циклоутворення (знизу).

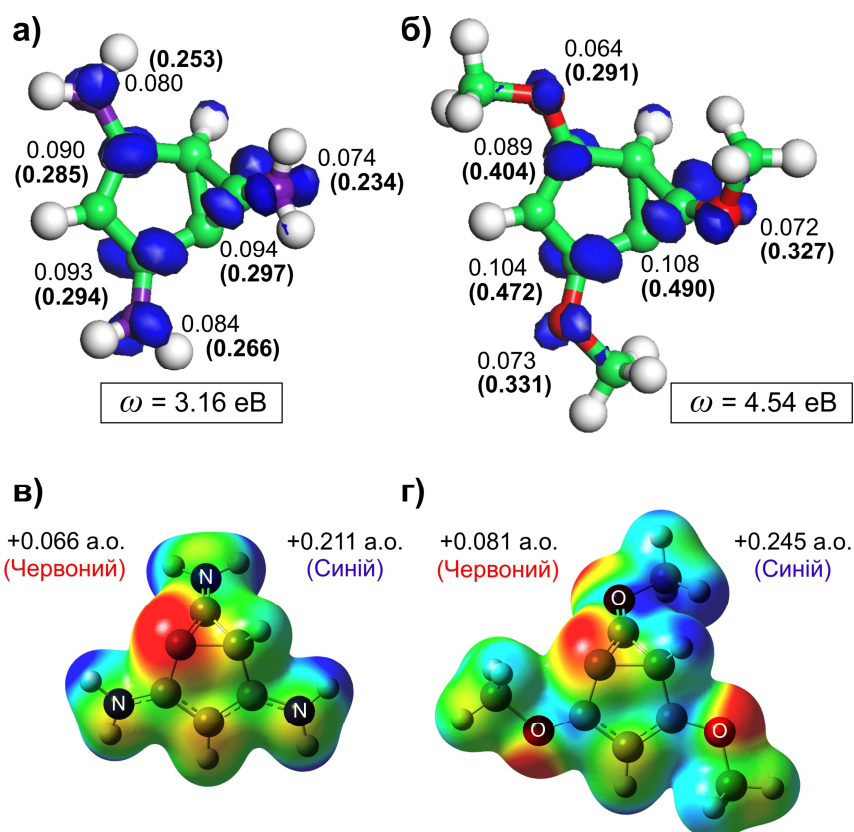


Рис. 2.6. Основні вклади функції електрофільності Фукуї (f^+) та відповідні значення ω^+ (в дужках) катіонів 26 (а) та 27 (б); 3D контури молекулярного ЕСП катіонів 26 (в) і 27 (г)

Енергії напруження циклу, RSE (в ккал/моль), і густина кінетичної енергії у відповідних критичних точках циклу (в а.о.) для катіонів 26 та 27

Кільце	RSE	$g(r)$	Кільце	RSE	$g(r)$
26A	48.8	0.1686	26B	14.2	0.0661
27A	48.8	0.1686	27B	14.3	0.0665

Таблиця 2.10

Значення NICS, розраховані для п'яти- (А) та тричленних (В) циклів синглетних станів катіонів 26 та 27 в наближенні GIAO методом DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d, 2p)

NICS(n) ^[a]	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
26A	-4.6	-5.7	-5.6	-4.7	-3.1	-1.9	-1.1
27A	-3.9	-4.9	-4.6	-3.9	-2.7	-1.7	-1.1
26B	-36.2	-20.6	-6.0	-1.7	-0.7	-0.4	-0.2
27B	-34.8	-19.3	-4.9	-1.1	-0.4	-0.2	-0.1

^[a] n відстань (в Å) відносного положення точки в напрямку, перпендикулярному площині кільця, в якій розрахований NICS.

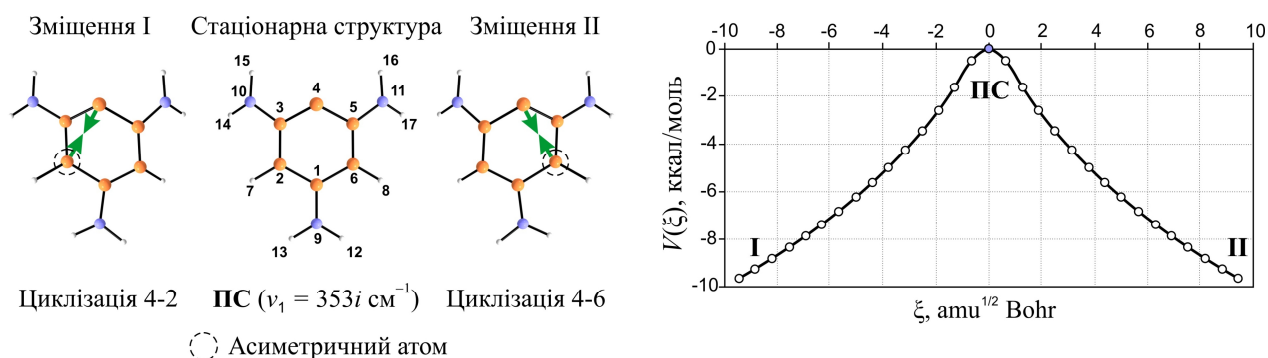


Рис. 2.7. Оптимізована структура ПС та зміщення атомів, що відповідають першій уявній частоті (ліворуч); профіль IRC, що поєднує одержаний ПС та енантіомерні катіони **I** та **II** (праворуч).

C(2) або C(6), утворюючи еквівалентні структури **I** і **II** (рис. 2.7). Щоб одержати профіль потенціальної енергії, який поєднує арильну та перегруповану форму

катіонів **26** та **27** необхідно, очевидно, врахувати ефект протийону, що потребує окремого більш детального дослідження в майбутньому.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. На основі порівняння розрахованих індексів ω_{ad} для Ar^+ **1** із експериментальними значеннями параметру E встановлено надійність адіабатичного наближення для дослідження електрофільності катіонів Ar^+ . Розрахунки підтверджують існування залежності між значеннями Δ_{T-S} іонів Ar^+ , як з індексами ω_{ad} , так і з ω_{ipso}^+ . Основний стан катіонів характеризується меншою електрофільністю, ніж збуджений, що узгоджується з принципом «максимальної жорсткості».
2. *n*-Метоксифенільний катіон у середовищі MeCN характеризується ізоенергетичними синглетним та триплетним рівнями ($\Delta_{T-S} \cong 0$). Індекс електрофільності даного катіону ($\omega_{ad} = 15.6$ eV) відповідає найвищому можливому серед катіонів в основному стані і найнижчому – у збудженому. Це може бути сформульовано у вигляді правила: «глобальна електрофільність основного стану арильних катіонів зростає, а першого збудженого стану – спадає, коли енергія синглет-триплетного розщеплення прямує до нуля».
3. Оптимізація геометрії 2,4,6-триаміно- та 2,4,6-триметоксифенільних катіонів в синглетному стані призводить до внутрішньомолекулярного перегрупування і утворення біциклічних катіонів **26** та **27** відповідно. Дані катіони характеризуються низькою електрофільністю $\omega_{ad} = 3.16$ eV (**26**) та $\omega_{ad} = 4.54$ eV (**27**) та значною делокалізацією позитивного заряду.

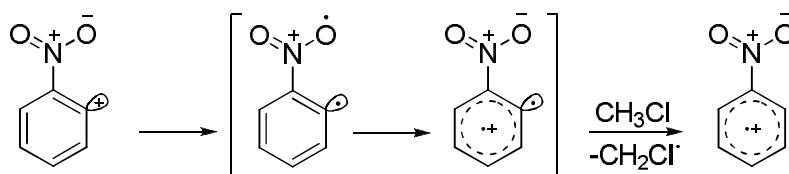
РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМ ЦИКЛІЗАЦІЇ *ОРТО*-ЗАМІЩЕНИХ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ

Даний розділ містить результати квантово-хімічних досліджень ряду *орто*-заміщених катіонів Ar^+ у газовій фазі та середовищі ацетонітрилу. Показано, що для даних катіонів характерною є внутрішньомолекулярна циклізація, яка була досліджена з термодинамічної та кінетичної точки зору. Зокрема оцінені такі параметри реакції як ентальпія ($\Delta_r H^\circ$), енергія Гіббса ($\Delta_r G^\circ$), бар'єр активації ($\Delta^\ddagger G^\circ$) та константи швидкості. Для вихідних іонів Ar^+ та циклізованих катіонів оцінені глобальні та локальні параметри реакційної здатності, такі як адіабатичні енергії іонізації (IE_{ad}) та спорідненості до електрону (EA_{ad}), індекси електрофільності (ω_{ad}) та конденсовані функції Фукуї (f^+). Утворені нові зв'язки та цикли проаналізовані в рамках QTAİM, а ароматичність циклізованих катіонів оцінена за допомогою критеріїв NICS, НОМА та Бьорда.

3.1. Структура, глобальні та локальні параметри реакційної здатності

Основна мета дослідження, описаного у даному розділі впливає з неочікуваних результатів А. Філіппі та ін., які стосуються газофазної хімії деяких *орто*-заміщених іонів Ar^+ [35]. Особлива увага у вказаній роботі була приділена поведінці 2-нітрофенільного катіону в реакціях з метанолом (газова фаза та розчин) та хлорометаном (газова фаза). Результати хімізму Ar^+ 2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$, отримані у вищезгаданому дослідженні, можуть бути коротко описані таким чином: у розчині ефективно утворюється 2-нітроанізол, тоді як у газовій фазі реакція з CH_3OH та CH_3Cl не протікає [35]. Серед кількох запропонованих пояснень, що узагальнюють всі експериментальні факти, найбільш обґрунтованою є гіпотеза про внутрішньомолекулярний перехід електрону з неподіленої пари групи NO_2 на вакантну σ -МО *inco*-атома Карбону катіону 2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$. Утворення ж катіон-радикалу нітробензену є ключовим моментом гіпотези.



Всі згадані механізми базувались на розрахунках 2-нітрофенільного катіону методом RHF/6-31G(d). Дійсно, проведені в роботах [177, 178] повторні розрахунки оптимальної геометрії 2-нітрофенільного катіону даним методом з указаним базисним набором дають структуру останнього у формі катіону Ar^+ . Водночас застосування методу DFT(B3LYP), що добре відомий за рахунок своєї точності в оптимізації геометричних та енергетичних параметрів, дає перегруповану структуру, незалежно від базисного набору чи додавання поляризаційних або дифузних функцій. Можна дійти висновку, що подібне перегруповання є наслідком особливого взаємного розташування атомів замісника і вакантної σ -МО *inco*-атома Карбону.

Тому, стає очевидним, що описана взаємодія має бути характерною і для ряду інших похідних C_6H_5^+ , зокрема з такими замісниками як: 2- $\text{CH}=\text{O}$ (**28**), 2- $\text{CH}=\text{S}$ (**29**), 2- $\text{CH}=\text{NH}$ (**30**), 2- $\text{OCH}=\text{NH}$ (**31**), 2- $\text{SCH}=\text{NH}$ (**32**), 2- $\text{NHCH}=\text{NH}$ (**33**), 2- CH_2OH (**34**), 2- CH_2SH (**35**), 2- CH_2NH_2 (**36**), 2- $\text{OCH}=\text{O}$ (**37**), 2- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (**38**), 2- $\text{CH}=\text{CH}_2$ (**39**) [177]. Оптимізовані геометрії катіонів **28-39** зображені на рисунку 3.1. Як видно з рисунку 3.1 катіони **28-38** у процесі оптимізації попадають у глобальний мінімум, що відповідає біциклічній структурі, тоді як катіон **39** лишається у формі іону Ar^+ . Для оцінки кратності утворених зв'язків зручно застосовувати нещодавно введений параметр – лапласовий порядок зв'язку, який може бути розрахований відповідно до рівняння 3.1 [183]:

$$L_{A,B} = -10 \times \int_{\nabla^2 \rho < 0} w_A(\mathbf{r}) w_B(\mathbf{r}) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.1)$$

де w – вагова функція, запропонована Бекке, що представляє атомний простір.

Розраховані значення $L_{A,B}$ наведені на рис. 3.1. Як видно з рисунку 3.1, у випадку катіонів **33-35** та **38** утворюється практично повноцінний одинарний зв'язок. Тоді як найслабкіші зв'язки утворюються при циклізації через атом Ок-

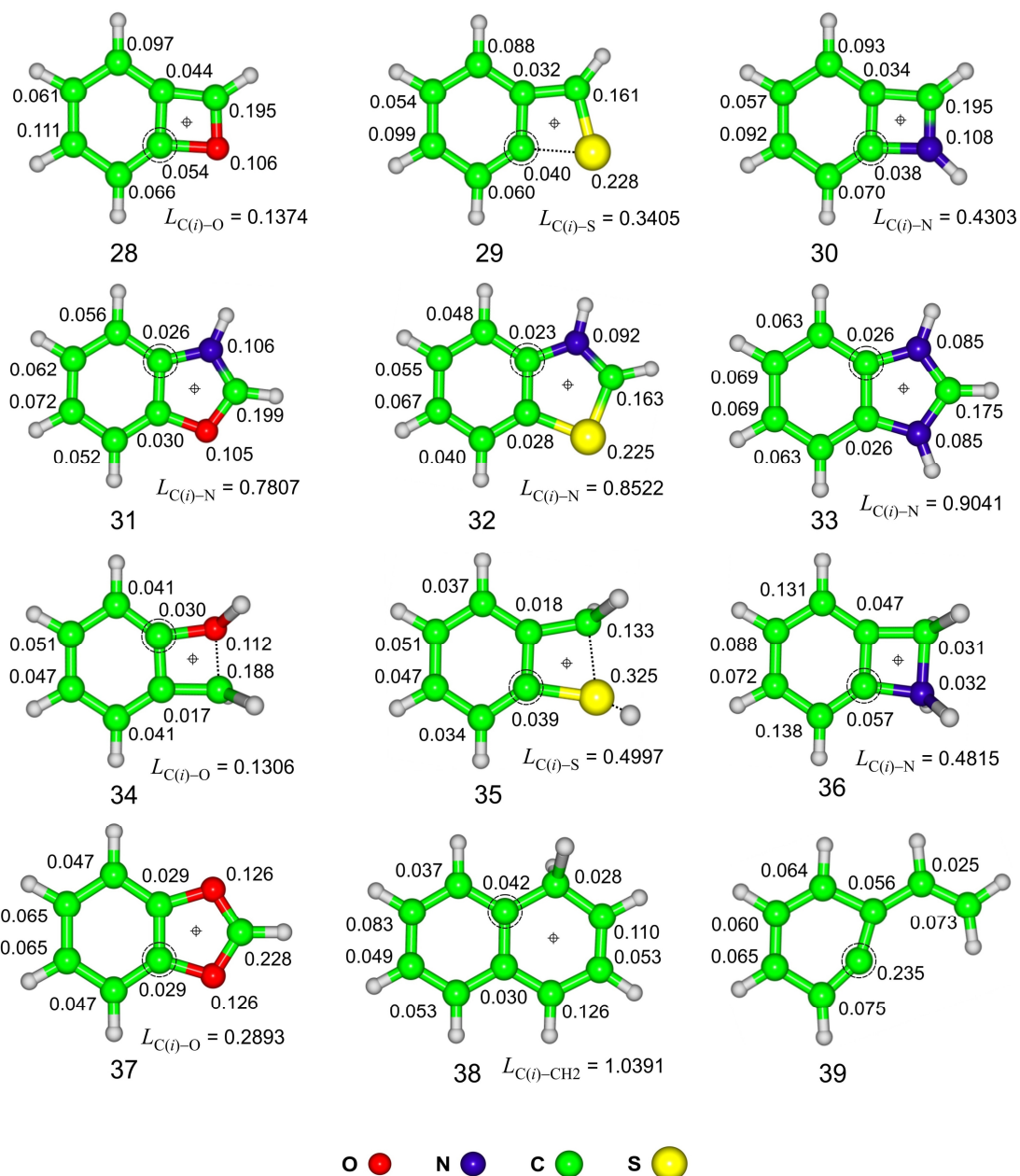


Рис. 3.1. Структури *орто*-заміщених Ag^+ **28-39**, оптимізовані у газовій фазі методом DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,2p); числа біля атомів відповідають значенням функції електрофільності Фукуї (f^+); пунктирним колом показаний *ipso*-атом Карбону; перехрестя вказує на критичну точку утвореного циклу.

сигену. Функції електрофільності Фукуї досить рівномірно розподілені по атомах обох циклів, причому їх значення на атомах Карбону, що у відповідних іонах Ag^+ відповідають *ipso*-атомам, є значно нижчими, ніж типові значення для

останніх. Наприклад, у катіону **39** $f_{ipso}^+ = 0.235$, тоді як для решти катіонів дане значення варіюється в межах від 0.02 до 0.06 (рис. 3.1).

Природа утворених зв'язків при циклізації була досліджена в рамках теорії QTAIM. Зокрема було знайдено критичні точки відповідних зв'язків типу (3,-1) та циклів типу (3,+1) і в них оцінені такі характеристики, як електронна густина $\rho(\mathbf{r})$, її лапласіан $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ та густини кінетичної енергії такі, як $h_e(\mathbf{r})$ та $g(\mathbf{r})$. Відповідні дані наведені в таблиці 3.1. Відомо, що якщо $\rho(\mathbf{r})$ близьке до 0.1, а $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \ll 0$, то такий зв'язок є *ковалентним*. Якщо ж $\rho(\mathbf{r})$ становить близько 0.01, а $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, то такий зв'язок утворюється при взаємодії замкнених оболонок (*йонний, координаційний*). Для розрізнення двох останніх типів зв'язків користуються також величиною $h_e(\mathbf{r})$. Якщо дана величина негативна, то це координаційний зв'язок, а якщо позитивна – йонний [180].

Як можна бачити з таблиці 3.1, зв'язки, що утворені катіонами **28-38** є ковалентними. Номер **40** відповідає 2-нітрофенільному катіону, про який мова піде в підрозділі 3.3. Також важливою молекулярною характеристикою є значення молекулярного ЕСП $V(\mathbf{r})$, граничні значення якого також наведені в табл. 3.1. Як бачимо найвищі значення $V_{\max}(\mathbf{r})$ характерні для катіонів **37** та **39**. У першому випадку таке високе значення пояснюється наявністю двох атомів Оксигену, а в іншому – наявністю *inco*-атома Карбону, що проявляє значну локальну електрофільність, про яку свідчать високі значення функції електрофільності Фукуї (рис. 3.1). Варто відмітити, що значення густини кінетичної енергії $g(\mathbf{r})$, оцінені в критичних точках утворених циклів можуть слугувати критерієм напруженості, про що йшла мова в розділі 2. Хоча для одержання абсолютних величин RSE необхідні певні еталонні значення, на основі даних $g(\mathbf{r})$ можна судити про відносні RSE у випадку схожих за структурою циклів, наприклад, для катіонів **28-30**, **31-33** та **34-36**. Видно, що найбільш напруженими є переважно О-вмісні цикли, а найменш напруженими – S-вмісні (табл. 3.1).

Глобальні молекулярні властивості катіонів **28-39** та продуктів їх циклізації наведені в таблиці 3.2. Величини IE_{ad} , EA_{ad} , η , μ та ω_{ad} розраховувались за

Деякі топологічні характеристики катіонів 28-40, оцінені в критичних точках новоутворених зв'язків (r_1) та циклів (r_2), а також максимальні і мінімальні значення молекулярного ЕСП (V) (в а.о.)

Катіон	$\rho(r_1)$	$\nabla^2\rho(r_1)$	$h_e(r_1)$	$g(r_2)$	$V_{\max}(r)$	$V_{\min}(r)$
28	0.21479	-0.40948	-0.21843	0.16399	0.24284	0.09959
29	0.15344	-0.14568	-0.07813	0.09806	0.23542	0.09578
30	0.23071	-0.48923	-0.22043	0.15810	0.22836	0.09062
31	0.28271	-0.76515	-0.37357	0.09270	0.24407	0.08794
32	0.29134	-0.83074	-0.39320	0.05979	0.23368	0.08668
33	0.28887	-0.64256	-0.43983	0.08798	0.22934	0.08429
34	0.20260	-0.26553	-0.23553	0.12149	0.24149	0.08902
35	0.17145	-0.19297	-0.09799	0.08223	0.22515	0.08739
36	0.23197	-0.52004	-0.24447	0.12462	0.23154	0.08527
37	0.25237	-0.31076	-0.35708	0.09647	0.25803	0.09278
38	0.25723	-0.59564	-0.20933	0.02900	0.23851	0.08849
39	—	—	—	—	0.25363	0.08704
40	0.16007	0.34371	-0.05740	0.08327	0.28656	0.09957

відповідними рівняннями, наведеними в розділі 2. Енергії ΔG_{solv} та Δ_{T-S} розраховувались як відповідні різниці повних енергій з поправками на ZPVE. Як видно з відповідних значень, катіони **28-39** та продукти їх циклізації в основному стані є синглетними і значення Δ_{T-S} є характерними для інших заміщених фенільного катіону, що наведені в табл. 2.4. Варто відмітити також, що їх розчинення в MeCN є досить екзотермічним процесом оскільки ΔG_{solv} переважно становить близько -50 ккал/моль (табл. 3.2).

Порівняння значень η та ω_{ad} для іонів Ag^+ та циклізованих катіонів дає можливість зробити висновок про найбільш прийнятний напрямок перебігу реакції. Відповідно до принципу максимальної жорсткості [184] та мінімальної електрофільності [184], в ході реакції мають виконуватись такі умови: $\Delta\eta > 0$ та $\Delta\omega_{\text{ad}} < 0$, що і спостерігається (табл. 3.2). Фізичний зміст цих принципів досі вважається не зовсім зрозумілим, проте в даній роботі вперше наводиться термохімічне обґрунтування даних принципів, про що мова йтиме в наступному підрозділі.

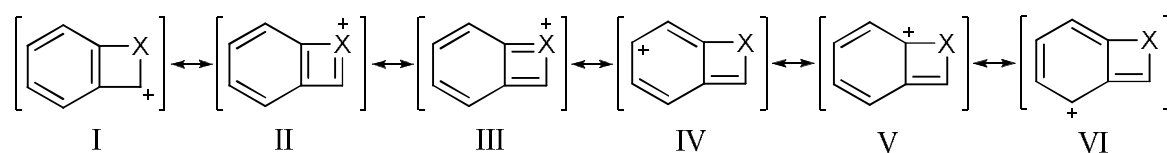
Таблиця 3.2

Енергії синглет-триплетного розщеплення Δ_{T-S} (в ккал/моль), деякі глобальні DFT параметри (в eV) і енергії сольватації в MeCN (ккал/моль) синглетних станів катіонів 28-39 та продуктів їх циклізації

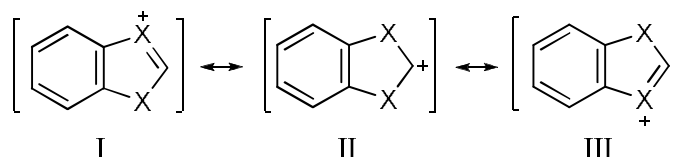
Катіон	Арильні катіони							Циклізовані катіони						
	Δ_{T-S}	IE _{ad}	EA _{ad}	η	μ	ω_{ad}	ΔG_{solv}	Δ_{T-S}	IE _{ad}	EA _{ad}	η	μ	ω_{ad}	ΔG_{solv}
28	21.1	14.67	8.29	6.38	-11.48	10.33	-51.4	24.6	14.16	7.10	7.06	-10.63	8.00	-49.3
29	-0.2	13.05	8.20	4.85	-10.63	11.65	-49.1	18.9	13.45	7.04	6.40	-10.25	8.21	-47.5
30	13.9	13.75	7.98	5.77	-10.87	10.24	-49.0	20.5	13.21	6.47	6.74	-9.84	7.18	-49.5
31	-0.8	13.64	8.13	5.51	-10.89	10.76	-46.9	65.5	13.49	5.08	8.41	-9.28	5.12	-50.7
32	-1.2	13.01	7.89	5.12	-10.45	10.66	-46.0	64.4	13.11	5.09	8.02	-9.10	5.16	-49.0
33	-9.8	12.86	7.89	4.97	-10.38	10.84	-48.3	72.5	13.03	4.38	8.65	-8.70	4.38	-51.2
34	13.5	13.97	7.77	6.21	-10.87	9.51	-49.6	—	13.47	—	—	—	—	-52.0
35	7.1	13.11	7.84	5.27	-10.48	10.42	-48.4	—	13.34	—	—	—	—	-49.9
36	9.8	13.00	7.46	5.54	-10.23	9.45	-46.3	—	13.25	—	—	—	—	-52.6
37	1.5	—	8.43	—	—	—	-49.8	58.6	14.05	5.91	8.14	-9.98	6.12	-48.8
38	-5.6	12.14	7.64	4.50	-9.89	10.87	-44.5	45.1	13.11	6.22	6.89	-9.66	6.77	-44.3
39	2.1	13.37	7.83	5.55	-10.6	10.12	-47.1	—	—	—	—	—	—	—

Оскільки циклізовані катіони є тільки активними інтермедіатами в хімічних реакціях, для них повинна існувати стадія утворення кінцевого нейтрального продукту. Однією з таких можливих стадій є *депротонування*, яке раніше було показано для 2-пропілфенільного, 2-ізобутилфенільного та 2-неопентилфенільного, а також 2-бутилфенільного катіонів. При цьому продуктами були індан, 2-метиліндан, 2,2-диметиліндан та тетралін відповідно. Посилання на оригінальні джерела наведено в роботі [177]. Інший можливий шлях – це *приєднання нуклеофілу*, наприклад, NaI^- , OH^- тощо. Очевидно, що перевага того чи іншого шляху визначатиметься природою катіону. Катіони **28-38** можуть бути охарактеризовані за двома типами – онієві катіони та катіони з sp^2 -гібридним атомом Карбону. Для перших характернішим є депротонування, а для останніх – приєднання нуклеофілу.

Для передбачення шляху стабілізації, аналіз атомних зарядів видається малоінформативним, оскільки одержані в ході розрахунку значення відповідають суперпозиції резонансних структур. Кориснішим є аналіз конденсованих функцій електрофільності Фукуї f_A^+ (рис. 3.1) та можливих резонансних структур (рис. 3.2).

Катіони **28-30**

X = O, S, NH

Катіони **31-33, 37**

X = O, S, NH

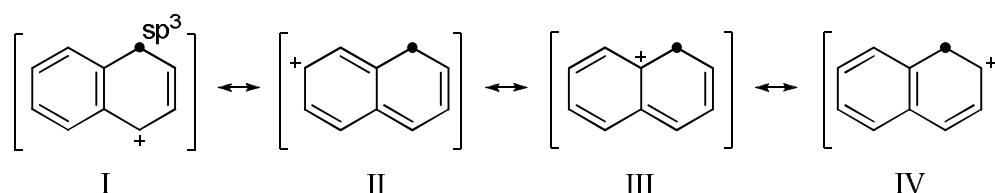
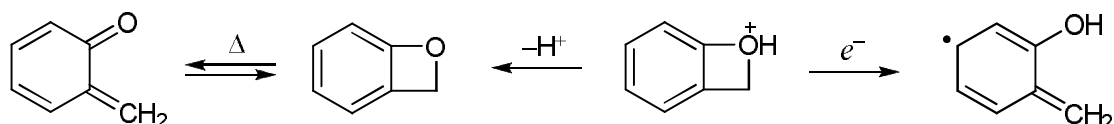
Катіон **38**

Рис. 3.2. Можливі резонансні структури циклізованих катіонів.

Для катіонів **34-36** можлива лише одна резонансна структура, що відповідає онієвому катіону, тому для них однозначно характерним є депротонування з утворенням 2*H*-бензо[*b*]оксету (**34**), 2*H*-бензо[*b*]тієту (**35**) та 1,2-дигідробензо[*b*]азету (**36**). Хоча варто відмітити, що дані катіони є нестійкими до відновлення та ізомеризуються у відповідні *орто*-хіноїдні структури. Це згодом було показано і для відповідних стійких продуктів депротонування, наприклад 2*H*-бензо[*b*]оксету [185].



Для цих катіонів значення функції f^+ низькі і розподілені досить рівномірно (рис. 3.1). Катіон **38**, який іноді помилково відносять до онієвого типу насправді не є таким, як можна бачити з резонансних структур (рис. 3.2). Проте для нього також характерним є депротонування з утворенням нафталену, оскільки функції f^+ є низькими, а заряд досить добре делокалізований по кільцях. Решту катіонів проаналізувати складніше, оскільки їх можна віднести до обох типів, наприклад, структура **I** (катіони **28-30**) та **II** (катіони **31-33**, **37**), зображені на рис. 3.2 відповідають карбокатионам з sp^2 -гібридним атомом. Функції f^+ підтверджують можливість атаки нуклеофілом цих положень. Проте локалізація позитивного заряду в п'ятичленних циклах переважно відбувається на гетероатомі, що свідчить про онієву природу таких частинок, окрім катіону **37**. Стосовно катіонів **28-30**, на даному етапі досліджень, важко дати відповідь про подальший шлях перетворень, оскільки необхідними є дослідження термодинаміки процесів, які ведуть до кінцевого продукту. Підсумовуючи вищезгадане можна запропонувати наступні загальні схеми циклізації катіонів **28-38** (рис. 3.3).

3.2. Механізм утворення циклу

3.2.1. Кінетика та термодинаміка реакції. Для оцінки термодинамічних параметрів реакції, таких як ентальпія ($\Delta_r H^\circ$) та енергія Гіббса ($\Delta_r G^\circ$) бу-

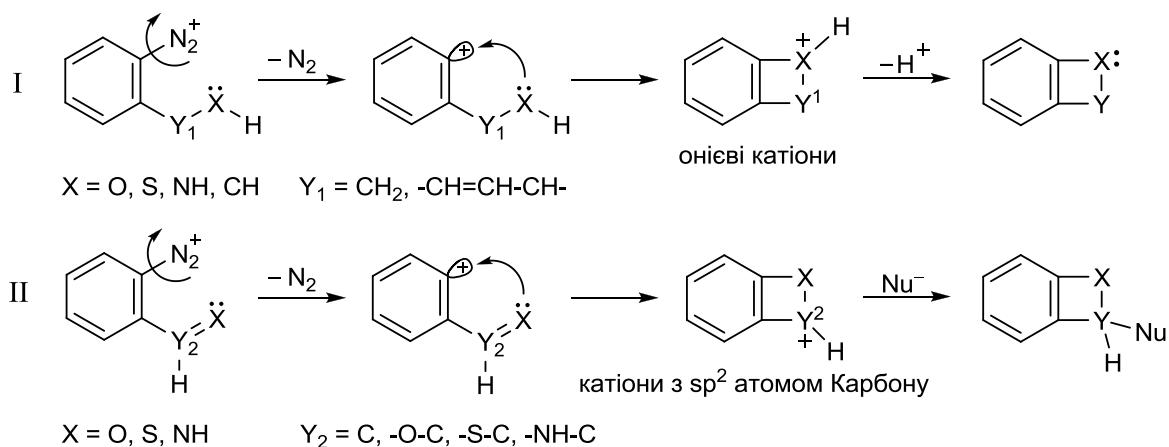


Рис. 3.3. Загальна схема циклізації арильних катіонів **28-38** та шляхи утворення кінцевих продуктів.

ли використані рівняння, які базуються на законі Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum_{\text{продукти}} (\mathcal{E}_0 + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{реагенти}} (\mathcal{E}_0 + H_{\text{corr}}) \quad (3.2)$$

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \sum_{\text{продукти}} (\mathcal{E}_0 + G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{реагенти}} (\mathcal{E}_0 + G_{\text{corr}}) \quad (3.3)$$

де $\mathcal{E}_0$ – повна енергія системи, H_{corr} – термічна поправка до ентальпії; G_{corr} – термічна поправка до енергії Гіббса.

Розрахунки проводились з використанням функціоналу B3LYP та двох базисних наборів, таких як 6-31G(d, p) та більш розширеного 6-311++G(2d, 2p). Відповідні дані наведені в таблиці 3.3. Як видно з даної таблиці, всі реакції є сильно екзотермічними і характеризуються $\Delta\eta > 0$ та $\Delta\omega_{\text{ad}} < 0$ (табл. 3.2). Відмітимо, що якщо розглядати дані реакції як такі, що перебігають у зворотному напрямку, то для них $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{\text{ad}} > 0$. Очевидно, що $\Delta_r H^\circ$ і $\Delta_r G^\circ$ прямо пов'язані з останніми. В рамках адіабатичного наближення, з урахуванням рівнянь 2.3, 2.7 та 2.8, $\Delta\eta$ можна записати так:

$$\Delta\eta = ((\mathcal{E}_P^{n+1} - \mathcal{E}_P^n) - (\mathcal{E}_P^n - \mathcal{E}_P^{n-1})) - ((\mathcal{E}_R^{n+1} - \mathcal{E}_R^n) - (\mathcal{E}_R^n - \mathcal{E}_R^{n-1})) \quad (3.4)$$

де, індекси P та R відповідають продуктам та реагентам відповідно.

Об'єднуючи рівняння 3.2 і 3.4 та зробивши відповідні перетворення маємо:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_P^{n+1} + \mathcal{E}_P^{n-1} - \mathcal{E}_R^{n+1} - \mathcal{E}_R^{n-1} - \Delta\eta) \quad (3.5)$$

З рівняння 3.5 випливає, що $\Delta_r H^\circ \propto -\Delta\eta$, тобто у випадку екзотермічної реакції $\Delta\eta > 0$ і навпаки.

Застосовуючи такий самий підхід до величини $\Delta\omega_{ad}$, підставимо рівняння 2.7 та 2.8 в рівняння 2.4 і об'єднаємо з рівнянням 3.2. Після перетворень отримуюмо:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{1}{16} \frac{8\omega_P(\mathcal{E}_P^{n+1} + \mathcal{E}_P^{n-1}) - (\mathcal{E}_P^{n+1} - \mathcal{E}_P^{n-1})^2}{\omega_P} - \frac{8\omega_R(\mathcal{E}_R^{n+1} + \mathcal{E}_R^{n-1}) - (\mathcal{E}_R^{n+1} - \mathcal{E}_R^{n-1})^2}{\omega_R} \quad (3.6)$$

Як видно з рівняння 3.6 виразити $\Delta_r H^\circ$ через величину $\Delta\omega_{ad}$ неможливо оскільки у вираз ω_{ad} одночасно входять величини μ та η (рівняння 2.1). Тому виразимо повний диференціал ω_{ad} (рівняння 3.7):

$$d\omega_{ad} = \frac{\mu}{\eta} d\mu - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{\eta} \right)^2 d\eta. \quad (3.7)$$

Якщо реакція перебігає при сталому хімічному потенціалі ($d\mu = 0$), то, при переході до кінцевих різниць, $\Delta\omega_{ad} \propto -\Delta\eta \propto \Delta_r H^\circ$. Отже, у випадку екзотермічної реакції при сталому хімічному потенціалі $\Delta\omega_{ad} < 0$ і навпаки. Рівняння 3.5 та 3.7 розкривають термохімічний зміст принципу максимальної жорсткості та мінімальної електрофільності, які свідчать, що найбільш ймовірним шляхом реакції є той, у разі якого виконуються умови $\Delta\eta > 0$ та $\Delta\omega_{ad} < 0$. З іншого боку таке визначення еквівалентне принципіві Берто-Томсена, умовою якого є те, що $\Delta H^\circ < 0$. Хоча, варто зауважити, що рівняння 3.5 та 3.7 не виражають аналітичні залежності, а лише кореляційні, оскільки значення енергій, які відносяться до реагентів і продуктів не залежать одні від одних.

Константу швидкості реакції циклізації розраховували за наступним рівнянням [186]:

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \quad (3.8)$$

де c° – концентрація реагуючої речовини, яка дорівнює 1.0 моль/л; k_B – стала Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); R – універсальна газова стала, виражена в калоріях (1.987 кал/(моль $\cdot$ К)); h – стала Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с); $\Delta^\ddagger G^\circ$ – енергія активації реакції (ккал/моль); T – абсолютна температура (298.15 К).

Хоча дане рівняння застосовується для реакцій в конденсованій фазі, при заміні концентрації парціальним тиском газу, його, без принципових обмежень, можна застосовувати для газофазних реакцій. Оскільки в нашому випадку має місце чиста речовина, а не суміш, то парціальний тиск можна замінити звичайним і вважати, що $c^\circ = p^\circ = 1$. Тому, виходячи з розрахунків за даним рівнянням і беручи до уваги енергії активації, одержані із застосуванням найбільш точного методу B3LYP/6-311++G(2d, 2p), константи швидкості реакцій для катіонів **31**, **32** та **34** є найбільшими і становлять 1.81×10^{12} , 1.82×10^{12} та 1.71×10^{12} с $^{-1}$ відповідно (табл. 3.3). Водночас найповільнішими є реакції катіонів **28**, **29** та **33**, константи яких становлять 6.09×10^7 , 4.88×10^8 та 8.60×10^8 відповідно (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Термохімічні дані (в ккал/моль) та константи швидкості реакції циклізації катіонів 28-38 у газовій фазі (с $^{-1}$), розраховані методом DFT(B3LYP) із застосуванням базису 6-31G(d, p) (M1) та 6-311++G(2d, 2p) (M2)

Катіон	$\Delta_r H^\circ$ (298K)		$\Delta_r G^\circ$ (298K)		$\Delta^\ddagger G^\circ$		$k(T)$	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
28	-13.3	-12.3	-11.8	-10.6	6.72	6.83	7.33×10^7	6.09×10^7
29	-37.9	-38.2	-36.5	-36.8	6.24	5.60	1.65×10^8	4.88×10^8
30	-31.2	-29.0	-29.8	-27.5	6.17	3.23	1.87×10^8	2.69×10^{10}
31	-98.7	-96.5	-95.5	-92.9	1.93	0.73	2.37×10^{11}	1.81×10^{12}
32	-106.4	-102.1	-99.8	-98.5	1.93	0.73	2.38×10^{11}	1.82×10^{12}
33	-106.2	-103.7	-103.0	-100.8	6.42	5.26	1.22×10^8	8.60×10^8
34	-16.8	-19.9	-20.1	-17.0	3.55	0.76	1.56×10^{10}	1.71×10^{12}
35	-39.5	-41.5	-37.4	-39.4	2.70	2.46	6.53×10^{10}	9.72×10^{10}
36	-47.5	-45.7	-45.4	-43.5	4.39	3.23	3.78×10^9	2.69×10^{10}
37	-67.8	-65.5	-63.4	-61.9	2.38	1.31	1.12×10^{11}	6.81×10^{11}
38	-92.9	-90.3	-89.7	-87.0	3.77	3.18	1.06×10^{10}	2.90×10^{10}

Варто зауважити, що прості підрахунки константи швидкості за рівнянням 3.7 мають суттєвий недолік, оскільки в даному випадку не враховується ріст концентрації продукту реакції і відповідно зниження парціального тиску реагенту, а також приймається, що утворення ПС є абсолютно необоротною реакцією. Цей недолік можна усунути введенням в рівняння константи швидкості так званого трансмісійного коефіцієнта (χ), що визначає частку активованих комплексів, які перетворюються в продукти реакції. Хоча для більшості реакцій приймається, що $\chi \approx 1$.

3.2.2. Чотиричленні цикли. Як видно з рисунку 3.1, утворення чотиричленних циклів характерне для катіонів **28-30** та **34-36**. Дані катіони були вибрані для дослідження, оскільки вони мають різну природу крайнього атома замісника (O, S та N відповідно). Також був обраний 2-вінілфенільний катіон у якості контрольного зразка, оскільки електрофільність термінального атома Карбону замісника є нижчою порівняно з вищезгаданими атомами. З іншого боку, порівняння поведінки 2-форміл- та 2-(гідроксиметил)фенільного катіонів є цікавим, тому що дані катіони відрізняються за ступенем гібридизації атома Оксигену та сусіднього атома Карбону (sp^2 та sp^3). Оскільки утворення циклу проходить за рахунок взаємодії вакантної σ -МО *inco*-атома Карбону та неподіленої пари крайнього атома замісника, важливо оцінити реакційну здатність атомів з різною електронегативністю [177].

2-Формілфенільний катіон. Початковим етапом у дослідженні реакції було одержання перехідного стану (**ПС1**) з використанням методу QST3, що зв'язує 2*H*-бензо[*b*]оксет-2-ильний та відповідний арильний катіон. Отриманий **ПС1** має плоску будову (симетрія C_s) з міжатомною відстанню $C(i) \cdots O$, яка дорівнює 2.52 Å. Для підтвердження того, що реакція утворення циклу дійсно проходить через **ПС1**, було проведено розрахунки IRC [187]. На рис. 3.4 а, наведено енергетичний профіль та трансформації геометрії вздовж IRC. Важливим параметром, що дає змогу встановити область існування ПС є реакційна сила $F(\xi)$, що визначається за рівнянням 3.9 [188]:

$$\mathbf{F}(\xi) = \frac{\partial V(\xi)}{\partial \xi}, \quad (3.9)$$

де V – потенціальна енергія, а ξ – координата реакції ($\text{amu}^{1/2} \text{ Bohr}$).

Проекції точок екстремуму на кривій реакційної сили (ξ_1 та ξ_2) на вісь абсцис обмежують область ПС (рис. 3.4 б). При перебігу реакції від $\xi = 0.000$ до $\xi = 5.894$ міжатомна відстань $\text{C}(i)\cdots\text{O}$ поступово зменшується. При $\xi = 1.888 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ з'являється зв'язок $\text{C}(i)\text{--O}$ ($2.170 \text{ \AA}$), про що свідчить поява відповідної критичної точки типу (3,-1). При перебігу реакції у зворотному напрямку від $\xi = 0.000$ до $\xi = -6.114 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$, геометрія ПС поступово змінюється в напрямку утворення структури 2-формілфенільного катіону. Значення ξ_1 та ξ_2 становлять близько -2.0 та $2.8 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$. Якщо у випадку оптимізації структури 2-формілфенільного катіону його стартова геометрія відповідає точці на відрізку кривої, обмеженому вищезгаданими значеннями, процедура завершується одержанням 2*H*-бензо[*b*]оксет-2-ильного катіону. Тому 2-формілфенільний катіон може бути оптимізований лише коли кут $\phi > 90^\circ$. Необхідно зауважити, що у середовищі MeCN оптимізація 2-формілфенільного катіону проходить успішно навіть, коли $\phi < 90^\circ$. Це пов'язане з тим, що електрофільність *inco*-атома Карбону зменшується. З іншого боку це означає, що рівень ξ_1 буде зміщений у бік точки ПС ($\xi_{\text{ПС}}$) і область існування ПС звужується.

2-(Імінометил)фенільний катіон. У даному випадку реакція циклізації веде до утворення катіону бензо[*b*]азетію. Як і у попередньому випадку, було розраховано перехідний стан (**ПС2**) з використанням методу QST3, що має симетрію C_1 і міжатомну відстань $\text{C}(i)\cdots\text{N}$, яка дорівнює $3.324 \text{ \AA}$. На відміну від 2-формілфенільного катіону, у випадку **ПС2** площина замісника є практично перпендикулярною до площини кільця (рис. 3.4, в). При координаті реакції $-7.120 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$, оптимізація була зупинена, що свідчило про досягнення стаціонарної точки, яка відповідає вихідному катіону. Водночас, при перебігу реакції у прямому напрямку продукт з'являється при $\xi = 6.989 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$.

Аналіз параметрів QTAİM показує, що зв'язок $\text{C}(i)\text{--N}$ утворюється при $\xi = 1.928 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$, при цьому міжатомна відстань складає $2.225 \text{ \AA}$. Область іс-

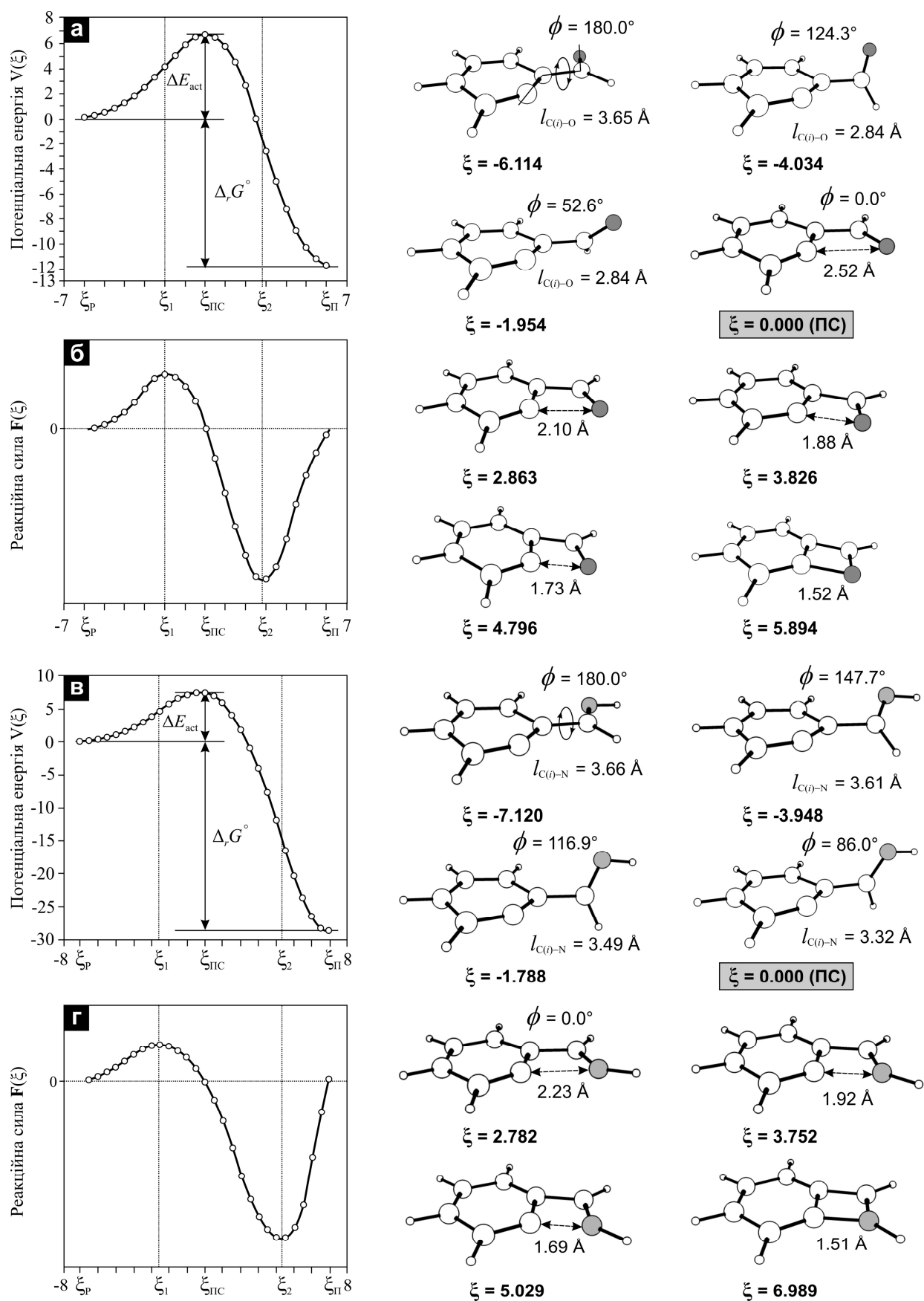


Рис. 3.4. Профіль IRC (а і в) та реакційної сили (б і г) для катіонів **28** і **30** та відповідні трансформації геометрії в ході утворення чотиричленних циклів.

нування ПС обмежується значеннями $\xi_1 = -2.712$ та $\xi_2 = 4.222 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ відповідно (рис. 3.4 г). Варто відмітити, що будова **ПС1** та **ПС2** відповідає структурі іонів Ag^+ , що узгоджується з постулатом Хеммонда. Це особливо характерно для сильноекзотермічних реакцій катіонів **31** та **32**, що розглядають далі.

3.2.3. Утворення п'ятичленних циклів. В якості прикладів для дослідження реакції утворення п'ятичленних циклів були обрані 2-(імінометокси)фенільний (**31**) та 2-(імінометилтіо)фенільний (**32**) катіони оскільки їх циклізації дають одні з найбільших теплових ефектів та найменших енергій активації (табл. 3.3). Відповідні профілі IRC та реакційної сили для даних катіонів наведені на рисунку 3.5.

2-(Імінометокси)фенільний катіон. Розрахований для даної реакції **ПС3**, як видно з рис. 3.5 а, є неплоским з двограним кутом $\phi = 102.4^\circ$. При перебігу реакції в прямому напрямку кут ϕ поступово зменшується і молекула приймає плоску будову. Одночасно з цим міжатомна віддаль $\text{C}(i) \cdots \text{N}$ також зменшується аж до утворення відповідного зв'язку $\text{C}(i) - \text{N}$. Початковою точкою утворення даного зв'язку є $\xi = 8.783$, а відповідна міжатомна відстань становить $3.504 \text{ \AA}$, про що свідчать дані QTAİM-аналізу. У точці з $\xi = 21.178 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ утворення бензо[*d*]оксазол-3-ій катіону є повністю завершеним. З іншого боку, при перебігу реакції у зворотному напрямку, стаціонарна точка з'являється значно ближче до геометрії ПС ($\xi = -7.025 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$). Особливістю профілю IRC катіону **31** є дуже широка область перехідного стану ($\xi_1 = -4.005$ та $\xi_2 = 14.011 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ відповідно) (рис. 3.5 б).

2-(Імінометилтіо)фенільний катіон. У даному випадку перехідний стан **ПС4** характеризується схожим значенням кута ϕ , що становить 95.4° та міжатомною відстанню $\text{C}(i) \cdots \text{N}$, що становить $3.481 \text{ \AA}$ (рис. 3.5 в). Незважаючи на загальну схожість з попереднім випадком, профіль IRC характеризується досить широкою і відносно плоскою областю біля ПС та більш крутим нахилом кривої (рис. 3.5, в). З цього можна зробити висновок, що обертання замісника навколо зв'язку $\text{C}-\text{S}$ є практично безбар'єрним. При перебігу реакції у напрям-

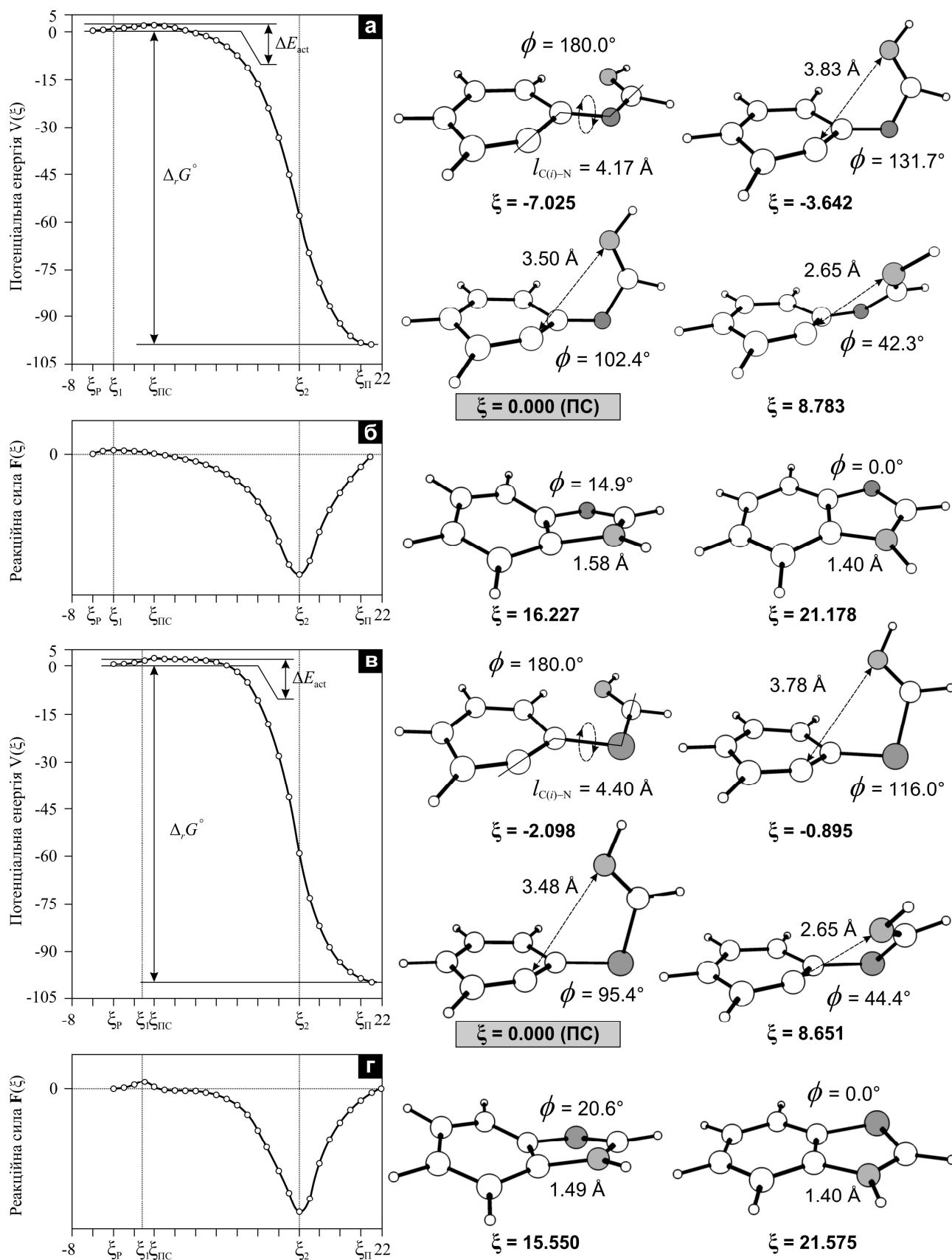


Рис. 3.5. Профіль IRC (а і в) та реакційної сили (б і г) для катіонів **31** і **32** та відповідні трансформації геометрії в ході утворення п'ятичленних циклів.

ку реагенту оптимізація завершується в точці $\xi = -4.098 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$. Навпаки, утворення бензо[*d*]тіазол-3-ий катіону повністю завершується при $\xi = 21.575 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$. Відповідно до даних QTAİM-аналізу зв'язок C(*i*)–N утворюється в точці $\xi = 5.251$, а відповідна міжатомна відстань становить 3.481 Å (рис. 3.5 в). Область існування ПС обмежена точками $\xi_1 = -1.785$ та $\xi_2 = 14.008 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ (рис. 3.5 г); при цьому ξ_1 дуже близька до точки ПС. У середовищі MeCN дана область звужується, оскільки точка $\xi = 0$ зміщується ближче до циклічного продукту.

3.3. Реакційна картина 2-нітрофенільного катіону

Оптимізація геометрії синглетного стану 2-нітрофенільного катіону (**40**) методом DFT(B3LYP)/6-31G(d, p) у газовій фазі дає вкрай несподіваний результат. Структури, одержані за допомогою розрахунків у даному наближенні, зображені на рисунку 3.6. Розширення базисного набору до 6-311G(d, p), як і додавання дифузних функцій, не змінює результатів оптимізації. На відміну від методу DFT(B3LYP), метод HF, а також MP2 знаходять глобальний мінімум для неперегрупованої структури, що існує у формі катіону Ar^+ [177].

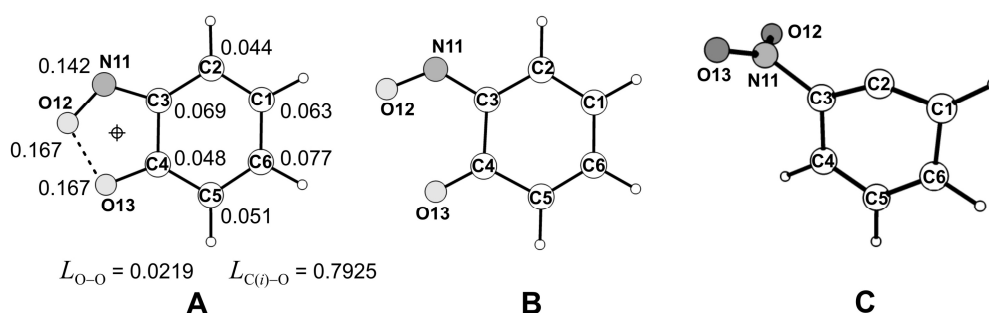


Рис. 3.6. Структура катіону **40** у газовій фазі для синглетного (а), триплетного (б) та синглетного ПС (в), розрахована методом DFT(B3LYP)/6-311G(d, p).

На перший погляд здається, що перегрупована структура (рис. 3.6 а) включає карбонільну та нітрозогрупи. Проте аналіз наявних функціональних груп за допомогою характеристичних смуг коливань в розрахованому ІЧ-спект-

рі перегрупованого катіону **40** (рис. 3.7 а) показує відсутність вказаних груп в синглетному стані та їх присутність в триплетному, про що свідчать інтенсивні смуги поглинання групи C=O при 1641 см^{-1} та N=O при 1718 см^{-1} відповідно (рис. 3.7 а). Синглетний стан перегрупованого катіону характеризується слабким зв'язуванням між двома атомами Оксигену, про що свідчить наявність відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) для утвореного п'ятичленного циклу (рис. 3.6 а). Значення функцій електрофільності Фукуї (f^+) та лапласових порядків деяких зв'язків також наведені на рисунку 3.6 а. Це також відображається в ІЧ-спектрі за наявністю низькочастотної смуги при 224 см^{-1} , що має природу валентного коливання $\text{O}\cdots\text{O}$ (рис. 3.7, а). Таке слабе зв'язування має малу силову константу, що і є причиною низької частоти коливання.

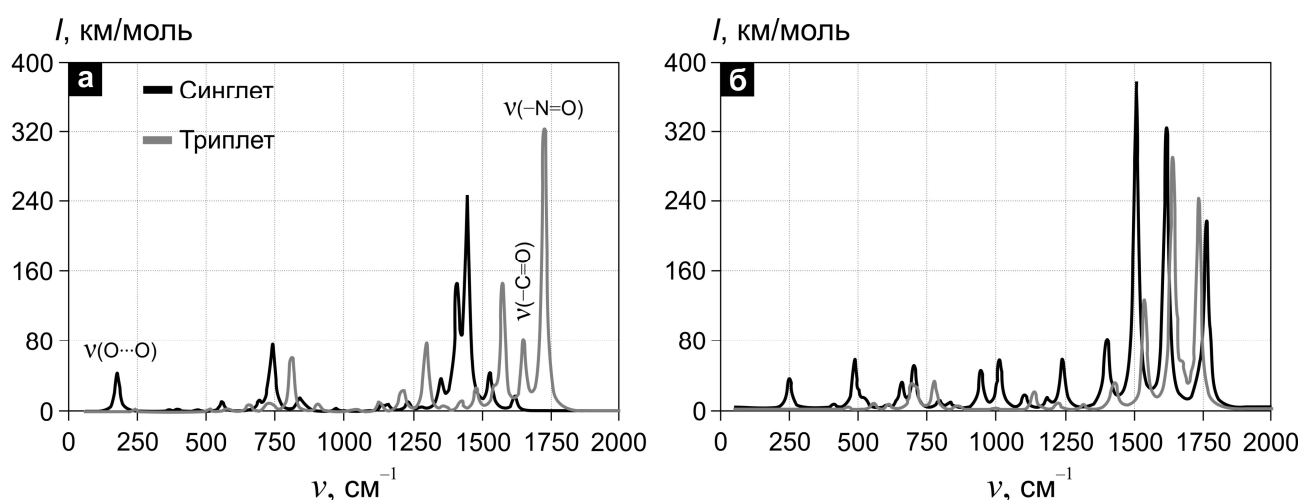
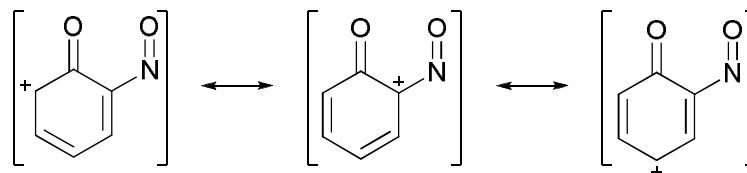


Рис. 3.7. ІЧ-спектри: перегрупованого катіону **40** у синглетному та триплетному станах в газовій фазі (а); синглетного і триплетного карбену, утвореного за рахунок депротонування перегрупованого катіону **40** (б).

Варто зазначити, що триплетний збуджений стан перегрупованого катіону було розраховано, виходячи з геометрії відповідного синглету. Якщо ж оптимізація триплетного стану проводиться, стартуючи зі структури іону Ag^+ , метод DFT(B3LYP)/6-31G(d, p) знаходить мінімум (симетрія C_s) з довжиною зв'язку C–N, яка дорівнює 1.48 Å та довжинами зв'язків N–O, що становлять 1.23 та 1.22 Å . Крім того, локальний мінімум також знайдено у випадку синглет-

ного 2-нітрофенільного катіону, коли двогранний кут площини нітрогрупи з площиною бензенового кільця ϕ_{NO_2} становить 90° (симетрія C_s) з однією уявною частотою ($65i \text{ см}^{-1}$), що відповідає ПС (рис. 3.6 с). Виходячи з класичних уявлень про валентність для такого перегрупованого катіону, можна запропонувати ряд резонансних структур, які наведені нижче.



В полярних середовищах (з використанням РСМ) катіон **40** знаходиться у формі катіону Ar^+ , це очевидно пов'язане з екрануванням вакантної σ -МО молекулами розчинника і зниженням локальної електрофільності *inco*-атома Карбону. Разом з тим в неполярних розчинниках, таких як циклогексан ($\epsilon = 2.023$), перегруповання також відсутнє, як показують представлені розрахунки і лишається характерним лише для реакції у газовій фазі.

У середовищі MeCN оптимізація геометрії як синглетного, так і триплетного станів катіону **40** дає неперегруповані структури. Цікаво, що розраховане значення $\Delta_{\text{T-S}}$ становить всього 11.3 ккал/моль. Таке досить мале значення $\Delta_{\text{T-S}}$ є нехарактерним для іонів Ar^+ , що містять сильні електроноакцепторні замісники оскільки вказана величина значно ближча до 4-Br похідного (9.3 ккал/моль), ніж до 4- NO_2 заміщеного фенільного катіону (22.4 ккал/моль) (табл. 2.4). Наприклад, незважаючи на нижчу електроноакцепторну силу таких замісників, як 2- $\text{CH}=\text{O}$, 2- $\text{CH}=\text{NH}$, та 2- CH_2OH їх розраховані енергії $\Delta_{\text{T-S}}$ становлять 21.1, 13.9 та 13.2 ккал/моль відповідно (табл. 3.2), що також характерне і для *мета*- і *пара*-похідних (табл. 2.4) [177].

Для підтвердження того, що катіон **40** дійсно перегруповується в газовій фазі, було здійснено спроби отримати ПС для даної реакції на основі методу QST3. На жаль, жодного ПС, який би зв'язував ці дві структури не було знайдено. Сканування профілю ППЕ для вищезгаданого ПС показує, що він відповідає простому обертанню нітрогрупи навколо зв'язку C-N (зміні кута ϕ_{NO_2}).

При досягненні точки $\xi = -5.390 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$, кривизна профілю IRC стає більш пологою, це свідчить про знаходження стаціонарної точки. Дана структура повинна розглядатись як короткоживуча проміжна частинка, що утворюється одразу після розпаду відповідного попередника (наприклад, катіону 2-нітрофенілдіазонію або 2-нітрохлоробензену) [2, 3] і характеризується значенням кута $\phi_{\text{NO}_2} = 37^\circ$. Енергетична різниця між формально існуючим 2-нітрофенільним катіоном та його перегрупованою формою складає 65.2 ккал/моль. Отже, стає очевидним, що ці дві структури лежать на різних ППЕ і не існує шляху реакції, який би їх поєднував. Всі ці суперечливі дані, одержані з розрахунків 2-нітрофенільного катіону, разом з неоднозначними результатами експериментів стосовно його реакційної здатності [35], підштовхують до висновку про неможливість існування останнього у синглетному стані [177].

Було показано, що під час фотолізу $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+ \text{BF}_4^-$ в MeCN відповідний катіон Ar^+ утворюється частково або повністю у триплетному стані [116]. Водночас електродонорні замісники, такі як 4-(*трет*)-Bu, 4-NMe₂, як і 4-H приводять до утворення синглетного стану. Базуючись на вищезазначених експериментальних фактах була змодельована реакція фоторозкладу 2-нітрохлоробензену (як аналога $2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+ \text{BF}_4^-$) на основі релаксованого сканування профілю ППЕ (рис. 3.8). В цих розрахунках геометрія була оптимізована в кожній точці з шириною кроку $\Delta l_{\text{C-Cl}} = 0.5 \text{ \AA}$, а далі, в рамках TDDFT, кожна геометрія використовувалась для розрахунків енергій електронних переходів, які ведуть до формування триплетного стану 2-нітрохлоробензену, з метою встановлення їх природи [177]. Розрахунки були проведені в середовищі MeCN, що більше підходить для моделювання гетеролізу зв'язку C–Cl.

У рівноважній точці, що відповідає $l_{\text{C-Cl}} = 1.750 \text{ \AA}$ (синглет) та $l_{\text{C-Cl}} = 1.755 \text{ \AA}$ (триплет), значення $\Delta_{\text{T-S}}$ становить 54.7 ккал/моль. З поступовим віддаленням хлорид-аніону від атома Карбону до 2.000 $\text{\AA}$ значення $\Delta_{\text{T-S}}$ практично не змінюється. Подальше ж відщеплення йону Cl^- супроводжується поступовим зменшенням відповідної енергетичної різниці і при досягненні міжатомної відстані $l_{\text{C-Cl}} = 4.335 \text{ \AA}$ має місце ISC (рис. 3.8).

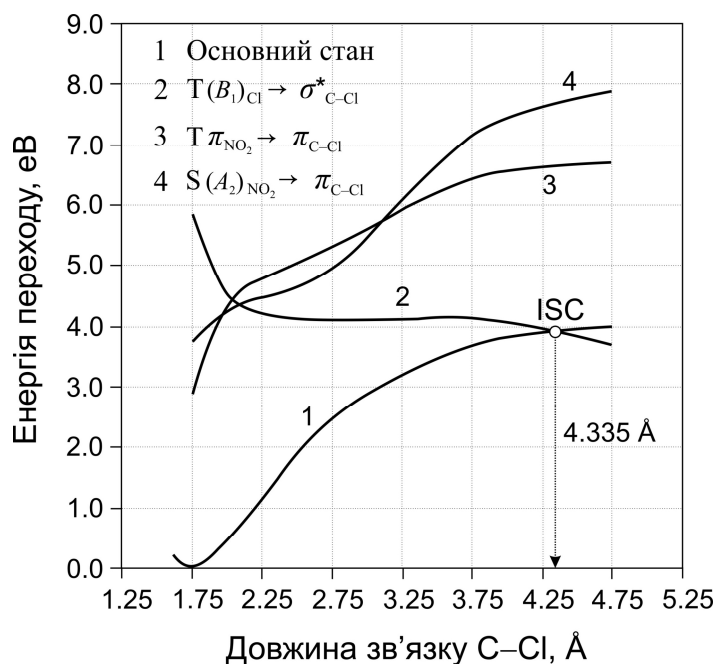


Рис. 3.8. Енергії основного та збуджених станів 2-нітрохлоробензену при різних міжатомних віддалях l_{C-Cl} .

Як видно з рисунку 3.8, крива 1 відповідає основному стану молекули 2-нітрохлоробензену. Його енергія поступово зростає аж до дисоціативного ліміту. Перше триплетне збудження (крива 3) є π - π переходом з МО, локалізованої на нітрогрупі, на нижчу вакантну МО (НВМО), що має зв'язуючий характер уздовж зв'язку C-Cl. Дані орбіталі були схематично записані як π_{NO_2} та π_{C-Cl} відповідно. Четверта крива являє собою перше синглетне збудження з МО, яка подібна за симетрією до орбіталі A_2 в молекулі хлоробензену (симетрія C_{2v}) з вкладом від нітрогрупи $(A_2)_{NO_2}$, на НВМО. Нарешті друга крива відображає найбільш високоенергетичний перехід, що позначений як $T(B_1)_{Cl} \rightarrow \sigma_{C-Cl}^*$. Орбіталь $(B_1)_{Cl}$ є ВЗМО молекули 2-нітрохлоробензену, що має природу, схожу за симетрією з орбіталлю B_1 хлоробензену, з єдиною різницею в тому, що вона включає атом Хлору замість атома Гідрогену. МО σ_{C-Cl}^* є орбіталлю σ -типу, яка має розпушуючий характер уздовж зв'язку C-Cl. Перехід електрону на σ_{C-Cl}^* -МО призведе до послаблення зв'язку C-Cl, полегшуючи відщеплення хлорид-аніону [177].

Коли зв'язок C–Cl є повністю розщепленим, орбіталь $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ перетворюється на МО σ -типу відповідного катіону Ar^+ (рис. 3.9, МО 32) та МО хлорид-йону. Варто також відмітити, що відщеплення молекули азоту від діазокатіонів перебігає шляхом переходу, який має подібну природу до переходу $T(B_1)_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma_{\text{C-Cl}}^*$ [63], при цьому МО $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ є аналогією МО σ_{CN}^* . При переході $T\pi b_1 \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$ в діазокатіоні, з розтягуванням зв'язку C–N, МО σ_{CN}^* перетворювалась аналогічним чином, проте з утворенням МО молекули азоту замість хлорид-йону. Така схожість солей арилдіазонію та хлороаренів за природою МО та електронних збуджень об'єднує ці реагенти як ефективні джерела катіонів Ar^+ у фотохімічних та термічних реакціях [63, 175].

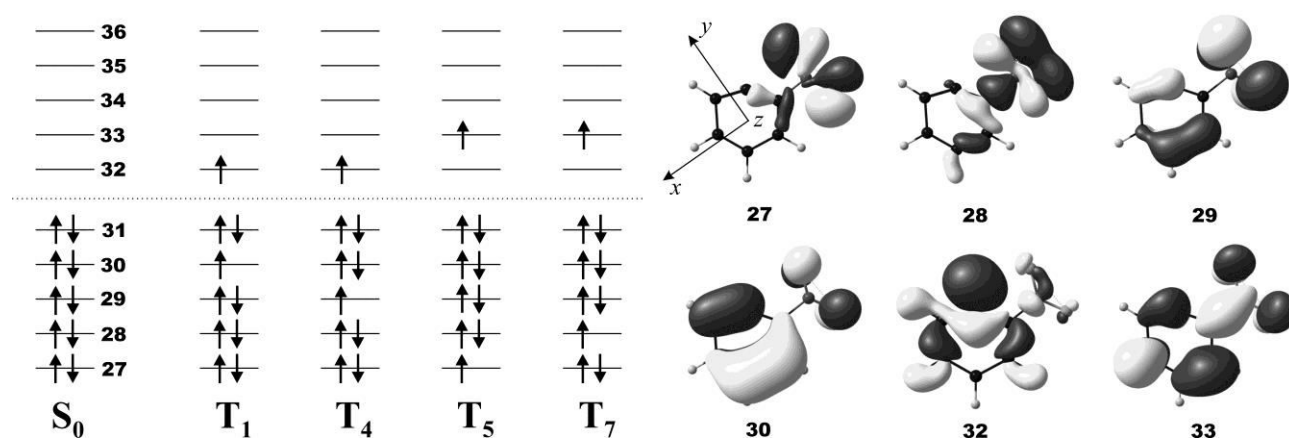


Рис. 3.9. Конфігурації основного синглетного та збуджених триплетних станів 2-нітрофенільного катіону, а також МО, які включені у відповідні переходи.

У рівноважній точці перехід $T(B_1)_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma_{\text{C-Cl}}^*$ вимагає більше, ніж 5.5 еВ (рис. 3.8), але з подовженням зв'язку C–Cl його енергія різко спадає до 4 еВ, зберігаючи дане значення аж до 3.75 Å. Подальше розтягування зв'язку C–Cl спричиняє наступне зниження енергії збудження, і при 4.335 Å з'являється ISC, що є причиною зміни спінової мультиплетності утвореного Ar^+ . $S \rightsquigarrow T$ перехід у 2-нітрофенільному катіоні перебігає за рахунок ефекту COV, що буде докладніше описаний в підрозділі 4.3. В незаміщеному фенільному катіоні можна спо-

стерігати просте обертання спіну навколо одного центру, що забезпечує $\pi \rightarrow \sigma$ перехід. Для 2-нітрофенільного катіону картина СОВ є більш складною за рахунок делокалізації електрону на нітрогрупі.

Хвильові функції катіону **40** були отримані із застосуванням методу CASSCF, в якості активного простору було вибрано 10 електронів на 10 орбіталях. Основний синглетний стан характеризується закритою електронною оболонкою з незначними вкладами від інших конфігурацій, переважно $\sigma^4\pi^2$ [113, 114]. Розраховані конфігурації синглетного та триплетних станів 2-нітрофенільного катіону зображені на рис. 3.9. Матричний елемент СОВ $S_0 \rightsquigarrow T_1$ є ненульовим і становить 1.42 см^{-1} . Ці два стани лежать близько один відносно одного з енергетичною різницею в 11.3 ккал/моль, що характерно для тих іонів Ar^+ , які містять електронодонорні замісники. Цікаво, що перехід $S_0 \rightsquigarrow T_1$ проходить з MO_{30} на MO_{32} , а не ВЗМО, якою є орбіталь під номером 31. MO_{30} є зайнятою π -МО з вкладом від нітрогрупи (p_z орбіталі атома Оксигену). Водночас MO_{32} є орбіталлю сигма типу з основним вкладом на *inco*-атомі Карбону.

Перехід $S_0 \rightsquigarrow T_4$ вимагає 110.0 ккал/моль енергії, але він супроводжується відносно сильною СОВ з матричним елементом, який дорівнює 14.8 см^{-1} . Як і в попередньому випадку, даний процес являє собою $\pi \rightarrow \sigma$ перехід з основним вкладом від нітрогрупи. І навпаки, у випадку збуджень $S_0 \rightsquigarrow T_5$ та $S_0 \rightsquigarrow T_7$ маємо переходи $\sigma \rightarrow \pi$ типу. Зайняті MO_{27} та MO_{28} лежать в площині катіону та є відповідно p_y і p_x орбіталями атомів Оксигену. Перехід $S_0 \rightsquigarrow T_5$ лежить всього лише на 1 ккал/моль вище, ніж перехід $S_0 \rightsquigarrow T_4$, проте він має значно більшу інтенсивність, оскільки матричний елемент СОВ для нього становить 49.3 см^{-1} . Хоча перехід $S_0 \rightsquigarrow T_7$ є найбільш високоенергетичним (115.4 ккал/моль), він також має відносно великий матричний елемент СОВ, що становить 8.4 см^{-1} . Підсумовуючи, слід відмітити, що відносно мале значення матричного елемента СОВ для 2-нітрофенільного катіону говорить про те, що, попавши в триплетний стан, він буде знаходитись в ньому відносно довго.

Очевидно, що утворення нейтрального продукту за рахунок приєднання нуклеофілу до такого катіону слід очікувати саме в цьому положенні. Стабілізація триплетного катіону **40** також може відбутись при депротонуванні. Такі реакції зустрічаються при фотохімічному одержанні іонів Ar^+ , як було показано на прикладі катіону $4\text{-НОС}_6\text{H}_4^+$ [117]. Розрахунки в даній роботі показують, що депротонування атома Карбону C(2) є на 18.7 ккал/моль енергетично вигіднішим, ніж атома Карбону C(1). Утворена сполука буде являти собою триплетний карбен, що на 8.8 ккал/моль стійкіший, ніж відповідний синглет [189].

3.4. Ароматичність циклізованих катіонів

Цікавою особливістю досліджуваних катіонів є те, що вони містять шість *p*-електронів на π -орбіталі делокалізованих по двох кільцях. Тому очевидним постає питання про ароматичність досліджуваних катіонів. На сьогодні найбільш універсальним критерієм ароматичності є магнітний критерій NICS [181]. Суть методу полягає в тому, що ароматичні і антиароматичні сполуки володіють *діатропними* та *параетропними* кільцевими струмами, які характеризуються протилежними за знаком значеннями тензора магнітного екранування. Таким чином, визначивши значення $\text{NICS}(n)$ у критичній точці циклу на різних відстанях від площини кільця ($\text{NICS}(0)$, $\text{NICS}(1)$, ... $\text{NICS}(n)$, n – відстань точки, в якій розраховують NICS до площини кільця в Å), можна зробити висновок про ароматичність даного циклу. Розраховані значення індексів NICS зібрані в таблиці 3.4. Кільця **A** відповідають бензеновому ядру, а **B** – утвореному циклу.

Найбільш важливими є значення індексів $\text{NICS}(1)$, оскільки на даній відстані від ядра перекривання *p*-орбіталей є найбільшим. Як видно з табл. 3.4 значення даних індексів вказують на те, що кільця **B** проявляють антиароматичні властивості для катіонів **28-30**, ароматичні – для катіонів **31-33** і **40**, слабкі ароматичні – для катіону **38** та неароматичні – для катіонів **34-37**. Водночас кільця **A** залишаються ароматичними в катіонах **28**, **30-40** та неароматичним – в катіоні **29** (табл. 3.4). Варто зазначити, що відповідні значення NICS катіонів арилдіазонію практично відповідають бензеновим [190].

Таблиця 3.4

**Індекси NICS, розраховані в наближенні калібрувально-незалежних атомних орбіталей
(GIAO-B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) для катіонів 28-40**

Катіон	NICS(0)		NICS(0.5)		NICS(1.0)		NICS(1.5)		NICS(2.0)		NICS(2.5)		NICS(3.0)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
28	-1.5	19.5	-2.2	17.9	-3.0	1.6	-2.6	4.2	-1.8	1.6	-1.1	0.7	-0.7	0.2
29	2.9	19.8	1.7	20.5	-0.3	14.8	-0.9	7.5	-0.6	3.5	-0.4	1.7	-0.2	0.9
30	0.2	23.9	-0.5	23.7	-10.2	14.8	1.6	6.7	1.1	2.9	0.7	1.3	0.4	0.6
31	-11.3	-10.8	-12.5	-10.3	-11.7	-8.1	-8.4	-5.4	-5.3	-3.5	-3.4	-2.4	-2.3	-1.7
32	-10.7	-12.0	-12.1	-11.5	-11.6	-9.2	-8.4	-6.3	-5.3	-4.1	-3.4	-2.7	-2.3	-1.8
33	-10.9	-12.7	-12.3	-11.9	-11.7	-9.1	-8.4	-6.0	-5.3	-3.9	-3.4	-2.5	-2.2	-1.7
34	-11.4	-2.5	-12.0	-1.5	-10.8	-0.3	-7.5	-0.4	-4.6	-0.5	-2.8	-0.5	-1.8	-0.5
35	-9.5	0.6	-10.6	-0.3	-10.1	-0.6	-7.2	-0.6	-4.4	-0.6	-2.7	0.6	-1.7	0.5
36	-10.0	0.2	-11.0	0.0	-10.3	-0.4	-7.4	-0.7	-4.6	-0.7	-2.8	-0.7	1.8	-0.6
37	-9.9	-3.7	-10.5	-1.2	-9.5	0.3	-6.6	0.0	-4.1	-0.4	-2.5	-0.5	-1.6	-0.5
38	-6.6	0.9	-8.9	-1.3	-9.7	-3.7	-7.4	-3.7	-4.8	-2.9	-3.2	-2.1	-2.1	-1.6
38	-18.6	–	-16.4	–	-11.9	–	-7.4	–	-4.3	–	-2.5	–	-1.6	–
40	-1.9	-21.9	-3.9	-18.4	-5.6	-11.7	-4.8	-6.8	-3.4	-4.0	-2.4	-2.5	-1.7	-1.7

Іншим цікавим структурним критерієм ароматичності є індекс Бьорда (I), який виражається наступним рівнянням [191]:

$$I = 100[1 - (V / V_K)], \quad (3.10)$$

де,

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum_i (N_{i,j} - \bar{N})^2}{n}}, \text{ а } N_{i,j} = \frac{a}{R_{i,j}} - b, \quad (3.11)$$

де i та j визначають кільцеві зв'язки і атоми; n – загальне число зв'язків у циклі. N та $\bar{N}$ – порядки зв'язків Горді та їх середнє значення; $R_{i,j}$ – довжина зв'язку; a та b – емпіричні параметри для кожного типу зв'язків; V_K – еталонне значення параметра V . Для п'яти- та шестичленних циклів воно становить 35.0 та 33.2 відповідно. Чим ближче значення індексу I до 100, тим сильніші ароматичні властивості даної системи.

Окрім критерію Бьорда розповсюдженим структурним критерієм є критерій НОМА [192]. Даний індекс розраховується так:

$$\text{НОМА} = 1 - \sum_i \frac{\alpha_{i,j}}{N} (R_{ref} - R_{i,j})^2 \quad (3.12)$$

де N – число атомів, j – атом, сусідній до атома i , α та R_{ref} – емпіричні параметри для різних типів зв'язків. Чим ближче значення НОМА до 1, тим сильніші ароматичні властивості, до 0 – неароматичні, а якщо $\text{НОМА} \ll 0$ – антиароматичні [192].

Розраховані значення індексів НОМА та I для кілець **A** та **B** катіонів **28-40** наведені в таблиці 3.5. Як видно з даної таблиці кільця **A** є ароматичними відповідно до обох цих критеріїв. Водночас кільця **B** є ароматичними лише у випадку катіонів **31-33** (критерії НОМА та I узгоджені). З іншого боку для катіонів **37** та **38** значення цих критеріїв розходяться. Так за індексом НОМА їх можна віднести до неароматичних, а відповідно до індексу Бьорда – до ароматичних (табл. 3.5). Варто відмітити, що деякі значення в табл. 3.5 не наведені через відсутність відповідних емпіричних значень.

Таблиця 3.5

Значення ароматичності кілець А і В катіонів 28-40, розраховані в рамках критеріїв НОМА (моделі гармонічного осцилятора) та Бьорда (I_n); n – кількість атомів в циклі

Катіон	НОМА		I_n	
	А	В	А	В
28	0.769888	-43.776591	75.968802	–
29	0.778937	-46.238424	77.500893	–
30	0.713346	-0.195679	73.049932	–
31	0.970253	0.305490	93.480762	50.646616
32	0.654211	0.765421	93.094136	64.029311
33	0.955794	0.831922	92.938784	67.464851
34	0.928662	-6.228162	86.192262	–
35	0.969998	-1.868514	92.905604	–
36	0.956224	-2.016207	89.890047	–
37	0.971348	-0.286136	91.185716	35.496621
38	0.829036	-0.001778	83.896677	62.301559
39	0.440971	–	60.848136	–
40	0.499485	–	70.228774	–

Як видно з таблиці 3.4 чотири- та шестичленні кільця у катіонах **28-30** володіють різними за знаком значеннями індексів NICS. Причому кільця **А** проявляють слабкий ароматичний характер, в той час як кільця **В** є строго антиароматичними. Така картина характерна для системи, де має місце часткова локалізація π -електронної густини окремо по кільцях. Зокрема можна висказати припущення, що кільця **А** містять два p -електрони, а кільця **В** – чотири. Водночас у катіонах **31-33** обидва кільця є ароматичними (табл. 3.4 та 3.5). З урахуванням того, що дані структури містять по 10 p -електронів в π -системі, вони нагадують звичайні біциклічні ароматичні гетероцикли, типу бензоксазолу, бензтіазолу та бензімідазолу.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. На основі розрахунків методом DFT(B3LYP) з різними базисними наборами ряду 2-заміщених арильних катіонів, показано, що для них є характерною внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням чотири-, п'яти- та шестичленних циклів. Утворення зв'язку та циклу в ході реакції доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1);
2. Розраховані термодинамічні характеристики реакції, такі як $\Delta_r H^\circ$ та $\Delta_r G^\circ$ вказують на значну екзотермічність процесу, особливо для катіонів **31-33**, для яких $\Delta_r H^\circ$ становить близько -100 ккал/моль. Бар'єри ж активації є незначними і варіюються від 0.73 до 6.83 ккал/моль для катіонів **28-38**. Профілі $F(\xi)$ для катіонів **28**, **30**, **31** та **32** вказують на широку область існування перехідного стану у газовій фазі та її звуження у середовищі MeCN;
3. Застосовуючи адіабатичне наближення для розрахунків $\Delta\eta$ та $\Delta\omega_{ad}$, знайдено вирази, що пов'язують дані різниці з величиною $\Delta_r H^\circ$. Таким чином, розкрито термохімічний зміст принципу максимальної жорсткості та мінімальної електрофільності, оскільки у випадку коли $\Delta_r H^\circ < 0$, тоді $\Delta\eta > 0$, а $\Delta\omega_{ad} < 0$ і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{ad} > 0$;
4. Порівнянням значень критеріїв ароматичності NICS, HOMA та I знайдено, що утворені цикли є ароматичними у катіонах **31-33** та **40**, неароматичними – в катіонах **34-38** та антиароматичними – в катіонах **28-30**. Бензенові ж цикли переважно залишаються ароматичними.

РОЗДІЛ 4

РОЛЬ ТРИПЛЕТНИХ СТАНІВ РЕАГЕНТІВ І ПРОДУКТІВ У ФОРМУВАННІ БАР'ЄРУ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ ДО π -НУКЛЕОФІЛІВ

У даному розділі розкриваються результати досліджень кінетичних аспектів реакції електрофільного приєднання катіонів Ar^+ до широкої низки π -нуклеофілів. Об'єднавши теорію ПС та емпіричне рівняння Майра-Патца і постулюючи, що енергія активації (E_a) даної реакції залежить від значення $\Delta_{\text{T-S}}$ реагентів та продуктів, було розроблено схему кількісної оцінки значень E_a . Розраховані на основі цих величин логарифми констант швидкості ($\log k$) показують досить добре співпадіння з експериментальними даними як для методу PM7, так і DFT(B3LYP). Два можливі маршрути взаємодії π -нуклеофілів з катіонами Ar^+ або арильними радикалами (реакція Меєрвейна) обґрунтовано в залежності від наявності окисно-відновної пари (каталізатора).

4.1. Кореляції електронних характеристик π -нуклеофілів з виходами продуктів реакції Меєрвейна

Для знаходження електронних характеристик π -нуклеофілів, які визначають їх ефективність в реакції Меєрвейна, було встановлено залежність виходів продуктів даної реакції від деяких DFT-параметрів π -нуклеофілів. Одержані графіки залежностей показані на рис. 4.1, а розрахункові дані в таблиці 4.1. Як видно з рис. 4.1, помітна кореляція виходів продуктів реакції Меєрвейна існує лише у випадку енергій $\Delta_{\text{T-S}}$ π -нуклеофілів, (рис. 4.1, а) та енергій НВМО (рис. 4.1 в). Інші графіки демонструють повну відсутність кореляцій (рис. 4.1 б і г). Зрозуміло, що коефіцієнт Пірсона у випадку величин $\Delta_{\text{T-S}}$ π -нуклеофілів не дуже високий ($R = 0.8191$), і більш точна залежність очікується при заміні виходів величинами швидкостей реакції, про що мова буде йти далі. В даному підрозділі на якісному рівні можна вважати вихід продукту пропорційним константі швидкості і в деякому наближенні використовувати значення виходів ці-

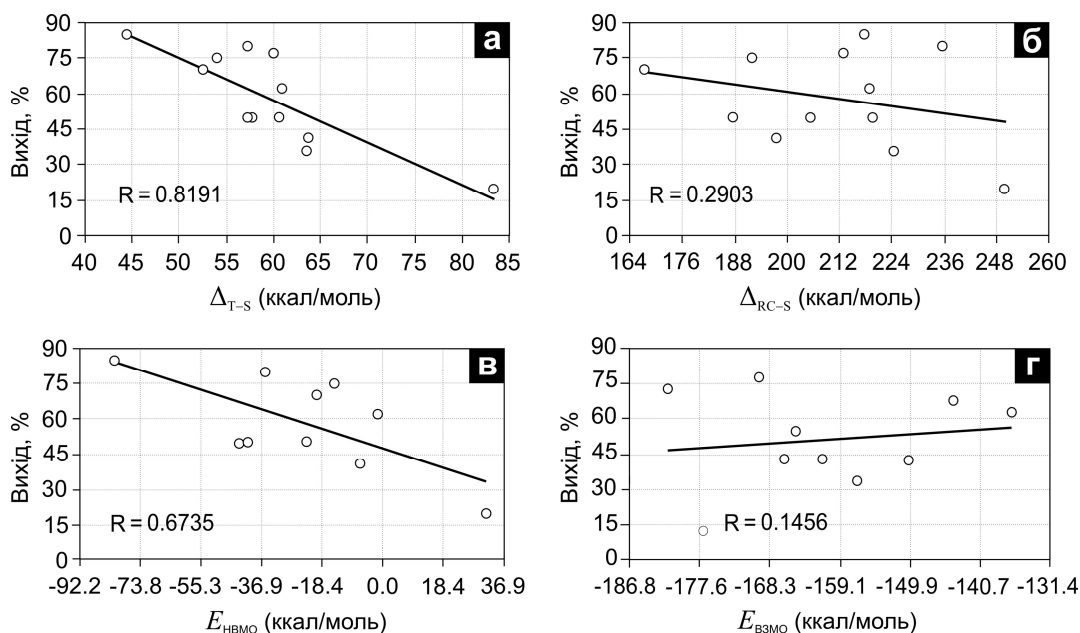


Рис. 4.1. Залежність виходів продуктів реакції від енергії Δ_{T-S} (а), енергій іонізації π -нуклеофілів (б) та відповідних енергій НВМО (в) і ВЗМО (г).

льових продуктів. Як видно з рисунку 4.2, малі енергії енергії Δ_{T-S} характеризують відносно високу активність π -нуклеофілів в умовах реакції Меєрвейна.

Відомо, що ряд π -нуклеофілів вступають в реакцію Меєрвейна навіть у відсутності каталізатора [190, 194]; деякі з цих сполук наведені в таблиці 4.2. Експериментальні дані щодо π -нуклеофілів, наведених в таблиці 4.1, стосуються реакції Меєрвейна, що перебігає у класичних умовах із застосуванням каталізатора – окисно-відновної пари Cu^{2+}/Cu^{+} [195-197]. З іншого боку, сполуки, представлені в таблиці 4.2, відносяться до так званої реакції *аніонарилювання* [175], яка помітно відрізняється умовами від класичного варіанту проведення [198]. Тому виходи продуктів реакції для обох випадків не були порівняні, а для субстратів реакції аніонарилювання були проведені лише розрахунки електронних властивостей (таблиця 4.2).

Ці дані також підтверджують важливість врахування триплетних збуджень субстратів реакції. Як видно з таблиці 4.2, загальною особливістю вказаних сполук є відносно низькі значення Δ_{T-S} (40-62 ккал/моль). У випадку застосування каталізатора, π -нуклеофіли з подібними значеннями Δ_{T-S} дають досить високі виходи продуктів (табл. 4.1). Це говорить про те, що, у відсутності ката-

Таблиця 4.1

Параметри електронної структури модельних π -нуклеofilів (ккал/моль), розраховані методом DFT(B3LYP)/6-31G(d, p) та відповідні виходи [175] продуктів реакції Меєрвейна

№	Назва сполуки	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	$\Delta_{\text{T-S}}$	$\Delta_{\text{RC-S}}$	Вихід, %
1	1,4-Бензохінон	-191.1 ^[a]	-81.6	44.3	221.4	85
2	1,1-Дифенілетилен	-136.5	-19.9	52.4	170.9	70
3	1,3-Бутадієн	-144.1	-14.7	53.9	195.6	75
4	Акрилонітрил	-181.7	-35.8	57.1	239.2	80
5	Метилметакрилат	-166.5	-23.3	57.2	209.2	50
6	Акролеїн	-184.4 ^[a]	-41.2	57.3	223.4	50
7	1-Бромоетен	-159.9	-2.3	60.2	217.1	77
8	Кумарин	-150.0	-43.6	60.5	191.3	49.9
9	1-Хлороетен	-165.0	-1.4	60.9	222.5	62
10	Малеїнімід	-171.9	-62.9	63.4	228.0	36
11	Вінілацетат	-156.8	-6.7	63.8	201.4	41
12	Ацетилен	-177.2	31.8	83.4	253.5	20

^[a]У випадку 1,4-бензохінону розглядається В_{1g} -МО кільця, а не ВЗМО. Для інших молекул розглядаються відповідні зв'язуючі π -МО ненасиченого фрагменту.

Таблиця 4.2

Параметри електронної структури π -нуклеofilів (ккал/моль), які реагують у некаталітичних умовах реакції аніонарилювання, розраховані методом DFT(B3LYP)/6-31G(d, p)

№	Назва сполуки	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	$\Delta_{\text{T-S}}$
1	Ферроцен	-154.2 ^[a]	5.3	40.5
2	1,4-Бензохінон	-191.1 ^[a]	-81.6	44.4
3	(1,2,2-Трифлуоровініл)бензен	-140.8	-22.5	45.4
4	(1-Бромовініл)бензен	-145.5	-28.2	49.8
5	(1-Хлоровініл)бензен	-146.0	-27.8	50.6
6	Метилметакрилат	-166.5	-23.3	57.3
7	1,1-Дихлороетен	-167.3	-10.9	57.3
8	Метилакрилат	-170.7	-28.7	59.3
9	1-Хлороетен	-165.0	-1.5	60.9
10	Алілгліцидиловий етер	-165.9 ^[a]	6.1	61.8
11	Ізопропеніл ацетат	-149.6	-3.0	62.1

^[a]Замість ВЗМО розглядається В_{1g} -МО кільця. Для інших молекул розглядаються відповідні зв'язуючі π -МО фрагменту $\text{C}=\text{C}$.

лізатора, реакція перебігає лише через утворення катіонів Ar^+ , тоді як у присутності каталізатора відкривається додатковий маршрут реакції, що передбачає участь арильних радикалів. Наявність двох реакційних каналів знижує загальну енергію активації реакції, що і є причиною відносно високих виходів продуктів. Варто відмітити, що значення енергій ВЗМО і НВМО варіюються в досить широких межах.

Важливу роль в механізмі ініціювання триплетного збудження π -нуклеофілів під час реакції електрофільного або радикального приєднання відіграють парамагнітні іони Ar^+ або радикали [175, 193, 194]. Подібне ініціювання може відбуватись за рахунок механізму обмінного змішування з парамагнітними частинками [134, 135]. Цікаво, що К. Калниньш запропонував використовувати енергію триплетнозбуджених комплексів реагентів у розрахунках E_a як різницю $E_{T_1} - \sum E_R$ [146]. При цьому вважалось, що енергії синглетних S_1 та триплетних T_1 станів близькі за енергіями і утворюють чотирикратно вироджені за спіном реакційні стани $(S \cdot T)_1$. Подібні уявлення про природу активованого комплексу є досить близькими до розроблених в даній роботі, про що мова йтиме згодом.

4.2. Пропонований механізм утворення продуктів реакції

4.2.1. Хлорарилування. Прийнятим механізмом реакції Меєрвейна, що пояснює утворення продуктів хлорарилування, на сьогодні вважається редокс-ініційоване вільнорадикальне приєднання до алкенів [63]. Хоча механізм, що включає утворення катіон-радикалів π -нуклеофілів є найбільш вичерпним [199], він має один суттєвий недолік – неспроможність пояснити перебіг реакції за відсутності каталізатора. Підвищену активність деяких π -нуклеофілів в реакціях арилювання та хлорарилування (некаталізовані умови) було пояснено відносно низьким окисно-відновним потенціалом ненасичених систем. Але така гіпотеза не дає достатнього пояснення всіх особливостей, виділених з широкого спектру експериментальних даних щодо синтетичного застосування реакції Меєрвейна.

Базуючись на одержаних розрахункових даних, описаних в попередньому підрозділі, було запропоновано два незалежні маршрути реакції Меєрвейна. Один з них, що передбачає участь в ході реакції арильних радикалів – це вільнорадикальне приєднання (рис. 4.2, маршрут А). Даний маршрут протікає лише у присутності редокс пари (каталізатору), наприклад, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$. Інший маршрут являє собою йонне (електрофільне) приєднання, що перебігає у відсутності каталізатора (рис. 4.2, Б). Як слідує з цієї загальної схеми, першим кроком реакції є гетероліз ароматичної солі діазонію з наступним відщепленням молекули азоту і утворенням відповідного Ar^+ **I**. Цей процес є добре відомим й ініціюється або дією світла, або температури в полярних розчинниках [16-18].

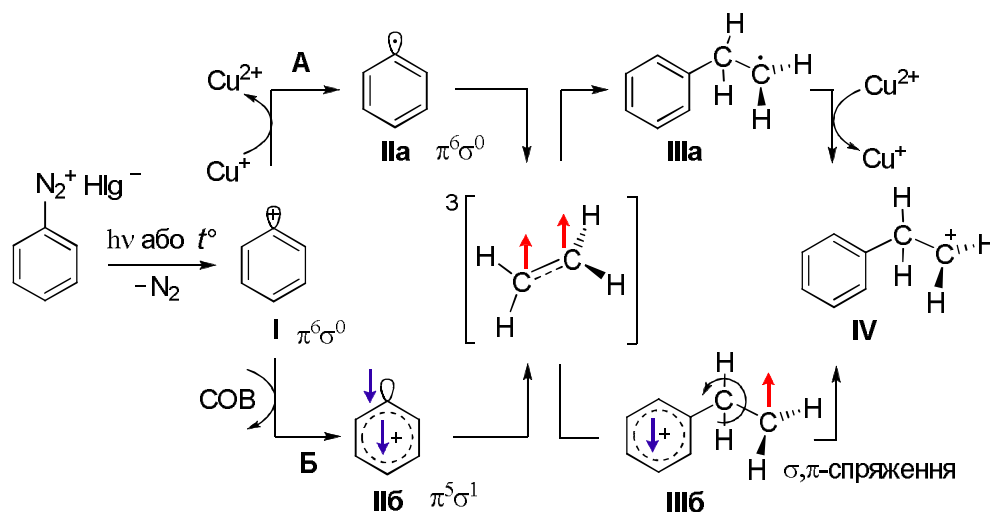
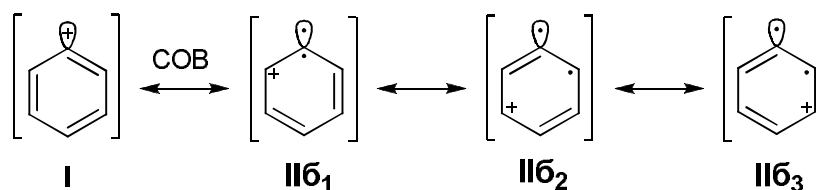


Рис. 4.2. Механізм реакції Меєрвейна для каталітичних (маршрут А) та некаталітичних (маршрут Б) умов.

Подальший маршрут перебігу реакції прямо залежить від присутності каталізатора ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$, тощо) в реакційному середовищі, який відновлює арильний σ -катіон **I** до відповідного радикалу **IIa** (рис. 4.2, А). У випадку відсутності каталізатора (рис. 4.2, Б) катіон **I** може перейти у σ,π -катіон **IIб**, що має триплетну природу. Як було показано в розділах 1-3, мультиплетність основного стану катіону **I** визначається природою замісника в ароматичному ядрі. З такими замісниками, як $n\text{-NH}_2$, $n\text{-NMe}_2$ тощо, основний стан катіону є *триплетним*. У інших випадках іони Ar^+ мають основний синглетний стан, але можуть легко ізомеризуватись в бірадикальний катіон **IIб** за рахунок концертного розпарення

пари π -електронів, один з яких переходить на вакантну sp^2 σ -орбіталь, а інший π -електрон може зайняти одне з декількох положень, утворюючи ряд резонансних структур [75].



Такий процес має місце за рахунок сильної COB в катіонах Ar^+ . Подібний $S_0 \rightsquigarrow T_1$ перехід ($\text{I} \rightsquigarrow \text{IIb}_1$) є ефективно дозволеним, згідно із класифікацією заборонених за спіном реакцій, оскільки цей перехід включає одноцентровий інтеграл COB. Структура IIb_1 дає найбільший вклад у повну хвильову функцію, що впливає з аналізу спінової густини. Таким чином, для обох маршрутів реакції (рис. 4.2) утворені проміжні частинки IIa і IIb є парамагнітними.

Відомо, що обмінна взаємодія парамагнітної частинки з іншою діамагнітною молекулою призводить до $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу останньої. Отже, як видно з рис. 4.2, як арильний радикал IIa , так і триплетний Ar^+ IIb можуть спричинити $S_0 \rightsquigarrow T_1$ перехід в молекулі π -нуклеофілу (етилену). Взаємодія триплетного етилену і триплетного катіону Ar^+ може призвести до можливого синглетного, триплетного та квінтетного станів всієї системи, залежно від типу комбінації перекривання. Подвійний триплетний стан з нульовим загальним спіном (синглет) може забезпечити подальше хімічне перетворення проміжного інтермедіату IIb . Обидва маршрути реакції включають перехід з розщепленням спінів і наступним утворенням збудженого синглетного бірадикального катіону IIIb та арилкільного радикалу IIIa . Останній був зафіксований в модифікованих умовах реакції Меєрвейна з використанням техніки ЕПР [199].

Наступним кроком реакції є перетворення інтермедіатів IIIa і IIIb у спільний карбокатион IV , який далі приєднує протийон, утворюючи продукт хлорарилування (у випадку хлоридів арилдіазонію як арилюючих реагентів). Необхідно зауважити, що неспарений електрон крайнього атома Карбону бічного ланцюга в бірадикальному катіонному аддукті IIIb переходить у кільце

за рахунок надспряження з σ -МО атомів Гідрогену сусідньої CH_2 групи. Отже, виходячи з описаної схеми, можна охарактеризувати принципові стадії утворення продукту хлорарилювання як у випадку каталітичних, так і некаталітичних умов реакції Меєрвейна.

Звісно, попереднє обговорення не означає, що субстрати реакції (π -нуклеофіли) зазнають прямого $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу, оскільки значення Δ_{T-S} для подібних молекул досить високе і триплетні збуджені стани не можуть бути ефективно заселені при кімнатній температурі або навіть при помірному нагріванні. Проте, в ході зближення з іоном Ag^+ або радикалом, дане значення зменшується і, як запропоновано К. Калниньшем, в активованому комплексі стає рівним нулю [152]. Оскільки для перебігу реакції A_R або A_E необхідно в будь-якому випадку розірвати подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ в молекулі субстрату, хорошим прикладом ролі $^3(\pi\pi^*)$ стану T_1 є реакція повороту навколо $\text{C}=\text{C}$ зв'язку в етилені. ППЕ станів S_0 та T_1 утворюють *конічний перетин* в точці з кутом (ϕ) повороту групи CH_2 , що становить близько 70° [141]. При цьому $\Delta_{T-S} = 0$ і дана точка відповідає ПС. Таким чином, триплетні стани π -нуклеофілів не обов'язково повинні утворюватись в явному вигляді, а величина Δ_{T-S} опосередковано впливає на значення E_a реакціях типу A_R або A_E . Проте варто відзначити, що поверхні перехідних металів, зокрема міді, як буде показано в наступному розділі, можуть утворювати з триплетними π -нуклеофілами комплекси, що доступні навіть при термічній активації.

4.2.2. Арилювання. Залежно від умов реакції Меєрвейна можуть утворюватись як продукти *хлорарилювання*, так і власне *арилування*. Одним з найбільш важливих факторів, що впливає на співвідношення продуктів реакції, є рН реакційного середовища. Наприклад, хлорарилування метилметакрилату перебігає при рН 1-2, тоді як арилювання його відбувається при рН~5 [200]. Як видно з рис. 4.2, продукт арилювання має утворюватись на стадії проміжного інтермедіату **IV**, оскільки він є спільним для обох маршрутів реакції. Тому продукти арилювання завжди присутні в реакційному середовищі незалежно від

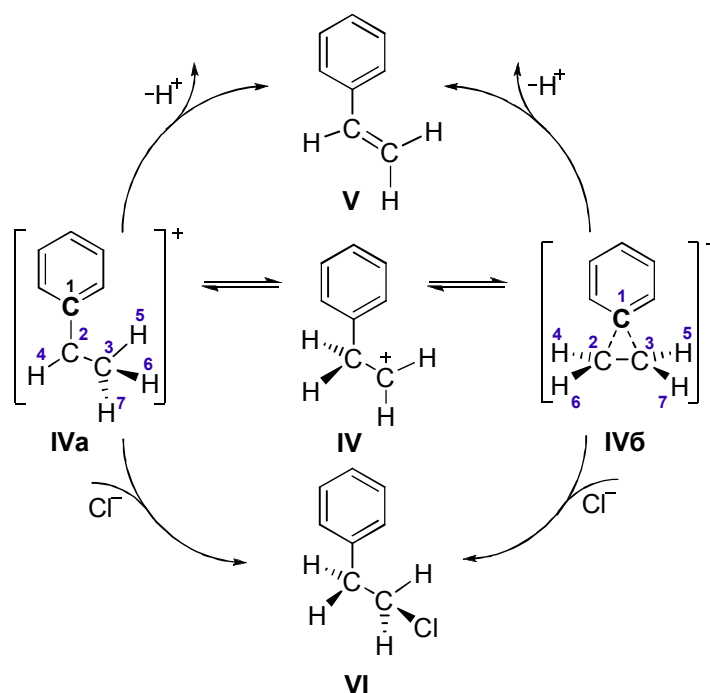


Рис. 4.3. Утворення продуктів арилювання **V** та хлорарилування **VI**.

застосування каталізатора.

Розрахунки синглетного стану карбокатиону **IV** методом DFT(B3LYP)/6-31G(d, p) показують, що в залежності від стартової геометрії, може відбутись або перехід протону з утворенням катіону **IVa**, або пройти перегрупування у спіро[2,5]окта-4,7-дієнільний (фенонієвий) катіон **IVb** (рис. 4.3). Структури типу **IVb** були також одержані в розрахунках А. Альбіні та ін. [114, 120]. Катіон **IVa** є на 13.1 ккал/моль стабільнішим, ніж катіон **IVb**. Проте геометрія карбокатиону **IV** дуже залежить від природи π -нуклеофілу. Наведена вище картина характерна для етилену в якості субстрату реакції. Цікавим є той факт, що позитивний заряд в катіонах **IVa** і **IVb** локалізований переважно на атомах Гідрогену етиленового фрагменту, а не на атомах Карбону. Заряди на атомах та довжини зв'язків в катіонах **IVa** і **IVb** наведені в таблиці 4.3, а нумерація атомів показана на рис. 4.3.

Як видно з таблиці 4.3, атоми Гідрогену 6 і 7 катіону **IVa** та всі атоми Гідрогену катіону **IVb** мають відносно високий позитивний заряд. Ці катіони можуть депротонуватися, утворюючи стирен **V** (арилування) або приєднати нуклеофіл з утворенням (2-хлороетил)бензену **VI** (хлорарилування) (рис. 4.3).

Подібні результати були отримані під час фотоіндукованого йонного арилювання алкенів за Меєрвейном [114].

А. Домбровський [200] запропонував механізм арилювання як відщеплення молекул CuCl та HCl від комплексу радикалу **IIIa** з молекулою CuCl_2 , але цей процес є цілком незалежним від рН. До речі, наявність продуктів арилювання в некаталітичних умовах стає цілком незрозумілою. Водночас кислотність Н-атомів в катіоні **IV** ($\text{p}K_a$) прямо визначається концентрацією йонів H^+ . Згідно з принципом Ле Шательє, зростання концентрації протонів знижує $\text{p}K_a$ катіону **IV**. Отже, за низького рН, основним продуктом реакції буде продукт хлорарилування, і навпаки.

Таблиця 4.3

Заряди на атомах та довжини зв'язків в катіонах **IVa і **IVб**, розраховані методом DFT(B3LYP)/6-31G(d, p)**

Атом	Заряд		Зв'язок	Довжина, Å	
	IVa	IVб		IVa	IVб
C(1)	0.126	-0.068	C(1)–C(2)	1.391	1.628
C(2)	-0.017	-0.169	C(2)–C(3)	1.469	1.433
C(3)	-0.389	-0.169	C(2)–H(4)	1.091	1.084
H(4)	0.185	0.201	C(3)–H(5)	1.088	1.084
H(5)	0.167	0.201	C(3)–H(6)	1.101	1.084
H(6)	0.207	0.201	C(3)–H(7)	1.101	1.084
H(7)	0.207	0.201	—	—	—

4.2.3. Побічні реакції. Реакція Меєрвейна супроводжується рядом побічних реакцій [200]. В даному підрозділі більш докладно розглядається полімеризація субстрату, оскільки утворення інших побічних продуктів, наприклад продукту реакції Гаттермана-Зандмейєра [18], цілком зрозуміле, виходячи із схеми на рис. 4.2. Досі полімеризацію субстрату реакції Меєрвейна вважали виключно як радикальний процес. Але в даній роботі пропонується концепція двох паралельних маршрутів радикальної та катіонної полімеризації, основні стадії якої проілюстровані на рис. 4.4. В якості прикладу підтвердження можливості перебігу останньої варто розглянути діазореакції вінілових етерів

[198]. У класичних умовах хлорарилування вінілових етерів завжди супроводжується повним дегідрохлоруванням і гідролізом цільових продуктів з утворенням арилацетальдегідів [198]. Цей процес також супроводжується і полімеризацією вихідних вінілових етерів.

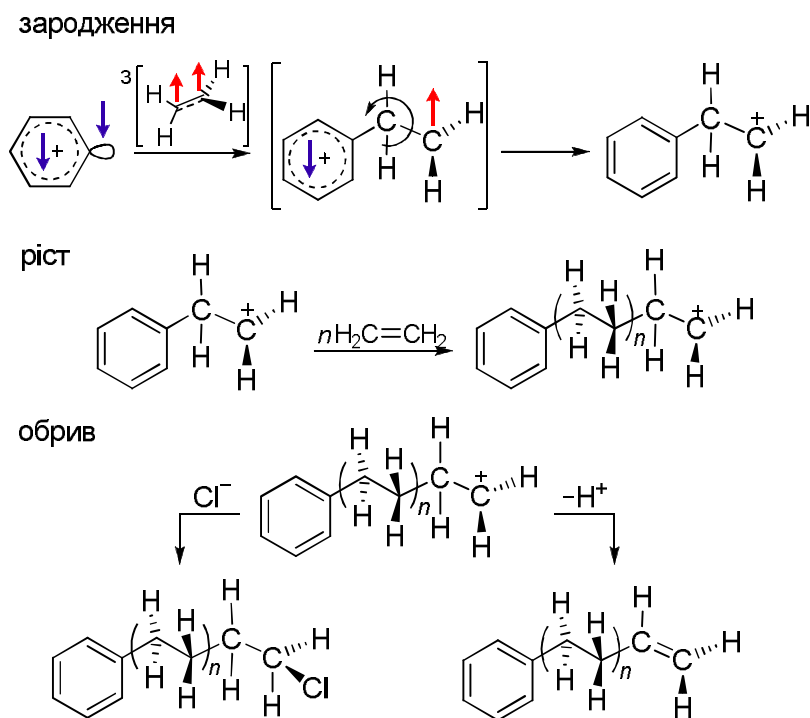


Рис. 4.4. Катіонна полімеризація субстрату як побічна реакція.

У. Мюллер та ін. [201] показали, що онієві частинки ефективно ініціюють катіонну фотополімеризацію вінілових етерів. Це визначає важливу роль діазокатіонів, катіонів Ar^+ та йонів Купруму в подібній ініціації. З іншого боку, *ацетоксиарилування* вінілових етерів, яке проводиться у середовищі безводної (льодяної) ацетатної кислоти та у відсутності каталізатора, є радикальним процесом і забезпечує добрі виходи продуктів ацетоксиарилування вінілових етерів [198]. Ці продукти є схожими за структурою до тих, що утворюються в класичних умовах реакції Меєрвейна з єдиною різницею в тому, що замість залишку Cl^- приєднується $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$. Варто відмітити, що фіксація адитивних димерів типу $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5$ вказує на присутність радикальної полімеризації, а зниження виходів полімерних продуктів ацетоксиарилування

вінілових етерів, при переході від умов йонної взаємодії до радикальної – наявність катіонної полімеризації [199] (рис. 4.4).

4.3. Ефекти спин-орбітальної взаємодії

Оскільки переходи $S_0 \rightsquigarrow T_1$ є забороненими за спіном неадіабатичними процесами, у першому наближенні вони можуть розглядатись як такі, що є індукованими слабкою СОВ між ППЕ поблизу МЕСР. Ці два спінові стани фенільного катіону проілюстровані на рис. 4.5.

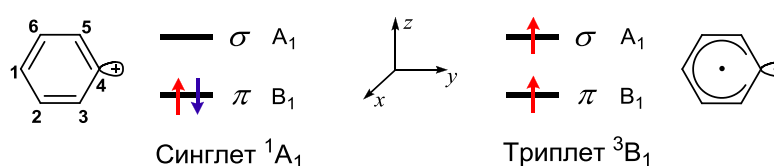


Рис. 4.5. Конфігурації синглетного і триплетного станів фенільного катіону.

Для двоелектронного випадку, показаного на рис. 4.5, синглетною і триплетною хвильовими функціями є:

$$S = \sigma^1 \sigma^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (4.1)$$

$$T^z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma^1 \pi^2 - \sigma^2 \pi^1) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha^1 \beta^2 + \alpha^2 \beta^1), \text{ при } M_S = 0, \quad (4.2)$$

де T^z є триплетним спіновим підрівнем з нульовою проекцією на вісь z , яка зазвичай є віссю квантування зовнішнього магнітного поля ($M_S = 0$). При розщепленні в нульовому полі (РНП) мають місце три спінові підрівні, які застосовуються для розрахунків ефектів СОВ в багатоатомних молекулах. Нульові проекції спіну на інші осі x та y можуть бути задані так само. В групі симетрії C_{2v} σ -МО належить до неприводимого представлення A_1 , а π -МО належить до B_1 . В цьому випадку необхідно визначити лише СОВ між станами 1A_1 і 3B_1 , які показані на рис. 4.5. Тоді ефективний одноелектронний оператор Гамільтона може бути записаний у формі:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^n \sum_A \zeta_A \left[(l_{iA}^x s_i^x) + (l_{iA}^y s_i^y) + (l_{iA}^z s_i^z) \right], \quad (4.3)$$

де ζ_A – константа СОВ для валентної оболонки атома А, одержана від розщеплення термів в атомних спектрах. В розрахунках *ab initio* вона являє собою одноцентровий інтеграл СОВ, який може бути розрахований з використанням або ефективного заряду ядра, або при прямому застосуванні атомного оператора СОВ в повній формі Брейта-Паулі, що включає взаємодію *спін-інша орбіталь*. Величини l_{iA}^x і s_i^x це x -проекції орбітального і спінового кутових моментів для i -того електрону, а l_{iA} – кутовий момент, зосереджений на атомі А. Тільки z -компонента цього оператора дає ненульовий матричний елемент між станами 1A_1 і 3B_1 , оскільки обидва ці стани представлені простими конфігураціями МО (рис. 4.5), що відрізняються в заселенні π та σ -МО.

Беручи до уваги рівняння 4.1, 4.2 та 4.3, одноелектронний орбітальний інтеграл може бути представлений в такій формі (рівняння 4.4):

$$\begin{aligned} \langle S | H_{SO} | T^z \rangle &= \\ &= \left\langle \sigma^1 \sigma^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \left| \sum_A \zeta_A (l_{1A}^z s_1^z + l_{2A}^z s_2^z) \right| \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma^1 \pi^2 - \sigma^2 \pi^1) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha^1 \beta^2 + \alpha^2 \beta^1) \right\rangle = \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_A \langle \sigma | \zeta_A l_A^z | \pi \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} B_{\sigma\pi}^z \end{aligned} \quad (4.4)$$

Отже, матричний елемент СОВ між синглетним і триплетним станами, зображеними на рисунку 4.5, відповідно становить:

$$B_{\sigma\pi}^z = i \sum_A \zeta_A (C_{y,\sigma}^A C_{x,\pi}^A - C_{x,\sigma}^A C_{y,\pi}^A) \quad (4.5)$$

Оскільки матричний елемент СОВ являє собою комплексне число, то він не має фізичного змісту. Фізичний зміст має квадрат матричного елементу СОВ, що пропорційний швидкості $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу. Константа швидкості може бути виражена за допомогою «золотого правила Фермі»:

$$k_{S \rightsquigarrow T} = \frac{2\pi\rho_T}{\hbar} \left| \langle \psi_S | H_{SO}^z | \psi_T \rangle \right|^2 \left| \langle \chi^S \chi^T \rangle \right|^2, \quad (4.6)$$

де χ^S та χ^T – коливальні хвильові функції; $\left| \langle \chi^S \chi^T \rangle \right|^2$ – фактор Франка-Кондона; ρ_T – густина триплетного стану. Обидва ці фактори виражають перехід енергії в коливання або незворотне перетворення в теплоту. Атом А, що дає найбільший вклад в інтеграл (4.5), є *inco*-атомом Карбону C(4) (рис. 4.5). З механічної точки зору СОВ може бути представлена як поворот спіну навколо осі z , що забезпечується високим вкладом густини неспареного π -електрону (структура **Пб₁**) на одному центрі ($C_{x,\pi}$). Проведені розрахунки з мінімальним валентно-розщепленим базисним набором (3-21 G) дають значення 0.4. Подібні результати отримані в методі DFT з використанням базису 6-31 G [175].

Прості розрахунки матричного елементу СОВ на одному центрі (рівняння 4.5), показаному на рисунку 4.5, дають значення 13 см^{-1} , але це є ідеалізованим наближенням без врахування інших атомів Карбону кільця. Дійсно, складна форма сигма хвильової функції (A_1) з сильною делокалізацією електрону на інших атомах Карбону вимагає врахування вкладів усіх атомів кільця в розрахунках матричного елементу СОВ. З урахуванням даного уточнення, відповідне значення склало 8 см^{-1} для напівемпіричних розрахунків в наближенні PM3 та 5.4 см^{-1} для *ab initio* розрахунків методом CASSCF. Ці дані повністю підтверджують результати, одержані Дж. Харві та ін. [89, 90], що одержав матричний елемент між станами 1A_1 та 3B_1 , використовуючи наближений одноелектронний спін-орбітальний оператор Гамільтона. Таким чином, не дивлячись на відносно мале значення матричного елемента СОВ, даний ефект відіграє важливу роль в $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходах в подібних системах.

4.4. Зв'язок між швидкістю реакції електрофільного приєднання та енергією синглет-триплетного розщеплення π -нуклеofilів

В підрозділі 4.2 було показано, що в області ПС реакції катіонів Ar^+ з π -нуклеофілами має місце значний вклад конфігурації їх триплетного $^3(\pi\pi^*)$ стану

за рахунок обмінної взаємодії між π -нуклеофілами та триплетними іонами Ag^+ (рис. 4.2) [134, 135, 138, 173-176]. Так синглетний бірадикальний катіон **IIIб** відповідає так званому «двохтриплетному синглетному стану» аддукту. Даний якісний підхід є простим шляхом ілюстрації деформації хвильової функції відкритої електронної оболонки [173, 175-177]. Приймаючи до уваги утворення катіону **IIIб**, висота бар'єру $\Delta^\ddagger G^\circ$ має бути пропорційною енергії $\Delta_{\text{T-S}}$ π -нуклеофілів:

$$\Delta^\ddagger G^\circ \propto \Delta_{\text{T-S}} \quad (4.7)$$

Описаний в підрозділі 4.1 підхід для кількісної оцінки ефективності даної реакції, який базувався на кореляції між значеннями $\Delta_{\text{T-S}}$ та ізольованими виходами відповідних продуктів давав незначний коефіцієнт кореляції ($R = 0.8191$) [175]. Причиною цього є непряма залежність між даними величинами. Окрім того кінцевий вихід продукту залежить від ряду суб'єктивних факторів, що не можуть бути враховані в розрахунках. Базуючись на вищезазначеному, краща залежність очікується між величинами $\Delta_{\text{T-S}}$ відповідних π -нуклеофілів та логарифмом константи швидкості ($\log k$). Оскільки іони Ag^+ є типовими електрофілами, а досліджувані ненасичені сполуки – типовими π -нуклеофілами, логарифм константи швидкості може бути виражений за допомогою рівняння Майра-Патца [172, 202], яке було модифіковане А. Альбіні та ін. [171] для Ag^+ :

$$\log k = s(E + eN_{\text{exper}}), \quad (4.8)$$

де N_{exper} – відносна реакційна здатність (параметр нуклеофільності), E – незалежний від нуклеофілу параметр електрофільності, s (від 1 до 1.5 для алкенів) та e (0.33 для катіонів Ag^+) – емпіричні параметри [171].

У випадку використання одного й того ж іону Ag^+ в якості електрофілу, $E = \text{const}$. Крім того, оскільки в якості нуклеофілів використовуються лише π -нуклеофіли, тоді параметр s варіюється в дуже вузькому інтервалі [171]; тому можна вважати, що $s \cong \text{const}$. Експериментальний параметр нуклеофільності (N_{exper}) в рівнянні 4.8 можна замінити розрахунковим індексом нуклеофільності

(N_{calcd}) [203], оскільки $N_{\text{exper}} \propto N_{\text{calcd}}$. Даний індекс N_{calcd} зазвичай розраховують в рамках вертикального наближення (за теоремою Купманса):

$$N_{\text{vert}} = E_{\text{HOMO}(Nu)} - E_{\text{HOMO}(TCE)}, \quad (4.9)$$

де $E_{\text{HOMO}(Nu)}$ та $E_{\text{HOMO}(TCE)}$ – енергії ВЗМО даного нуклеофілу та тетраціаноетилену (ТСЕ) як еталону. Нещодавно було зроблено значний вклад в розуміння нуклеофільності та електрофільності за рахунок поєднання теорії ПС та теорії МО [204]. Було показано, що відносна реакційна здатність даної частинки може бути охарактеризована за значеннями енергій ВЗМО та НВМО. Відносна нуклеофільність корелює з енергією ВЗМО нуклеофілів [204], що також впливає з рівняння 4.9. З іншого боку оцінка значень N в рамках енергій ВЗМО (вертикальне наближення) є розумним лише у випадку так званого «стандартного» базисного набору 6-31G(d) [157, 168, 169].

В розділі 2 було показано як розширення базисного набору впливає на значення енергій ВЗМО та НВМО. Тому для розрахунків значень N рівняння 4.9 було модифіковане для переходу від вертикального до адіабатичного наближення [173] в наступній формі:

$$N_{ad} = (\mathcal{E}_{TCE}^{*+} - \mathcal{E}_{TCE}^0) - (\mathcal{E}_{Nu}^{*+} - \mathcal{E}_{Nu}^0) [(E_{elec(TCE)}^{*+} + ZPVE_{TCE}^{*+}) - (E_{elec(TCE)}^0 + ZPVE_{TCE}^0)] - \\ - [(E_{elec(Nu)}^{*+} + ZPVE_{Nu}^{*+}) - (E_{elec(Nu)}^0 + ZPVE_{Nu}^0)], \quad (4.10)$$

де, $\mathcal{E}_{TCE}^{*+}$, $\mathcal{E}_{TCE}^0$, $\mathcal{E}_{Nu}^{*+}$ та $\mathcal{E}_{Nu}^0$ – повні енергії окисненої катіон-радикальної та початкової нейтральної форми ТСЕ та даного нуклеофілу при 0 К. Таким чином, для серії π -нуклеофілів, які реагують з одним катіоном Ar^+ маємо просте співвідношення $\log k \propto N_{ad}$.

Приймаючи до уваги відношення 4.7 та підставивши його в рівняння 3.8, записане в логарифмічній формі, маємо [186]:

$$\ln k(T) \propto \ln \left(\frac{k_B T}{hc^0} \right) - \frac{\Delta_{T-S}}{RT} \quad (4.11)$$

Об'єднаємо рівняння 4.8 та 4.11, приймаючи до уваги, що $N_{\text{exper}} \propto N_{ad}$. Тоді, після спрощення всіх констант, одержимо кінцеве співвідношення:

$$N_{ad} \propto \frac{1}{\Delta_{T-S}} \quad (4.12)$$

З метою перевірки даної кореляції були розраховані значення Δ_{T-S} та N_{ad} для серії 35 різних π -нуклеofilів, включаючи алкени, алкіни та алкадієни. Одержані результати переконливо свідчать про зростання вкладу домішки електронної оболонки триплетних станів π -нуклеofilів при зближенні з триплетним катіонами Ag^+ під час формування перехідного комплексу. Таким чином, висота бар'єру активації корелює із значенням Δ_{T-S} відповідного π -нуклеofilу. Насправді це не означає, що триплетні стани останніх дійсно утворюються вздовж координати реакції. Дана кореляція викриває багатоконфігураційну природу ПС реакції нуклеofilно-електроfilного приєднання із значним вкладом конфігурації так званого «подвійного триплетного» синглетного стану. З практичної точки зору, оцінка швидкості реакції на основі обговорюваної кореляції є досить простою і швидкою в порівнянні із класичною процедурою оптимізації ПС.

4.5. Природа залежності

$S \rightsquigarrow T$ збудження π -нуклеofilів, що розглядаються в даній роботі, відносяться до електронних переходів із зв'язуючої на розпушуючу МО по відношенні до зв'язків $C=C$ або $C \equiv C$ і утворення триплетного стану $^3(\pi\pi^*)$. У випадку незаміщеного етилену, ацетилену та 1,3-бутадієну такими станами є вертикальні збуджені стани $\tilde{A}^3B_{1u}$, $\tilde{A}^3\Sigma_u^+$ та $\tilde{A}^3B_u$ відповідно. МО, що приймають участь у формуванні таких станів зображені на рисунку 4.6. З іншого боку, адіабатичні стани, які відповідають даному типу триплетних збуджень відомі своєю викирвленою або скрученою геометрією [141]. Триплетні молекули етилену, ацетилену та 1,3-бутадієну належать до точкових груп симетрії D_{2d} , C_{2v} та C_s . Водночас стани $^3(\pi\pi^*)$ характеризуються двома неспареними електронами та розірваним кратним зв'язком Карбон-Карбон. Тому молекула в цьому стані є повністю готовою для реакції з триплетним реагентом з утворенням повного синглет-

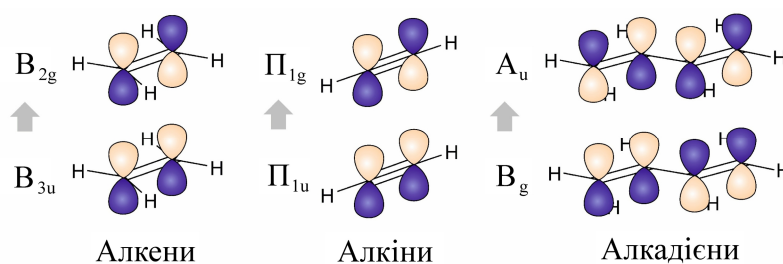


Рис. 4.6. МО, що приймають участь у формуванні триплетного стану $^3(\pi\pi^*)$.

ного спінового стану всієї реагуючої системи (наприклад, катіон **IIIб**, рис. 4.2).

З метою підтвердження вищезазначеного було проведено розрахунки енергій Δ_{T-S} між основним синглетним та відповідним триплетним станами серії 35 різних π -нуклеofilів; результати наведені в таблиці 4.4. Дані сполуки були обрані серед попередньо досліджених в реакціях з ароматичними діазосолями [200]. Останні сполуки здатні генерувати або арильні радикали, або катіони, в залежності від умов проведення реакції [62, 63, 175, 205-207]. Як видно з таблиці 4.4, значення Δ_{T-S} , індексів нуклеofilності (N_{ad}) та енергій іонізації (IE_{ad}) чітко лінійно корелюють між собою. Відповідний графік залежності зображений на рисунку 4.7 а. Він характеризується коефіцієнтом Пірсона, що становить 0.9229 і є достатньо високий для підтвердження даної залежності.

Для більшості досліджуваних π -нуклеofilів триплетний стан $^3(\pi\pi^*)$ утворюється за рахунок електронного переходу з ВЗМО на НВМО. Тому проста процедура (UKS) оптимізації першого збудженого триплетного стану може бути успішно застосованою для розрахунків значень енергій Δ_{T-S} (табл. 4.4). Останні величини були також порівняні з відповідними значеннями енергій ВЗМО для перевірки наближення, розробленого в роботі [204] (рис. 4.7 б); дана кореляція має дещо менший коефіцієнт Пірсона (0.8545). Причиною цього є застосований в даній роботі базисний набір, про що більш детально мова йшла вище.

Водночас у випадку сполук **19**, **29**, **31** та **35** триплетний стан $^3(\pi\pi^*)$ знаходиться вище за енергією, ніж перший триплетний стан. Тому для таких сполук відносно положення стану $^3(\pi\pi^*)$ було визначене за допомогою розрахунків на основі TDDFT. Одержані результати наведені в таблиці 4.5. Аналогічно до

Таблиця 4.4

Значення Δ_{T-S} (в ккал/моль), індекси нуклеофільності (N_{ad}), енергії іонізації IE_{ad} та енергії ВЗМО (у eV) для серії 35 π -нуклеофілів

№	Назва сполуки	Δ_{T-S}	N_{ad}	IE_{ad}	$E_{НОМО}$
1	<i>транс,транс</i> -1,3,5,7-Октатетраєн	33.0	3.97	7.23	-5.67
2	(1,2,2-Трифлуоровініл)бензен	41.5	2.92	8.28	-6.58
3	2-Фурилнітроетилен	43.5	2.57	8.62	-6.91
4	1-Бromo-1-фенілетилен	46.8	3.01	8.19	-6.57
5	Хлоропрен	47.5	2.41	8.79	-6.83
6	Трихлороетилен	48.2	1.95	9.25	-7.28
7	1-Хлоро-1-фенілетилен	48.4	2.93	8.26	-6.68
8	1-Хлоро-1,3-бутадієн	49.7	2.72	8.48	-6.56
9	Ізопрен	50.4	2.77	8.43	-6.44
10	1,3-Бутадієн	50.4	2.54	8.65	-6.54
11	Ізопропенілацетилен	50.8	2.42	8.77	-6.72
12	Вінілацетилен	51.5	2.05	9.15	-6.91
13	2-Вінілпіридин	51.5	2.75	8.45	-6.66
14	<i>транс</i> -1,2-Дихлороетилен	52.1	1.81	9.38	-7.26
15	<i>цис</i> -1,2-Дихлороетилен	52.2	1.78	9.42	-7.27
16	Метилметакрилат	53.5	1.99	9.21	-7.49
17	Метилвінілкетон	53.6	1.78	9.41	-7.15
18	1,1-Дихлороетилен	54.6	1.64	9.56	-7.44
19	1,4-Бензохінон	54.9	2.23	8.96	—
20	1,2-Дихлороацетилен	55.4	1.44	9.76	-7.45
21	Метилакрилат	56.0	1.55	9.64	-7.82
22	Акрилова кислота	56.0	1.22	9.98	-8.02
23	1,3-Дихлоро-2-бутен	56.4	2.17	9.03	-7.26
24	Хлороетилен	57.6	1.44	9.75	-7.38
25	1,1-Дифлуороетилен	59.0	1.03	10.17	-7.66
26	Пропілен	60.0	1.81	9.39	-7.07
27	Етилен	60.1	0.98	10.22	-7.57
28	Хлороацетилен	66.7	0.86	10.33	-7.72
29	Акролеїн	68.7	1.02	10.18	—
30	Бromoацетилен	69.9	1.15	10.05	-7.55
31	Малеїнімід	76.5	0.19	11.00	—
32	Пропіолова кислота	77.7	0.77	10.43	-8.24
33	Пропіналь	78.8	0.74	10.45	-7.97
34	Ацетилен	82.1	0.04	11.15	-8.08
35	Фероцен	115.8	-0.65	11.85	—

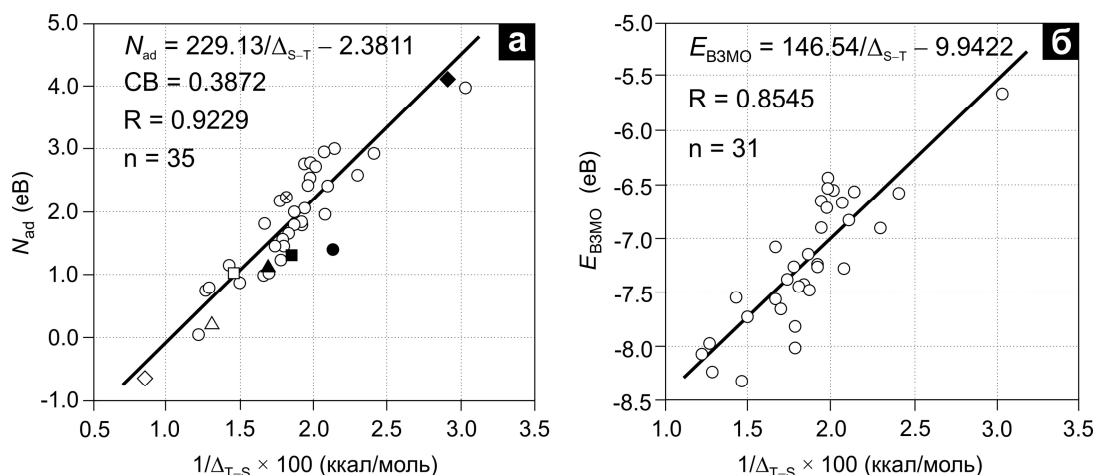


Рис. 4.7. (а) Залежність між індексом нуклеофільності π -нуклеofilів N_{ad} (в еВ) та значеннями $1/\Delta_{T-S}$ (в ккал/моль); R – коефіцієнт Пірсона; CB – стандартне відхилення; n – число точок. Заповнені маркери відповідають значенням, розрахованим за енергіями перших триплетних збуджень та основних станів катіон-радикалів 1,4-бензохінону (●), акролеїну (■), малеїніміду (▲) та фероцену (◆); (б) Залежність між енергіями ВЗМО π -нуклеofilів (в еВ) та значеннями $1/\Delta_{T-S}$ (в ккал/моль).^{*)}

Таблиця 4.5

Відповідні збуджені триплетні та катіон-радикальні електронні стани, що застосовувались для розрахунків значень Δ_{T-S} та N_{ad} сполук 19, 29, 31 та 35

№	Триплет		Катіон-радикал	
	Стан	Природа переходу	Стан	Природа переходу
19	$4\ ^3B_{3g}$	ВЗМО–2 $\rightarrow$ НВМО	$2\ ^2B_{2g}$	ОЗМО–1 $\rightarrow$ НВМО
29	$2\ ^3A'$	ВЗМО –1 $\rightarrow$ НВМО	$1\ ^2A''$	ОЗМО $\rightarrow$ НВМО
31	$3\ ^3B_2$	ВЗМО –1 $\rightarrow$ НВМО	$1\ ^2A_2$	ОЗМО–1 $\rightarrow$ НВМО
35	$14\ ^3B_2$	ВЗМО –4 $\rightarrow$ НВМО+1	$12\ ^2B_1$	ОЗМО–3 $\rightarrow$ НВМО

стану $^3(\pi\pi^*)$ положення катіон-радикального (дублетного) стану, що утворюється при відщепленні електрона від π -зв'язуючої МО були також знайдені за допомогою TDDFT розрахунків (табл. 4.5). Ці більш високоенергетичні три-

^{*)} В дану кореляцію не увійшли сполуки **19**, **29**, **31** та **35** оскільки їх ВЗМО належать до п-типу і їх енергії не відповідають за реакційну здатність кратного зв'язку.

плетні та дублетні стани були згодом оптимізовані і їх енергії були використані для розрахунків значень Δ_{T-S} та N_{ad} (табл. 4.4, рис. 4.7 а). Хоча наближення TDDFT, в принципі, не зовсім підходить для розрахунків дублетних станів, все ж було знайдено, що даний метод дає досить розумні результати при оптимізації збуджених триплетних та дублетних станів (табл. 4.4, рис. 4.7 а).

Варто відмітити, що доречність застосування TDDFT для передбачення енергії дублетних збуджень буде також продемонстрована в розділі 6. Величини Δ_{T-S} та N_{ad} , розраховані за допомогою процедури оптимізації першого триплетного збудженого та основного катіон-радикального дублетного стану також наведені для порівняння, у вигляді заповнених маркерів (рис. 4.7 а). Як видно з рисунку 4.7 а, тільки коректне врахування вищих збуджених триплетних та дублетних станів при розрахунках значень Δ_{T-S} та N_{ad} забезпечує досить добру кореляцію. Отже, з таблиці 4.4 та рисунку 4.7 а випливає, що молекули ненасичених сполук з відносно малими значеннями Δ_{T-S} (30-50 ккал/моль) є сильними π -нуклеофілами, оскільки їх значення N_{ad} є досить високими (4-2 eV).

4.6. Розрахунки бар'єру активації з використанням значення Δ_{T-S}

В даному підрозділі описується розроблений метод для передбачення енергії активації (E_a) для реакцій π -нуклеофілів з електрофілами [208]. Завдяки наявним експериментальним даним стосовно констант швидкості, в якості модельної реакції була обрана взаємодія п'яти різних алкенів з *n*-метоксибензгідрильним катіоном [172, 202]. Даний підхід базується на попередньому обговоренні про важливість врахування триплетних збуджених станів реагентів у формуванні бар'єру активації бімолекулярних електрофільно-нуклеофільних реакцій [138, 139]. Попередні квантово-хімічні розрахунки показали можливість інтеркомбінаційної конверсії в області перехідного комплексу [138, 141].

Метод розрахунку значень E_a схематично зображений на рисунку 4.8. Він включає три ключові енергетичні параметри, що впливають на величини E_a – h_1 , h_2 та h_3 . Відповідно до рисунку 4.8, параметр h_1 – це різниця між сумою повних енергій збуджених триплетних $^3(\pi\pi^*)$ станів реагентів (**b**) та їх основних

синглетних станів (**a**); h_2 – теплота реакції, а h_3 відповідає різниці між початковим рівнем (**a**) та триплетним рівнем продуктів (**d**). Виходячи з відповідних позначень, E_a може бути легко розрахована відповідно до рівняння 4.13:

$$E_a(\text{теор}) = \frac{h_1 h_3}{h_1 - h_2 + h_3}, \text{ (ккал/моль)} \quad (4.13)$$

Розраховані за схемою (рис. 4.8) значення $E_a(\text{теор})$ були порівняні із відповідними значеннями $E_a(\text{експер})$, одержаними із застосуванням рівнянням 3.7 та ряду відомих з експерименту значень $\log k$ [172, 202]. Оскільки розрахунки параметрів h_1 , h_2 та h_3 вимагають значних машинних затрат, було вирішено застосувати нещодавно розроблений напівемпіричний метод з оновленою параметризацією PM7 [209]. На сьогодні він є одним із найбільш надійних інструментів серед напівемпіричних методів, придатних для моделювання широкого спектру сполук, особливо за рахунок додавання дисперсійної поправки та поправки на утворення Н-зв'язків. Даний метод також був схвалений як придатний для досить точного передбачення оптичних властивостей молекул [210].

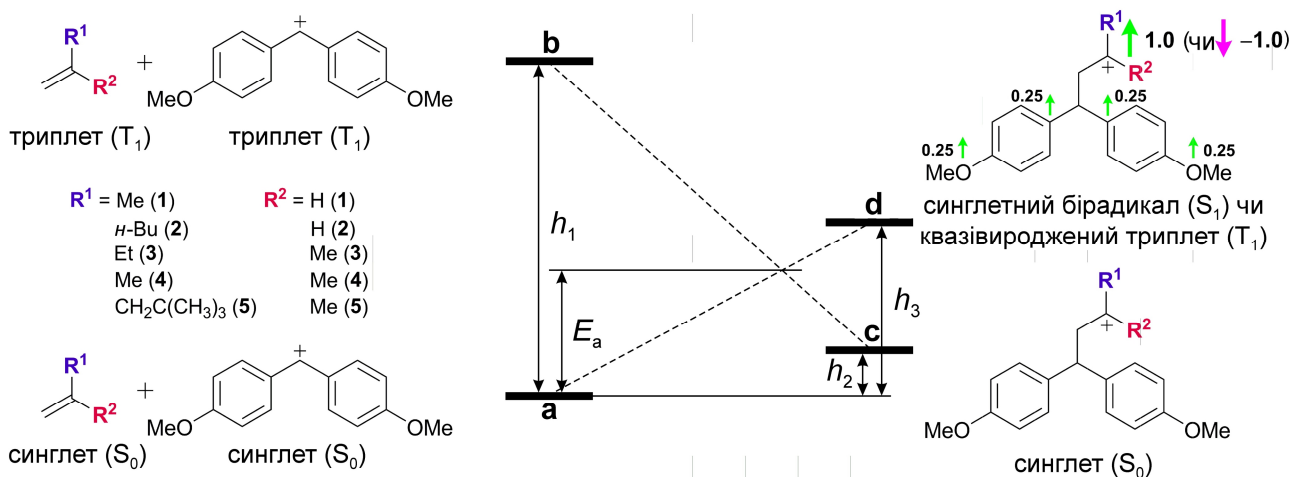


Рис. 4.8. Енергетична діаграма, що ілюструє як значення Δ_{T-S} π -нуклеofilів впливає на E_a реакції *p*-метоксибензгидрильного катіону з алкенами. З геометричної точки зору величина E_a є проекцією енергії точки перетину прямих **ad** та **bc** по відношенні до рівня енергії **a**.

Цікаво, що в порівнянні з методом DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) у середовищі CH_2Cl_2 , метод PM7 показує практично точне кількісне співпадіння відпо-

відних значень $E_a(\text{теор})$ та $E_a(\text{експер})$ (табл. 4.6). Графік залежності даних величин зображений на рисунку 4.9, а значення Δ_{T-S} даних алкенів, *n*-метоксибензгідрильного катіону та відповідних аддуктів наведені в таблиці 4.7.

Хоча у випадку застосування метода DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) величини $E_a(\text{теор})$ є дещо вищими, ніж відповідні значення $E_a(\text{експер})$ (30-32 ккал/моль) (табл. 4.6), у якісному відношенні вони досить добре корелюють ($R = 0.9737$). Проте метод PM7 все ж є точнішим в даному випадку, оскільки коефіцієнт Пірсона становить 0.9944 (рис. 4.9). В оригінальному якісному підході схема на рисунку 4.8 включала синглетні бірадикальні стани продуктів (рівень **d**, рис. 4.8) [138, 139] (подібно до катіону **IIIb** на рис. 4.2). З іншого боку, розрахунки таких систем є досить затратними з точки зору машинного часу, та ускладненими відомою проблемою спінового «забруднення», спричиненого застосуванням метода порушеної симетрії. Для проведення подібних розрахунків належним чином необхідно використовувати багатоконфігураційні методи, як наприклад CASSCF [211], CASPT2, NEVPT2 [212], тощо.

Таблиця 4.6

Рівні енергії в геометричній схемі на рис. 4.8. (h_1 , h_2 та h_3) (в ккал/моль) та відповідні значення $E_a(\text{теор})$ і $E_a(\text{експер})$ (в ккал/моль), розраховані методом PM7 та DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p) у середовищі CH_2Cl_2

Параметр		Алкен 1	Алкен 2	Алкен 3	Алкен 4	Алкен 5
PM7	h_1	59.9	59.6	59.6	59.1	57.1
	h_2	5.6	3.7	-6.7	-5.9	-6.0
	h_3	16.0	16.4	13.8	13.2	11.2
	$E_a(\text{теор})$	13.6	13.5	10.3	10.0	8.6
B3LYP	h_1	99.1	99.1	99.2	99.5	95.7
	h_2	20.2	20.0	10.7	12.7	13.4
	h_3	37.6	37.4	38.8	38.9	37.6
	$E_a(\text{теор})$	32.0	31.8	30.2	30.8	30.0
$E_a(\text{експер})$		14.7	14.4	10.7	10.6	9.6
log k		-3.027	-2.733	1.265	1.367	2.456

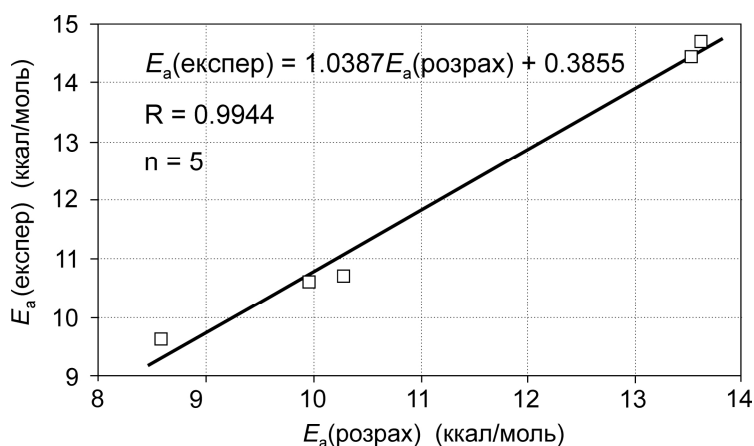


Рис. 4.9. Графік залежності бар'єру активації (в ккал/моль), розрахованого за рівнянням 4.13, $E_a(\text{теор})$ від значень, розрахованих за допомогою рівняння 3.8 $E_a(\text{експер})$; величини $\log k$ для оцінки значень $E_a(\text{експер})$ взяті з робіт [172, 202].

Таблиця 4.7

Величини Δ_{T-S} (ккал/моль) молекул алкенів (R1-R5), *n*-метоксибензгідрил катіону (ВНС) та аддуктів (P1-P5) наведених на схемі (рис. 4.8), розраховані методами PM7 та DFT(B3LYP)/6-31+G(d,p) у середовищі CH_2Cl_2

Метод	R1	R2	R3	R4	R5	ВНС	P1	P2	P3	P4	P5
PM7	32.6	32.3	32.3	31.8	29.8	27.3	10.4	12.7	20.5	19.1	17.2
DFT	60.4	60.3	60.5	60.8	56.9	38.8	17.4	17.4	28.0	26.2	24.2

В рамках даної роботи було запропоновано використання процедури, створеної командою розробників GAUSSIAN09 для розрахунків ефектів анти-феромагнітного зв'язування [165]. Розподіл спінової густини в отриманих триплетних та синглетних бірадикальних аддуктах пропілену та *n*-метоксибензгідрильного катіону наведені на рис. 4.10. Як і очікувалось альфа та бета спіни в синглетному бірадикалі **5b** локалізовані на окремих молекулярних сайтах, причому один з них практично повністю локалізований на пропіленовому фрагменті, тоді як протилежний спін розподілений по бензенових ядрах та атомах Оксигену метоксигруп (рис. 4.10 та 4.11). Розподіл спінової густини в подібних катіонних аддуктах повністю узгоджується з уявленнями про формування «двохтиплетного» синглетного стану (катіон **IIIб**, рис. 4.2). Проте варто заува-

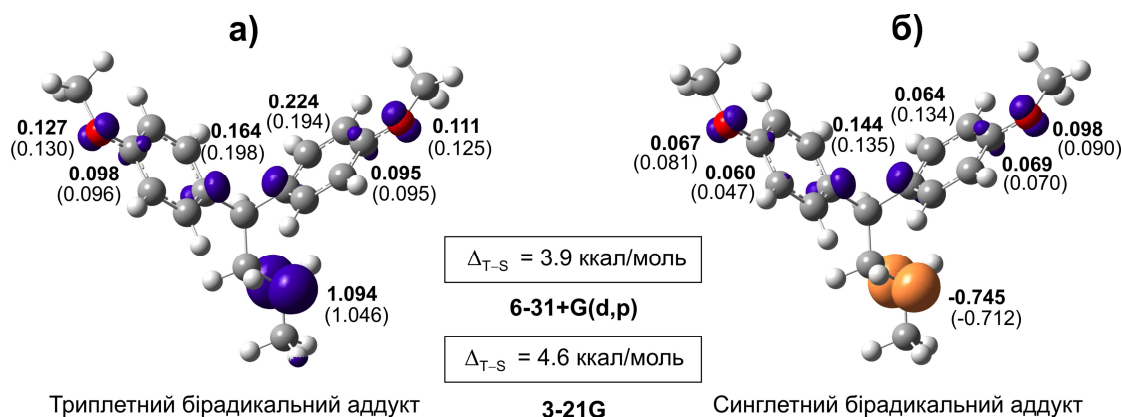


Рис. 4.10. Основні вклади спінової густини за Маллікеном в триплетному (а) та синглетному (б) бірадикальних аддуктах пропілену та *p*-метоксибензгідрильного катіону, розраховані методами UB3LYP/6-31+G(d,p) та UB3LYP/3-21G (значення в дужках).

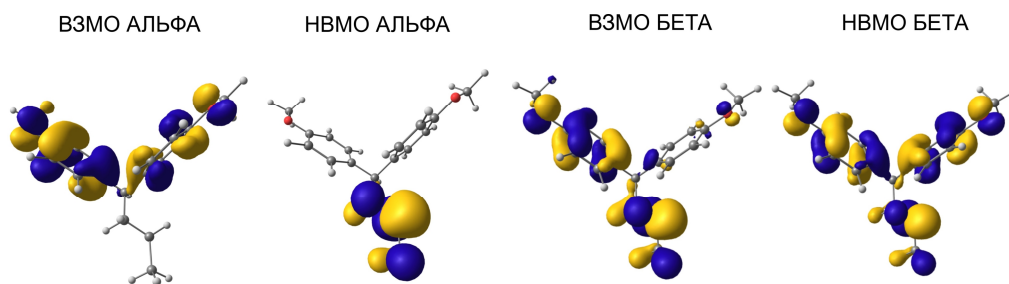


Рис. 4.11. Граничні молекулярні орбіталі синглетного бірадикалу **5b**, розраховані методом DFT(B3LYP)/6-311+G(d,p).

жити, що схема оцінки енергії активації (рис. 4.8) справедлива лише у тих випадках, коли $E_a > 0$. Як показують розрахунки катіонних аддуктів, що утворюються при атаці молекул π -нуклеofilів синглетними катіонами Ar^+ , значення $E_a < 0$. Це пов'язано з тим, що енергія утворених фенонієвих катіонів (типу **IV6**, рис. 4.3) дуже низька і тепловий ефект даної реакції вказує на значну екзотермічність. З подібною проблемою зіткнулись і інші дослідники [204], тому сьогодні йде пошук вирішення проблеми кінетичного описання подібних реакцій.

Відомо, що формалізм UKS DFT зазвичай передбачає основний синглетний стан бірадикалів [208]. Представлені в даній роботі результати також показують, що синглетний бірадикальний аддукт **5b** є нижчим за енергією, ніж

відповідний триплет (рис. 4.10). При цьому розраховане значення Δ_{T-S} складає 3.9 ккал/моль відповідно до методу DFT(B3LYP)/6-31+G(d,p). Хоча потрібно зауважити, що подібні значення дуже чутливі до обраного базисного набору та розміру активного простору у випадку розрахунків методом CASSCF [208]. При застосуванні базису 3-21G основний стан бірадикалу **5b** також залишається синглетним, проте енергія Δ_{T-S} складає 4.6 ккал/моль (рис. 4.10).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. На основі розрахунків енергій Δ_{T-S} ряду π -нуклеofilів, включаючи алкени, алкіни та алкадієни показано якісну ($R = 0.8191$) залежність даної величини з виходами продуктів реакції Меєрвейна. Краща кореляція ($R = 0.9229$) величин Δ_{T-S} була знайдена з індексом нуклеофільності (N_{ad}). Дана залежність свідчить про те, що енергію триплетного $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеofilів можна використовувати для оцінки константи швидкості реакції між електрофілами та π -нуклеофілами;
2. Об'єднавши основне рівняння теорії ПС з рівнянням Майра-Патца і прийнявши, що E_a пропорційна енергії $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеofilів, розроблена проста графічна схема для кількісної оцінки величини E_a . Дана схема включає три ключові енергетичні параметри: сума енергій Δ_{T-S} реагентів (h_1), продуктів (h_3-h_2) та тепловий ефект реакції (h_2);
3. ПС реакцій π -нуклеofilів з електрофілами має багатоконфігураційну природу із значним вкладом конфігурації так званого «двохтриплетного синглетного стану». Дана конфігурація утворюється за рахунок електронного збудження у триплетний $^3(\pi\pi^*)$ стан, тому його енергія, як і природа МО, що включаються у схему розрахунків індексів N_{ad} в рамках вертикального наближення, важливі при розгляді механізму даних реакцій.

РОЗДІЛ 5

МЕХАНІЗМ КАТАЛІТИЧНОЇ ДІЇ МЕТАЛІЧНОЇ МІДІ У ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ ТРИПЛЕТНИХ СТАНІВ π -НУКЛЕОФІЛІВ

У даному розділі описані результати розрахунків комплексів етилену з атомом Купруму, кластерами Cu_n (де $n = 2, 3, 7, 11, 15, 17, 19, 21, 25$ та 27) та з поверхнею $\text{Cu}(100)$. Показано, що етилен проявляє три основні типи зв'язування: моно- π , моно- σ та ди- σ . З поверхнею $\text{Cu}(100)$ етилен утворює моно- π -зв'язаний комплекс. При цьому висота (h_{ads}) та енергія (E_{ads}) адсорбції складають $2.23 \text{ \AA}$ та 0.47 eV . З атомом Купруму у основному стані утворюється комплекс $^2A'$ симетрії, що відповідає синглетному етилену. Для оптимізації геометрії комплексу триплетного етилену розроблена розрахункова процедура, яка включає змішування граничних МО. Одержаний стійкий комплекс 2B_2 лежить на 0.47 eV вище комплексу $^2A'$. Дана енергія відповідає $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу в молекулі етилену при взаємодії з міддю, а сам комплекс 2B_2 може бути одержаний в умовах термічної активації. При $20 \text{ }^\circ\text{C}$ співвідношення молекул у збудженому (2B_2) та основному ($\tilde{X}^2A'$) стані комплексу становить $\sim 10^{-9}$.

5.1. Електронне збудження і термічна активація

Всі хімічні реакції зазвичай поділяють на два найбільш широкі типи – термічні та фотохімічні. Фотохімічні реакції розглядаються як такі, що перебігають через збуджені електронні стани реагентів, тоді як у випадку термічних реакцій передбачається участь виключно основних станів молекул. Навіть коливаально «гарячі» основні стани типових π -нуклеофілів (алкенів, алкінів та алкадієнів) лежать значно нижче, ніж перший коливальний рівень першого збудженого (триплетного) стану [146]. Дійсно, згідно розподілу Больцмана (рівняння 5.1), помітне заселення першого збудженого (триплетного) стану при 298 K має місце лише за тих умов, коли $\Delta_{T-S} < 1 \text{ eV}$ [146].

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (5.1)$$

де N_u та N_l – числа молекул, що знаходяться на вищому та нижчому енергетичних рівнях, а ΔE – різниця енергій цих станів. Тому величина 1 еВ може розглядатись як енергетична межа, що відділяє термічні та фотохімічні реакції. Отже, стани, які лежать нижче 1 еВ можуть бути включені в «темнові» реакції при кімнатній температурі чи незначному нагріванні [142-153].

У попередньому розділі було описано, що відповідно до результатів розрахунків низки π -нуклеofilів методом DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p), значення Δ_{T-S} для алкадієнів становлять близько 2 еВ, для алкенів – близько 3 еВ, а для алкінів – близько 4 еВ [175, 208]. І навпаки, в розділі 2 було показано, що, згідно розрахунків методом DFT(B3LYP)/6-311++G(2d, 2p), величини Δ_{T-S} для катіонів Ar^+ рідко перевищують 1 еВ, а в ряді випадків мають негативні значення [156]. Таким чином, хімічні реакції, що передбачають участь цих високореакційноздатних частинок, важко віднести до того чи іншого типу на основі вищезгаданого критерію. Дана класифікація корисна лише у тих випадках, коли основний і перший збуджений стани молекул добре розділені енергетично.

Також у розділі 4 було запропоновано, що реакції радикального або електрофільного приєднання до кратного зв'язку $C=C$ або $C\equiv C$ можуть включати триплетні $^3(\pi\pi^*)$ стани π -нуклеofilів [175]. Ця проста якісна модель базувалась на можливості утворення стану $^3(\pi\pi^*)$ за рахунок обмінної взаємодії з парамагнітними частинками – арильними радикалами, катіонами або каталізатором (йонами Cu^{2+} , Fe^{2+} тощо) [134, 135]. Подібні каталізатори застосовуються у меєрвейнівському приєднанні до кратних $C=C$ або $C\equiv C$ зв'язків або подібних процесів [200]. Далі, було показано, що стани $^3(\pi\pi^*)$ π -нуклеofilів не включені в явному виді в реакцію, як окрема кінетична стадія, але неявно впливають на швидкість реакцій, а точніше бар'єр активації [208]. Дані результати розкрили багатоконфігураційну природу ПС реакцій між нуклеофилами та електрофилами із значним вкладом конфігурації так званого «двохтриплетного» синглетного стану. Така конфігурація відповідає уявній взаємодії триплетних реагентів (електрофілу та нуклеофілу) [139, 140, 163]. Подібне формальне наближення

виправдало себе як досить простий і надійний метод розрахунків бар'єру активності у вищезгаданих реакціях [208].

Незважаючи на величезну кількість літератури щодо взаємодії етилену з перехідними металами та іншими поверхнями, дані стосовно утворення триплетних π -нуклеofilів за рахунок взаємодії з поверхнями перехідних металів згадуються лише в одній роботі для етилену та одній для ацетилену. Посилання на оригінальні статті наведено у роботах [213-215]. Водночас, висновок про можливість утворення $^3(\pi\pi^*)$ станів π -нуклеofilів є досить очевидним, приймаючи до уваги механізм обмінного змішування синглетного та триплетного станів, індукованого зовнішнім спіном [134, 135]. У випадку атома або йону перехідного металу як парамагнітної частинки вищезгаданий механізм може бути описаний в рамках моделі «прямого σ -донування» та «зворотного π^* -донування» ДЧД [136, 137], яку можна проілюструвати так (рис. 5.1).

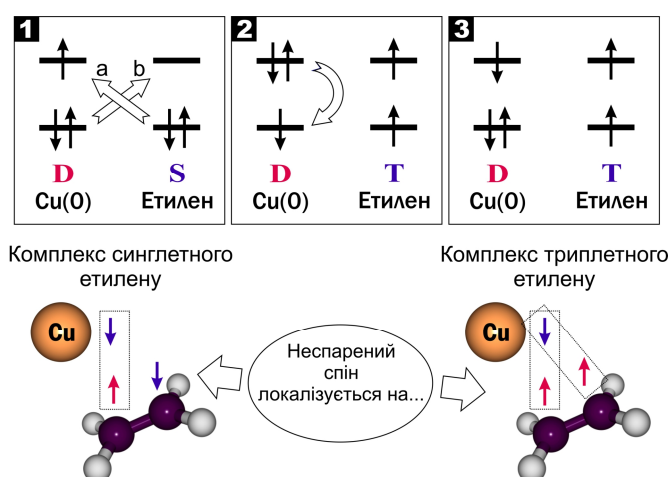


Рис. 5.1. «Пряме σ -донування» (a) та «зворотне π^* -донування» (b) електрону як ініціювання $S_0 \rightsquigarrow T_1$ переходу в молекулі етилену; D, S і T позначають дублетний, синглетний та триплетний спінові стани фрагментів Купруму та етилену у всій реагуючій системі.

Вищезгадане обмінне змішування призводить до зниження величини Δ_{T-S} комплексу π -нуклеofilу з атомом Купруму. Відповідно до результатів нещодавніх розрахунків на високому рівні теорії з використанням методів CCSD та Monte Carlo, величина Δ_{T-S} для етилену становить 65.8 та 66.0 ккал/моль відпо-

відно. Посилання на оригінальні джерела наведені у роботі [214]. Це добре співпадає з результатами, наведеними в розділі 4 (метод DFT(B3LYP)/6-31+G(d, p)), що складають 60.1 ккал/моль [208] і є навіть ближчими до експериментального значення (58 ± 3 ккал/моль). Посилання на оригінальне джерело наведене у роботі [214]. Водночас, при взаємодії з частинками міді, значення Δ_{T-S} очікується меншим 1 еВ, що робить $^3(\pi\pi^*)$ стан етилену доступним в умовах термічної активації. Це означає, що перехідний метал може діяти як каталізатор, який відкриває додатковий (триплетний) канал реакції і тим самим знижує загальну енергію активації [175, 208].

Для підтвердження даного припущення необхідно розрахувати дублетні комплекси C_2H_4/Cu , в яких розподіл спінової густини на атомі Купруму та етилені відповідають комбінаціям 1 та 3 (рис. 5.1). Перша з них характеризує основний стан комплексу, тоді як друга (рис. 5.1, комбінація 3) повинна розглядатись як збуджений стан, в ході утворення якого електрон переходить з $\pi(b_{3u})$ -МО на $\pi^*(b_{2g})$ -МО етилену (рис. 4.6). Для утворення стійкого комплексу, в якому етилен знаходиться в синглетному стані, атом Купруму повинен спін-поляризувати $\pi(b_{3u})$ -МО етилену і утворити зв'язок з одним із розпарених електронів. В даному випадку, поляризована ненульова спінова густина очікується на атомі Карбону, що не зв'язаний з атомом Купруму (рис. 5.1). У триплетному комплексі обидві спінові комбінації між атомом Купруму та атомами Карбону є спін-поляризованими. Тому в даному випадку очікується утворення двох зв'язків ковалентного типу, а залишкова спінова густина повинна бути переважно локалізована на атомах Карбону (рис. 5.1).

Варто зауважити, що розрахунки подібних комплексів стикаються з відомою проблемою *ізоелектронних систем*, наприклад: C_2H_4/Cu^0 , $C_2H_4^{\bullet-}/Cu^+$, $C_2H_4^{2-}/Cu^{2+}$. Тому необхідно аналізувати кінцеві заряди на атомах, після утворення комплексу. В даному розділі описані результати розрахунків трьох моделей взаємодії етилену (як π -нуклеофілу) з поверхнею сколювання Cu(100), субнанорозмірними кластерами Cu_n ($n = 2, 3, 4, 7, 11, 15, 17, 19, 21, 25$ і 27) та атомом Купруму. Вони позначені відповідно як $C_2H_4/Cu(100)$, C_2H_4/Cu_n та C_2H_4/Cu .

Метою такого підходу є необхідність пересвідчитись у тому, що проста одно-атомна модель є надійною для описання реалістичної взаємодії молекули етилену з тонким порошком міді (каталізатором).

5.2. Адсорбція етилену на поверхні сколювання Cu(100)

Етилен – це ідеальна модельна сполука для цього дослідження. По-перше, етилен має одне з найбільших значень Δ_{T-S} серед його різноманітних похідних (табл. 4.4). Це служить своєрідною гарантією того, що якщо триплетний $^3(\pi\pi^*)$ стан етилену є досяжним при заданих умовах, то для більшості алкенів і їх похідних – також. По-друге, етилен – найменша і найпростіша молекула серед всіх його похідних. Це послужило причиною, чому адсорбція етилену на різних поверхнях міді інтенсивно вивчалася як експериментально, так і теоретично. Зокрема відомі роботи, присвячені взаємодії етилену з поверхнями сколювання Cu(100), Cu(110), Cu(111) і Cu(210). Посилання на оригінальні джерела наведені у роботі [214]. У всіх цих роботах було знайдено, що при адсорбції відбувається подовження зв'язку C=C і часткова регібридизація sp^2 в sp^3 . Ступінь же регібридизації в свою чергу залежить від сайту адсорбції.

Існує шість можливих орієнтацій молекули етилену на поверхні сколювання Cu(100): поверхнево-місткова (а), поверхнево-міжвузлова (б), місткова (в), поперечно-місткова (г), діагонально-міжвузлова (д) та поперечно-міжвузлова (е) (рис. 5.2).

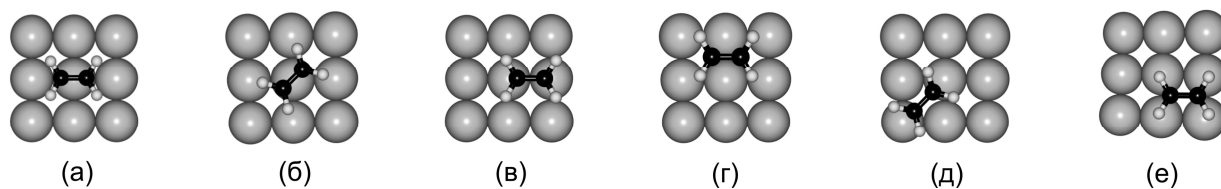


Рис. 5.2. Шість можливих адсорбційних сайтів етилену на поверхні Cu(100).

Хоча варто зазначити, що експериментально підтверджені тільки два сайти адсорбції – поперечно-містковий і діагонально-міжвузловий [216]. Енергія адсорбції (E_{ads}), довжина зв'язку C=C ($l_{C=C}$) і висота адсорбції (h_{ads}) при цьо-

му складають 0.35 eV, 1.44 Å і 1.3/1.5 Å відповідно [216]. Нещодавно було встановлено, що серед ряду функціоналів, які включають дисперсійні поправки, функціонал PBE-vdWDF дає краще співпадіння за енергіями, але помітно недооцінює $I_{C=C}$ і переоцінює h_{ads} . Водночас напівлокальний функціонал (PBE) проявляє себе навпаки [216]. Причому всі застосовані функціонали вказують на поверхневий сайт адсорбції, як найбільш вигідний. Варто зазначити, що недоліки функціоналу PBE в оцінці енергій можуть бути легко усунені додаванням дисперсійної поправки Ткаченко-Шеффлера [216]:

$$C_{6AA}^{eff} = \frac{\eta_A^{eff}}{\eta_A^{free}} \left(\frac{\kappa_A^{free}}{\kappa_A^{eff}} \right)^2 \left(\frac{V_A^{eff}}{V_A^{free}} \right)^2 C_{6AA}^{free}, \quad (5.2)$$

де η – ефективна частота, V – атомний об'єм, κ – коефіцієнт пропорційності між об'ємом і поляризованістю для вільного атома і атома в молекулі. Верхні індекси «free» та «eff» позначають ізольований атом та атом в молекулі відповідно. Виконання цієї схеми в поєднанні з PBE функціоналом є кращим наближенням, аніж емпіричний підхід C_6R^{-6} [216]. Тому оптимізація геометрії етилену на поверхні Cu(100) була виконана з використанням «чистого» функціоналу PBE (E_{cutoff} 300 eV), а оцінка його енергії була отримана із застосуванням підходу PBE-TS (E_{cutoff} 400 eV). Періодичні DFT розрахунки були виконані за допомогою модуля CASTEP, включеного до пакету програм Materials Studio 5.5 [217].

Одержані структурні результати представлені на рисунку 5.3. Як можна бачити з даного рисунку, адсорбція молекул етилену призводить до значного збурення поверхні міді. Атом Купруму, що координується з етиленом, лежить поза площиною поверхні на 10.6° . Водночас, молекула етилену також зазнає значних деформацій. Зв'язок C=C видовжується до 1.374 Å, а атоми Гідрогену відхиляються в напрямку від площини поверхні на 8.3° . Це призводить до часткової регібридизації атомів Карбону і молекула етилену набуває симетрію C_{2v} замість D_{2h} (рис. 5.3).

Тоді виникає питання: «У чому причина таких структурних змін і яка природа зв'язку?» Щоб відповісти на дане питання необхідно розглянути три

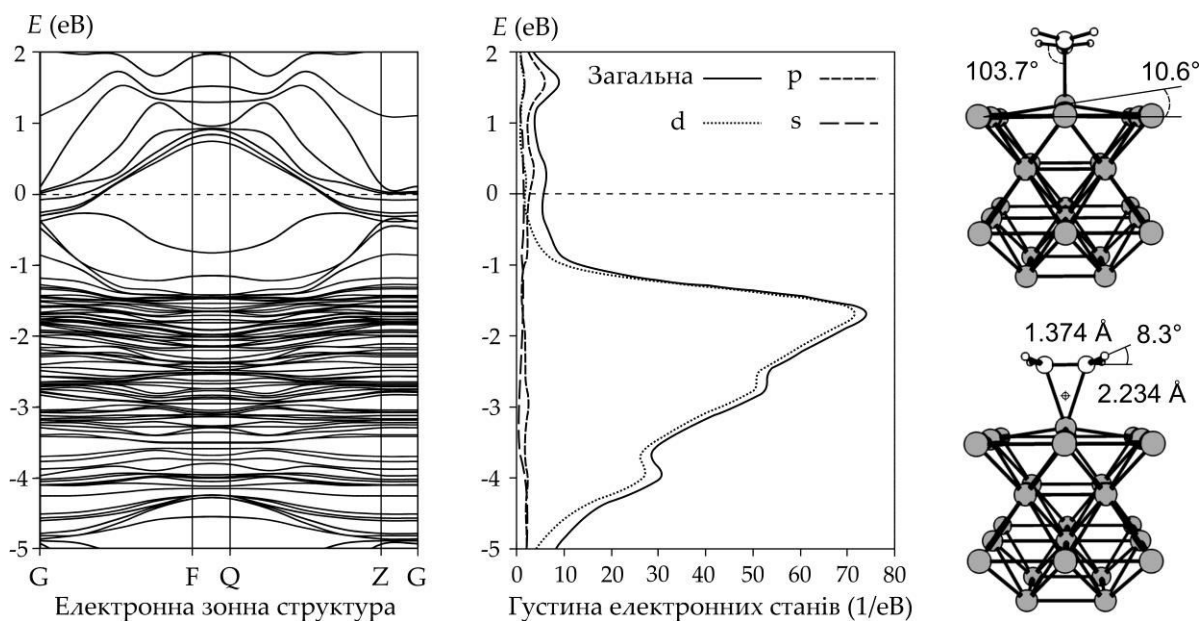


Рис. 5.3. Електронна зонна структура (ліворуч), парціальна густина станів (центр), а також вміст суперкомірки і деякі структурні параметри моделі $C_2H_4/Cu(100)$ (праворуч). Перехрестя вказує на КТЗ між етиленовим і мідним фрагментами.

ключові фактори, які визначають природу зв'язку і геометрію комплексу:

- 1) ширина забороненої зони (або ОЗМО-НВМО щілини);
- 2) природа граничних МО;
- 3) наявність неспареного спіну на атомі Купруму, що бере участь в комплексоутворенні.

Розглянемо спочатку параметри КТЗ між етиленовим фрагментом і поверхнею міді. Як видно з рисунку 5.3 топологічний аналіз суперкомірки (табл. 5.1) вказує на наявність лише однієї такої КТЗ. Відповідно до критеріїв Кремера-Крака даний зв'язок відноситься до координаційного типу оскільки $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0.2698$, а $h_e(\mathbf{r}) = -0.0010$ [180]. Цей висновок повністю узгоджується з моделлю комплексоутворення ДЧД [136, 137]. При формуванні комплексу $C_2H_4/Cu(100)$ у основному стані відбувається лише пряме σ -донування з b_{3u} -МО етилену на $4s$ -МО Купруму (рис. 5.1). При цьому зв'язок $C=C$ частково розпушується, про що свідчать значення $l_{C=C} = 1.374$ Å і $L_{C=C} = 1.3437$. Такі структурні і топологічні особливості характеризують комплекс $C_2H_4/Cu(100)$ як моно- π -

QTAІМ параметри (а. о.) у критичній точці типу (3,-1), що відповідає зв'язку етилену з поверхнею Cu(100) та лапласові порядки зв'язку між атомами Карбону в етилені (C=C) і між етиленом і поверхнею міді (Cu–Et)

Порядок зв'язку		$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$v(\mathbf{r})$	$g(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r})$
C=C	Cu–Et					
1.3437	0.0716	0.0593	0.2698	-0.0695	0.0685	-0.0010

зв'язаний. Варто відзначити, що розрахована $E_{\text{ads}} = 0.47$ eV, а $h_{\text{ads}} = 2.234$ Å, що добре узгоджується з більш ранніми результатами [216].

Зворотне ж π^* -донування вимагає значно більшої енергії через відносно високий рівень b_{2g} -МО етилену. Але слід підкреслити, що енергетика даного процесу в цілому залежить від ширини забороненої зони (або ОЗМО-НВМО щілини) через зсув $3d$ рівня Купруму по відношенні до b_{2g} -МО етилену. Таким чином можна дійти висновку, що утворення триплетного етилену вимагає значно меншої енергії, коли процес перебігає на поверхні міді, яка характеризується відсутністю забороненої зони. Дійсно, як видно із графіка зонної структури і густини станів (рис. 5.3) даний комплекс характеризується відсутністю забороненої зони за рахунок перекриття валентної зони та зони провідності, причому d -електрони в деякій мірі присутні у зоні провідності. Таким чином, проста термічна активація може сприяти ефективному заселенню останньої, що призведе до утворення триплетного етилену за рахунок вібронної взаємодії між коливально-збудженим основним станом і першим електронно-збудженим станом $^3(\pi\pi^*)$ етилену [153].

Синглет-триплетне збудження, що відбувається за рахунок механізму обмінного змішування, можливе лише за наявності неспареного спіну [134, 135]. З одного боку, для макроскопічних об'єктів поняття спіну втрачає сенс, але з іншого боку електронний газ в зоні провідності в деякій мірі може грати роль «неспареного спіну». Можна припустити, що π -електронна система етилену

збурює і спін-поляризує електронний газ, в результаті чого, деяка частка явного спіну з'являється на взаємодіючому атомі Купруму, що робить можливим механізм обмінного змішування (рис. 5.1) [134, 135, 213, 214].

Хоча об'ємна мідь є найбільш реалістичною моделлю для даного дослідження, прямі розрахунки комплексу триплетного етилену з поверхнею Cu(100) є надзвичайно важким завданням, оскільки оптимізація геометрії в періодичному потенціалі відноситься до основного електронного стану системи. Тому, для моделювання триплетнозбуджених комплексів, були використані кластерне і одноатомне наближення, оскільки в даних системах мають місце дискретні рівні енергії.

5.3. Взаємодія етилену з мідними кластерами C_2H_4/Cu_n ($n = 2, 3, 7, 11, 15, 17, 19, 21, 25$ та 27)

Взаємодія етилену з різноманітними кластерами металів була широко досліджена в літературі. Посилання на оригінальні статті наведені в роботі [214]. Нещодавно А. Лялін і Т. Такетсугу розраховували адсорбцію етилену на нейтральних, аніонних та катіонних кластерах золота Au_1-Au_{10} [218]. Було показано, що етилен адсорбується у двох різних конфігураціях, які відповідають π - та ди- σ -зв'язаним комплексам. Автори відмітили, що ди- σ -зв'язаний етилен утворюється при більшій енергії активації, ніж π -зв'язані структури [218]. Можна стверджувати, що ди- σ -зв'язаний етилен в комплексі відповідає триплетному стану. Для моніторингу електронного стану етиленового фрагменту необхідно приймати до уваги ефекти поляризації спіну під час утворення комплексу, що не враховувалось у попередніх дослідженнях.

У даній роботі були досліджені непарні кластери міді оскільки вони є парамагнітними. Це дає змогу обмінного змішування синглетного та триплетного станів всередині етиленового фрагменту, але водночас такий підхід є досить складним з методологічної точки зору. З одного боку, одностермінантний метод, як наприклад DFT/UM06 не здатний розрізнити спінові комбінації 1 і 3 (рис. 5.1). З іншого боку, розрахунки діамагнітних систем, що включають парні

кластери міді, стикаються з іншою проблемою спінових комбінацій, яка може бути проілюстрована на рисунку 5.4.

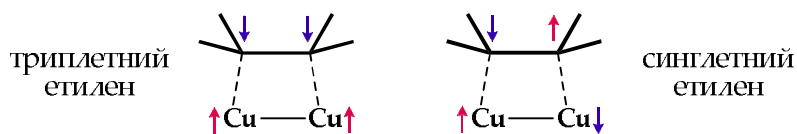


Рис. 5.4. Різні спінові комбінації в діамagnetному комплексі C_2H_4/Cu_2 .

У зв'язку з груповою аналогією, атоми Cu та Au повинні утворювати комплекси подібної структури. Нещодавно було показано, що у випадку комплексу C_2H_4/Au утворюється лише один σ -зв'язок [218]. В наступному підрозділі буде показано, що комплекс C_2H_4/Cu у основному стані $\tilde{X}^2A'$ має подібну природу. Проте в рамках даного дослідження була розроблена процедура оптимізації ди- σ -зв'язаного комплексу C_2H_4/Cu , що відповідає збудженому (триплетному) стану етиленового фрагменту. Прості розрахунки основних (синглетних) станів комплексів C_2H_4/Cu_2 та C_2H_4/Au_2 (стани 1A) дають чисті sp^3 -гібридні атоми Карбону. Тому оптимізовані геометрії даних комплексів нагадують структуру загальмованого етану [218]. Водночас, триплетний (3B_2) стан комплексу C_2H_4/Cu_2 залишається в циклічній формі з повною делокалізацією двох неспарених спінів на атомах Купруму (0.518 на кожному) та Карбону (0.521 на кожному).

Оптимізовані структури комплексів C_2H_4/Cu_n разом з деякими геометричними параметрами наведені на рисунку 5.5. Як видно з даного рисунку, всі одержані комплекси є моно- π -зв'язаними. Аналіз параметрів QTAİM вказує на наявність лише однієї КТЗ, подібно до системи $C_2H_4/Cu(100)$ (рис. 5.3). Тип зв'язку має аналогічну природу (координаційний зв'язок), що впливає з розрахованих значень $\nabla^2\rho$ та $h_e(\mathbf{r})$ (табл. 5.2). Проте викривлення етиленового фрагменту в комплексах C_2H_4/Cu_n , що вказує на регібридизацію sp^2 в sp^3 , є меншим ніж у випадку системи $C_2H_4/Cu(100)$. На якісному рівні це слідує з відповідних значень двохгранного кута ϕ (рис. 5.5). З іншого боку Е. Стьюв та Р. Мадікс запропонували кількісний параметр для оцінки даного типу регібридизації, а саме так званий $\pi\sigma$ параметр. Вираз цього параметру базується на пропозиції

Д. Пауєла та ін. про врахування частот коливань $\nu(\text{C}=\text{C})$ та $\delta(\text{CH}_2)$, які в оригінальній роботі були позначені як смуга I та II відповідно. Посилання на оригінальну статтю наведене у роботі [214]:

$$\pi\sigma = \left(\frac{1623 - \nu(\text{C}=\text{C})}{1623} + \frac{1342 - \delta(\text{CH}_2)}{1342} \right) / 0.366 \quad (5.3)$$

Даний параметр відкалібрований таким чином, що він дорівнює нулю для етилену та одиниці для 1,2-дибромоетану. Розраховані значення $\pi\sigma$ параметру для комплексів $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_n$ наведені в таблиці 5.2. Як можна бачити з даної таблиці, значення $\pi\sigma$ параметру знижуються в напрямку від менших до більших кластерів. Варто відзначити, що, на відміну від значень $\pi\sigma$ параметру, інша структурна характеристика, така як довжина зв'язку ($l_{\text{C}=\text{C}}$) змінюється хаотично (рис. 5.5), а лапласовий порядок зв'язку ($L_{\text{C}=\text{C}}$) навпаки поводить себе закономірно і поступово збільшується при зростанні n (табл. 5.2). Кореляції частот коливань $\nu(\text{C}=\text{C})$ та $\delta(\text{CH}_2)$, а також значень $L_{\text{C}=\text{C}}$ і $\pi\sigma$ параметру з числом атомів Купруму в комплексах $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_n$ зображені на рисунку 5.6, а розраховані значення енергій ОЗМО та НВМО останніх наведені в таблиці 5.3. Хоча аналіз QTAİM передбачає лише один π -зв'язок між молекулою етилену та кластером (рис. 5.5), були також оцінені значення $L_{\text{Cu}-\text{C}}$, які відповідають парам атомів Cu і C1 або C2. Останні значення зменшуються при збільшенні розміру кластеру (табл. 5.2).

Природа зв'язування в комплексах $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_n$ залежить від наявності неспареного спіну на реагуючому атомі Купруму. При зростанні числа атомів у кластері, локальна спінова густина зменшується (табл. 5.2). Тому моно- π -зв'язаний характер комплексів з основним синглетним станом етилену стає все більш вираженим. Локальна спінова густина на реагуючому атомі Купруму ($\rho_{\text{Et}}^{\text{S}}$) також корелює з числом атомів у кластері (рис. 5.6, г). Субнанорозмірні кластери нагадують за своєю природою діамантні частинки, тому в даній роботі не вдалось отримати ди- σ -зв'язані комплекси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_n$ при $n > 7$. Проте А. Лялін і Т. Такетсугу описали ди- σ -зв'язані комплекси з кластерами Au_3 , Au_5 , Au_7 та Au_9 [218]. Хоча це пов'язано з плоскою формою даних кластерів. В даній роботі кластери Купруму були побудовані таким чином, щоб отримати якомога більш

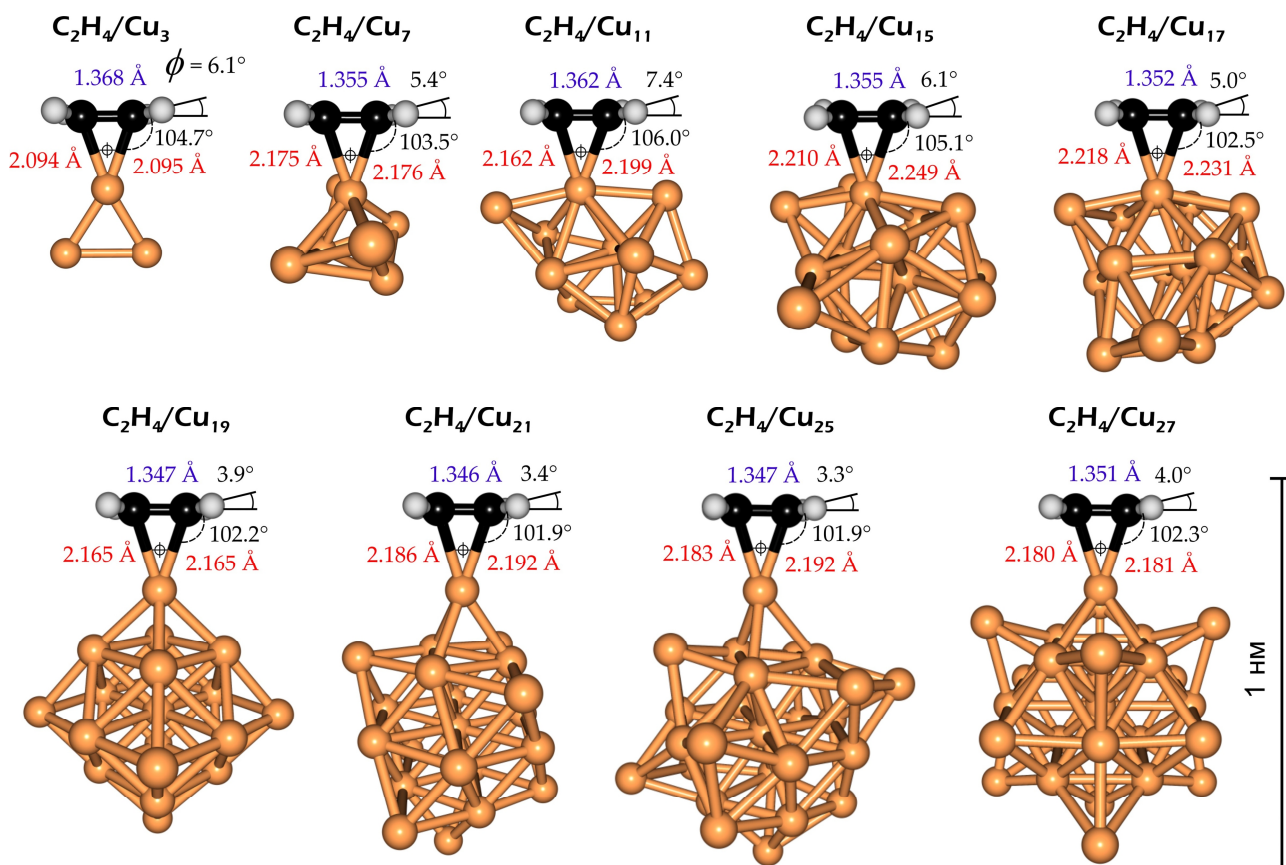


Рис. 5.5. Структури комплексів C_2H_4/Cu_n , оптимізовані методом DFT(UM06) у середовищі етанолу; сині числа відповідають довжинам зв'язків C=C, а червоні – міжатомним відстаням Cu-C; ϕ вказує на кут відхилення зв'язків C-H від площини подвійного зв'язку.

сферичну форму (рис. 5.5). Тому, коли $n > 7$, 1/3 неспареного спіну зазвичай локалізується на атомі Купруму всередині кластеру, тоді як решта – делокалізується на зовнішніх атомах. Важливо, що довжина зв'язку C=C в комплексах Au_3 , Au_5 , Au_7 та Au_9 залишається практично незмінною: 1.45, 1.47, 1.47 та 1.46 Å відповідно [218]. Це повністю узгоджується з отриманими в даній роботі результатами стосовно триплетного етилену в (2B_2) комплексі C_2H_4/Cu , де значення $l_{C=C} = 1.466$ Å, що буде описано детальніше в наступному підрозділі. Розраховані значення енергії зв'язування для комплексів C_2H_4/Cu_n наведені в таблиці 5.4.

Розглянемо тепер діамангнітні комплекси на прикладі C_2H_4/Cu_2 , оптимізована геометрія якого зображена на рисунку 5.7.

Таблиця 5.2

Розраховані значення частот коливань $\nu(\text{C}=\text{C})$ та $\delta(\text{CH}_2)$, що відповідають смугі I та II (cm^{-1}), $\pi\sigma$ параметру, лапласових порядків зв'язків, спінової густини на атомі Купруму, що взаємодіє з етиленом та QTAİM параметрів в КТЗ між кластером та етиленовим фрагментом

n	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\pi\sigma$	Порядок зв'язку			$\rho_{\text{Et}}^{\text{S}}$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\nu(\mathbf{r})$	$g(\mathbf{r})$	$h_{\text{e}}(\mathbf{r})$
				C1–C2	Cu–C1	Cu–C2						
2 ($^1\text{A}_1$)	1609	1320	0.068	1.5550	0.0643	0.0643	–	0.0597	0.2737	-0.0717	0.0701	-0.0016
2 (^1A)	1425	1026	0.977	0.8254	0.4573	0.4573	–	0.1092	0.2812	-0.1326	0.2014	-0.0311
2 ($^3\text{B}_2$)	1449	1136	0.712	1.1688	0.1453	0.1453	0.517	0.0708	0.2042	-0.0721	0.0616	-0.0105
3	1531	1257	0.328	1.4021	0.1036	0.1055	0.459	0.0709	0.3334	-0.0938	0.0886	-0.0053
7	1576	1303	0.159	1.5025	0.0704	0.0709	0.324	0.0616	0.2866	-0.0753	0.0735	-0.0018
11	1552	1284	0.238	1.4445	0.0654	0.0756	0.212	0.0613	0.2724	-0.0727	0.0704	-0.0023
15	1569	1297	0.183	1.4981	0.0609	0.0526	0.246	0.0558	0.2433	-0.0624	0.0616	-0.0008
17	1582	1307	0.140	1.5119	0.0588	0.0541	0.077	0.0560	0.2518	-0.0638	0.0634	-0.0004
19	1592	1312	0.113	1.5150	0.0627	0.0627	0.049	0.0658	0.2829	-0.0821	0.0764	-0.2257
21	1610	1322	0.063	1.5634	0.0650	0.0648	0.011	0.0600	0.2788	-0.0723	0.0710	-0.0013

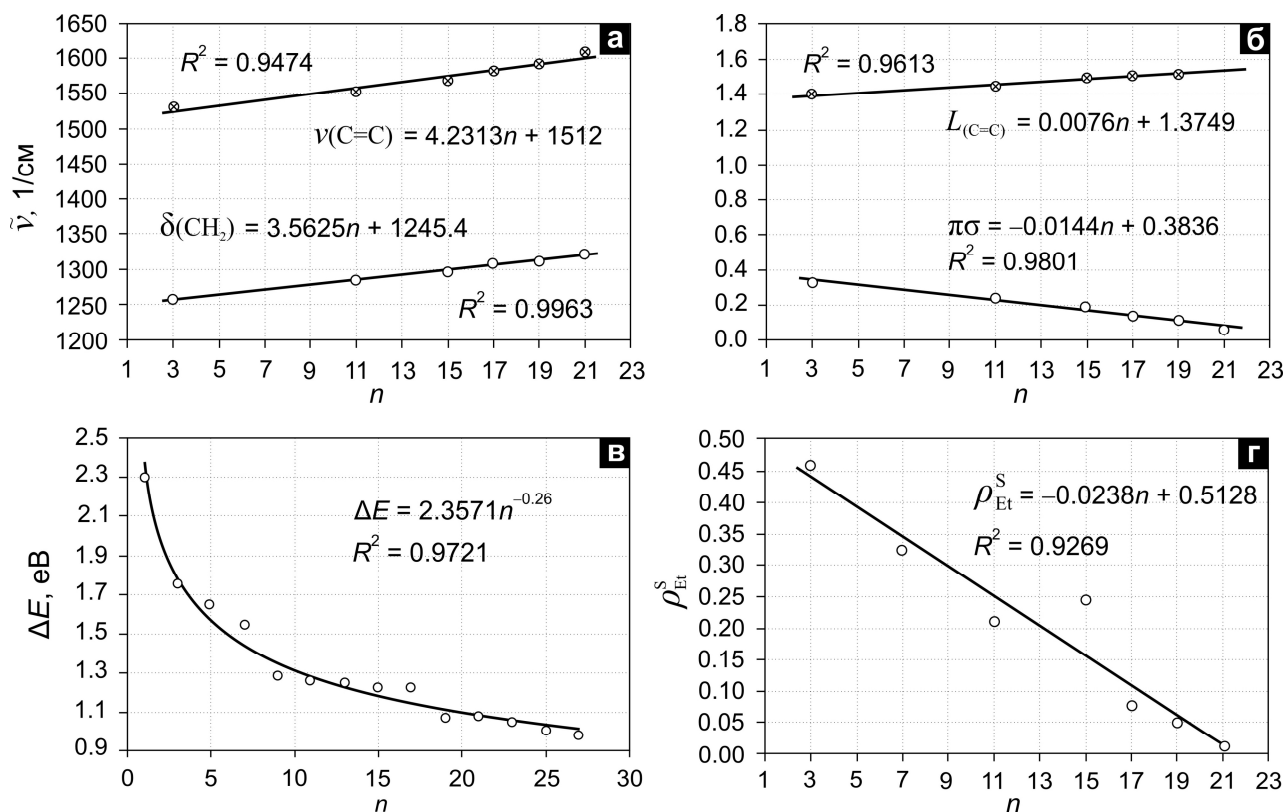


Рис. 5.6. Залежність деяких параметрів комплексів $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_n$ від числа атомів Купруму в кластері n : а) частоти коливань смуги І та ІІ; б) лапласового порядку зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та $\pi\sigma$ параметру; в) енергетичної щілини між ОЗМО та НВМО; г) спінової густини на реагуючому атому Купруму.

Таблиця 5.3

Енергії НВМО та ОЗМО, а також їх різниця ΔE (в еВ) кластерів Cu_n , розрахована методом DFT(UM06)/LANL2DZ

n	$E_{\text{ОЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	ΔE	n	$E_{\text{ОЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	ΔE
1	-5.03	-2.75	2.28	15	-4.23	-3.02	1.21
3	-3.87	-2.13	1.74	17	-4.67	-3.46	1.21
5	-4.50	-2.88	1.63	19	-4.52	-3.47	1.05
7	-4.56	-3.03	1.53	21	-4.56	-3.49	1.06
9	-3.81	-2.54	1.27	23	-3.98	-2.94	1.04
11	-4.10	-2.85	1.25	25	-4.31	-3.32	0.98
13	-4.15	-2.91	1.23	27	-4.19	-3.23	0.96

**Розраховані енергії зв'язування етилену, адсорбованого на кластерах
Купруму E_{bind} (ккал/моль)**

n	3	7	11	15	17	19	21	25	27
E_{bind}	-25.1	-7.1	-16.0	-15.4	-25.1	-18.4	-14.7	-17.6	-17.3

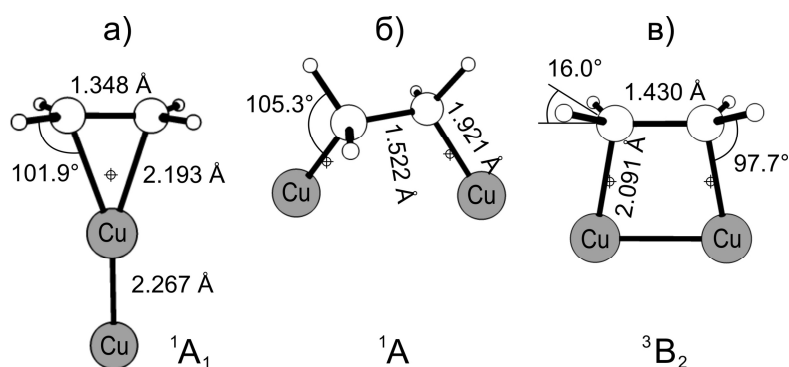


Рис. 5.7. Оптимізована структура та деякі геометричні параметри синглетного моно- π (а), синглетного ди- σ (б) та триплетного ди- σ (в) комплексу $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_2$.

Як видно з рисунку 5.7, у випадку комплексу (а) подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ залишається практично нерозірваним, що відповідає класичному комплексу ДЧД (рис. 5.1). Інший тип синглетного комплексу зображений на рис. 5.7, б. Як впливає з довжини зв'язку $\text{C}-\text{C}$ (1.522 Å), він є одинарним. Це говорить про те, що в утворенні комплексу бере участь збуджений синглетний етилен з розірваним подвійним зв'язком і кластер Cu_2 . Причому, по мірі утворення зв'язку $\text{Cu}-\text{C}$, відбувається розрив зв'язку $\text{Cu}-\text{Cu}$. Оскільки одночасне існування обох зв'язків стає неможливим, це проявляється в особливостях геометрії даного комплексу, який фактично нагадує похідне етану. Наприклад, кут $\angle\text{HCCu} = 105.3^\circ$, що близький до тетраедричного (109.5°).

Нарешті, триплетний комплекс (в) характеризується довжиною зв'язку $\text{C}=\text{C}$, який наближається до чисто триплетного (1.453 Å) [141]. Варто відзначити, що, в силу наявності циклу в даному комплексі і рівноцінності зв'язків $\text{Cu}-\text{C}$ (симетрія C_{2v}), варто говорити про основоположну роль суперпозиції конфігурацій у стабілізації даної структури. Зв'язок $\text{Cu}-\text{Cu}$ при цьому зберігається,

що свідчить про переважання вкладу конфігурації, яка відповідає триплетному етиленовому фрагменту, і про симетричну делокалізацію неспарених спінів (рис. 5.7, в). Необхідно підкреслити, що атоми Гідрогену відхиляються від площини подвійного зв'язку на 16° , що також свідчить про часткову регібридизацію атомів Карбону ($\pi\sigma = 0.712$) (табл. 5.2). Через багатоконфігураційну природу триплетного комплексу C_2H_4/Cu_2 важко судити про енергію Δ_{T-S} оскільки значну роль відіграють домішки синглетних конфігурацій. Проте, навіть нехтуючи цією обставиною, дана енергія становить 36.4 ккал/моль, що майже вдвічі нижче, ніж у ізолюваного етилену [208]. Варто відмітити, що для точнішої оцінки енергії Δ_{T-S} слід проаналізувати ще більш простий комплекс, що включає лише один атом Купруму.

Підсумовуючи необхідно відзначити, що мідні кластери характеризуються різною комбінацією вищезгаданих факторів, які впливають на природу зв'язування етилену. З одного боку, дані кластери мають позитивні значення ОЗМО-НВМО щілини, що зменшується при збільшенні n . З іншого боку, при збільшенні розмірів кластера, відмічається зменшення частки неспареного спіну на зовнішніх атомах Купруму. Таким чином, оптимізація геометрії основного стану комплексів етилену з малими парамагнітними кластерами ($n < 11$) може дати як моно- π -, так і ди- σ -зв'язані комплекси, що відповідають синглетному та триплетному етилену. Маніпуляції з більшими кластерами призводять лише до одержання моно- π -зв'язаних комплексів. Нарешті ди- σ -зв'язані моделі можуть бути отримані завдяки оптимізації збудженого стану комплексу, коли належний збуджений стан, який відповідає кроку зворотного π^* -донування, визначений методами TDDFT або CASSCF. В даній роботі подібні розрахунки не проводились у зв'язку з дуже затратною розрахунковою процедурою, що крім того супроводжується відомою проблемою орбітальної релаксації. На противагу цього, увага була сконцентрована на простіших системах, для яких збуджені стани можуть бути оптимізовані без застосування методів TDDFT або CASSCF.

5.4. Одноатомна модель взаємодії C_2H_4/Cu

Металоорганічні координаційні комплекси етилену та ацетилену відомі для широкого кола металів. Зокрема такі комплекси з атомами Cu, Co, Pd, Au, Ag, Cr, Fe, Ni, Ti, V, Pt, Mn, Na, Sc, Rh, Nb, Ta, Zn, а також Hf були досліджені як експериментально, так і теоретично. Варто зауважити, що посилання на оригінальні статті щодо вищезгаданих комплексів можна знайти у роботі [214]. Синтез комплексів $(C_2H_4)_nCu$ та $(C_2H_4)_mCu_2$, де $n = 1-3$, а $m = 4$ або 6 разом з їх ІЧ та УФ спектральним дослідженням був вперше повідомлений Г. Озінім та ін. ще у 1977 р. Водночас, тоді ж були зроблені перші спроби вивчення цих комплексів теоретично. Посилання на оригінальні статті наведено у роботі [214]. На жаль, брак надійних теоретичних методів в 1970-х рр. став причиною чому автори не змогли коректно описати структуру та спектри синтезованих комплексів. В цих розрахунках ди- σ -зв'язана (C_{2v}) структура комплексу C_2H_4/Cu застосовувалась для однократної оцінки енергії (без оптимізації геометрії) та розрахунків спектрів. Нещодавно, А. Лялін і Т. Такетсугу повністю оптимізували геометрію і розраховали ІЧ-спектр комплексу C_2H_4/Au і встановили, що для нього характерною є точкова група симетрії C_s , а сам комплекс є моно- σ -зв'язаним [218].

Оскільки атоми Аргентуму та Купруму характеризуються груповою аналогією, у випадку аналогічного комплексу C_2H_4/Cu очікується така ж точкова група симетрії. Дійсно, як показали наші власні розрахунки комплексу C_2H_4/Cu , у основному стані він має точкову групу симетрії C_s і є моно- σ -зв'язаним. Оптимізована геометрія та деякі структурні параметри даного комплексу наведені на рисунку 5.8. Як згадувалось в попередньому підрозділі, природа зв'язування значною мірою залежить від наявності неспареного спіну на атомі Купруму, що взаємодіє. Коли повністю наявний цілий спін (атом Cu) утворюється моно- σ -зв'язаний комплекс. Якщо спінова густина на атомі Купруму рівна нулю (йон Cu^+), утворюється моно- π -зв'язаний комплекс (рис. 5.8, г). Відщеплення наступного електрону (йон Cu^{2+}) повертає попередній режим зв'язування – симетрія C_s , моно- σ -зв'язаний комплекс (рис. 5.8, д).

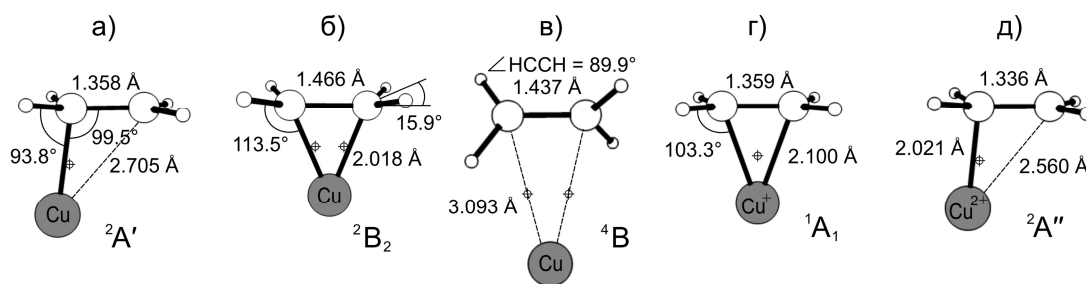


Рис. 5.8. Оптимізована геометрія та деякі структурні параметри комплексів $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}^0$ (а-в), $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}^+$ (г) і $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}^{2+}$ (д).

Г. Озін та ін. експериментально встановили, що три найбільш інтенсивні смуги в ІЧ-спектрі комплексу $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$ відносяться до коливань $\nu(\text{C}=\text{C})$ (1475 cm^{-1}), $\delta(\text{CH}_2)$ ($1156/1138 \text{ cm}^{-1}$) та $\rho_w(\text{CH}_2)$ (840 cm^{-1}). Водночас, УФ-спектр включає дві смуги при 420 та 381 нм. Ці спектри були розраховані, в рамках даної роботи, для $\tilde{X}^2A'$ і 2B_2 станів комплексу $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$ (рис. 5.9). Стає очевидним, що експериментальні ІЧ- та УФ-спектри комплексу $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$ відносяться до основного стану $\tilde{X}^2A'$. Варто відзначити, що серед перевірених DFT функціоналів, з точки зору точності передбачення ІЧ- та УФ-спектрів, гібридний мета-функціонал M06 показує найкращі результати (таблиця 5.5) [214].

Необхідно зауважити, що розрахований УФ-спектр стану $\tilde{X}^2A'$ комплексу містить довгохвильову смугу поглинання при 658 нм (рис. 5.9). Експеримен-

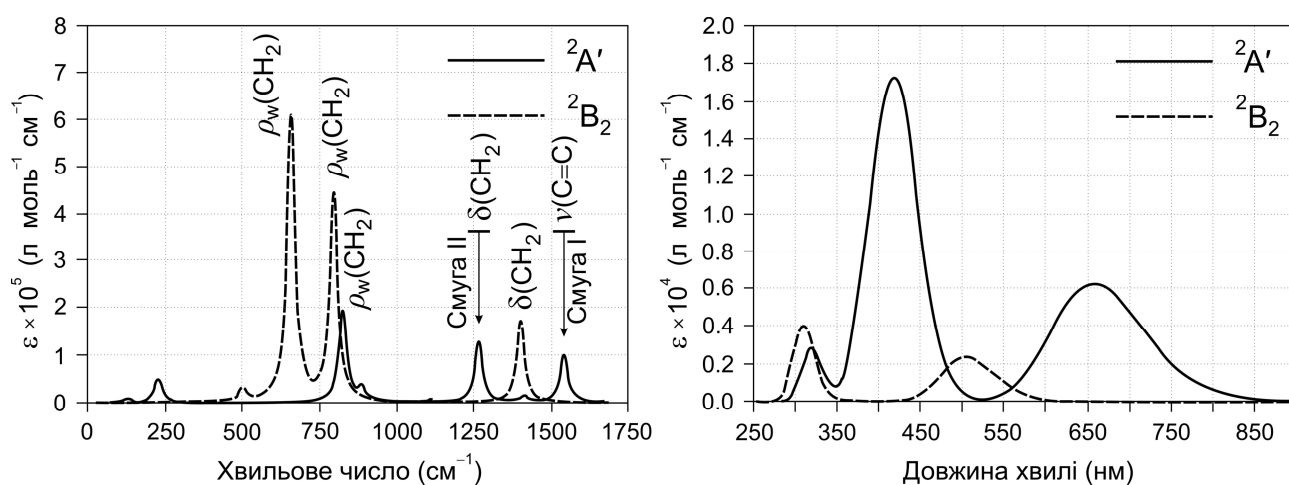


Рис. 5.9. Розраховані ІЧ (ліворуч) та УФ (праворуч) спектри комплексу $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$ у стані $\tilde{X}^2A'$ (суцільна лінія) та 2B_2 (пунктирна лінія).

Результати різних функціоналів у передбаченні двох експериментально спостережуваних смуг в УФ-спектрі комплексу C_2H_4/Cu (стан $\tilde{X}^2A'$)

M062X	BMK	B3LYP	PBE0	HSE06
441	392	398	412	405
344	313	338	333	331
ω B97XD	B97D	mPW1PW91	BH&HLYP	CAM-B3LYP
415	394	408	424	398
323	—	331	337	319

тальний спектр синтезованого комплексу C_2H_4/Cu також включає широку смугу при 500 нм. Хоча автори приписали цю смугу комплексам $(C_2H_4)_2Cu$ або $(C_2H_4)_3Cu$, які можливо утворюються під час віджигу матриці. Приймаючи до уваги добре співпадіння ІЧ-спектральних даних, можна припустити, що дана смуга характеризує комплекс C_2H_4/Cu , проте додаткове більш детальне дослідження спектральних властивостей комплексів $(C_2H_4)_2Cu$ та $(C_2H_4)_3Cu$ є все ж досить важливим.

Як було згадано раніше, стан $\tilde{X}^2A'$ комплексу C_2H_4/Cu відповідає синглетному спіновому стану етиленового фрагменту. Ми розробили алгоритм отримання збудженого стану комплексу C_2H_4/Cu , що відповідає триплетному етиленовому фрагменту. Для розрахунків останнього була застосована процедура змішування ОЗМО та НВМО під час оптимізації геометрії. На початку був розрахований кватетний 4B стан комплексу C_2H_4/Cu (рис. 5.8, в). В такому комплексі етиленовий фрагмент є триплетним, що можна легко бачити з кольорового маркування етиленового та мідного фрагментів комплексу (рис. 5.10, а). Оптимізована геометрія була згодом використана в якості стартової для розрахунків дублетного стану комплексу із застосуванням процедури ОЗМО-НВМО змішування. Подібна орієнтація взаємодіючих фрагментів забезпечує відповідним МО етилену та Купруму найкраще перекривання. Таким чином оптимізація геометрії призводить до мінімуму, який відноситься до 2B_2 стану комплексу C_2H_4/Cu з триплетним етиленовим фрагментом. Послідуючий частотний аналіз

довів, що даний мінімум є глобальним. Для контролю за розподілом спінової густини були побудовані відповідні 3D поверхні (рис. 5.10, б). Як видно з рисунку 5.10, б, результуюча спінова густина зосереджена саме в тих положеннях, що передбачає схема на рисунку 5.1.

Особливості процедури ОЗМО-НВМО змішування накладають обмеження на розширення базисного набору. При розрахунках комплексу C_2H_4/Cu для атомів Купруму був використаний псевдопотенціал LANL2DZ, а для атомів Карбону та Гідрогену – тричі валентно-розщеплений базис 6-311+G(d, p). Тим часом, у випадку комплексів C_2H_4/Cu_n для атомів Карбону та Гідрогену використовувався більш розширений базис – 6-311++G(2d, 2p). Насправді комплекси триплетного етилену з кластерами, використовуючи процедуру змішування ОЗМО та НВМО, одержати не вдалось, оскільки це неможливо у зв'язку з різною природою орбіталей, що взаємодіють. Тому були отримані лише основні стани комплексів C_2H_4/Cu_n . У випадку стану 2B_2 комплексу C_2H_4/Cu , більш розширений базисний набір забезпечує іншу орбітальну картину коли відстань $Cu \cdots C$ є близькою до 3 Å. Тому було вирішено використовувати базисний набір 6-311+G(d, p) і енергії, одержані таким чином є надійними.

Звичайно ж використання псевдопотенціалу навіть у випадку комплексів із одним атомом Купруму може бути причиною деяких сумнівів у точності результатів. Дійсно, застосування ефективного основного потенціалу та лише двохкратно розщепленого базису для валентної оболонки на тлі недостачі дифузних та поляризаційних функцій у деякій мірі обмежує точність методу. На жаль, розрахунки комплексу C_2H_4/Cu із застосуванням повноелектронного базису на атомі Купруму, наприклад 6-311+G(d, p), дають схожу структуру, проте з однією уявною частотою. Причиною цього є те, що будь-яке розширення базису призводить до появи вакантних МО іншої симетрії; при цьому НВМО не відповідає 3d-АО на атомі Купруму, що є необхідною умовою для коректного симулювання розподілу спінів в комплексі. Проте у даній роботі передбачалось використання лише методу DFT і в рамках даного наближення розширення базису неможливе.

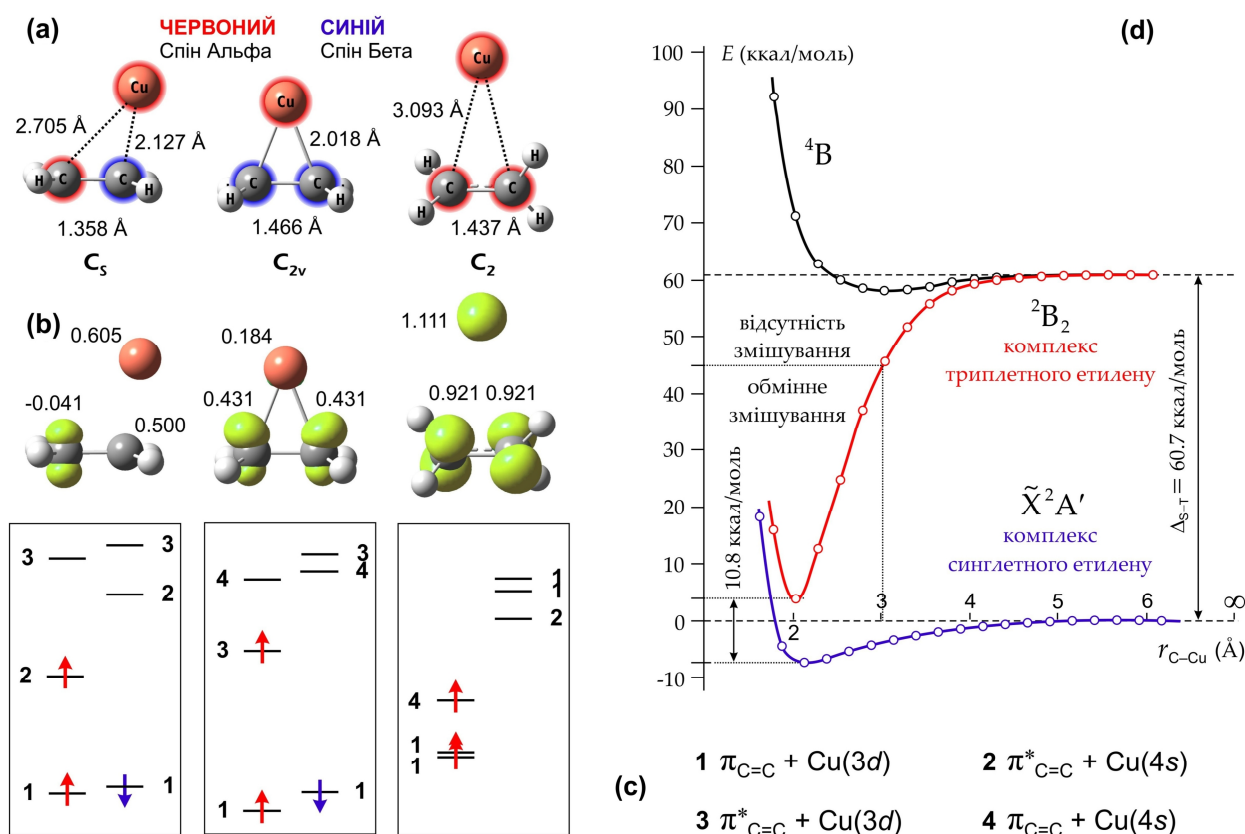


Рис. 5.10. Структури станів $\tilde{X}^2A'$, 2B_2 та 4B комплексу C_2H_4/Cu , оптимізовані методом DFT(UM06) у середовищі етанолу (а), 3D контури спінової густини (0.015 а. о.) (б) та рівні граничних МО (с); Релаксований скан профілю ППЕ утворення комплексу C_2H_4/Cu у станах $\tilde{X}^2A'$, 2B_2 та 4B (розмір кроку 0.25 Å) (d).

Для прояснення механізму утворення триплетного стану етилену було проведено розрахунки релаксованого сканування профілю ППЕ, що відповідають процесам утворення комплексу C_2H_4/Cu у станах $\tilde{X}^2A'$, 2B_2 та 4B (рис. 5.10 d). Як можна бачити з рис. 5.10 d, стан $\tilde{X}^2A'$ комплексу характеризується досить неглибоким мінімумом (-7.2 ккал/моль), тоді як стан 2B_2 комплексу має глибокий мінімум, що лежить на 10.8 ккал/моль вище за енергією, ніж попередній. Дане значення може бути оцінене як енергія *синглет-триплетного* розщеплення етилену в комплексі з міддю. Оскільки це значення більш ніж удвічі нижче 1 еВ, збуджений стан 2B_2 комплексу може бути досягнутий за умов термічної активації та сильного вібронного зв'язку [142-153]. Можна припустити, що похідні етилену мають навіть менші значення енергії Δ_{T-S} ніж 10.8

ккал/моль при взаємодії з атомом Купруму чи поверхнею міді, оскільки ізольовані молекули самі по собі мають нижчі значення, ніж етилен (табл. 4.4) [208].

Повернемось знову до рис. 5.10 d. Стан 2B_2 комплексу, що відповідає триплетному етиленовому фрагменту, залишається зв'язаним доти, поки міжатомна відстань $C\cdots Cu$ не перевищує ~ 3 Å (червона крива). Саме в цьому інтервалі (від рівноважної довжини зв'язку $C-Cu$ до 3 Å) має місце обмінне змішування між синглетним та триплетним станами етилену, а також атомом Купруму. При більших відстанях $C\cdots Cu$ обмінне змішування не відбувається і комплекс починає розпадатись. Це супроводжується зміною геометрії етиленового фрагменту, що набуває симетрію D_{2d} замість C_{2v} . Оскільки мультиплетність комплексу не змінюється, вертикальний перехід $\tilde{X}^2A' \rightarrow {}^2B_2$ є дозволим в межах міжатомної відстані $C\cdots Cu$, що становить 2-3 Å. Поза межами даного інтервалу обмінне змішування стає занадто малим, тому комплекс у стані 2B_2 має геометрію, що схожа до відповідної геометрії у квартетному стані 4B , який характеризується дуже мілким та широким мінімумом при 3 Å. Подальше збільшення міжатомної відстані $C\cdots Cu$ призводить до того, що енергетична різниця між станами 2B_2 та 4B практично зникає (рис. 5.10 d). Врешті-решт, вони сходяться до одного рівня енергії, що лежить вище рівня основного стану комплексу на значення енергії синглет-триплетного розщеплення ізольованого етилену (рис. 5.10 d) [208].

Для ілюстрації того, як процедура ОЗМО-НВМО змішування сприяє формуванню триплетного етиленового фрагменту всередині збудженого 2B_2 комплексу, була побудована енергетична діаграма залежності енергії граничних МО від міжатомної відстані $C\cdots Cu$ (рис. 5.11). Як можна бачити з рис. 5.11, у випадку відсутності обмінного змішування з'являється дві точки перетину кривих ОЗМО та НВМО. Таким чином, в межах міжатомних відстаней $C\cdots Cu$, що складають 2-3 Å, ОЗМО та НВМО мають різну симетрію. В результаті цього одержується комплекс основного стану симетрії C_{2v} замість C_s .

Важливо відмітити, що ОЗМО(b_2), яка відображає стадію зворотного π^* -донування в моделі ДЧД, має дуже дифузну природу. Перекривання між атомом Купруму та етиленом проходить за рахунок віддалених частин d орбіталі.

Це є причиною слабого перекриття і, як результат, досить малої енергії дисоціації комплексу (57.1 ккал/моль). Необхідно також відзначити, що стадію зворотного π^* -донування зазвичай зображають через ближні частини d орбіталі, що є принциповою помилкою. Подібний тип перекривання характерний для молекул з сильними ковалентними зв'язками, такими як оксиди чи сульфід етилену, де p орбіталі атомів О або S взаємодіє з b_{2g} -МО етилену. Тому енергія дисоціації таких молекул є значно більшою, ніж для 2B_2 стану комплексу C_2H_4/Cu .

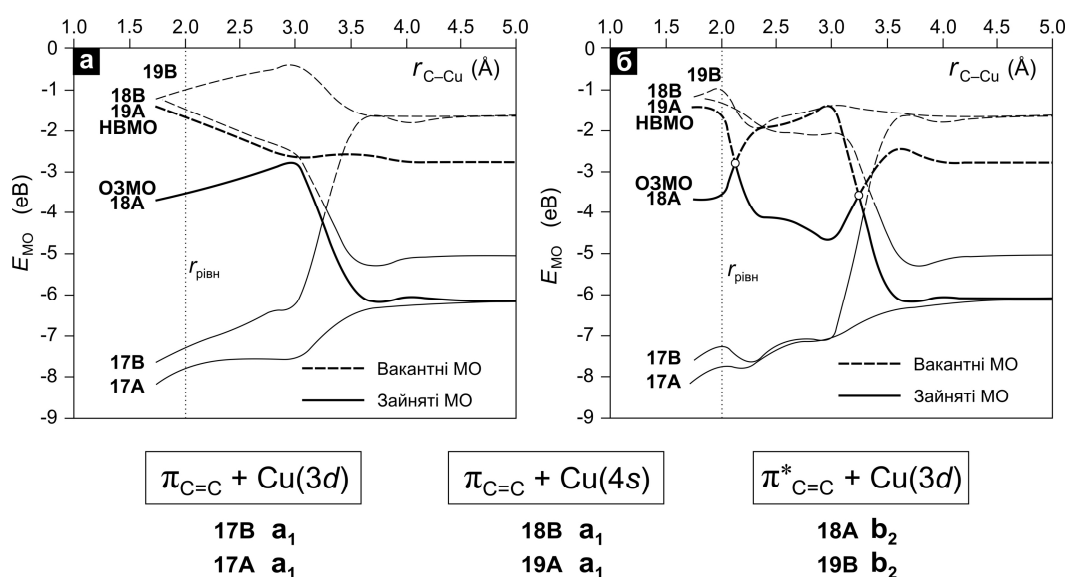


Рис. 5.11. Енергії граничних МО комплексу C_2H_4/Cu (2B_2) як функція міжатомної відстані Cu–C; (а) змішування ОЗМО та НВМО, (б) відсутність змішування.

Щоб пересвідчитись у тому, що $\tilde{X}^2A'$ та 2B_2 стани комплексу не лежать на одній ППЕ були проведені розрахунки ПС, використовуючи метод QST3 (рис. 5.12). Отримана структура має симетрію C_s , а частотний аналіз характеризує її як локальний мінімум ($\nu_1 = 457i$ cm^{-1}). Хоча сканування профілю IRC показує, що отриманий ПС відповідає простому обертанню групи CH_2 (рис. 5.12). Отже, можна дійти висновку, що стани $\tilde{X}^2A'$ та 2B_2 лежать на різних ППЕ і вертикальний перехід $\tilde{X}^2A' \rightarrow {}^2B_2$ (10.8 ккал/моль) відповідає синглет-триплетному розщепленню молекули етилену, що взаємодіє з атомом Купруму. Хоча необхідно зауважити, що подібний перехід може відбуватись лише за умови сильного вібронного зв'язку між відповідними електронними станами.

5.5. QTAІМ аналіз хімічного зв'язування в досліджуваних комплексах

Результати пошуку критичних точок у станах $\tilde{X}^2A'$, 2B_2 та 4B комплексу наведені на рисунку 5.13, а розраховані дані QTAІМ параметрів у відповідних критичних точках представлені в таблиці 5.6. Відповідно до QTAІМ критеріїв визначення типів хімічних зв'язків, про які йшла мова у підрозділі 3.1, в досліджуваних комплексах відсутні ковалентні хімічні зв'язки між атомом Купруму та молекулою етилену (табл. 5.6). Всі ці зв'язки відносяться до взаємодій замкнених оболонок (координаційні зв'язки). Відповідно до формули Еспінози (рівняння 5.4), у випадку слабо зв'язаних комплексів, значення густини потенціальної енергії $v(r)$ у критичній точці зв'язку корелює з його енергією [219].

$$E = \frac{1}{2}v(r) \quad (5.4)$$

Таким чином, стан 2B_2 комплексу є більш ніж у 5.3 рази міцнішим аніж $\tilde{X}^2A'$ стан комплексу і більш ніж у 13.5 разів міцнішим ніж 4B стан (табл. 5.6). Цікаво, що останній комплекс також утворює цикл, який, подібно до всього комплексу, є надзвичайно слабким (2.8 ккал/моль) (рис. 5.10 d). На останок варто зазначити, що такі малі значення енергії зв'язування в комплексах $\tilde{X}^2A'$ та 4B робить їх вкрай нестійкими. Проста термічна активація здатна або призвести до розкладу $\tilde{X}^2A'$ комплексу, або до його збудження у стан 2B_2 , що є досить стійким і може визначати подальшу реакційну здатність етилену.

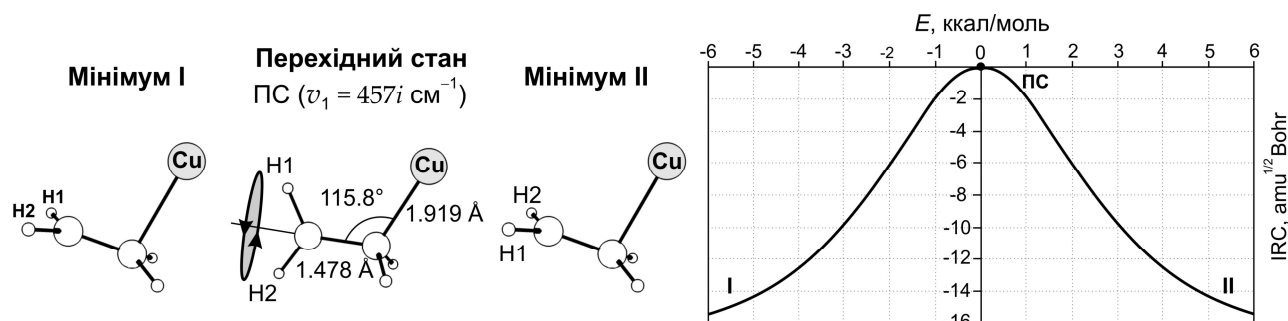


Рис. 5.12. Структура ПС оптимізована методом QST3 з відповідними мінімумами (ліворуч) та профіль IRC даної реакції (праворуч).

Таблиця 5.6

Розраховані топологічні QTAIM параметри: ε – еліптичність електронної густини, I – локальна енергія іонізації, S – локальна інформаційна ентропія, Ω – значення $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, ELF та LOL – функція локалізації електрону та локатор локалізованих орбіталей

КТ	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\varepsilon(\mathbf{r})$	$\nu(\mathbf{r})$	$g(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r})$	$I(\mathbf{r})$	$S(\mathbf{r})$	$\Omega(\mathbf{r})$	$LOL(\mathbf{r})$	$ELF(\mathbf{r})$
стан X^2A'											
1	0.27633	-0.91392	0.00983	-0.30884	0.04018	-0.26866	0.51069	0.38224	-0.27633	0.89336	0.98596
2	0.32210	-0.89924	0.24463	-0.46716	0.12118	-0.34599	0.59976	0.43145	-0.32210	0.78195	0.92786
3	0.27334	-0.89589	0.01398	-0.30450	0.04026	-0.26424	0.51226	0.37896	-0.27334	0.89142	0.98537
4	0.06146	0.18752	0.02239	-0.06048	0.05368	-0.00680	0.45213	0.01114	-0.06146	0.33861	0.20913
стан 2B_2											
1	0.26182	-0.59302	0.19428	-0.30936	0.08055	-0.22881	0.53264	0.03662	-0.26182	0.79250	0.93583
2	0.08300	0.32512	1.27582	-0.10635	0.09382	-0.01254	0.51396	0.01433	-0.08300	0.32601	0.19112
3	0.26926	-0.85731	0.04364	-0.30724	0.04646	-0.26078	0.48238	0.03745	-0.26926	0.87405	0.97969
4	0.08033	0.36165	-4.26847	-0.10808	0.09924	-0.00883	0.55160	0.01395	0.08033	0.30200	0.15768
стан 4B											
1	0.01160	0.02633	-3.73953	-0.00740	0.00699	-0.00041	0.35486	0.00265	0.01160	0.19749	0.06451
2	0.27831	-0.69965	0.00888	-0.33724	0.08117	-0.25608	0.57208	0.38442	-0.27831	0.80759	0.94627
3	0.01192	0.02459	1.31920	-0.00788	0.00701	-0.00087	0.34472	0.00272	-0.01192	0.20463	0.07117
4	0.26843	-0.85402	0.02978	-0.29983	0.04316	-0.25667	0.50352	0.03735	-0.26843	0.88141	0.98222
5	0.27018	-0.86629	0.02713	-0.30338	0.04340	-0.25997	0.50776	0.03755	-0.27018	0.88199	0.98242

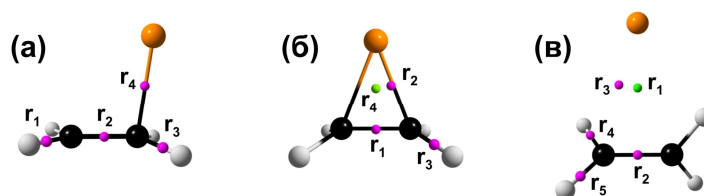


Рис. 5.13. Критичні точки зв'язків (темні) та циклів (світлі), розраховані для комплексів $\tilde{X}^2A'$, 2B_2 та 4B , в яких оцінювались локальні дескриптори.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Розрахунки комплексів етилену з поверхнею Cu(100), мідними кластерами та атомом Купруму вказують на існування низьколежачого (нижче 1 eV) збудженого стану комплексу (2B_2 – у випадку системи C_2H_4/Cu), який характеризується триплетним спіновим станом етиленового фрагменту. Водночас, основний електронний стан комплексу C_2H_4/Cu ($\tilde{X}^2A'$), до складу якого входить синглетний етиленовий фрагмент, лежить на 10.8 ккал/моль (0.47 eV) нижче за енергією.
2. Така мала енергія $S_0 \rightsquigarrow T_1$ збудження етилену в комплексі C_2H_4/Cu робить стан 2B_2 доступним в умовах термічної активації та за наявності сильного вібронного зв'язку між ним та основним електронним станом. Це також означає, що стан 2B_2 повинен грати важливу роль в реакціях радикального та електрофільного приєднання до кратного зв'язку $C=C$.
3. Розроблена процедура оптимізації стану 2B_2 комплексу C_2H_4/Cu дає лише напівкількісне описання реакційної здатності триплетних π -нуклеофілів. Даний стан комплексу існує в межах міжатомної відстані $C \cdots Cu$, що не перевищує 3 Å і саме в цьому інтервалі етилен зберігає триплетну природу і є зв'язаним з атомом Купруму (симетрія C_{2v}). Тому, для одержання значень енергій активації реакції радикальної чи електрофільної атаки триплетного етилену, необхідним є проведення розрахунків потрійного комплексу [поверхня міді $\cdots \pi$ -нуклеофіл $\cdots$ радикал/електрофіл] на відстанях до 3 Å від поверхні.

РОЗДІЛ 6

РЕКОМБІНАЦІЯ ТРИПЛЕТНИХ АРИЛЬНИХ КАТІОНІВ З УТВОРЕННЯМ ДИКАТІОНІВ БІФЕНІЛОПОДІБНИХ СИСТЕМ. ЇХ СТРУКТУРА, СПЕКТРИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НА ПРИКЛАДІ БЕНЗИДИНУ

У даному розділі показано, що завдяки зміщенню центру маси позитивного заряду в бік *пара*-атома Карбону, триплетні іони Ar^+ здатні до рекомбінації, незважаючи на електростатичне відштовхування. Утворені таким чином дикатіони похідних біфенілу є досить стабільними за рахунок утворення єдиної плоскої π -спряженої системи і делокалізації позитивного заряду, що також підтверджується відносно низькими енергіями двохелектронної іонізації нейтральних біфенілів. Розглянуто процес утворення таких дикатіонів за рахунок окисного сполучення анілінів та описано їх структурні та спектральні властивості.

6.1. Енергетика та механізм рекомбінації

Рекомбінація $^3\text{Ar}^+$ досліджена для процесів утворення дикатіонів біфенілу (Bph^{2+}) та бензидину (Bzd^{2+}), проте в даному підрозділі мова йтиме переважно про дикатіон Bzd^{2+} , що передбачає аналогічне обговорення і для дикатіону Bph^{2+} . Лише у випадках відмінностей між даними дикатіонами вони будуть обговорені окремо. Хоча енергія, яку необхідно затратити для відщеплення двох електронів від стійкої нейтральної молекули є достатньо великою навіть у випадку легко окиснюваного бензидину (Bzd^0) (11.44 eV відповідно до представлених DFT розрахунків), існує шлях, що дозволяє уникнути таких великих енергетичних затрат. Це можливо за рахунок *рекомбінації* $^3\text{Ar}^+$, які утворюються при розкладі діазокатіонів або хлороаренів. Дана реакція дозволяє одержати дикатіон Bzd^{2+} при затраті близько 1.2-1.7 eV (залежно від базису). Бар'єр активації (E_a) в цьому випадку з'являється переважно за рахунок електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими частинками. На перший погляд подібна катіон-катіонна взаємодія має призвести лише до відштовхувальної

кривої потенціальної енергії, що дійсно має місце у випадку взаємодії іонів Ag^+ у синглетному ($^1\text{A}'$) стані. Дані катіони не містять електронів на σ -орбіталі *inco*-атома Карбону на відміну від триплетного стану ($^3\text{B}_1$), коли один електрон знаходиться на σ -МО, а п'ять електронів – на π -МО бензольного кільця. Ці два спінові стани можуть бути схематично зображені так (рис. 6.1) [173].



Рис. 6.1. Два можливі спінові стани 4-амінофенільного катіону.

Незважаючи на аналогічний хімічний склад, стани $^1\text{A}'$ та $^3\text{B}_1$ дуже відрізняються за електронною структурою та хімічними властивостями. Найважливішими відмінностями є розподіл зарядів, спінів та напрямок електричного дипольного моменту. Для виявлення даних відмінностей, за даними розрахунків методом DFT/B3LYP/6-311+G(d, p), були побудовані 3D контури молекулярного ЕСП, які дозволяють з'ясувати розміщення областей з надмірною електронною густиною (рис. 6.2). А. Альбіні та ін. [113, 114] показали, що метод DFT/B3LYP/6-31G(d) є достатнім для опису природи $^3\text{B}_1$ стану катіону $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$, проте через багатоконфігураційну природу стану $^1\text{A}'$, який включає дві основні конфігурації ($\pi^6\sigma^0$ та $\pi^4\sigma^2$), кращою стратегією для розрахункового дослідження є багатодетермінантне наближення, наприклад метод CASSCF(8,8)/6-31G(d). Дані розрахунки показали, що стан $^1\text{A}'$ недостатньо точно описується будь-якою з конфігурацій; два найбільших вклади складають 0.81 ($\pi^6\sigma^0$) і 0.47 ($\pi^4\sigma^2$) відповідно [113].

З іншого боку, метод CASSCF має власні обмеження, які стосуються нестачі динамічної електронної кореляції, проте цей недолік може бути усунений за допомогою іншого багатоконфігураційного наближення на основі теорії збурень другого порядку CASPT2 або NEVPT2 [212]. Хоча недоліком застосування останніх є надзвичайно велика затрата машинного часу та потужностей. В

рамках даної роботи сфокусована увага на реакційній здатності саме триплетного стану катіону $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$. При обговоренні ЕСП ми обмежились простими результатами DFT, оскільки основний вклад в електронну структуру стану $^1\text{A}'$ все ж робить конфігурація $\pi^6\sigma^0$. Тому можна передбачити, що багатоконфігураційна природа стану $^1\text{A}'$ катіону $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ не спричиняє значного порушення розподілу ЕСП.

Як видно з рисунку 6.2, у синглетному стані ЕСП має найнижчі значення на атомі Нітрогену та найближчих атомах Карбону, тоді як найвищі значення переважно локалізовані на *ipso*-атомі Карбону, що узгоджується із схемою на рис. 6.1. Навпаки, у триплетному стані найменші значення ЕСП розташовані в області *ipso*-атома Карбону, а вектор дипольного моменту направлений у бік аміногрупи (рис. 6.2). Отже, очевидно, що стан $^3\text{B}_1$ характеризується наявністю σ -електронної густини на *ipso*-атомі Карбону (у відповідності до схеми на рис. 6.1) та проявляє властивості схожі до арильного радикалу.

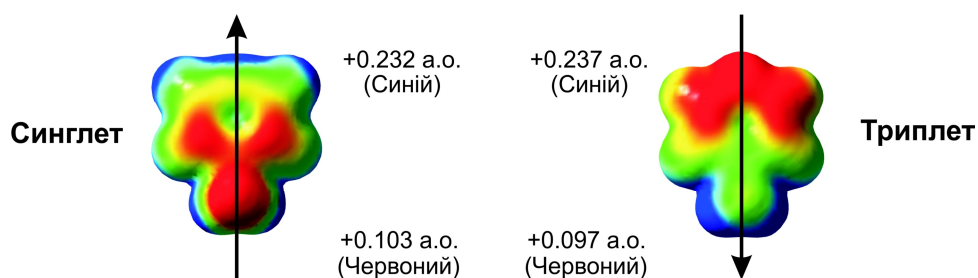
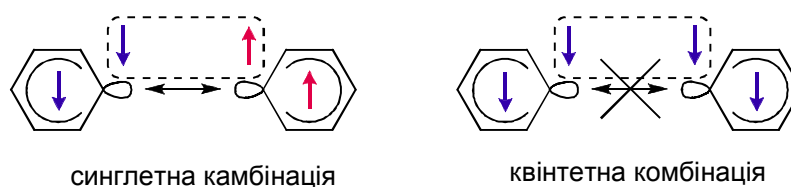


Рис. 6.2. 3D контури ЕСП 4-амінофенільного катіону у станах $^1\text{A}'$ та $^3\text{B}_1$. Стрілки вказують на напрямки векторів дипольного моменту.

Відомо, що у випадку синглетної комбінації спінів, рекомбінація фенільних радикалів протікає без бар'єру. Навпаки, коли обидва спіни є паралельними (триплетна спінова комбінація), фенільні радикали утворюють відштовхувальну ППЕ. Посилання на оригінальну статтю наведене в роботі [173]. У випадку пари триплетних фенільних катіонів можна зобразити наступні спінові комбінації:



Триплетна комбінація двох триплетних катіонів Ar^+ не приводиться для простоти. Дані синглетна та квінтетна комбінації Ar^+ подібні до синглетної та триплетної комбінації арильних радикалів. Як вже було згадано, єдиним фактором, що перешкоджає $^3\text{Ar}^+$ рекомбінувати є електростатичне відштовхування. Енергія такого відштовхування може бути розрахована відповідно до рівняння 6.1.

$$E = \pm 332.0636 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{r_{\mu,\nu}}, \text{ ккал/моль} \quad (6.1)$$

У випадку застосування зарядів QTAİM, одержаних для ПС реакції рекомбінації $^3\text{B}_1$ стану катіону $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$, дана енергія становить 43 ккал/моль. Водночас, якщо уявити дані катіони як точкові заряди, то при енергії взаємодії 43 ккал/моль, відстань між ними повинна складати 7.7 Å. Отже, зрозуміло, що центр маси позитивного заряду в триплетному катіоні $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ зміщений від *ipso*-атома Карбону до центру кільця на 1.85 Å, що також є у відповідності до рис. 6.1 та 6.2.

Для того, щоб вияснити механізм досліджуваної реакції, був побудований профіль ППЕ рекомбінації двох триплетних 4-амінофенільних катіонів, що утворюють «двохтриплетний» синглетний стан (рис. 6.3, всередині). Даний стан відповідає синглетній комбінації катіонів, що показані на схемі вище. Як видно з даного профілю ППЕ, енергія відштовхування починає помітно зростати при міжатомній відстані $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--}\text{C}_{\text{ipso}}$, що становить 5.8 Å. Наступна область на профілю ППЕ до 4.0 Å (область ПС) супроводжується незначним зростанням енергії. Якщо енергетичний бар'єр подоланий, енергія починає різко спадати аж до відстані між катіонами, що становить 2.8 Å. Наступна область на профілю ППЕ (від 2.8 до 1.4 Å) характеризується перекриванням ван-дер-ваальсових сфер. Це пояснює його відносно крутий вигин (рис. 6.3). Широка симетрична форма максимуму навколо точки ПС (позначена як область ПС на рис. 6.3) може бути пояснена наявністю КТЗ між *ipso*-атомами Карбону.

Необхідно зазначити, що енергія найвищої точки на профілі ППЕ (точка X) не відповідає дійсній структурі ПС, розрахованій методом QST3. Енергія у

даній точці є дещо вищою, ніж у точці ПС оскільки хвильова функція не є оптимізованою. Так, енергія в точці Х становить 39.5 ккал/моль (наближення 6-311+G(d, p)) та 39.2 ккал/моль (наближення aug-cc-pVTZ//6-311+G(d, p)). Зовнішня діаграма на рис. 6.3 відповідає результатам розрахунку ПС методом QST3, який передбачає процедуру повної оптимізації геометрії. Застосування даної методології разом з базисом 6-311+G(d, p) дало значення E_a , що становить 27.6 ккал/моль. У випадку ж базису aug-cc-pVTZ оптимізація ПС не проводилась, тому значення енергетичного рівня ПС у даному наближенні є однаковими як на внутрішній, так і на зовнішній діаграмах (рис. 6.3).

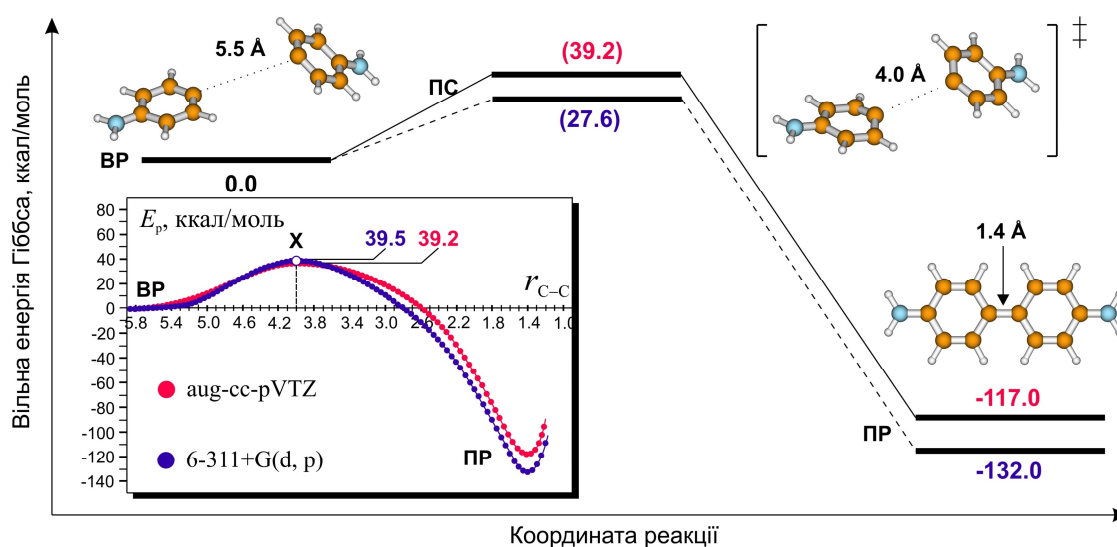


Рис. 6.3. Енергія Гіббса реакції рекомбінації $^3\text{Ag}^+ \mathbf{1}$. Пунктирні лінії вказують на відстані між *inco*-атомами Карбону (в Å); ВР, ПС та ПР відповідають енергетичним рівням вихідних реагентів, перехідного стану та продукту реакції. Всередині прямокутника зображений профіль релаксованого сканування ППЕ.

В діапазоні міжатомних відстаней 2.8-4.0 Å була розрахована енергія зв'язування в КТЗ $\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ipso}}$ із застосуванням рівняння 5.4. Дані наведено в таблиці 6.1. Наявність КТЗ означає, що загальні сили зв'язування переважають над силами відштовхування. Таким чином, широкий максимум (рис. 6.3) характеризує область на профілі ППЕ, де як ті, так і інші сили є близькими оскільки енергії зв'язування в КТЗ є близькими до нуля (табл. 6.1). Як уже було згадано вище, енергія відштовхування в області ПС складає 43 ккал/моль і це є основ-

ним фактором утворення бар'єру активації (рис. 6.3). Водночас, висота бар'єру розрахована з використанням базису 6-311+G(d, p) складає 27.6 ккал/моль, а у випадку наближення aug-cc-pVTZ//6-311+G(d, p) вона становить 39.2 ккал/моль (рис. 6.3). Незначна різниця між висотою бар'єру та енергією електростатичного відштовхування в точці ПС пояснюється слабким обмінним притяганням, що залежить від застосованого рівня теорії.

З іншого боку, розрахунки реакції рекомбінації триплетних фенільних катіонів на ППЕ «двохтриплетного» синглетного стану стикається з певними труднощами при використанні одностерміантного методу, такого як DFT (B3LYP). Триплетний стан фенільного катіону є першим збудженим, що лежить на 0.5 еВ вище, ніж його основний синглетний стан [156]. Так як в рамках даної роботи застосовувалось наближення DFT, що коректно описує лише системи із закритими оболонками у основному стані, розрахунки ППЕ рекомбінації триплетних фенільних катіонів далі від точки ПС є не зовсім строгими. Для більш коректного вирішення цієї проблеми необхідним є використання багатоконфігураційного наближення (CASSCF, CASPT2, тощо).

Таблиця 6.1

Енергії зв'язування у КТЗ $C_{\text{ipso}}-C_{\text{ipso}}$ відповідно до даних QTAІМ аналізу

R_{C-C} , Å	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
$E_{\text{КТЗ}}$, ккал/моль	1.327	0.837	0.596	0.453	0.407	0.389	0.380

6.2. Відносна стійкість дикатіонів біфенілу та бензидину

З метою оцінки відносної стабільності дикатіонів **Bph²⁺** та **Bzd²⁺** були розраховані адіабатичні енергії одно- і двохелектронної іонізації AIE1 та AIE2, а також вертикальні енергії одноелектронної іонізації (VIE1) молекул біфенілу (**Bph⁰**) та бензидину (**Bzd⁰**). Значення AIE йонів **Bph²⁺** та **Bzd²⁺** були порівняні з відповідними значеннями для певного набору сполук. Розраховані дані наведені в таблиці 6.2. З метою порівняння значень AIE були обрані етилен, *транс*-бутадієн, бензен та циклобутадієн. Етилен був обраний тому, що це найпростіша молекула з подвійним зв'язком від якої можуть бути відщеплені два π -

електрони. Така структура не дає жодної можливості для делокалізації заряду і очікується, що дикатіон матиме симетрію D_{2d} [141]. *Транс*-бутадієн має довший карбоновий ланцюг і позитивний заряд може бути делокалізований, стабілізуючи дикатіон, який може розглядатись як продукт рекомбінації двох вінільних катіонів. Бензен був обраний тому, що його подвійна іонізація призводить до руйнування ароматичної системи, що вимагає значної затрати енергії. Нарешті, циклобутадієн був включений в дане дослідження оскільки його подвійна іонізація навпаки веде до утворення ароматичної системи, що сильно стабілізує дикатіон.

Як видно з таблиці 6.2, значення AIE2 для **Bph**⁰ становить 14.01 eV, що є досить близько до відповідного значення циклобутадієну (13.47 eV). У випадку **Bzd**⁰ значення AIE2 є набагато нижчим (10.69 eV), що пояснює легкість його хімічного та електрохімічного окиснення. Дикатіон **Bph**²⁺ стабілізується за рахунок сильної делокалізації позитивного заряду по зв'язках C–C та C–H і розподіляється рівномірно. У випадку ж дикатіону **Bzd**²⁺ має місце додаткова стабілізація за рахунок сильних електронодонорних груп NH₂. З іншого боку, значення NICS також можуть допомогти зрозуміти різницю між значеннями AIE молекул **Bph**⁰ та **Bzd**⁰. Нами були розраховані значення індексів NICS в критичних точках циклів (КТИЦ) та в перпендикулярному напрямку з кроком 0.5 Å для молекул **Bzd**⁰ та **Bph**⁰, а також їх дикатіонів – **Bzd**²⁺ та **Bph**²⁺. Одержані результати наведені в таблиці 6.3.

Як видно з таблиці 6.3, значення NICS(0), що є сумарним показником σ та π ароматичності, у випадку дикатіонів **Bzd**²⁺ та **Bph**²⁺ – позитивні. Водночас, значення NICS(1), що виражають лише здатність до π -електронної делокалізації, є також позитивним для **Bph**²⁺, проте негативним для **Bzd**²⁺ (табл. 6.3) [173]. Дані значення індексів NICS пояснюють, чому дикатіон **Bzd**²⁺ має таке низьке значення AIE2 (табл. 6.2). Електронодонорна природа груп NH₂ та їх спряження з бензеновими кільцями забезпечує ефективну π -електронну делокалізацію, що стабілізує дикатіон, тим самим знижуючи його енергію. Цікаво відмітити, що потрібна іонізація бензидину призводить до втрати ароматичного характеру

Таблиця 6.2

Адіабатичні та вертикальні енергії іонізації, розраховані на рівні теорії B3LYP/6-311+G(d, p) та одержані експериментально з фотоелектронних спектрів (eV), а також потенціали окиснення E_{ox} (В), отримані за допомогою методу циклічної вольтамперометрії

Сполука	$AIE1_{теор}$	$AIE2_{теор}$	Симетрія дикатіону	$AIE2_{теор} / AIE1_{теор}$	$VIE1_{теор}$	$IE1_{експер}$	E_{ox}
Циклобутадиєн	5.49	13.47	D _{2d}	2.45	5.42	8.16	+1.00
Бензидин	5.03	10.69	D _{2h}	2.13	5.29	6.88	+0.95
Біфеніл	6.10	14.01	D _{2h}	2.30	6.42	8.34	+1.95
транс-Бутадиєн	6.73	16.50	C _{2h}	2.45	6.59	9.08	+2.27
Бензен	7.14	16.53	C _{2h}	2.32	7.06	9.24	+2.48
Етилен	8.00	18.78	D _{2d}	2.35	7.65	10.51	+2.90

^a Посилання на експериментальні роботи наведено в джерелі [173]

Таблиця 6.3

Значення NICS, розраховані у КТЦ та в перпендикулярному площині кільця напрямку з кроком 0.5 Å (відповідає значенню n в дужках) для молекул та деяких окиснених і відновлених форм біфенілу та бензидину в наближенні GIAO-B3LYP/6-311+G(d, p)//B3LYP/6-311+G(d, p)

NICS(n)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Bph ⁰	-7.6	-9.4	-9.7	-7.2	-4.6	-2.9	-1.8
Bzd ⁰	-7.4	-8.5	-8.4	-6.1	-3.9	-2.4	-1.6
Bph ²⁺	8.8	6.1	1.7	-0.4	-0.9	-0.9	-0.8
Bzd ²⁺	1.7	-0.6	-2.9	-2.8	-2.0	-1.4	-1.0
Bzd ^{•-}	2.6	1.5	0.1	-0.2	-0.1	0.0	0.0
Bzd ^{•+}	-2.6	-4.3	-5.4	-4.4	-2.9	-1.9	-1.3
Bzd ³⁺	6.1	3.7	0.3	-1.1	-1.1	-1.0	-0.8

трикатіону **Bzd**³⁺, тоді як у випадку відновлення ароматичність повністю втрачається вже у випадку аніон-радикалу **Bzd**^{•-} (табл. 6.3). Графік залежності роз-

рахованих та експериментальних значень ІЕ зображений на рисунку 6.4. Як видно з даного рисунку коефіцієнт R_2 дуже близький до 1, що підтверджує досить високу кореляцію.

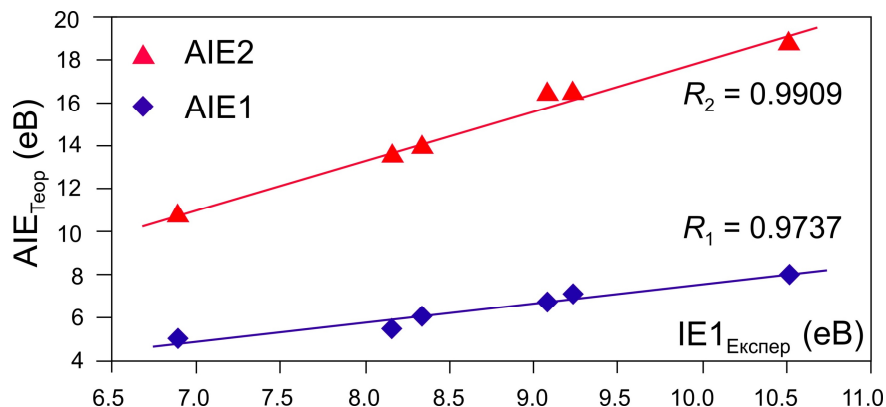


Рис. 6.4. Залежність значень AIE1 та AIE2 сполук, наведених в таблиці 6.2, від експериментальних значень ІЕ1; R_1 та R_2 – коефіцієнти Пірсона.

На жаль, нам не вдалось знайти в літературі експериментальних величин ІЕ2 окрім значення для бензену (17.2 eV) [173]. Проте, приймаючи до уваги дане значення ІЕ2_експер і лінійну залежність AIE2 (рис. 6.4), що виражається рівнянням регресії $AIE2_{\text{розрах}} = 2.3188 IE1_{\text{експер}} - 5.1805$, була розрахована абсолютна недооцінка значення ІЕ2_експер бензену при використанні методу DFT(B3LYP)/6-311+G(d, p) як різниця між значенням ІЕ2_експер та AIE2_розрах (розраховане за рівнянням регресії). Дане значення склало 0.9548 eV. Ця величина згодом була додана як поправка до величин AIE2_розрах молекули **Bzd**⁰ та **Bph**⁰, що прогнозує експериментальні величини ІЕ2_експер цих молекул як 11.73 та 15.11 eV відповідно. Також було оцінено співвідношення $AIE2_{\text{теор}} / AIE1_{\text{теор}}$, яке може служити критерієм відхилення значень AIE1_теор та AIE2_теор від адитивності. Чим ближче це значення до двох, тим легше відбувається утворення дикатіону з катіон-радикалу. Відповідно до таблиці 6.2, у випадку бензидину, співвідношення $AIE2_{\text{теор}} / AIE1_{\text{теор}}$ є найближчим до двох і становить 2.13. Для біфенілу це значення дещо більше (2.30).

6.3. Структурні особливості молекули бензидину, її окиснених форм та комплексів дикатіону бензидину з аніонами

Структури нейтрального бензидину (**Bzd**⁰), його катіон-радикалу (**Bzd**^{•+}) та дикатіону (**Bzd**²⁺), оптимізовані на рівні теорії B3LYP/6-311++G(2d, 2p) у середовищі CH₂Cl₂ наведені на рис. 6.5. Розраховані структурні результати добре співпадають з відомими експериментальними даними стосовно **Bzd**⁰ ($l_{C(1)-C(1)'} = 1.479$ Å, $l_{C(2)-C(3)} = 1.388$ Å та $l_{C(4)-N} = 1.404$ Å), а також **Bzd**^{•+} ($l_{C(1)-C(1)'} = 1.432$ Å, $l_{C(2)-C(3)} = 1.363$ Å та $l_{C(4)-N} = 1.342$ Å), посилення на які наведені в роботі [220]. На жаль, сам дикатіон **Bzd**²⁺ поки що відомий лише в кислих розчинах, оскільки при збільшенні pH > 4, він швидко руйнується із втратою кольору, що, скоріше всього, пов'язане з нуклеофільним приєднанням по положеннях 1 та 1' і утворенням відповідних 4-хлоропохідних. На рис. 6.5 видно, що процес окиснення молекули **Bzd**⁰ призводить до поступового сплюснення системи бензенових ядер і відповідного зменшення міжкільцевого двогранного кута ($\phi_{\text{int.ring}}$), який змінюється від 35.4° (**Bzd**⁰) до 11.4° (**Bzd**^{•+}) і, нарешті, до 0.0° в **Bzd**²⁺. Таке сплюснення веде до сильнішого перекривання між ядрами і утворення єдиної π-спряженої системи – хромофору (рис. 6.5). Таким чином, структура змінюється від суто ароматичної до квазіхіноїдної, що підтверджується відповідними значеннями NICS (табл. 6.3).

Варто також відзначити, що для сполук **Bzd**⁰, **Bzd**^{•+} та **Bzd**²⁺ наведені їх найбільш ймовірні резонансні структури (рис. 6.5). У випадку **Bzd**²⁺, виходячи із структурних даних, а також розподілу QTAİM-зарядів, найбільш ймовірною є структура **3** (рис. 6.6). Хоча у літературі загальноприйнятим є зображення **Bzd**²⁺, а також його *N,N,N',N'*-похідних у вигляді структури **2** (рис. 6.6) [173]. QTAİM аналіз розподілу електронної густини показує, що позитивний заряд у дикатіоні **Bzd**²⁺ переважно локалізується на атомах C(4) та C(4)', що відповідає саме резонансній структурі **3** (рис. 6.6) [173]. У катіон-радикалі **Bzd**^{•+} розподіл заряду лишається тим самим, але значення зарядів на атомах C(4) та C(4)' стає близьким до +1/2 (рис. 6.5). Проте одноелектронного окиснення виявляється недостатньо для руйнування ароматичної системи, яка формально лишається

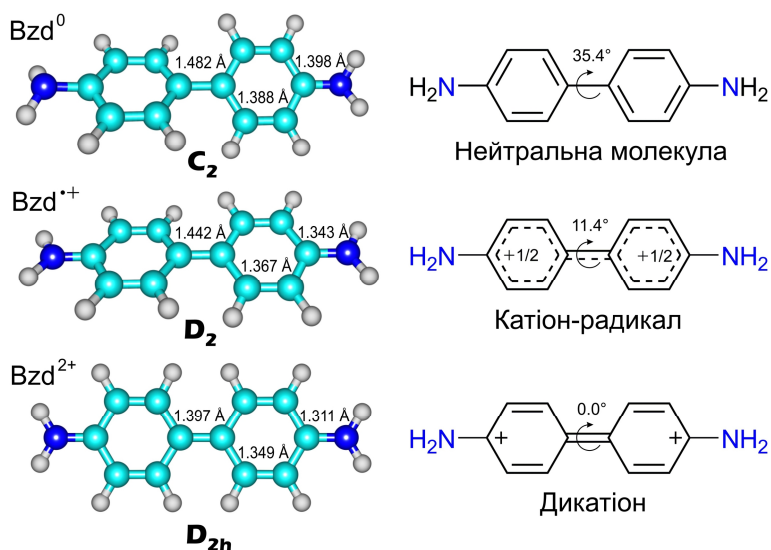


Рис. 6.5. Оптимізована геометрія бензидину (Bzd^0), його катіон-радикалу ($\text{Bzd}^{+\bullet}$) та дикатіону (Bzd^{2+}).

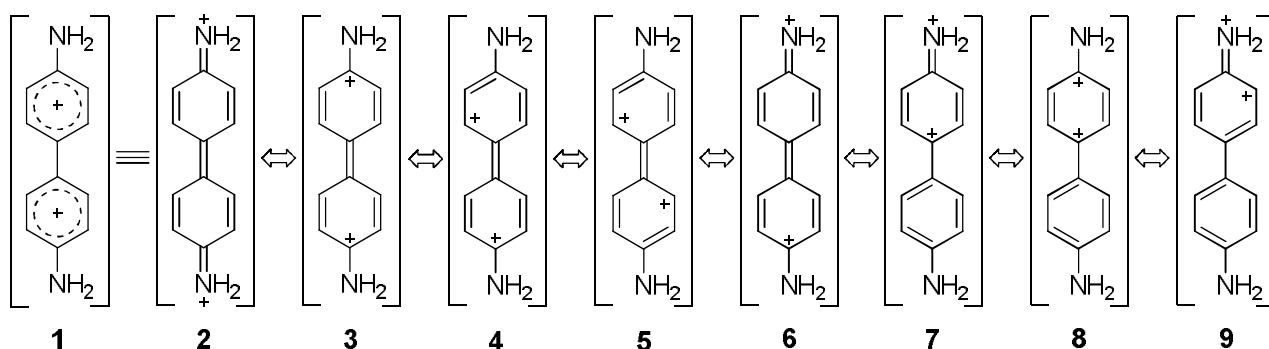


Рис. 6.6. Деякі резонансні структури дикатіону бензидину.

бензоїдною, що видно з відповідних значень NICS (табл. 6.3). Водночас, зв'язок $\text{C}(4)\text{--N}$ та відповідний симетрично еквівалентний йому проявляють частковий кратний характер (лапласовий порядок зв'язку становить 1.5), що слідує із аналізу матриці порядків зв'язків.

Такі поступові трансформації від бензоїдної до квазіхіноїдної структури, що супроводжують двохелектронне окиснення Bzd^0 може слугувати для визначення ступеня його окиснення у складних біологічних комплексах з клітинними макромолекулами, тому відповідні структурні параметри можуть бути застосовані у якості критерію здатності похідного бензидину як потенційного канцерогену. Окрім структурних характеристик видається можливим застосування

спектральних (оптичних) дескрипторів «структура-активність» оскільки вищезгадані структурні зміни супроводжуються батохромним зсувом величини $\lambda_{\max}$.

Окрім ізольованого дикатіону **Bzd**²⁺ були також розраховані його нейтральні комплекси з неорганічними аніонами, такими як F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ та H₂PO₄⁻. Загалом, ці одновалентні аніони координуються з площиною **Bzd**²⁺ так, що комплекс має симетрію C_{2h}. Оптимізована геометрія даних комплексів (**Bzd**²⁺ 2An⁻), окрім флуорид-аніону наведена на рисунку 6.7. Важливо відмітити, що обговорювані структури є йонними (солеподібними) молекулами. Це підтверджується розподілом зарядів в окремих молекулярних фрагментах (заряди аніонів близькі до -1). Крім того, координація аніонів відбувається на суто йонних відстанях (близько 3-4 Å). Проте описані структури одержуються лише у полярному середовищі (PCM). У вакуумі ж, одержані комплекси є ковалентними і характеризуються регібридизацією атомів C(4) і C(4)' із стану sp² у стан sp³. Іншою особливістю комплексів **Bzd**²⁺ 2An⁻ є сайт координації аніонів. Він відноситься до найбільш позитивно поляризованих атомів Карбону (C(4) та C(4)'), а не атомів Нітрогену. Найближчі контакти аніону з **Bzd**²⁺ позначені як параметри *a*, *b* та *c* (рис. 6.7), а відповідні розрахункові дані наведені в табл. 6.4.

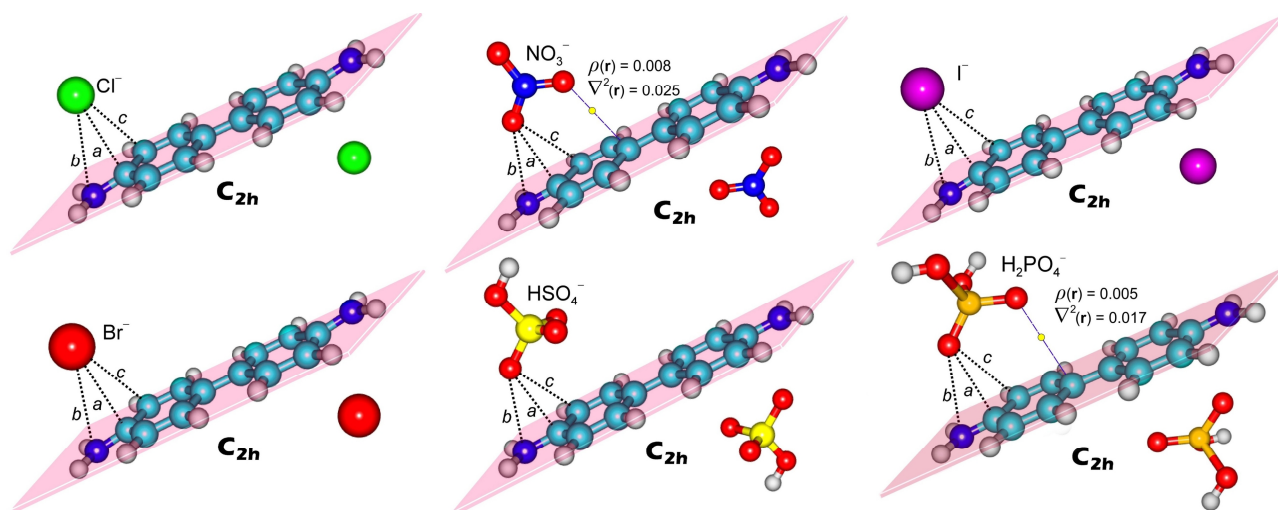


Рис. 6.7. Оптимізовані структури нейтральних комплексів **Bzd**²⁺ 2An⁻.

З іншого боку, комплекс дикатіону **Bzd**²⁺ з флуорид-аніоном (**Bzd**²⁺ 2F⁻) має дещо іншу геометрію (рис. 6.8). Незважаючи на застосування PCM, ком-

Оптимізовані структурні параметри a , b та c (Å) комплексів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$

An^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	HSO_4^-	H_2PO_4^-
a	3.144	3.325	3.435	2.786	2.967	2.838
b	3.479	3.646	3.831	3.130	3.207	3.124
c	3.471	3.637	3.704	3.135	3.322	3.215

плекс $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^-$ є ковалентно, а не йонно побудованим. Атоми C(4) та C(4)' є sp^3 -гібридними, тому атоми Флуору та аміногрупи лежать поза площиною кілець, утворюючи торсійні кути ϕ_{F^-} та ϕ_{NH_2} (рис. 6.8). Заряди на атомах Флуору становлять -0.571, а атоми Нітрогену мають пірамідальну конфігурацію, що свідчить про нульовий заряд бензидинового фрагменту. При цьому довжина зв'язку C–F становить 1.408 Å, подібно до відповідного значення в CH_3F (1.39 Å) [220]. Аналіз параметрів QTAİM у КТЗ C–F комплексу $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^-$ показує, що значення $\rho(\mathbf{r})$ становить 0.19, а $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -0.218$. Отже, можна дійти висновку, що даний зв'язок є ковалентним. Значення $\rho(\mathbf{r})$ та $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ у КТЗ між дикатионом Bzd^{2+} та рештою аніонів наведені в таблиці 6.5.

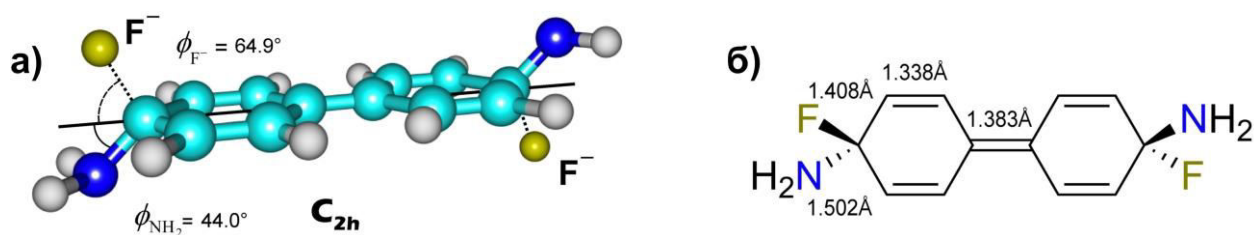


Рис. 6.8. Оптимізована геометрія комплексу $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^-$ (а) та його найбільш ймовірна резонансна структура з деякими довжинами зв'язків (б).

Як слідує з табл. 6.5, решта взаємодій між дикатионом та аніонами є суто йонною [180]. Варто відзначити, що у випадку комплексів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{Cl}^-$, $\text{Bzd}^{2+} 2\text{Br}^-$, $\text{Bzd}^{2+} 2\text{I}^-$ та $\text{Bzd}^{2+} 2\text{HSO}_4^-$ КТЗ між катионом та аніоном утворюється лише з атомом C(4) та C(4)'. Водночас, у випадку аніонів NO_3^- та H_2PO_4^- утворюються зв'язки також і з атомами C(1) та C(1)' та іншими атомами Оксигену аніонів

Розраховані значення $\rho(\mathbf{r})$ та $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ у КТЗ між дикатионом $\mathbf{Bzd}^{2+}$ та досліджуваними аніонами, окрім $\mathbf{F}^-$

An^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	HSO_4^-	H_2PO_4^-
$\rho(\mathbf{r})$	0.011	0.010	0.017	0.013	0.009	0.011
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	0.032	0.026	0.029	0.043	0.032	0.038

(рис. 6.7), проте обговорювані параметри QTAİM у цих КТЗ мають ту саму природу, що і описані у табл. 6.5.

Подібні незвичайні структурні результати геометрії комплексу $\mathbf{Bzd}^{2+} 2\mathbf{F}^-$ наштовхують на думку щодо артефакту методу. Дійсно, причиною останнього можуть бути нестача корекції на дальні взаємодії у функціоналі B3LYP, а також непідходяща стартова геометрія. Для виключення обох цих причин було розраховано даний комплекс з використанням п'яти функціоналів далекої дії. У якості стартової структури була обрана геометрія комплексу $\mathbf{Bzd}^{2+} 2\mathbf{Cl}^-$, при цьому початкова міжатомна відстань $\text{C}(4)\cdots\text{F}$ дорівнювала 3.14 Å, що більше ніж достатньо для утворення йонного комплексу. Як і очікувалось, застосування всіх цих функціоналів призвело до утворення ковалентного комплексу, що і при використанні B3LYP. При цьому, оптимізовані довжини зв'язків $\text{C}(4)\text{—F}$ були наступними: CAM-B3LYP (1.467 Å), wB97xD (1.461 Å), LC-wPBE (1.450 Å), wB97X (1.460 Å) та LC-BLYP (1.441 Å).

Для підтвердження відсутності на профілі ППЕ утворення комплексу $\mathbf{Bzd}^{2+} 2\mathbf{F}^-$ іншого мінімуму, який відповідає йонному комплексу, було проведено релаксоване сканування профілю ППЕ з використанням функціоналу CAM-B3LYP та базису 6-311++G(2d, 2p) у CH_2Cl_2 (ширина кроку 0.25 Å). Як стартова структура для розрахунку була обрана геометрія ковалентного комплексу $\mathbf{Bzd}^{2+} 2\mathbf{F}^-$ і сканування проводилось допоки міжатомна відстань $\text{C}(4)\cdots\text{F}$ не склала 3.75 Å. Розрахунки показали, що на профілі ППЕ відсутній інший мінімум, який міг би відповідати йонному комплексу. При відщепленні атомів

Флуору від дикатіону Bzd^{2+} енергія поступово зростає і сходиться на дисоціативній межі (рис. 6.9), що свідчить про відсутність артефактів у розрахунках.

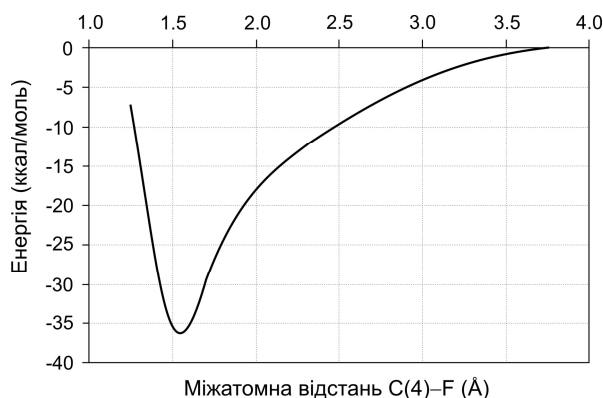


Рис. 6.9. Графік релаксованого сканування профілю ППЕ утворення комплексу $\text{Bzd}^{2+} 2\text{F}^{-}$.

6.4. Статистичний аналіз надійності методу передбачення електронних спектрів

З метою визначення найбільш надійного квантово-хімічного методу передбачення електронних спектрів сполук на основі бензидину були теоретично досліджені електронні спектри тих сполук даного сімейства, для яких відомі експериментальні дані. Усі ці молекули мають у якості родоначальної структури скелет Bzd^0 , в якому атоми Гідрогену аміногруп замінені на різні алкількі або ароматичні радикали (рис. 6.10). Специфікація замісників разом з йонним повним зарядом (TC) та спіновою мультиплетністю (SM) досліджуваних речовин наведена в таблиці 6.6.

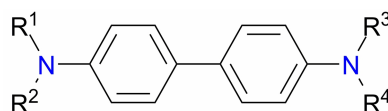


Рис. 6.10. Родоначальна структура досліджуваних сполук на основі бензидину.

Розрахунки сполук **1-13** проводились у середовищі CH_2Cl_2 (PCM) – розчиннику, що найбільш часто використовується для експериментального зняття спектрів. Результати розрахунків наведені в таблиці 6.7. Як слідує з таблиці 6.7,

значення $\lambda_{\max}$ сполук **1-13** лежать переважно у короткохвильовій частині видимого спектру та в ближньому і середньому діапазоні ультрафіолетового спектру. Розрахункові значення, для яких $|\Delta\lambda| = |\lambda_{\max}^{exper} - \lambda_{\max}^{theor}| < 10$ нм наведені жирним шрифтом. З усіх функціоналів, описаних у табл. 6.7, CAM-B3LYP виявився найбільш точним в шести випадках із тринадцяти, тоді як B3LYP функціонал показав найгірші результати. Хоча у випадку дикатіону **1** положення $\lambda_{\max}$ добре описується більшістю із досліджуваних методів, для сполук **3-7** та **11-12** всі DFT методи дають погане співпадіння з експериментом. Було показано, що у випадку властивостей основного та збудженого станів індолу, кумарину та бензофурану гібридний функціонал з розділеними діапазонами CAM-B3LYP та глобальний гібридний функціонал BMK проявляють дуже схожу поведінку в передбаченні вертикальних переходів незалежно від базису [221]. Аналогічно до цих результатів нами було показано, що функціонали CAM-B3LYP та BMK показують статистично порівнювані результати щодо електронних спектрів сполук **1-13**. Дані статистичної обробки розрахункових спектральних даних наведені у табл. 6.8.

Таблиця 6.6

Специфікація досліджуваних сполук на основі бензидину **1-13**

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
R ¹	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	—	H	CH ₃
R ³	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	—	—	—
R ⁴	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H
TC	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0	0	1	1
SM	1	1	1	1	2	2	2	1	1	3	1	1	1

Спектральні дані були проаналізовані за допомогою восьми статистичних функцій (табл. 6.8). Окрім чотирьох найбільш часто вживаних критеріїв, були також використані стандартне відхилення (SD) та статистичні медіани для наборів значень $\Delta\lambda$ (Me) та $|\Delta\lambda|$ (Me') (табл. 6.8). За даними Me підтверджується схожість у поведінці функціоналів CAM-B3LYP і BMK. Дві вищезгадані функ-

Таблиця 6.7

Порівняння розрахункових та експериментальних значень $\lambda_{\max}$ (нм) сполук 1-13. Розрахунки проводились методом DFT(X)/6-311+G(d, p), де X – використаний функціонал

№	M06-2X	HSE06	B3LYP	PBE0	CAM-B3LYP	BMK	BH&HLYP	Експ. ^[a]
1	430	436	441	436	431	428	420	429
2	484	494	495	490	484	477	471	475
3	459	466	470	465	460	455	447	430
4	688	746	751	737	686	698	681	500
5	352	382	382	381	375	359	391	370
6	357	389	386	384	376	361	391	471
7	365	398	395	393	385	370	399	477
8	269	289	295	287	270	275	267	283
9	286	310	313	304	285	286	281	295
10	484	503	483	491	468	463	458	475
11	425	438	447	441	430	428	422	400
12	445	451	457	451	446	441	434	470
13	467	477	481	475	467	462	454	470

^[a] Посилання на оригінальні статті наведено у джерелі [221].

Таблиця 6.8

Середнє (MD), середнє абсолютне (MAD), стандартне (SD) та максимальне відхилення $\text{Dev}_{\max}^{(-)}$ та $\text{Dev}_{\max}^{(+)}$, а також медіана (Me) (нм) для досліджуваних функціоналів

Функціонал	$\text{MD} \times 10^{-15}$	MAD	$\text{Dev}_{\max}^{(-)}$	$\text{Dev}_{\max}^{(+)}$	$\Delta_{\max}^{[a]}$	SD	Me	$\text{Me}^{[b]}$
M06-2X	2.31 ^[b]	42.57	-188	114	302	72.83	3	18
HSE06	0.00	42.62	-246	82	328	78.54	-12	19
B3LYP	1.09	43.20	-251	85	336	80.32	-12	18
PBE0	-2.00	41.68	-237	87	324	77.49	-9	16
CAM-B3LYP	1.23	39.03	-186	95	281	67.62	3	13
BMK	2.66	41.25	-198	110	308	73.79	8	12
BH&HLYP	3.01	38.45	-181	80	261	63.76	14	17

^[a] $\Delta_{\max} = \text{Dev}_{\max}^{(+)} - \text{Dev}_{\max}^{(-)}$

^[b] $\text{Me}' = \{|\Delta\lambda|_1, |\Delta\lambda|_2, |\Delta\lambda|_3, \dots, |\Delta\lambda|_{13}\}$, де $|\Delta\lambda| = |\lambda_{\max}^{\text{exper}} - \lambda_{\max}^{\text{theor}}|$

^[b] Дане значення помножається на 10^{-5} .

ції дозволяють звести до мінімуму вплив грубих результатів (артефактів) за рахунок нечутливості цих функції до останніх. Це найкраще демонструється на прикладі значення $\Delta\lambda$ дикатіону **4** (табл. 6.7), проблема розрахунків систем подібних до якого за допомогою TDDFT є загальновідомою [221].

Як і очікувалось, значення λ_{max} дикатіону **4** значно недооцінене всіма методами (на 181-251 нм), особливо B3LYP ($\Delta\lambda = -251$ нм). Відомо, що барвник 4-(4,6-дихлоро-1,3,5-триазин-2-іл)-4'-*N,N*-діетиламінобіфеніл, який має схожий структурний мотив був признаний «проблемним» і виключений із статистичного аналізу [221]. У представленому ж дослідженні функції Me та Me' дозволяють уникнути такої дії. Дійсно, для масиву результатів B3LYP значення SD становить 80.32 (табл. 6.8). Якщо виключити із масиву значення $\Delta\lambda$ дикатіону **4**, значення SD зменшиться практично удвічі і становитиме 41.85. З іншого боку, якщо ті самі дії провести для значення Me, воно не зміниться взагалі.

На перший погляд здається, що поєднання величин $\Delta\lambda$ у статистичному аналізі нейтральних, катіонних та дикатіонних систем із замкненими оболонками, а також катіон-радикальних та нейтральних триплетних станів частинок (табл. 6.6) виглядає досить незвично оскільки можна очікувати, що для них будуть характерні різні систематичні похибки. Проте, сполуки наведені в даному наборі є досить близькими структурно, а також проявляють схожу поведінку нижчих збуджених станів. Основний пік поглинання відповідає локальному збудженню в ароматичній системі без значного вкладу переносу заряду. Таким чином, відомі недоліки TDDFT (такі як проблеми, пов'язані із ефектами близьких та далеких взаємодій) помітно не впливають на спектральну поведінку сполук **1-13** (табл. 6.7).

6.5. Аналіз спектрів поглинання бензидину, його окиснених форм та комплексів дикатіону з аніонами

Через D_{2h} симетрію дикатіону Bzd^{2+} в його електронному спектрі є лише чотири інтенсивні переходи. Виходячи із статистичного аналізу, описаного в підрозділі 6.4, було обрано метод DFT(CAM-B3LYP)/6-311++G(3df, 3pd) як

найбільш надійний для передбачення електронних спектрів. Таке наближення дає точне співпадіння з експериментом положення $\lambda_{\max}$ в електронному спектрі дикатіону **Bzd**²⁺ [220]. Розраховані спектральні дані наведені в таблиці 6.9; смуги, для яких $f < 0.05$ не наводяться для простоти, а переходи, що відповідають $\lambda_{\max}$ виділені жирним шрифтом. У спектрі дикатіону **Bzd**²⁺ $\lambda_{\max}$ відповідає переходу ВЗМО $\rightarrow$ НВМО. Ці МО є суто бензольними, тому даний електронний перехід відповідає локальному збудженню в ароматичній системі без значного вкладу переносу заряду [173, 220, 221].

Результати розрахунків електронних спектрів сполук **Bzd**^{•+} та **Bzd**⁰ також наведені в табл. 6.9. Характерною особливістю цих спектрів є те, що вони формально схожі до спектру дикатіону **Bzd**²⁺ [220]. В ході окиснення **Bzd**⁰ до **Bzd**²⁺ значення $\lambda_{\max}$ лінійно зростає від 274 до 378 і, нарешті, до 429 нм (табл. 6.9). У випадку спектру поглинання катіон-радикалу **Bzd**^{•+}, $\lambda_{\max}$ відповідає переходу ВЗМО(α) $\rightarrow$ НВМО(α), що також відноситься до локального збудження в ядрах. Хоча значення $\lambda_{\max}$ відповідає стану D_4 , перший збуджений стан D_1 має дуже близьку силу осцилятора (табл. 6.9). Дійсно спектр поглинання катіон-радикалу **Bzd**^{•+} має дві найбільш інтенсивні смуги у видимій області, що показано нещодавніми експериментальними і теоретичними результатами методом DFT(CAM-B3LYP)/6-31+G(d, p) [220].

Випадок, коли $\lambda_{\max}$ не є першим збудженим станом також характерний для спектру дикатіону **Bzd**²⁺ у вакуумі [221] та нейтрального бензидину **Bzd**⁰ у середовищі CH₂Cl₂ (табл. 6.9). У першому випадку $\lambda_{\max}$ відповідає стану S_2 , тоді як стан S_1 має $f = 0$. Це показує, що спектр поглинання дикатіону **Bzd**²⁺ є дуже залежним від розчинника. Приймаючи до уваги цю особливість спектру, можна передбачити, що флуоресценція протікає із вищих збуджених станів як у молекулах азуленів [220] або може бути погашена розчинником.

Більшість смуг поглинання у спектрах сполук **Bzd**^{•+} та **Bzd**⁰ (табл. 6.9) відповідає локальному збудженню в π -системі (МО, що включені у відповідні переходи зображені на рис. 6.11). Проте деякі смуги мають вклад переносу заряду від π -системи до груп NH₂, це стани D_{33} та D_{35} , а також S_3 та S_{18} (табл. 6.9).

Віднесення смуг поглинання у розрахованих електронних спектрах сполук Bzd^{2+} , Bzd^{*+} та Bzd^0 (f – сила осцилятора, S та D – синглетний та дублетний стани відповідно)

Стан	λ , нм	f	Віднесення	Симетрія
Bzd^{2+}				
S_1	429	1.4683	$B3MO \rightarrow HBMO$ (100%)	B_{1u}
S_{13}	189	0.3496	$B3MO - 2 \rightarrow HBMO + 1$ (85%)	B_{2u}
S_{15}	180	0.5777	$B3MO - 1 \rightarrow HBMO + 2$ (51%) $B3MO \rightarrow HBMO + 7$ (27%)	B_{1u}
S_{17}	175	0.5894	$B3MO \rightarrow HBMO + 7$ (45%) $B3MO - 1 \rightarrow HBMO + 2$ (27%) $B3MO - 3 \rightarrow HBMO + 1$ (22%)	B_{1u} B_{1u} B_{1u}
Bzd^{*+}				
D_1	780	0.5260	$B3MO (\beta) \rightarrow HBMO (\beta)$ (96%)	B_1
D_4	378	0.5643	$B3MO (\alpha) \rightarrow HBMO (\alpha)$ (83%)	B_3
D_9	280	0.0662	$B3MO - 2(\alpha) \rightarrow HBMO + 1(\alpha)$ (24%) $B3MO - 1(\beta) \rightarrow HBMO + 2(\beta)$ (19%) $B3MO - 3(\alpha) \rightarrow HBMO + 3(\alpha)$ (16%) $B3MO - 2(\beta) \rightarrow HBMO + 6(\beta)$ (11%)	B_3 B_3 A B_3
D_{13}	238	0.1059	$B3MO - 5(\beta) \rightarrow HBMO (\beta)$ (72%)	B_1
D_{33}	190	0.4862	$B3MO - 1(\beta) \rightarrow HBMO + 2(\beta)$ (28%) $B3MO - 2(\alpha) \rightarrow HBMO + 1(\alpha)$ (18%) $B3MO - 10(\beta) \rightarrow HBMO (\beta)$ (18%)	B_3 B_3 B_3
D_{35}	190	0.3706	$B3MO - 2(\beta) \rightarrow HBMO + 1(\beta)$ (61%) $B3MO - 3(\alpha) \rightarrow HBMO (\alpha)$ (20%)	A A
Bzd^0				
S_2	274	0.8702	$B3MO \rightarrow HBMO + 1$ (89%)	B
S_3	269	0.0643	$B3MO \rightarrow HBMO + 5$ (64%)	A
S_{10}	207	0.0802	$B3MO \rightarrow HBMO + 8$ (49%)	B
S_{13}	204	0.1525	$B3MO \rightarrow HBMO + 10$ (74%)	B
S_{18}	195	0.3902	$B3MO - 3 \rightarrow HBMO + 1$ (55%)	A
S_{19}	194	0.8931	$B3MO - 2 \rightarrow HBMO + 3$ (53%) $B3MO - 3 \rightarrow HBMO + 5$ (30%)	A B

Варто відмітити, що батохромний зсув значення $\lambda_{\max}$ спричинений окисненням може бути пояснений за рахунок утворення єдиної π -спряженої системи, що є типовим хромофором. Крім того, сильні ауксохроми, такі як група NH_2 , підсилюють колір за рахунок донування p електронів в π -систему.

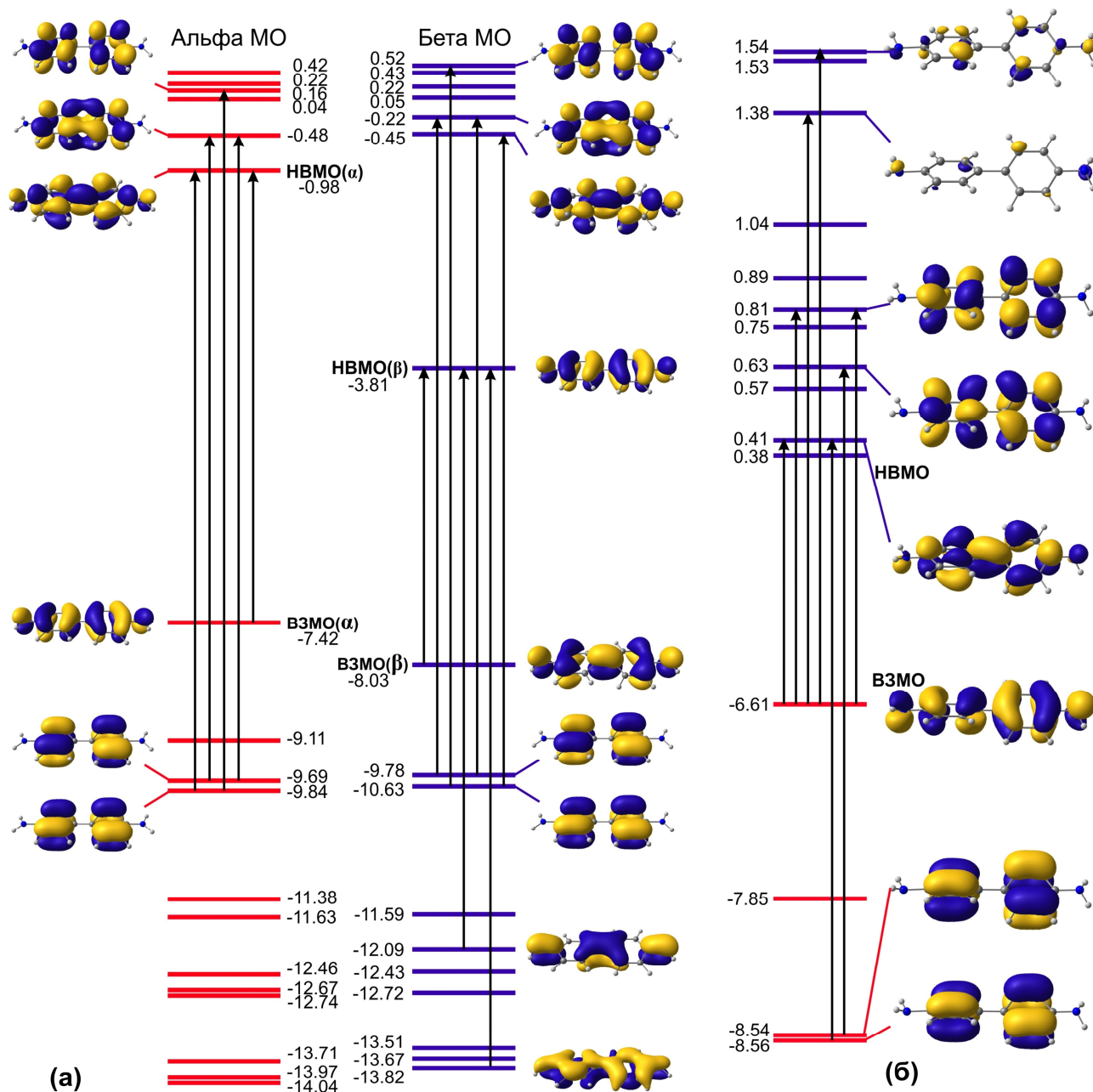


Рис. 6.11. Енергетична діаграма МО Bzd^{2+} (а) та Bzd^0 (б). Енергії наведені у eV.

Оскільки утворення дикатіону Bzd^{2+} протікає у кислому середовищі, а також за обов'язкової наявності інших аніонів, цікаво проаналізувати вплив останніх на спектр поглинання ізолюваного Bzd^{2+} , і особливо на положення $\lambda_{\max}$. Описані вище

спектральні результати отримані в рамках досить грубого наближення через нехтування електростатичним впливом наявних протийонів. Даний ефект може бути врахований за допомогою техніки QM/MM, коли органічний фрагмент розглядається на квантовому рівні, а наявне йонне оточення – на молекулярно-механічному. Крім того, ефект протийонів може бути врахований за допомогою методу Monte Carlo або молекулярної динаміки. З іншого боку, в даній роботі було показано, що молекулярна модель, яка включає два наявні одновалентні аніони (підрозділ 6.3) дає досить надійні спектральні результати [220, 221].

Таким чином, були розраховані електронні спектри нейтральних комплексів **Bzd**²⁺ 2**An**[−]. Графічно, дані результати, окрім випадку з F[−]-іонами, зображені на рисунку 6.12. Як видно з даного рисунку, спектри поглинання характеризуються двома інтенсивними смугами. Одна з них (короткохвильова) відповідає $\lambda_{\max}$ і має аналогічну природу як і у випадку ізольованого **Bzd**²⁺ (табл. 6.9), тоді як довгохвильова смуга (λ_{CT}) відповідає перенесенню заряду з аніона до катіона і зазвичай включає декілька малоінтенсивних переходів, чия суперпозиція дає підвищене сумарне поглинання (рис. 6.12).

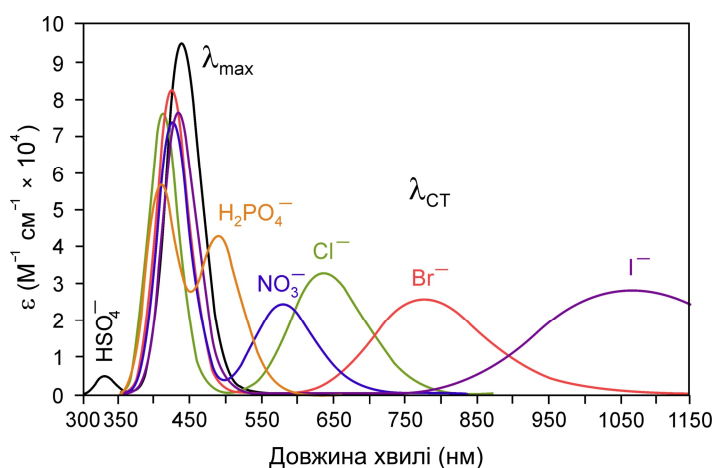


Рис. 6.12. Розраховані спектри поглинання нейтральних комплексів **Bzd**²⁺ 2**An**[−].

Цікаво, що природа аніону значно не впливає на положення $\lambda_{\max}$, але сильно впливає на положення λ_{CT} (рис. 6.12). Кожен із досліджуваних аніонів характеризується власним значенням λ_{CT} , тому метод кількісного визначення сильних окисників з допомогою проміжного утворення **Bzd**²⁺ [222, 223] може бути застосований

для якісного визначення наявних аніонів. Поглинання комплексу $\text{Bzd}^{2+} 2\text{HSO}_4^-$ має дещо іншу спектральну картину, ніж решта, оскільки його смуга λ_{CT} лежить при 333 нм і має досить малу інтенсивність (рис. 6.12).

Ми спробували пояснити, які фактори впливають на положення λ_{CT} . Природно, що молекулярні властивості, пов'язані із здатністю аніона віддавати електрон повинні корелювати із значенням λ_{CT} . Усі розраховані значення λ_{max} та λ_{CT} наведені в таблиці 6.10. В рамках даної роботи були проаналізовані параметри аніонів, що наведені в таблиці 6.11, які були порівняні із відповідними значеннями λ_{CT} .

Таблиця 6.10

Положення смуг λ_{max} та λ_{CT} (нм) комплексів $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$, окрім іонів F^-

An^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	HSO_4^-	H_2PO_4^-
λ_{max}	409	421	432 ^[a]	423	436	410
λ_{CT}	637	776	1048 ^[a]	578	333	489

^[a] Для атомів Йоду застосовувався псевдопотенціал LANL2DZ.

Таблиця 6.11

Залежність між значеннями λ_{CT} та деякими параметрами аніонів; χ – електронегативність аніона за Малікеном, q_{An} – повний заряд аніона у комплексах $\text{Bzd}^{2+} 2\text{An}^-$, α – ізотропна поляризованість аніона

Іон	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	HSO_4^-	H_2PO_4^-	R^2
χ , eV	2.35	2.54	1.36	3.01	3.20	3.26	0.8646
IE_{ad} , eV	6.37	6.04	5.94	6.23	6.77	6.31	0.8054
q_{An}	-0.948	-0.862	-0.607	-0.839	-0.908	-0.879	0.6392
α , Bohr ³	29.84	44.34	83.39	36.07	49.09	52.87	0.3470

Як видно з табл. 6.11, найкраща кореляція має місце з параметрами χ та IE_{ad} , тоді як величини q_{An} та α показують дещо гіршу залежність. Отже, якщо відомі значення χ певного аніону, можливо оцінити відносне положення смуги λ_{CT} і, відповідно, колір реакційної суміші. Очевидно, що такі кислоти як ортофосфатна, нітратна, хлоридна і, частково, бромідна будуть маскувати колір «чистого» дикатіону. При проведенні даної реакції у середовищі сульфатної кислоти, експериментальний спектр поглинання реакційної суміші не показує поглинання далі від 475 нм (у ви-

падку діетиланіліну як вихідного аміну) [222, 223], а навпаки з'являється незначний пік при 325 нм [222, 223], який очевидно варто віднести до λ_{CT} , що може свідчити про зміщення рівноваги у бік контактних йонів, тоді як у випадку решти досліджуваних аніонів, менші значення χ та IE_{ad} можуть бути причиною зміщення рівноваги у бік сольватованих йонних пар, для коректного опису яких необхідним є застосування метода Monte Carlo або молекулярної динаміки. Отже, результати розрахунків є у повній згоді з наявними експериментальними даними.

У випадку комплексу **Bzd**²⁺ **2F**⁻, розрахункові дані щодо електронних переходів додатково свідчать про ковалентну природу зв'язування (рис. 6.8). Електронний спектр даної сполуки також включає дві інтенсивні смуги при 345 нм (λ_{max}) та 239 нм (табл. 6.12), а МО, що включені у ці переходи зображені на рисунку 6.13. У даному випадку λ_{max} лежить у ближній УФ-області і має іншу природу, ніж у комплексів з рештою аніонів. Для флуорид-аніону вищезгадані параметри наступні: $\alpha = 7.22 \text{ Bohr}^3$, $\chi = 0.77 \text{ eV}$, $IE_{ad} = 6.78 \text{ eV}$, а $q_{An} = -0.571$. Значення ізотропної поляризованості та електронегативності за Малікеном значно відрізняються від інших аніонів, тому можна очікувати, що детальне вивчення властивостей інших аніонів (нуклеофілів) в рамках концептуальної теорії функціоналу густини може дати цінні результати щодо реакційної здатності дикатіонів сполук на основі бензидину по відношенні до реакції нуклеофільного приєднання або заміщення.

Таблиця 6.12

Віднесення смуг поглинання ($f > 0.05$) у електронному спектрі нейтрального ковалентно зв'язаного комплексу **Bzd²⁺ **2F**⁻**

Номер стану	λ , нм	f	Віднесення	Симетрія
S_1	345	1.340	99% ВЗМО $\rightarrow$ НВМО	B_u
S_4	239	0.067	96% ВЗМО $\rightarrow$ НВМО + 3	A_u

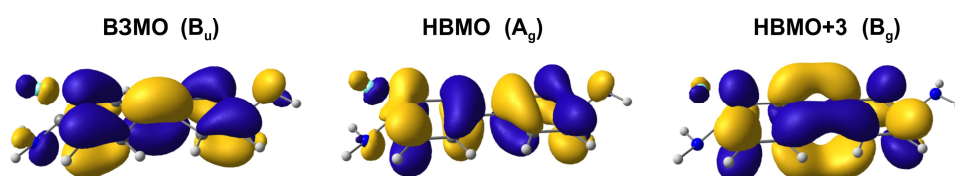
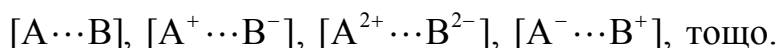


Рис. 6.13. МО, що включені у найбільш інтенсивні електронні переходи у спектрі комплексу **Bzd**²⁺ **2F**⁻.

6.6. Залежність між топологічними параметрами бензидину, його катіон-радикалу та дикатіону

Взаємозалежності між топологічними параметрами **Bzd**⁰ та продуктами його окиснення прямо пов'язані з відомою проблемою *ізоелектронних систем*. Якщо розглядати комплекс між двома окремими молекулярними фрагментами А та В, ця проблема може бути схематично проілюстрована так:



Різні фрагменти можуть мати різні ступені окиснення, тому їх ідентифікація є утрудненою. Це є дуже важливим питанням при вивченні канцерогенної активності сполук на основі бензидину. Відомо, що **Bzd**⁰ у формі монокатіону (йону арилнітренію), ковалентно зв'язується з клітинними макромолекулами, особливо ДНК, утворюючи *N*-ацетильований гуанін [220]. Таким чином, визначення ступеня окиснення бензидинового фрагменту у подібних комплексах з макромолекулами є непростим завданням, особливо коли мають місце водневі, координаційні чи інші зв'язки, утворені при взаємодії замкнених оболонок.

Хоча прості DFT розрахунки здатні вирішити цю проблему, оскільки структурні та інші локальні і глобальні молекулярні параметри **Bzd**⁰ є у тісній лінійній залежності з числом відщеплених електронів (повним молекулярним зарядом). Крім того, такі строго залежні величини можуть бути застосовані як потенційно корисні дескриптори «структура-активність» як для сполук на основі бензидину, так і для близьких за будовою речовин. У даній роботі було проаналізовано близько 20 різних топологічних параметрів і найбільш підходящі з них обговорюються нижче. Необхідно зазначити, що аналітичні вирази усіх параметрів, про які йтиме мова можна знайти в роботі [220].

Передусім було знайдено, що три структурні параметри (довжини зв'язків та їх лапласові порядки) сильно корелюють (табл. 6.13). Нумерація атомів відповідає наведеній на рисунку 6.14. Глобальні дескриптори були розраховані для всієї молекули, тоді як локальні параметри були оцінені у КТЗ вищезазначених зв'язків та у КТЦ4 (рис. 6.14). Розрахункові дані наведені в таблицях 6.14

та 6.15. Серед локальних дескрипторів, значення, оцінені у КТ32 та КТЦ4 показують відмінну кореляцію – часто значення $R^2 = 1$ або дуже близьке (табл. 6.15). Водночас, у КТ31 і КТ33 кореляція дещо нижча, проте все ж досить висока. Можна передбачити, що дані кореляції будуть дійсні також і для різних похідних бензидину та біфенілу. Тому дослідження даних молекулярних дескрипторів в рамках методології QSAR є досить важливим.

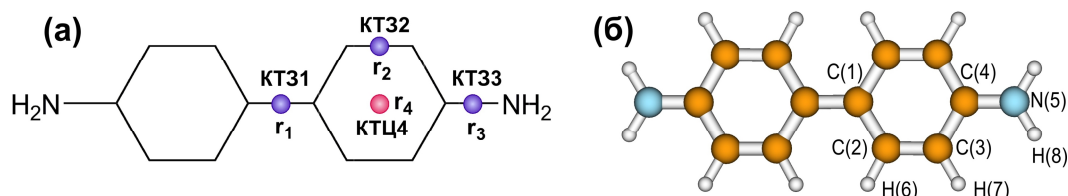


Рис. 6.14. КТЗ та КТЦ, у яких були оцінені локальні дескриптори (а); нумерація атомів у скелеті бензидину (б).

Таблиця 6.13

Кореляція структурних параметрів

N_{el}	$l_{C(1)-C(1')}$	$l_{C(2)-C(3)}$	$l_{C(4)-N}$	$L_{C(1)-C(1')}$	$L_{C(2)-C(3)}$	$L_{C(4)-C(N)}$
0	1.482	1.388	1.398	1.053701	1.444344	0.923393
1	1.442	1.367	1.343	1.207204	1.54536	1.117864
2	1.397	1.349	1.311	1.412347	1.656079	1.320234
R^2	0.9988	0.9980	0.9772	0.9931	0.9993	0.9999

Як слідує з табл. 6.14, більшість глобальних дескрипторів лінійно змінюється під час окиснення. Зокрема, локальна електрофільність поступово зростає, як видно із значень $f_{C(1)}^+$, $\Delta f_{C(1)}$ та QТАІМ зарядів на атомах C(4) і C(1). Цікаво проаналізувати розподіл функцій Фукуї у дикатіоні **Bzd**²⁺. Найвищі значення функції f^+ розподілені по атомах C(1) та C(1') (0.054). Це свідчить про те, що стабілізація дикатіону за рахунок нуклеофільного приєднання, очевидно, відбувається за цими положеннями, що одночасно призводить до розриву зв'язку C(1)–C(1') і, відповідно, втрати кольору. При цьому, у якості кінцевого продукту перетворення дикатіону **Bzd**²⁺ у водному середовищі (pH > 6) є відповідне 4-хлоропохідне. Проте, такі передбачення вимагають більш детального експериментального та теоретичного вивчення в майбутньому.

Кореляція глобальних молекулярних дескрипторів

N_{el}	0	1	2	R^2
λ_{max}	274	375	429	0.9711
V_{mol}	252.723	240.798	231.004	0.9968
IE_{ad}	5.00	6.11	8.41	0.9610
ω_{ad}	1.10	13.49	11.20	0.5868
$f_{C(1)}^+$	0.037	0.047	0.054	0.9897
$\Delta f_{C(1)}$	-0.010	-0.004	-0.001	0.9643
NICS(1)	-8.4	-5.4	-2.9	0.9973
I_n	94.81	78.38	60.68	0.9995
S_{ij}	0.9086	0.8892	0.8677	0.9992
$q_{C(4)}$	0.36417	0.49392	0.59803	0.9960
$q_{C(1)}$	-0.01510	0.00549	0.03564	0.9883

6.7. Електронні дескриптори для аналітичного застосування дикатіонів бензидинів. Окисне сполучення анілінів

Іншим методом, що веде до проміжного утворення дикатіонів бензидину та його похідних є реакція окисного сполучення анілінів, механізм якої лишається об'єктом ряду досліджень. Посилання на оригінальні джерела наведені в роботі [221]. Нещодавно дана реакція була покладена в основу кількісного колориметричного визначення сильних окисників, таких як ClO^- , BrO_3^- , IO_3^- , тощо [222, 223]. Можливі стадії даної реакції зображені на рисунку 6.15. Серед запропонованих раніше механізмів передбачається проміжне утворення катіон-радикалів типу **D** (рис. 6.15), проте, як буде показано далі, утворення таких інтермедіатів не видається можливим.

Найбільш складним завданням є встановлення структури проміжних інтермедіатів та природи елементарних стадій. Для розв'язання даного завдання було прийнято припущення про співіснування частинок типу **A**, **B** і **C** (рис. 6.15) під час процесу окиснення [221]. Таким чином, було розглянуто усі шість можливих типів рекомбінації між цими частинками (**A** + **A**, **A** + **B**, **A** + **C**, **B** + **B**,

Таблиця 6.15

Кореляції локальних QTAIM властивостей ($\times 10^{-4}$ а.о), розрахованих у КТЗ1 (r_1), КТЗ2 (r_2), КТЗ3 (r_3) та КТЦ4 (r_4) бензидину (0), його катіон-радикалу (1) та дикатіону (2). Величини $\varepsilon(r)$, оцінені у КТЦ4 (r_4) наведені у ($\times 10^{-3}$ а.о).

Числа 0, 1 та 2 відповідають кількості відщеплених електронів від нейтральної молекули

Власт.	КТЗ1 (r_1)					КТЗ2 (r_2)					КТЗ3 (r_3)					КТЦ4 (r_4)				
	0	1	2	R^2	0	1	2	R^2	0	1	2	R^2	0	1	2	R^2	0	1	2	R^2
$ELF(r)$	9592	9529	9459	0.999	9401	9369	9340	1.000	8552	7536	7012	0.967	2181	2113	2052	0.999				
$LOL(r)$	8291	8181	8070	1.000	7984	7939	7899	0.999	7085	6362	6051	0.950	1300	1282	1265	1.000				
$I(r)$	5364	5995	6711	0.999	5685	6168	6699	0.999	6959	8616	9951	0.996	6881	7303	7766	0.999				
$S(r)$	1590	1703	1842	0.997	1819	1894	1968	1.000	1755	1897	2034	1.000	1845	1819	1781	0.989				
$-\Omega(r)$	2632	2830	3079	0.996	3096	3218	3336	1.000	2965	3225	3473	1.000	2145	2089	2019	0.996				
$-\nabla^2\rho(r)$	6498	7371	8559	0.992	8593	9216	9838	1.000	8661	8483	8167	0.975	-1572	-1534	-1478	0.987				
$K(r)$	2264	2622	3104	0.993	3175	3430	3685	1.000	3723	4610	5257	0.992	-75	-75	-73	0.949				
$-\nu(r)$	2904	3401	4068	0.993	4202	4556	4910	1.000	5280	7100	8473	0.994	244	236	224	0.991				
$g(r)$	6397	7788	9639	0.993	1027	1126	1225	1.000	1557	2490	3216	0.995	318	310	297	0.989				
$\varepsilon(r)$	0896	1464	1965	0.999	2234	2465	2686	1.000	763	830	759	0.004	-1204	-1201	-1195	0.973				

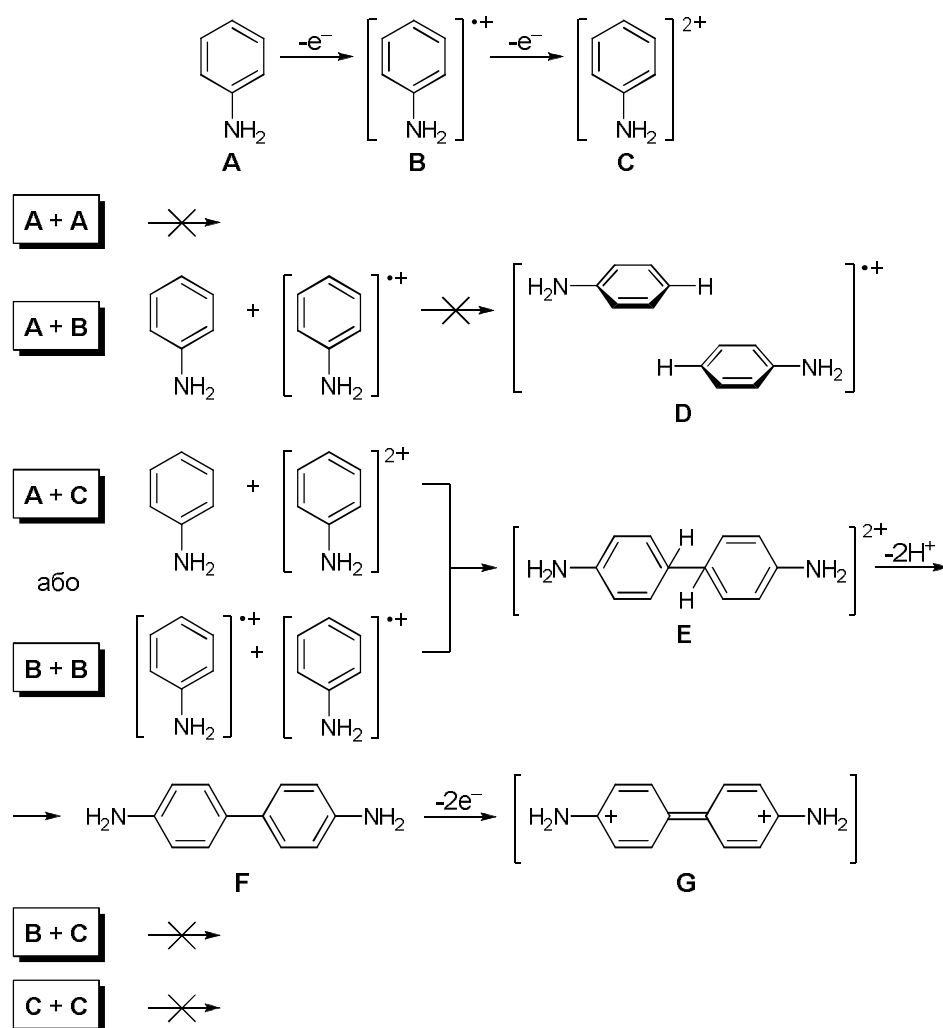


Рис. 6.15. Можливі хімічні перетворення, що перебігають у суміші інтермедіатів **A**, **B** та **C**.

B + C та **C + C**) (рис. 6.15). Зрозуміло, що тип **A + A**, який відповідає рекомбінації нейтральних молекул позбавлений фізичного змісту, проте інші п'ять типів мають бути перевірені. З цією метою було проведено релаксоване сканування профілів ППЕ усіх типів рекомбінації (крок 0.125 Å). В результаті цих розрахунків були одержані відповідні профілі ППЕ типів рекомбінації **A + B** та **A + C** (рис. 6.16). Точки, що відповідають оптимізованій геометрії системи без структурних обмежень позначені як «ОРТ» (рис. 6.16). Необхідно відзначити, що ці точки характеризуються відсутністю уявних частот у ІЧ-спектрах.

Інші ж точки характеризуються однією уявною частотою, яка відповідає поступальному руху частинок назустріч один одному. Релаксоване сканування

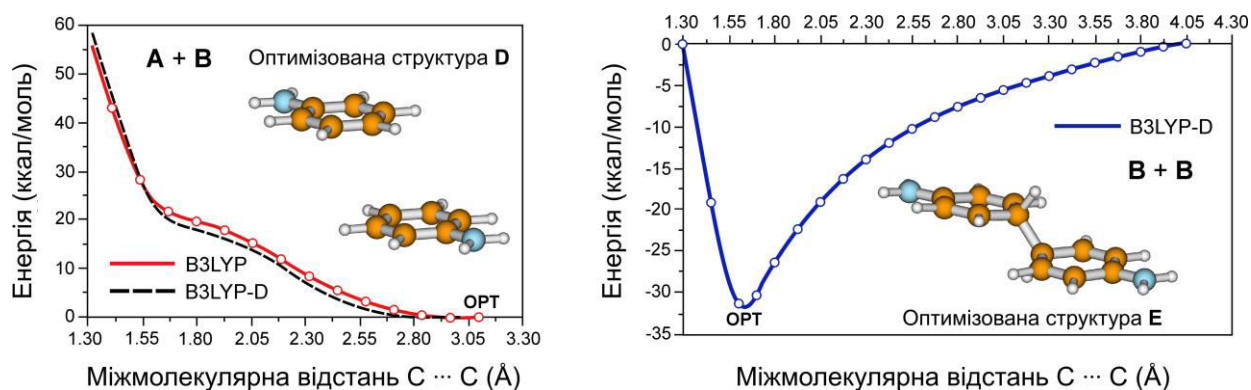


Рис. 6.16. Залежність потенціальної енергії системи $A + B$ та $B + B$ від міжатомної відстані $C_{\text{inco}} \cdots C_{\text{inco}}$ між реагуючими частинками.

було проведене в рамках формалізму UKS на рівні теорії DFT(B3LYP-D)/6-311+G(d, p) з використанням пакету програм ORCA 2.8 [224], де симулювання полярного середовища було виконане за допомогою моделі COSMO. Енергія синглетного стану (UKS) з відкритою оболонкою (тип $B + B$) була уточнена видаленням домішок високоспінових (переважно триплетного) станів за допомогою методу Ямагучі [221].

$$E_S = E_T - \frac{2(E_T - E_{\text{mix}})}{\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{\text{mix}}}, \quad (6.2)$$

де, E_T і E_{mix} – енергії триплетного та синглетного (змішаного) стану відповідно до розрахунків UKS SCF, а $\langle S^2 \rangle_T$ та $\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}$ – їх спінові оператори. Після оптимізації геометрії на кожному кроці вздовж профілю ППЕ, значення енергії E_{mix} перевірялось на стабільність в просторі орбітальних поворотів, після чого відкориговані енергії використовувались у рівнянні 6.2.

Як видно з рис. 6.16, профіль ППЕ (тип $B + B$) має глибокий мінімум при міжатомній відстані $C_{\text{inco}} \cdots C_{\text{inco}}$ (1.60 Å), що свідчить про фізичну стійкість продукту рекомбінації в полярному середовищі CH_2Cl_2 . При цьому процес є екзотермічним ($\Delta H = -33$ ккал/моль) (рис. 6.16). Іншою особливістю даного профілю ППЕ є відсутність максимуму. Така картина є більш типовою для рекомбінації радикалів, а не часинок з однаковим зарядом [173]. Подібна безбар'єрна

реакція двох катіон-радикалів буде пояснена нижче зміщенням центрів мас позитивного заряду у катіон-радикалах типу **B**.

Насправді, катіон-радикали аніліну характеризуються високим позитивним зарядом на атомах Гідрогену аміногрупи. Відповідно до QTAІМ аналізу, заряди на атомах Карбону в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях, а також на зв'язаних з ними атомах Гідрогену близькі до нуля. Водночас, заряд на атомі Карбону, що зв'язаний з атомом Нітрогену становить +0.538, а на самому атомі Нітрогену він дорівнює -1.045. Нарешті, атоми Гідрогену аміногрупи мають заряди +0.466 на кожному. Таким чином, центр маси позитивного заряду зміщений у напрямку фрагменту C–NH₂. Тому рекомбінація катіон-радикалів нагадує взаємодію радикалів, а не катіонів. Окрім того, на атомі Карбону у *пара*-положенні локалізується висока спінова густина. Це означає, що катіон-радикал аніліну є сильно *дистонічним* інтермедіатом.

З іншого боку, тип рекомбінації **B + B** є більш ймовірним, ніж тип **A + C** через енергетичні обмеження, оскільки утворення дикатіону **C** (AIE2 аніліну становить 13.80 eV) протікає значно важче, ніж катіон-радикалу **B** (AIE1 аніліну дорівнює 5.71 eV) відповідно до розрахунків методом DFT(B3LYP)/6-311+G(d, p). Окрім того, дикатіон **C** скоріше всього занадто короткоживучий, щоб атакувати молекулу аніліну. Так чи інакше, обидва типи рекомбінації (**B + B** та **A + C**) призводить до утворення дикатіонного σ -димеру – дикатіону *дигідробензидину E* (рис. 6.15).

Інший профіль ППЕ на рис. 6.16 описує рекомбінацію типу **A + B**. У результаті такого процесу повинен утворитись катіон-радикал типу **D** (рис. 6.15). Як слідує із рис. 6.16, поступове зближення реагуючих частинок призводить до постійного зростання енергії. І навіть при застосуванні дисперсійної поправки до функціоналу (B3LYP-D) на профілі ППЕ відсутній мінімум, що відповідає зв'язуванню, а є лише незначна менш похила область біля довжини C_{ipco}...C_{ipco} (1.80 Å). Якщо починати оптимізацію геометрії катіон-радикалу **D** без структурних обмежень при C_{ipco}–C_{ipco} = 1.50 Å, то система розпадається на компоненти. При цьому, оптимізована довжина даного зв'язку становить 3.102 Å

(рис. 6.16). Отже, можна дійти висновку, що катіон-радикал **D** є фізично нестійким і даний тип рекомбінації не має фізичного змісту. Решта два типи рекомбінації (**B + C** та **C + C**) також малоймовірні через фізичну нестійкість гіпотетичних продуктів.

Нестійкість катіон-радикалу **D** та продуктів рекомбінації типу **B + C** та **C + C** можна легко пояснити у рамках природи граничних МО дикатіону дигідробензидину **E** (рис. 6.15). Як видно з рис. 6.17, ВЗМО має зв'язуючий характер уздовж зв'язку С–С, що зв'язує взаємодіючі фрагменти. Подібний «електронний клей» тримає разом обидві частини дикатіону **E**. Відновлення останнього приєднанням електрону до НВМО (тобто розпушуючої МО) призведе до ослаблення зв'язку С–С. Тому, відновлена (катіон-радикал **D**) форма обговорюваної сполуки є нестійкою. Продукт наступного відновлення дикатіону **E** відповідає гіпотетичній рекомбінації типу **A + A**. Очевидно, що такий процес має дестабілізувати продукт так, що подібна рекомбінація неможлива. Цікаво, що подальше двохелектронне відновлення призводить до стійкого продукту – дианіону, що випливає із розрахунків на рівні теорії РСМ/В3LYP/6-311+G(d, p). Причиною цього є зв'язуючий характер орбіталі НВМО + 1 уздовж зв'язку С–С між реагуючими фрагментами (рис. 6.17).

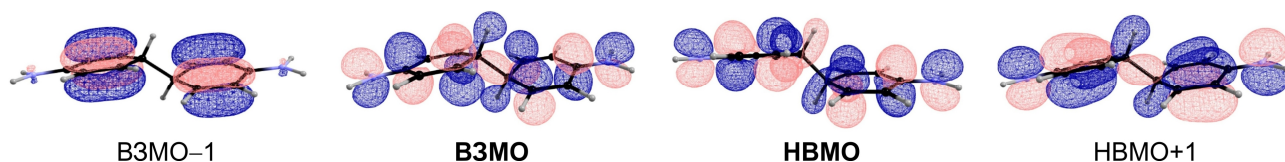


Рис. 6.17. Граничні молекулярні орбіталі дикатіону дигідробензидину **E**.

Зрештою при типах рекомбінації **B + C** та **C + C** (рис. 6.15), ВЗМО – 1 (та три більш глибокі МО, що не представлені на рис. 6.17) має незв'язуючий характер уздовж розглядуваного зв'язку С–С. Заселення цих МО не впливає на відносну стабільність продуктів рекомбінації. З іншого боку, відсутність «електронного клею» у енергетичному регіоні, що відповідає ВЗМО – 1 та глибших орбіталей не дає змоги тримати взаємодіючі фрагменти разом під час рекомбінації типів **B + C** та **C + C**. У даному випадку необхідно звернути увагу на

проблему електронного заряду. Нестача ефективної поляризації позитивного заряду перешкоджає рекомбінаціям вищезгаданих типів, оскільки кулонівське відштовхування у цих випадках не знижене, на відміну від типу **B + B**. Тому, відповідно до описаного вище обговорення, слід очікувати лише два стійких продукти рекомбінації, в яких ВЗМО є зв'язуючою у просторі між реагуючими фрагментами і є двічі зайнятою. Такими продуктами є дикатіон **E**, а також дианіон дигідробензидину (рис. 6.17).

Очевидно, що депротонування дикатіону **E** призведе до утворення нейтральної молекули **Bzd⁰** (рис. 6.15, **F**). Зрештою, окиснення даної молекули дає дикатіон бензидину **Bzd²⁺** (рис. 6.15, **G**). Утворення дикатіону **E** було показане як швидкістьвизначаюча стадія, яка супроводжується дуже швидким депротонуванням за рахунок високої C–H кислотності дикатіону **E**, порівняно з нейтральними аналогами [221]. Перетворення анілінів у відповідні бензидини не включає утворення жодного інтермедіату, стійкого для фізико-хімічної ідентифікації [221], тому квантово-хімічні розрахунки поки що є єдиним методом для дослідження даних частинок.

Підсумовуючи варто зауважити, що дикатіони бензидинів можуть бути одержані двома шляхами. Перший з них – це двохелектронне окиснення нейтральних бензидинів, що вимагає близько 10-12 еВ. Інший шлях – це окисне сполучення анілінів, коли останні молекули утворюються в ході реакції як проміжні частинки. Цей процес вимагає приблизно таку ж кількість енергії і тому також може бути ефективно реалізований на практиці.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. За рахунок сильного зміщення центру маси позитивного заряду, триплетні катіони Ar^+ здатні до рекомбінації незважаючи на електростатичне відштовхування, що робить основний вклад у бар'єр активації, який, відповідно до розрахунків DFT(B3LYP)/6-311+G(d, p), для катіону $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ ($^3\text{B}_1$) становить 27.6 ккал/моль.

2. Відповідно до статистичного аналізу, найбільш точним функціоналом для передбачення електронних спектрів утворених дикатіонів є CAM-B3LYP. У поєднанні з базисом 6-311++G(3df, 3pd) він дає точне співпадіння значення $\lambda_{\max}$ з експериментом. Дана ж смуга відповідає локальному збудженню у бензенових ядрах без вкладу переносу заряду, а її положення сильно корелює з числом відщеплених електронів і проявляє батохромний зсув від 274 нм (в **Bzd**⁰) до 378 нм (в **Bzd**^{•+}) та до 429 нм (в **Bzd**²⁺) під час окиснення. Останній спричинений сплюсненням бензенових ядер та утворенням єдиної π -спряженої системи (хромофору). Це також дає можливість делокалізації позитивного заряду і додаткової стабілізації дикатіону.
3. Вплив іонів F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ та H₂PO₄⁻ на електронний спектр дикатіону **Bzd**²⁺ проявляється у появі широкої смуги з переносом заряду (λ_{CT}). Окрім аніону H₂PO₄⁻ (333 нм), λ_{CT} демонструє батохромний зсув у діапазоні 489-1048 нм, залежно від аніону. Положення λ_{CT} добре корелює із значенням χ та IЕ_{ad} відповідного аніону.
4. QTAİM аналіз показав наявність низки потенційних дескрипторів (більше 20), що можуть бути застосовані в методології QSAR для ідентифікації ступеня окиснення **Bzd**⁰ та його похідних у комплексах з клітинними макромолекулами. Окрім значень ω_{ad} , глобальні молекулярні параметри дають середнє значення $R^2 = 0.9863$. Локальні ж характеристики у точці **r**₄ демонструють схоже середнє значення ($R^2 = 0.9872$), тоді як у точці **r**₂ дана величина складає 0.9998.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний аналіз параметрів реакційної здатності катіонів Ag^+ у різних спінових станах, а також π -нуклеofilів та їх комплексів з міддю забезпечує теоретичне обґрунтування їх спін-залежної реакційної здатності у реакціях A_E , внутрішньомолекулярної циклізації та рекомбінації. Зокрема, за результатами квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що:

1. Існує залежність значень Δ_{T-S} іонів Ag^+ , як з індексами ω_{ad} , так і з ω_{ipso}^+ так, що глобальна електрофільність основного стану катіонів Ag^+ зростає, а першого збудженого стану – спадає, коли значення Δ_{T-S} прямує до нуля. При цьому основний стан Ag^+ проявляє меншу електрофільність, ніж збуджений, що узгоджується з принципом «максимальної жорсткості». Це дає можливість проводити апріорну оцінку швидкості реакцій катіонів Ag^+ з π -нуклеофилами в рамках схеми Майра-Патца.

2. *Орто*-заміщені іони Ag^+ піддаються внутрішньомолекулярній циклізації з утворенням чотири-, п'яти- та шестичленних циклів, що доведено існуванням відповідних критичних точок типу (3,-1) та (3,+1) та показано значну екзотермічність даних реакцій. Порівняння значень глобальної електрофільності та хімічної жорсткості вихідних катіонів та циклізованих продуктів дало змогу розкрити термохімічний зміст принципу максимальної жорсткості та мінімальної електрофільності, які полягають у тому, що якщо $\Delta_r H^\circ < 0$, тоді $\Delta\eta > 0$, а $\Delta\omega_{ad} < 0$ і навпаки, коли $\Delta_r H^\circ > 0$, тоді $\Delta\eta < 0$, а $\Delta\omega_{ad} > 0$.

3. Об'єднавши основне рівняння теорії ПС з рівнянням Майра-Патца і прийнявши, що E_a пропорційна енергії $^3(\pi\pi^*)$ стану π -нуклеofilів знайдена кореляція ($R = 0.9229$) величин Δ_{T-S} з індексом N_{ad} π -нуклеofilів. Це свідчить про те, що ПС реакцій π -нуклеofilів з електрофилами має багатоконфігураційну природу із значним вкладом синглетної конфігурації, що відповідає взаємодії двох триплетних молекул. На основі даної залежності була розроблена графічна схема оцінки бар'єру активації реакцій A_E π -нуклеofilів.

4. При комплексоутворенні з атомом Cu значення Δ_{T-S} етилену знижується до 0.47 еВ. Така мала енергія Δ_{T-S} робить 2B_2 стан комплексу, який відповідає триплетному етилену, доступним в умовах термічної активації за наявності сильного вібронного зв'язку між ним та основним електронним станом. Це дало змогу пояснити механізм спін-каталізу парамагнітними частинками реакцій, що супроводжуються розривом кратних зв'язків Карбон-Карбон.

5. Будучи сильно дистонічними інтермедіатами, триплетні катіони $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$ здатні до рекомбінації з утворенням окисненої дикатіонної форми бензидину **Bzd**²⁺. Подальше перетворення даного дикатіону відбувається за рахунок атаки нуклеофілами положень C(1) та C(1') і послідуєчого розщеплення даного зв'язку. У спектрі поглинання бензидину λ_{max} проявляє батохромний зсув у послідовності **Bzd**⁰→**Bzd**^{•+}→**Bzd**²⁺ і її положення сильно корелює із ступенем окиснення системи. Відповідні ж кореляції локальних молекулярних параметрів у КТЗ C(2)–C(3) дають середнє значення $R^2 = 0.9998$. Знайдені потенційні дескриптори (більше 20) можуть бути застосовані в методології QSAR для ідентифікації ступеня окиснення **Bzd**⁰ та його похідних у комплексах з клітинними макромолекулами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Photocatalysis for the formation of the C–C Bond / M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, N 6. – P. 2725-2756.
2. Conditions and edges for the photochemical generation of short-lived aryl cations: A computational approach / C. Raviola, D. Ravelli, S. Protti [et al.] // Synlett. – 2015. – N 26. – P. 471-478.
3. Fagnoni M. Arylation reactions: the photo-S_N1 path *via* phenyl cation as an alternative to metal catalysis / M. Fagnoni, A. Albini // Acc. Chem. Res. – 2005. – Vol. 38, N 9. – P. 713-721.
4. Photochemistry in synthesis: Where, when, and why / S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // Pure Appl. Chem. – 2007. – Vol. 79, N 11. – P. 1929-1938.
5. Dichiarante V. Aryl cation chemistry as an emerging versatile tool for metal-free arylations / V. Dichiarante, M. Fagnoni // Synlett. – 2008. – N 6. – P. 787-800.
6. Slegt M. Selective alkylation by photogenerated aryl and vinyl cations: Doctoral thesis in chemistry / M. Slegt. – Leiden, 2006. – 179 p.
7. Waters W. A. Decomposition reactions of the aromatic diazo-compounds. Part I. Evidence for non-ionic reaction / W. A. Waters // J. Chem. Soc. – 1937. – P. 113-117.
8. Waters W. A. Decomposition reactions of the aromatic diazo-compounds. Part X. Mechanism of the Sandmeyer reaction / W. A. Waters // J. Chem. Soc. – 1942. – P. 266-270.
9. Winkler M. Isolation of the phenyl cation in a solid argon matrix / M. Winkler, W. Sander // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – Vol. 39, N 11. – P. 2014-2016.
10. Winkler M. Generation and reactivity of the phenyl cation in cryogenic argon matrices: monitoring the reactions with nitrogen and carbon monoxide directly by IR spectroscopy / M. Winkler, W. Sander // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71, N 17. – P. 6357-6367.

11. Nelson E. D. A Fourier-transform ion cyclotron resonance study of the 3,5-didehydrophenyl cation / E. D. Nelson, H. I. Kenttämä // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2001. – Vol. 12, N 3. – P. 258-267.
12. Lewis E. S. The reactions of diazonium salts with nucleophiles. X. A tracer demonstration of the reversible step in diazonium ion hydrolysis / E. S. Lewis, J. M. Insole // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, N 1. – P. 32-34.
13. Lewis E. S. Rearrangement of isotopically labeled diazonium salts / E. S. Lewis, R. E. Holliday // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, N 21. – P. 5043-5044.
14. Lewis E. S. The rearrangement of isotopically labeled diazonium salts / E. S. Lewis, R. E. Holliday // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, N 2. – P. 426-430.
15. Gardner Swain C. Evidence for phenyl cation as an intermediate in reactions of benzenediazonium salts in solution / C. Gardner Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, N 4. – P. 783-790.
16. Zollinger H. Reactivity and stability of arenediazonium ions / H. Zollinger // Acc. Chem. Res. – 1973. – Vol. 6, N 10. – P. 335-341.
17. Zollinger H. Mechanistic investigations on reactions of molecular nitrogen with organic species / H. Zollinger // Pure. Appl. Chem. – 1983. – Vol. 55, N 2. – P. 401-408.
18. Zollinger H. Diazo chemistry I: Aromatic and heteroaromatic compounds / H. Zollinger. – Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. – 453 p.
19. Lewis E. S. The reaction of benzenediazonium ion with aqueous thiocyanate and the nature of the intermediate / E. S. Lewis, J. E. Cooper // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – Vol. 84, N 20. – P. 3847-3852.
20. Himeshima Y. A first example of generating aryl cations in the solvolysis of aryl triflates in trifluoroethanol / Y. Himeshima, H. Kobayashi, T. Sonoda // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, N 18. – P. 5286-5288.
21. On attempts at solvolytic generation of aryl cations / L. R. Subramanian, M. Hannack, L. W. K. Chang [et al.] // J. Org. Chem. – 1976. – Vol. 41, N 26. – P. 4099-4103.

22. Hanack M. Formation of phenyl cations in the solvolysis of a dienynyl trifluoromethanesulfonate / M. Hanack, U. Michel // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1979. – Vol. 18, N 11. – P. 870-871.
23. Hanack M. Experimental evidence for a phenyl cation intermediate in the solvolysis reactions of dienynyl trifluoromethanesulphonates / M. Hanack, W. J. Holweger // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1981. – P. 713-714.
24. Laali K. Attempts at solvolytic generation of phenyl cations / K. Laali, I. Szele, K. Yoshida // *Helv. Chim. Acta.* – 1983. – Vol. 66, N 6. – P. 1710-1720.
25. Holweger W. Phenylkationen als reaktive Zwischenstufen bei der Solvolyse von Dien-in-yl-triflaten / W. Holweger, M. Hanack // *Chem. Ber.* – 1984. – Vol. 117, N 10. – P. 3004-3020.
26. Kamigata N. Azosulfones: versatile precursors for aryl radicals, aryl cations, aryl anions, carbenes, and benzyne / N. Kamigata, M. Kobayashi // *Sulfur Rep.* – 1982. – Vol. 2, N 3. – P. 87-128.
27. Tsuda M. Photochemical proton generation mechanism from onium salts / M. Tsuda, S. Oikawa // *J. Photopolymer Sci. Technol.* – 1990. – Vol. 3, N 3. – P. 249-258.
28. Chemically amplified resists. V Photochemical proton generation mechanism from triphenylsulfonium salts / S. Oikawa, N. Fujii, M. Hata, M. Tsuda // *J. Photopolymer Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 7, N 3. – P. 483-486.
29. Dektar J. L. Comparison of the photochemistry of diarylchloronium, diarylbromonium, and diaryliodonium salts / J. L. Dektar, N. P. Hacker // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56, N 5. – P. 1838-1844.
30. Transient intermediates in the photolysis of iodonium cations / R. J. Devoe, M. R. V. Sahyun, N. Serpone, D. K. Sharma // *Can. J. Chem.* – 1987. – Vol. 65, N 10. – P. 2342-2349.
31. Copper-catalyzed alkene arylation with diaryliodonium salts / R. J. Phipps, L. McMurray, S. Ritter [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, N 26. – P. 10773-10776.

32. Miller G. C. Photosolvolysis of 3,4-dichloroaniline in water: Evidence for an aryl cation intermediate / G. C. Miller, M. J. Mulle, D. G. Crosby // *Tetrahedron*. – 1979. – Vol. 35, N 15. – P. 1797-1800.
33. Consuelo Cuquerella M. Generation of detectable singlet aryl cations by photo-dehalogenation of fluoroquinolones / M. Consuelo Cuquerella, M. A. Miranda, F. Boscá // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110, N 13. – P. 6441-6443.
34. Speranza M. Tritium for generation of carbocations / M. Speranza // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, N 8. – P. 2933-2980.
35. Structure and reactivity of free arylum ions. 2. Reactions of decay-formed isomeric XC_6H_4^+ ions with gaseous and liquid nucleophiles / A. Filippi, G. Lilla, G. Occhiucci [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60, N 5. – P. 1250-1264.
36. Phenylum (C_6H_5^+) ion-molecule reactions studied by ion cyclotron resonance spectroscopy / M. Speranza, M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99, N 17. – P. 5583-5589.
37. Angelini G. Reactions of phenylum ions with gaseous hydrocarbons. 1. Methane, ethane, and propane / G. Angelini, C. Sparapani, M. Speranza // *Tetrahedron*. – 1984. – Vol. 40, N 23. – P. 4865-4871.
38. Gas-phase reactions of free phenylum cations with C_3H_6 hydrocarbons / H. Colosimo, M. Speranza, F. Cacace, G. Ciranni // *Tetrahedron*. – 1984. – Vol. 40, N 23. – P. 4873-4883.
39. Ion-molecular reactions of free phenylum ions, generated by tritium β -decay with Group V-VII elements / N. E. Shchepina, V. D. Nefedov, M. A. Toropova // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. 41, N 28. – P. 5303-5306.
40. Shchepina N. E. Ion-molecular reactions of free phenylum ions, generated by tritium β -decay with bidentate arenes / N. E. Shchepina, V. D. Nefedova, M. A. Toropova // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. 41, N 1. – P. 25-27.
41. Shiraki T. The mechanochemical production of phenyl cations through heterolytic bond scission / T. Shiraki, Ch. E. Diesendruck, J. S. Moore // *Faraday Discuss.* – 2014. – Vol. 170. – P. 385-394.
42. Stevens W. R. Heats of formation of $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, C_6H_5^+ , and $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ by threshold photoelectron photoion coincidence and active thermochemical tables analysis /

- W. R. Stevens, B. Ruscic, T. Baer // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – Vol. 114, N 50. – P. 13134-13145.
43. Kemp T. J. The aryl cation – the trapping and characterisation of a hyper-reactive species / T. J. Kemp // *Prog. React. Kinet. Mech.* – 2003. – Vol. 28, N 1. – P. 11-33.
 44. Ambroz H. B. Aryl cations – new light on old intermediates / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *Chem. Soc. Rev.* – 1979. – N 3. – P. 353-365.
 45. Electron spin resonance of ground-state triplet aryl cations in the photolysis of substituted arenediazonium salts at 77 K / A. Cox, T. J. Kemp, D. R. Payne [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1976. – P. 693-694.
 46. Electron spin resonance characterization of ground state triplet aryl cations substituted at the 4 position by dialkylamino groups / A. Cox, T. J. Kemp, D. R. Payne [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100, N 15. – P. 4779-4783.
 47. Ambroz H. B. Triplet state e.s.r. studies of aryl cations. Part 2. Substituent factors influencing net stabilisation of the triplet level / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1979. – N 10. – P. 1420-1424.
 48. Ambroz H. B. Triplet-state electron spin resonance studies of aryl cations. Part 3. Substituent and medium effects for aminophenyl cations / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1980. – N 5. – P. 768-772.
 49. Ambroz H. B. High-energy multiple site splitting of triplet states of aryl cations / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 73, N 3. – P. 554-556.
 50. Ambroz H. B. Triplet-state electron spin resonance studies of aryl cations Part 4. Low-temperature kinetics of the decay of $^3\text{Ar}^+$ in crystalline and glassy media / H. B. Ambroz // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1982. – Vol. 78, N 3. – P. 725-734.
 51. Ambroz H. B. Triplet aryl cation ($^3\text{Ar}^+$): its photostimulated and thermal conversion into $\text{Ar}^\bullet$ and role as the primary intermediate in matrix photochemistry of ArN_2^+ ions / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1982. – P. 172-173.

52. Lee W. E. The photodecomposition of diazonium salt solutions / W. E. Lee, J. G. Calvert, E. W. Malmberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83, N 8. – P. 1928-1934.
53. Ambroz H. B. Triplet state electron spin resonance studies of aryl cations Part 5. The aryl cation/aryl radical product ratio in photolysis of arenediazonium salts at 77 K / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1982. – Vol. 78, N 4. – P. 1269-1278.
54. A powder ENDOR study of a σ , π -triplet aryl cation $^3\text{Ar}^+$ / H. B. Ambroz, T. J. Kemp, N. M. Pinhal [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 160, N 4. – P. 396-400.
55. Scaiano J. C. Diazonium salts in photochemistry III: Attempts to characterize aryl cations / J. C. Scaiano, N. Kim-Thuan // *J. Photochem.* – 1983. – Vol. 23, N 2. – P. 269-276.
56. Optical spectroscopy of the aryl cation, the intermediate in the decomposition of arenediazonium salts / H. B. Ambroz, G. K. Przybytniak, C. Stradowski, M. Wol-szczak // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1990. – Vol. 52, N 3. – P. 369-374.
57. Ambroz H. B. Optical spectroscopy of the aryl cation Part 2. Matrix effects on the production of $^3\text{Ar}^+$ / H. B. Ambroz, T. J. Kemp, G. K. Przybytniak // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1991. – Vol. 60, N 1. – P. 91-99.
58. Koder Y. γ -Irradiation of benzene-water mixture in perfluorocarbon polymer film at 77 K / Y. Koder, T. Hikida // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1990. – Vol. 51, N 3. – P. 437-442.
59. Gasper S. M. Photolysis of substituted benzenediazonium salts: spin-selective reactivity of aryl cations / S. M. Gasper, C. Devadoss, G. B. Schuster // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, N 19. – P. 5206-5211.
60. Making photochemically generated phenyl cations visible by addition to aromatics: Production of phenylcyclohexadienyl cations and their reactions with bases/nucleophiles / S. Steenken, M. Ashokkumar, P. Maruthamuthu, R. A. McClelland // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, N 46. – P. 11925-11931.
61. Ambroz H. B. Optical spectroscopy of the aryl cation 3. Substituent effects on the production and electronic spectra of intermediates in the photodecomposition

- of ArN_2^+ ; optical characterization of the reaction $\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{ArN}_2^+$ / H. B. Ambroz, T. J. Kemp, G. K. Przybytniak // *J. Photochem. Photobiol. A* – 1992. – Vol. 68, N 1. – P. 85-95.
62. Minaev B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Girtu // *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. – 2009. – Vol. 904. – P. 14-20.
 63. Минаев Б. Ф. Структура и спектральные свойства фенилдиазоний тетрахлоркупрата(II) / Б. Ф. Минаев, С. В. Бондарчук, А. Ю. Фесак // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83, Вып. 1. – С. 39-46.
 64. IR spectrum and structure of the phenyl cation / A. Patzer, Sh. Chakraborty, N. Solcà, O. Dopfer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, N 52. – P. 10145-10148.
 65. Galué H. A. Spectroscopic evidence for a triplet ground state in the naphthyl cation / H. A. Galué, J. Oomens // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50, N 31. – P. 7004-7007.
 66. Lorquet J. C. Unimolecular reaction dynamics from kinetic energy release distributions. 8. Protonated fluorobenzene and structure of the phenyl ion / J. C. Lorquet, A. J. Lorquet // *J. Phys. Chem. A* – 2001. – Vol. 105, N 15. – P. 3719-3724.
 67. Charge inversion as a structural probe for C_6H_5^+ and $\text{C}_6\text{H}_6^{+\bullet}$ cations / D. Schröder, K. Schroeter, W. Zummack, H. Schwarz // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 1999. – Vol. 10, N 9. – P. 878-882.
 68. Unimolecular dissociation rates of the chlorobenzene cation prepared by multiphoton ionization / J. L. Durant, D. M. Rider, S. L. Anderson [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80, N 5. – P. 1817-1825.
 69. Concerning the formation and the kinetics of phenylium ions / P. Ausloos, S. G. Lias, T. J. Buckley, E. E. Rogers // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1989. – Vol. 92. – P. 65-77.
 70. Taft R. W. Evidence for phenyl cation with an odd number of π -electrons from the aqueous thermal decomposition of the diazonium ion / R. W. Taft // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83, N 15. – P. 3350-3351.

71. Evleth E. M. Electronic structures of substituted aryl cations / E. M. Evleth, P. M. Horowitz // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, N 22. – P. 5636-5639.
72. Aromatic hydrogen isotope effects in reactions of benzenediazonium salts / C. Gardner Swain, J. E. Sheats, D. G. Gorenstein, K. G. Harbison // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, N 4. – P. 791-795.
73. Jaffe H. H. Electronic structure of phenyl cation. CNDO/S treatment / H. H. Jaffe, G. F. Koser // J. Org. Chem. – 1975. – Vol. 40, N 21. – P. 3082-3084.
74. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 30. Structure and energy of the phenyl cation / J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, N 18. – P. 5428-5431.
75. Dill J. D. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 31. Substituent stabilization of the phenyl cation / J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, N 1. – P. 1-8.
76. McMahon T. B. Trapped ion cyclotron resonance studies of ion-molecule reactions: Doctoral thesis in chemistry / T. B. McMahon. – Pasadena, 1973. – 322 p.
77. Gleiter R. Zur Stabilisierung des Phenyl-Kations / R. Gleiter, R. Hofmann, W.-D. Stohrer // Chem. Ber. – 1972. – Vol. 105, N 1. – P. 8-23.
78. Apeloig Y. Stabilization of the phenyl cation by hyperconjugation / Y. Apeloig, D. Arad // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, N 18. – P. 5285-5286.
79. Extraordinary large stabilization of the phenyl cation by hyperconjugation with strained bonds. Experimental confirmation of a theoretical prediction / E. Uggerud, D. Arad, Y. Apeloig, H. Schwarz // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1989. – P. 1015-1016.
80. Schleyer P. v. R. The 1,2-hydride shift barrier in the phenyl cation. An *ab initio* study / P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, K. Raghavaohari // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1983. – P. 1296-1298.
81. Tasaka M. A MINDO/3 Theoretical study on structure, fragmentation, and scrambling reaction in $C_6H_5^{+1}$ / M. Tasaka, M. Ogata, H. Ichikawa // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103, N 8. – P. 1885-1891.

82. A study of the phenyl radical by vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy / V. Butcher, M. L. Costa, J. M. Dyke [et al.] // Chem. Phys. – 1987. – Vol. 115, N 2. – P. 261-267.
83. Electronic structure of phenyl cation by MC SCF ab initio calculations / F. Bernardi, F. Grandinetti, A. Guarino, M. A. Robb // Chem. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 153, N 4. – P. 309-312.
84. Krauss M. Excited states of the phenyl radical / M. Krauss, S. Roszak // J. Mol. Struct. – 1994. – Vol. 310. – P. 155-160.
85. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, N 22. – P. 10129-10134.
86. Phenyl radical, cation, and anion. The triplet-singlet gap and higher excited states of the phenyl cation / A. Nicolaides, D. M. Smith, F. Jensen, L. Radom // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, N 34. – P. 8083-8088.
87. Hrušák J. The ground state (1A_1) and the lowest triplet state (3B_1) of the phenyl cation $C_6H_5^+$ revisited / J. Hrušák, D. Schröder, S. Iwata // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 106, N 18. – P. 7541-7549.
88. Smith D. M. Designing aryl cations for direct observation in solution: *ab initio* MO calculations of UV spectra / D. M. Smith, Z. B. Maksic, H. Maskill // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2002. – N 5. – P. 906-913.
89. The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces / J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch // Theor. Chem. Acc. – 1998. – Vol. 99, N 2. – P. 95-99.
90. Aschi M. Spin isomerisation of *para*-substituted phenyl cations / M. Aschi, J. N. Harvey // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – N 6. – P. 1059-1062.
91. DFT study of substituted and benzannelated aryl cations: substituent dependency of singlet/triplet ratio / K. K. Laali, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah // J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 67, N 9. – P. 2913-2918.

92. Du P. Theoretical study of the electronic spectra of a polycyclic aromatic hydrocarbon, naphthalene, and its derivatives / P. Du, F. Salama, G. H. Loew // Chem. Phys. – 1993. – Vol. 173, N 3. – P. 421-437.
93. Fujiwara K. CH bond dissociation energies of polycyclic aromatic hydrocarbon molecular cations: Theoretical interpretation of the (M-I)⁺ peak in the mass spectra / K. Fujiwara, A. Harada, J.-I. Aihara // J. Mass Spectrom. – 1996. – Vol. 31, N 11. – P. 1216-1220.
94. Reactivity of C₁₀H₇⁺ and C₁₀D₇⁺ with H₂ and D₂ / D. Ascenzi, D. Bassi, P. Franceschi [et al.] // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121, N 14. – P. 6728-6737.
95. Photochemical generation and reactivity of naphthyl cations: *cine* substitution / M. Slegt, F. Minne, H. Zuilhof [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – N 32. – P. 5353-5363.
96. Ground state of naphthyl cation: Singlet or triplet? / A. K. Dutta, P. U. Manohar, N. Vaval, S. Pal // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 140, N 11. – P. 114312-12.
97. Rayne S. Singlet-triplet excitation energies of naphthyl cations: High level composite method calculations suggest a singlet ground state / S. Rayne, K. Forest // Comput. Theor. Chem. – 2012. – Vol. 983, N 1. – P. 69-75.
98. Glaser R. Benzenediazonium ion. Generality, consistency, and preferability of the electron density based dative bonding model / R. Glaser, C. J. Horan // J. Org. Chem. – 1996. – Vol. 60, N 23. – P. 7518-7528.
99. σ-Dative and π-backdative phenyl cation-dinitrogen interactions and opposing sign reaction constants in dual substituent parameter relations / R. Glaser, C. J. Horan, M. Lewis, H. Zollinger // J. Org. Chem. – 1999. – Vol. 64, N 3. – P. 902-913.
100. Glaser R. Theoretical studies of DNA base deamination. 2. *Ab initio* study of DNA base diazonium ions and of their linear, unimolecular dediazonation paths / R. Glaser, S. Rayat, M. Lewis // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121, N 26. – P. 6108-6119.
101. Revisiting the reactions of nucleophiles with arenediazonium ions: dediazonation of arenediazonium salts in aqueous and micellar solutions containing alkyl sulfates and alkanesulfonates and an *ab initio* analysis of the reaction pathway /

- I. M. Cuccovia, M. A. da Silva, H. M. C. Ferraz [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2000. – N 9. – P. 1896-1907.
102. Ignatyev I. S. Reactions of phenyl cations with methanol and methyl fluoride / I. S. Ignatyev, T. Sundius // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105, N 18. – P. 4535-4540.
103. Ranasinghe Y. A. Reactions of the phenylium cation with small oxygen- and nitrogen-containing molecules / Y. A. Ranasinghe, G. L. Glush // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 1996. – Vol. 7, N 5. – P. 473-481.
104. Vrkic A. K. Gas phase ion chemistry of *para* substituted benzene diazonium ions, their salt clusters and their related phenyl cations / A. K. Vrkic, R. A. J. O'Hair // Int. J. Mass Spectrom. – 2002. – Vol. 218, N 2. – P. 131-160.
105. Slegt M. Fingerprints of singlet and triplet phenyl cations / M. Slegt, H. S. Overkleeft, G. Lodder // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 2007, N 32. – P. 5364-5375.
106. Li A. Nucleophilic addition of nitrogen to aryl cations: mimicking titan chemistry / A. Li, F. P. M. Jjunju, R. Graham Cooks // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2013. – Vol. 24, N 11. – P. 1745-1754.
107. C–F Bond Activation by Aryl Carbocations: Conclusive Intramolecular Fluoride Shifts between Carbon Atoms in Solution and the First Examples of Intermolecular Fluoride Ion Abstractions / D. Ferraris, C. Cox, R. Anand, T. Lectka // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, N 18. – P. 4319-4320.
108. Theoretical study on the reactivity of phenyl cation with a propyl group at *ortho*-position / K. Hori, T. Sonoda, M. Harada, S. Yamazaki-Nishida // Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56, N 11. – P. 1429-1436.
109. C–F Activation of fluorobenzene by silylium carboranes: evidence for incipient phenyl cation reactivity / S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – Vol. 49, N 41. – P. 7519-7522.
110. Modeling the photochemistry of the reference phototoxic drug lomefloxacin by steady-state and time-resolved experiments, and DFT and post-HF calculations / M. Freccero, E. Fasani, M. Mella [et al.] // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, N 2. – P. 653-663.

111. A fluorine 1,2-migration via aryl cation/radical/radical anion/radical sequence / L. Pretali, D. Dondi, M. D'Angelantonio [et al.] // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15, N 15. – P. 3926-3929.
112. Protti S. A photochemical route to 2-substituted benzo[*b*]furans / S. Protti, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77, N 15. – P. 6473-6479.
113. Generation and reactivity of the 4-aminophenyl cation by photolysis of 4-chloroaniline / B. Guizzardi, M. Mella, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66, N 19. – P. 6353-6363.
114. Photoinduced, ionic Meerwein arylation of olefins / M. Mella, P. Coppo, B. Guizzardi [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66, N 19. – P. 6344-6352.
115. Mella M. On the addition of 4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl cation to norbornene / M. Mella, M. Fagnoni, A. Albini // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2, N 23. – P. 3490-3495.
116. Milanesi S. (Sensitized) photolysis of diazonium salts as a mild general method for the generation of aryl cations. Chemoselectivity of the singlet and triplet 4-substituted phenyl cations / S. Milanesi, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70, N 2. – P. 603-610.
117. Aryl cation and carbene intermediates in the photodehalogenation of chlorophenols / I. Manet, S. Monti, M. Fagnoni [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2005. – Vol. 11, N 1. – P. 140-151.
118. The β effect of silicon in phenyl cations / V. Dichiarante, A. Salvaneschi, S. Protti [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 51. – P. 15919-15926.
119. Geometry and energy of substituted phenyl cations / S. Lazzaroni, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73, N 1. – P. 206-211.
120. Revealing phenylium, phenonium, vinylenephenonium, and benzenium ions in solution / I. Manet, S. Monti, G. Grabner [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, N 3. – P. 1029-1039.
121. Selectivity in the reaction of triplet phenyl cations / S. Lazzaroni, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, N 2. – P. 315-323.

122. Acetalization allows the photoheterolysis of the Ar–Cl bond in chlorobenzaldehydes and chloroacetophenones / C. Raviola, S. Protti, D. Ravelli [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77, N 20. – P. 9094-9101.
123. Singlet/triplet phenyl cations and benzyne from the photodehalogenation of some silylated and stannylated phenyl halides / S. Protti, V. Dichiarante, D. Dondi [et al.] // *Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 3, N 4. – P. 1330-1337.
124. α ,n-Didehydrotoluenes by photoactivation of (chlorobenzyl)-trimethylsilanes: An Alternative to Enyne-Allenenes Cyclization / S. Protti, D. Ravelli, B. Mannucci [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 124, N 34. – P. 8705-8708.
125. From phenyl chlorides to α ,n-didehydrotoluenes via phenyl cations / A CPCM-CASMP2 investigation / D. Ravelli, S. Protti, M. Fagnoni, A. Albini // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, N 8. – P. 3814-3820.
126. Competing pathways in the photogeneration of didehydrotoluenes from (trimethylsilylmethyl)aryl sulfonates and phosphates / S. Crespi, D. Ravelli, S. Protti [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20, N 52. – P. 17572-17578.
127. Methoxy-substituted α ,n-didehydrotoluenes. Photochemical generation and polar vs diradical reactivity / C. Raviola, D. Ravelli, S. Protti, M. Fagnoni // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136, N 39. – P. 13874-13881.
128. Ravelli D. Photogenerated α ,n-didehydrotoluenes from chlorophenylacetic acids at physiological pH / D. Ravelli, S. Protti, M. Fagnoni // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80, N 2. – P. 852-858.
129. Gas-phase reaction of phenyl cation with diethylamine / T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, I. S. Ignatyev // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – Vol. 253, N 3. – P. 435-437.
130. Buchachenko A. L. Electron spin catalysis / A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, N 3. – P. 603-612.
131. Бучаченко А. Л. Спиновый катализ – новый тип катализа в химии / А. Л. Бучаченко, В. Л. Бердинский // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73, № 11. – С. 1123-1130.

132. Minaev B. F. Spin-orbit coupling induced chemical reactivity and spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, H. Ågren // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1995. – Vol. 60, N 3. – P. 339-371.
133. Minaev B. F. Spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, H. Ågren // Int. J. Quantum Chem. – 1996. – Vol. 57, N 3. – P. 519-532.
134. Hoijtink G. J. The influence of paramagnetic molecules on singlet-triplet transitions / G. J. Hoijtink // Mol. Phys. – 1960. – Vol. 3, N 1. – P. 67-70.
135. Chiu Y.-N. On singlet-triplet transitions induced by exchange with paramagnetic molecules and the intermolecular coupling of spin angular momenta / Y.-N. Chiu // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56, N 10. – P. 4882-4898.
136. Dewar M. J. S. A review of π complex theory / M. J. S. Dewar // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1951. – Vol. 18, N 1. – P. C71-C79.
137. Chatt J. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: Attempted preparation of acetylene complexes / J. Chatt, L. A. Duncanson // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 2939-2947.
138. Minaev B. F. Spin effects in activation of hydrocarbons: The role of triplet states in catalysis / B. F. Minaev // J. Mol. Catal. A – 2001. – Vol. 171, N 1-2. – P. 53-72.
139. Minaev B. Spin uncoupling in molecular hydrogen activation by platinum clusters / B. Minaev, H. Ågren // J. Mol. Catal. A – 1999. – Vol. 149, N 1-2. – P. 179-195.
140. Minaev B. F. Classification of spin-orbit coupling effects in organic chemical reactions / B. F. Minaev, S. Lunell // Z. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 182. – P. 263-284.
141. Plachkevych O. Paramagnetic exchange spin-catalysis of the cis-trans isomerization of substituted ethylenes / O. Plachkevych, B. Minaev, H. Ågren // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, N 20. – P. 8308-8315.
142. Kalninsh K. K. Significance of electron excitation in chemical reactions / K. K. Kalninsh // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1981. – Vol. 77, N 2. – P. 227-238.

143. Kalninsh K. K. Thermal-electron transfer in crystalline complexes with hydrogen bonding / K. K. Kalninsh // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1982. – Vol. 78, N 2. – P. 327-337.
144. Kalninsh K. K. Dark catalytic electron transfer in solid-state hydrogenbonded electron-donor-electron-acceptor complexes / K. K. Kalninsh // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1984. – Vol. 80, N 12. – P. 1529-1538.
145. Kalninsh K. K. Joint experimental and theoretical study of the poly(styryl sodium) and poly(α -methylstyryl sodium) polymerization/depolymerization / K. K. Kalninsh // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 3, N 20. – P. 4542-4546.
146. Калниньш К. К. Возбужденные состояния в химии полимеров / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин. – СПб. : ИПЦ СПГУТД, 2007. – 476 с.
147. Калниньш К. К. Электронно-протонный эффект в возбужденном состоянии молекулярных комплексов (обзор) / К. К. Калниньш // Опт. спектроск. – 2007. – Т. 103, № 4. – С. 569-587.
148. Калниньш К. К. Каталитический перенос водорода в донорно-акцепторных комплексах / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2011. – Т. 437, № 4. – С. 491-495.
149. Калниньш К. К. Сольватация возбужденных донорно-акцепторных комплексов диамин-диангидрид / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2011. – Т. 439, № 2. – С. 205-210.
150. Калниньш К. К. О механизме термопереноса водорода в комплексах хинон-гидрохинон / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2008. – Т. 420, № 4. – С. 488-491.
151. Калниньш К. К. Перенос электрона и протона в каталитической реакции бензоилирования анилина / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2011. – Т. 438, № 1. – С. 55-58.
152. Калниньш К. К. Квазивыврожденные низшие синглетные и триплетные возбужденные состояния олефинов / К. К. Калниньш, С. Г. Семенов, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2003. – Т. 390, № 3. – С. 350-354.

153. Калниньш К. К. О физическом смысле энергии активации химической реакции / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарин // Докл. акад. наук. – 2014. – Т. 456, № 6. – С. 665-668.
154. Chattaraj P. K. Electrophilicity index / P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106, N 6. – P. 2065-2091.
155. Chattaraj P. K. Electrophilicity index within a conceptual DFT framework / P. K. Chattaraj, S. Giri // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C. – 2009. – Vol. 105. – P. 13-39.
156. Bondarchuk S. V. State-dependent global and local electrophilicity of the aryl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 17. – P. 3201-3210.
157. Domingo L. R. Global and local reactivity indices for electrophilic/nucleophilic free radicals / L. R. Domingo, P. Pérez // Org. Biomol. Chem. – 2013. – Vol. 11, N 26. – P. 4350-4358.
158. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140, N A4. – P. A1133-A1138.
159. Cook D. B. Handbook of computational chemistry / D. B. Cook. – New York : Oxford University Press, 1998. – 743 p.
160. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648-5652.
161. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785-789.
162. Cramer Chr. J. Essentials of computational chemistry. Theories and models / Chr. J. Cramer; 2nd ed. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 596 p.
163. Miertuš S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // Chem. Phys. – 1981. – Vol. 55, N 1. – P. 117-129.

164. Stratmann R. E. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules / R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109, N 19. – P. 8218-8224.
165. Gaussian 09, Revision A.02 [Електронний ресурс] / М. J. Frisch [et. al.] // Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2009. – Режим доступу до програми: <http://www.gaussian.com/>.
166. Bondarchuk S. V. A combined experimental and density functional study of 1-(arylsulfonyl)-2-*R*-4-chloro-2-butenes reactivity towards the allylic chlorine / S. V. Bondarchuk, V. V. Smalius, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2015. – Vol. 28, N 6. – P. 403-413.
167. Смалиус В. В. Реакційна здатність хлору в 1-[*n*-(тіазоліл-2'-амідосульфоніл)фенілсульфоніл]-4-хлоро-2-бутені / В. В. Смалиус, С. В. Бондарчук // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: I Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, 11 квітня 2014 р.: тези доповіді. – м. Ніжин, 2014. – С. 167-171.
168. Intrinsic relative scales of electrophilicity and nucleophilicity / E. Chamorro, M. Duque-Noreña, R. Notario, P. Pérez // J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 117, N 12. – P. 2636-2643.
169. Pereira F. Estimation of Mayr electrophilicity with a quantitative structure-property relationship approach using empirical and DFT descriptors / F. Pereira, D. A. R. S. Latino, J. Aires-de-Sousa // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76, N 22. – P. 9312-9319.
170. Pérez P. Global and local electrophilicity patterns of diazonium ions and their reactivity toward π -nucleophiles / P. Pérez // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, N 15. – P. 5886-5889.
171. Dichiarante V. Using phenyl cations as probes for establishing electrophilicity-nucleophilicity relations / V. Dichiarante, M. Fagnoni, A. Albini // J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 73, N 4. – P. 1282-1289.

172. Scales of Lewis basicities toward C-centered Lewis acids (carbocations) / H. Mayr, J. Ammer, M. Baidya [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137, N 7. – P. 2580-2599.
173. Bondarchuk S. V. Theoretical study of the triplet state aryl cations recombination: A possible route to unusually stable doubly charged biphenyl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, A. Yu. Fesak // Int. J. Quant. Chem. – 2013. – Vol. 113, N 24. – P. 2580-2588.
174. Bondarchuk S. V. Formation of benzidine dication via self-recombination of triplet state *p*-aminophenyl cations. A DFT and QTAIM study / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Methods and Applications of Computational Chemistry : 5th international symposium, 1–5 July 2013 : theses of report. – Kharkiv, 2013. – P. 91.
175. Bondarchuk S. V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2010. – Vol. 952. – P. 1-7.
176. Минаев Б. Ф. Роль триплетных состояний катионов арильдиазония в реакции Меервейна / Б. Ф. Минаев, С. В. Бондарчук // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 5. – С. 786-791.
177. Bondarchuk S. V. Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Chem. Phys. – 2011. – Vol. 389. – P. 68-74.
178. Бондарчук С. В. Квантово-хімічне дослідження газофазного перегруповання *орто*-заміщених арильних катіонів / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв, О. В. Шевченко // Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та використання природних ресурсів : VI Міжнародна науково-практична конференція, 15-16 жовтня 2009 : тези допов. – Черкаси, 2009. – С. 331-332.
179. Estimating ring strain energies in small carbocycles by means of the Bader's theory of 'Atoms-in-Molecules' / A. Bauzá, D. Quiñero, P. M. Deyà, A. Frontera // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 536. – P. 165-169.
180. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A quantum theory / R. W. F. Bader. – Oxford: Calendon Press, 1990. – 436 p.

181. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion / Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf [et al.] // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3842-3888.
182. Peng Ch. Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states / Ch. Peng, H. B. Schlegel // Israel J. Chem. – 1993. – Vol. 33, N 4. – P. 449-454.
183. Lu T. Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space / T. Lu, F. Chen // J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 117, N 14. – P. 3100-3108.
184. Pan S. On the validity of the maximum hardness principle and the minimum electrophilicity principle during chemical reactions / S. Pan, M. Solà, P. K. Chattaraj // J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 117, N 8. – P. 1843-1852.
185. Meier H. Benzoxetes and benzothietes – heterocyclic analogues of benzocyclobutene / H. Meier // Molecules. – 2012. – Vol. 17. – P. 1548-1570.
186. McQuarrie D. A. Physical chemistry: A molecular approach / D. A. McQuarrie, J. D. Simon. – New York: University Science Books, 1997. – 1360 p.
187. Fukui K. The path of chemical reactions – the IRC approach / K. Fukui // Acc. Chem. Res. – 1981. – Vol. 14, N 12. – P. 363-368.
188. The reaction force constant: an indicator of the synchronicity in double proton transfer reactions / D. Yepes, J. S. Murray, P. Politzer, P. Jaque // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14, N 31. – P. 11125-11134.
189. Бондарчук С. В. Кантово-хімічне дослідження перегрупування *орто*-нітрофенільного катіону у газовій фазі та середовищі ацетонітрилу / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 174. – С. 92-95.
190. Аналіз ароматичності та функції розподілу електронної густини за методом Бейдера для заміщених катіонів арендіазонію / Г. В. Баришніков, С. В. Бондарчук, Б. Ф. Мінаєв [та ін.] // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2013. – Вип. 267. – С. 11-19.
191. Bird C. W. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles / C. W. Bird // Tetrahedron. – 1985. – Vol. 41, N 7. – P. 1409-1414.

192. Krygowski T. M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems / T. M. Krygowski // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1993. – Vol. 33, N 1. – P. 70-78.
193. Бондарчук С. В. Зависимость между электронным строением ненасыщенных соединений и их активностью в реакции Меервейна / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Vedecky pokrok na rozmezi millennium-2009 : V Mezinarodni vedecko-prakticka conference, 27 травня-5 червня 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 13-17.
194. Bondarchuk S. Spin-orbit coupling effects in the aryl cations reactivity / S. Bondarchuk // Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics : Міжнародна конференція, 23-25 квітня 2010 : тези допов. – Черкаси, 2010. – С. 24-26.
195. Квантово-хімічне дослідження катіон-радикального механізму реакції Меєрвейна / С. В. Бондарчук, О. Б. Мінаєв, В. С. Волкова [та ін.] // I Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 : тези допов. – Київ, 2008. – С. 331.
196. Бондарчук С. В. Исследование методом функционала плотности равновесной геометрии и колебательных спектров тетрахлоркупратов(II) арилдиазония / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Dny Vědy-2009 : V Mezinarodni vedecko-prakticka konference, 27 березня-5 квітня 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 49-52.
197. Баришніков Г. В. Квантово-хімічне дослідження будови комплексної солі фенілдіазоній тетрахлоркупрату (II) / Г. В. Баришніков, Б. П. Мінаєв, С. В. Бондарчук // Актуальні питання біологічної фізики та хімії: IX Міжнародна науково-технічна конференція, 22-26 квітня 2013 р.: матеріали доповіді. – Севастополь, 2013. – С. 60-61.
198. Теоретичне дослідження взаємодії вінілетилового етеру з хлоридом *пара*-бромфенілдіазонію в умовах реакції Меєрвейна / С. В. Бондарчук, А. В. Пархомиць, О. Ю. Фесак, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С. 94-100.

199. Obushak M. D. Arenediazonium tetrachlorocuprates(II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer reactions / M. D. Obushak, M. B. Lyakhovych, M. I. Ganushchak // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39, N 51. – P. 9567-9570.
200. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Мервейна / А. В. Домбровский // *Успехи химии.* – 1984. – Т. 53, № 10. – С. 1625-1647.
201. New insights about diazonium salts as cationic photoinitiators / U. Müller, A. Utterodt, W. Mörke [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2001. – Vol. 140, N 1. – P. 53-66.
202. Ammer J. Photogeneration of carbocations: applications in physical organic chemistry and the design of suitable precursors / J. Ammer, H. Mayr // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 26, N 12. – P. 956-969.
203. Domingo L. R. The nucleophilicity N index in organic chemistry / L. R. Domingo, P. Pérez // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – Vol. 9, N 20. – P. 7168-7175.
204. Zhuo L.-G. A Frontier molecular orbital theory approach to understanding the Mayr equation and to quantifying nucleophilicity and electrophilicity by using HOMO and LUMO energies / L.-G. Zhuo, W. Liao, Z.-X. Yu // *Asian J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 1, N 4. – P. 336-345.
205. Bondarchuk S. Quantum chemical modeling of Meerwein reactions. The role of the triplet state of arendiazonium salts and spin catalysis / S. Bondarchuk, B. Minaev, A. Minaev // *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях : I Міжнародна науково-практична конференція, 12-16 червня 2008 : тези допов.* – Черкаси, 2008. – С. 53.
206. Minaev B. Diazonium salts as cationic photoinitiators. Structure and spectra calculations of diazonium cations, radicals and salts / B. Minaev, S. Bondarchuk, A. Minaev // *Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics : The Nano-Sol-Net International Symposium, 12-14 June 2008 : abstracts.* – Constanța, 2008. – P. 54-59.
207. Minaev B. Structure of solvents of arendiazonium salts and the role of triplet state in photo-induced cationic polymerization / B. Minaev, S. Bondarchuk,

- A. Minaev // Physics of liquid matter: modern problems : IV International Conference, 23-26 May 2008 : abstracts. – Kyiv, 2008. – P. 69.
208. Bondarchuk S. V. The singlet-triplet energy splitting of π -nucleophiles as a measure of their reaction rate with electrophilic partners / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 607. – P. 75-80.
209. Stewart J. J. P. MOPAC2012, Version 14.037W [Електронний ресурс] / J. J. P. Stewart // Stewart Computational Chemistry. – Colorado Springs, CO, 2012. – Режим доступу до програми: <http://openmopac.net/MOPAC2009.html>.
210. Thiel W. Semiempirical quantum-chemical methods / W. Thiel // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2014. – Vol. 4, N 2. – P. 145-157.
211. Roos B. A new method for large-scale CI calculations / B. Roos // Chem. Phys. Lett. – 1972. – Vol. 15, N 2. – P. 153-159.
212. Andersson K. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function / K. Andersson, P. Malmqvist, B. O. Roos // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 96, N 2. – P. 1218-1226.
213. Бондарчук С. В. Синглет-триплетное расщепление этилена при взаимодействии с поверхностью Cu(100) и малыми кластерами меди / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев // Фізика, хімія та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, №1. – С. 42-55.
214. Bondarchuk S. V. Thermally accessible triplet state of π -nucleophiles does exist. Evidence from first principles study of ethylene interaction with copper species / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 15. – P. 11558-11569.
215. Bondarchuk S. V. Spin-catalysis in the copper(0)-catalyzed arylation of styrene with para-nitrophenyldiazonium tosylate / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, Ya. A. Tynda // Львівські хімічні читання – 2013 : XIV наукова конференція, 27-31 травня 2013 р. : тези допов. – Львів, 2013. – С. Ф47.
216. Structure and stability of weakly chemisorbed ethene adsorbed on low-index Cu surfaces: Performance of density functionals with van der Waals interactions / F. Hanke, M. S. Dyer, J. Björk, M. Persson // J. Phys.: Condens. Matt. – 2012. – Vol. 24, N 42. – P. 424217-424225.

217. Materials Studio, Version 5.5 [Электронный ресурс] / Accelrys, Inc., San Diego, CA, 2008. – Режим доступа до програми: <http://www.accelrys.com/>.
218. Lyalin A. Adsorption of ethylene on neutral, anionic, and cationic gold clusters / A. Lyalin, T. Taketsugu // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, N 6. – P. 2484-2493.
219. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – 285, N 3-4. – P. 170-173.
220. Bondarchuk S. V. Theoretical study of relationships between structural, optical, energetic, and magnetic properties and reactivity parameters of benzidine and its oxidized forms / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 38. – P. 8872-8882.
221. S. V. Bondarchuk. Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, N 8. – P. 640-651.
222. Запорожец О. А. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов N,N-диэтиланилином / О. А. Запорожец, О. С. Погребняк, Н. Н. Визир // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 751-818.
223. Pogrebniak O. N,N-Diethylaniline – the selective reagent for ClO^- , BrO_3^- and IO_3^- determination in water and foods / O. Pogrebniak, S. Bondarchuk, O. Zaporozhets // 6th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, May 30th – June 1st 2011 : abstracts. – Toulouse, 2011. – P. 68.
224. Orca – An ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 2.8 [Электронный ресурс] / University of Bonn, Bonn, Germany, 2010. – Режим доступа до програми: <https://orcaforum.ccc.mpg.de/>.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Bondarchuk S. V.** Thermally accessible triplet state of π -nucleophiles does exist. Evidence from first principles study of ethylene interaction with copper species / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 15. – P. 11558-11569. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки комплексів етилену з об'ємною, субнанорозмірною та атомарною міддю, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
2. **Bondarchuk S. V.** State-dependent global and local electrophilicity of the aryl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 17. – P. 3201-3210. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки індексів ω та ω_k^+ для $^1\text{Ar}^+$ та $^3\text{Ar}^+$, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
3. **Bondarchuk S. V.** The singlet-triplet energy splitting of π -nucleophiles as a measure of their reaction rate with electrophilic partners / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 607. – P. 75-80. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки індексів N_{ad} та $\Delta_{\text{T-S}}$ для π -нуклеофілів, розробка схеми визначення E_{a} реакцій A_{E} π -нуклеофілів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
4. **Bondarchuk S. V.** Theoretical study of relationships between structural, optical, energetic, and magnetic properties and reactivity parameters of benzidine and its oxidized forms / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Chem. A – 2014. – Vol. 118, N 38. – P. 8872-8882. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структурних та спектральних властивостей дикатіону Bzd^{2+} та його комплексів з неорганічними аніонами, топологічних параметрів Bzd^0 , $\text{Bzd}^{+\bullet}$ та Bzd^{2+} , участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
5. **Bondarchuk S. V.** Theoretical study of the triplet state aryl cations recombination: A possible route to unusually stable doubly charged biphenyl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, A. Yu. Fesak // Int. J. Quant. Chem. – 2013. – Vol. 113, N 24. – P. 2580-2588. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки профілів ППЕ рекомбінації $^3\text{Ar}^+ \text{C}_6\text{H}_5^+$ та $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^+$, індексів NICS в*

дикаціонах **Bph**²⁺ та **Bzd**²⁺, їх QTAІМ аналіз, а також участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

6. **Bondarchuk S. V.** Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. Minaev // Chem. Phys. – 2011. – Vol. 389. – P. 68-74. (*Особистий внесок здобувача: оптимізація геометрії циклізованих катіонів, ПС та профілів ІРС, розрахунки матричних елементів COB, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
7. **Бондарчук С. В.** Синглет-триплетное расщепление этилена при взаимодействии с поверхностью Cu(100) и малыми кластерами меди / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев // Фізика, хімія та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, №1. – С. 42-55. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки комплексів етилену з кластерами та атомом міді, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
8. **Bondarchuk S. V.** A combined experimental and density functional study of 1-(arylsulfonyl)-2-*R*-4-chloro-2-butenes reactivity towards the allylic chlorine / S. V. Bondarchuk, V. V. Smalius, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2015. – Vol. 28, N 6. – P. 403-413. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки глобальних та локальних молекулярних параметрів катіонів алільного типу та дієнів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
9. **Bondarchuk S. V.** About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2010. – Vol. 952. – P. 1-7. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки енергії Δ_{T-S} для π -нуклеофілів, запропонував механізм реакції Меєрвейна, що включає триплетні стани π -нуклеофілів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
10. **Bondarchuk S. V.** Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, N 8. – P. 640-651. (*Особистий внесок здобувача: знаходження надійного методу перед-*

бачення електронних спектрів дикатіонів Bzd^{2+} та їх віднесення, участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

11. Minaev B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, **S. V. Bondarchuk**, M. A. Gîrțu // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2009. – Vol. 904. – P. 14-20. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структур, МО та ІЧ-спектрів катіонів арилдіазонію та фенілдіазенільного радикалу, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
12. Минаев Б. Ф. Роль триплетных состояний катионов арилдиазония в реакции Меервейна / Б. Ф. Минаев, **С. В. Бондарчук** // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, Вып. 5. – С. 786-791. (*Особистий внесок здобувача: моделювання розпаду катіону фенілдіазонію у різних електронних станах, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
13. Минаев Б. Ф. Структура и спектральные свойства фенилдиазоний тетра-хлоркупрата(II) / Б. Ф. Минаев, **С. В. Бондарчук**, А. Ю. Фесак // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 1. – С. 39-46. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки структури та віднесення ІЧ-спектрів тетрахлорокупрату(II) фенілдіазонію, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
14. **Бондарчук С. В.** Кантово-хімічне дослідження перегруповання орто-нітрофенільного катіону у газовій фазі та середовищі ацетонітрилу / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 174. – С. 92-95. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки 2-нітрофенільного катіону у різних спінових станах та середовищах, участь у обговоренні результатів та написанні статті.*)
15. Аналіз ароматичності та функції розподілу електронної густини за методом Бейдера для заміщених катіонів арендіазонію / Г. В. Барішніков, **С. В. Бондарчук**, Б. Ф. Мінаєв, Л. В. Ковтун, А. М. Малахов // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2013. – Вип. 267. – С. 11-19. (*Особистий внесок здобувача: участь у обговоренні результатів стосовно*

індексів NICS та написанні статті).

16. Теоретичне дослідження взаємодії вінілетилового етеру з хлоридом *пара*-бромфенілдіазонію в умовах реакції Меєрвейна / **С. В. Бондарчук**, А. В. Пархомець, О. Ю. Фесак, Б. П. Мінаєв // Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С. 94-100. (*Особистий внесок здобувача*: розрахунки структури та параметрів реакційної здатності реагентів, продуктів та проміжних інтермедіатів, участь у обговоренні результатів та написанні статті.)
17. **Bondarchuk S. V.** Formation of benzidine dication via self-recombination of triplet state *p*-aminophenyl cations. A DFT and QTAIM study / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Methods and Applications of Computational Chemistry : 5th international symposium, 1–5 July 2013 : abstracts. – Kharkiv, 2013. – P. 91. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)
18. Pogrebniak O. N,N-Diethylaniline – the selective reagent for ClO[–], BrO₃[–] and IO₃[–] determination in water and foods / O. Pogrebniak, **S. Bondarchuk**, O. Zaporozhets // 6th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, May 30th – June 1st 2011 : abstracts. – Toulouse, 2011. – P. 68. (*Особистий внесок здобувача*: участь у обговоренні результатів.)
19. Смалиус В. В. Реакційна здатність хлору в 1-[*n*-(тіазоліл-2'-амідосульфоніл)фенілсульфоніл]-4-хлоро-2-бутені / В. В. Смалиус, **С. В. Бондарчук** // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: I Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, 11 квітня 2014 р.: тези доповіді. – м. Ніжин, 2014. – С. 167-171. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)
20. **Бондарчук С. В.** Квантово-хімічне дослідження газофазного перегрупування *орто*-заміщених арильних катіонів / С. В. Бондарчук, Б. П. Мінаєв, О. В. Шевченко // Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та використання природних ресурсів : VI Міжнародна науково-практична конференція, 15-16 жовтня 2009 : тези допов. – Черкаси, 2009. – С. 331-332. (*Особистий внесок здобувача*: формулювання предмету дослідження, кван-

тово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)

21. **Бондарчук С. В.** Зависимость между электронным строением ненасыщенных соединений и их активностью в реакции Меервейна / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Vedecky pokrok na rozmezi millennium-2009 : V Mezinarodni vedecko-prakticka conference, 27 травня-5 червня 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 13-17. (*Особистий внесок здобувача: формулювання предмету дослідження, квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.*)
22. **Bondarchuk S.** Spin-orbit coupling effects in the aryl cations reactivity / S. Bondarchuk // Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics : Міжнародна конференція, 23-25 квітня 2010 : тези допов. – Черкаси, 2010. – С. 24-26. (*Особистий внесок здобувача: узагальнення результатів попередніх досліджень, написання тез доповідей.*)
23. Квантово-хімічне дослідження катіон-радикального механізму реакції Меєрвейна / **С. В. Бондарчук**, О. Б. Мінаєв, В. С. Волкова, О. Ю. Фесак, В. В. Смалиус, Б. П. Мінаєв // I Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 : тези допов. – Київ, 2008. – С. 331. (*Особистий внесок здобувача: узагальнення результатів попередніх досліджень, написання тез доповідей.*)
24. **Бондарчук С. В.** Исследование методом функционала плотности равновесной геометрии и колебательных спектров тетрахлокупратов(II) арилдиазония / С. В. Бондарчук, Б. Ф. Минаев, А. Ю. Фесак // Dny Vědy-2009 : V Mezinarodni vedecko-prakticka konference, 27 березня-5 квітня 2009 : тези допов. – Praha, 2009. – С. 49-52. (*Особистий внесок здобувача: квантово-хімічні розрахунки, написання тез доповідей.*)
25. Баришніков Г. В. Квантово-хімічне дослідження будови комплексної солі фенілдіазоній тетрахлокупрату (II) / Г. В. Баришніков, Б. П. Мінаєв, **С. В. Бондарчук** // Актуальні питання біологічної фізики та хімії: IX Міжнародна науково-технічна конференція, 22-26 квітня 2013 р.: тези доповіді. – Севастополь, 2013. – С. 60-61. (*Особистий внесок здобувача: участь у обговоренні результатів розрахунків.*)

26. **Bondarchuk S.** Quantum chemical modeling of Meerwein reactions. The role of the triplet state of arendiazonium salts and spin catalysis / S. Bondarchuk, B. Minaev, A. Minaev // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях : I Міжнародна науково-практична конференція, 12-16 червня 2008 : тези допов. – Черкаси, 2008. – С. 53. (*Особистий внесок здобувача: узагальнення результатів попередніх досліджень, написання тез доповідей.*)
27. Minaev B. Diazonium salts as cationic photoinitiators. Structure and spectra calculations of diazonium cations, radicals and salts / B. Minaev, **S. Bondarchuk**, A. Minaev // Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics : The Nano-Sol-Net International Symposium, 12-14 June 2008 : abstracts. – Constanța, 2008. – P. 54-59. (*Особистий внесок здобувача: постановка проблеми, участь у обговоренні результатів розрахунків.*)
28. Minaev B. Structure of solvents of arendiazonium salts and the role of triplet state in photo-induced cationic polymerization / B. Minaev, **S. Bondarchuk**, A. Minaev // Physics of liquid matter: modern problems : IV International Conference, 23-26 May 2008 : abstracts. – Kyiv, 2008. – P. 69. (*Особистий внесок здобувача: постановка проблеми, участь у обговоренні результатів розрахунків.*)
29. **Bondarchuk S. V.** Spin-catalysis in the copper(0)-catalyzed arylation of styrene with para-nitrophenyldiazonium tosylate / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, Ya. A. Tynda // Львівські хімічні читання – 2013 : XIV наукова конференція, 27-31 травня 2013 р. : тези допов. – Львів, 2013. – С. Ф47. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки комплексів стирену з атомом Купруму, участь у обговоренні результатів та написанні тез доповідей.*)