

А. В. Графов

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ТИТАНО-, ЦИРКОНО- ТА ГАФНОЦЕНУ З ПОХІДНИМИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ ТА БІЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНОЛУ ЗА ДОПОМОГОЮ ОДНОМІРНОЇ ТА КОРЕЛЯЦІЙНОЇ ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Вивчено ^1H , ^{13}C , $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY та HMQC ЯМР-спектри ментолу, вербенолу та 2-гідроксипінан-3-ону та комплексів титано-, цирконо- та гафноцену з їх депротонуваними залишками. Проведено однозначне віднесення кожного з сигналів у спектрах вільних лігандів та простежено закономірності їх поведінки при утворенні координаційних сполук. Обговорено спільні та відмінні риси моно- та біциклічних σ -лігандів у похилених металоценах.

У низці сучасних фізико-хімічних методів дослідження одне з провідних місць займає спектроскопія ядерного магнітного резонансу. Вона надає можливості для отримання вірних знань про будову, динаміку та реакційну здатність молекул, а саме тому вказує шлях до розуміння їх функцій та властивостей. Зараз існує досить широка різноманітність методик ЯМР, однак для успішного їх застосування важливий правильний вибір типу експерименту, оптимальне вимірювання параметрів, а також адекватне віднесення спектру.

Розвиток обчислювальних методів у поєднанні з конструкційними вдосконаленнями спектрометрів сприяли прогресові фізико-хімічних методів дослідження, зокрема, спектроскопії ЯМР. Основою цього прогресу стало застосування свого роду математичної "чорної скрині" — Фур'є-перетворення результатів вимірювань, що залежать від часу у більш сприйнятну для дослідника частотну залежність. Повторне його використання для перетворення часової залежності розвитку спектру в іншу частоту послужило для створення двохмірної кореляційної спектроскопії. Нові методики, яких існує понад 50, істотним чином поширюють можливості дослідження та дозволяють здійснювати якісно новий цілеспрямований підхід до вивчення хімічних сполук, аналіз спектрів яких раніше був ускладненим [1—3]. З іншого боку, їх інтерпретація значно полегшується завдяки програмам для квантово-хімічних розрахунків констант спин-спінової взаємодії та спектрів ядерного магнітного резонансу.

Протягом останнього часу нами проводяться систематичні дослідження мішанолігандних металоценових координаційних сполук Ti, Zr та Hf з циклічними алкоголято-лігандами. Кожен з останніх має у своїй основі вуглеводневий скелет, що складається з 10 атомів вуглецю. Ми, таким чином, простежуємо не тільки залежність властивостей комплексів від конкретного центрального атома, але й від будови трансформованого 10-членного вуглецевого скелету σ -зв'язаних лігандів. Ця робота присвячена ЯМР-спектроскопічному дослідженню комплексів з циклічним спиртом — ментолом та з біциклічними лігандами, котрі містять асиметричний каркас біцикло[3.1.1]гептану, синтез яких був опублікований раніше [4].

Спектри були записані на ЯМР спектрометрі "Bruker AC-200" при температурі 293 K у гексадекагетеробензолі відносно стандарту TMS. Зразки підготовлювали у сухому безкисневому боксі, спектри ^1H та ^{13}C реєстрували відповідно при 200.13 та 50.33 МГц. Віднесення резонансних частот протонів проводили на основі значень відносного хімічного зсуву та спин-спінових взаємодій, керуючись діаграмами гомоядерної кореляції хімічного зсуву COSY [1—3]. Для вербенолу спектри гетероядерної кореляції хімічного зсуву HMQC було зареєстровано на ЯМР спектрометрі "Bruker avance DRX 400". Віднесення резонансних частот ^{13}C проводили на основі значень відносного хімічного зсуву та спин-спінових взаємодій, що спостерігалися у спектрах ^{13}C без заглушення взаємодій з протонами. Результати досліджень наведені у таблицях. Крім цього, з метою додаткового уточнення запропонованого нами віднесення спектрів вільних лігандів, ми провели квантово-хімічні розрахунки констант спин-спінових взаємодій та хімічних зсувів за допомогою програми HyperNMR, для чого за програмою HyperChem виконували побудову моделей молекул та оптимізацію їх геометрії методом AM1.

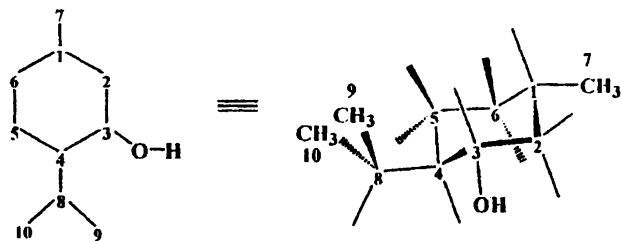
Добре розв'язані протонні та ^{13}C спектри підтверджують очікуваний діаманетизм синтезованих сполук, що є типовим для викривлено-тетраедричної будови *bis*-циклопентадієнільних комплексів Ti, Zr та Hf [5], де σ -зв'язані ліганди розташовані у бісекторній площині похиленого металоцену. Завдяки застосуванню розробленої нами методики синтезу комплексів через алкоголят літію при стехіометричних кількостях вихідних реагентів [4], було повністю виключено можливість утворення аддуктів з самими спиртами. Утворення координаційних сполук металоценів з ментолом, вербенолом та гідроксипінаном, яке раніше було продемонстроване нами мас-спектрометрично [6], знаходить своє відображення і у спектрах ЯМР. В обох типах спектрів з'являються інтенсивні синглети циклопентадієнільних кілець, а також чітко фіксується значний зсув у слабке поле сигналів ядер найближчого до центру координації атома вуглецю та зв'язаного з ним протону (див. табл. 1 — 3).

ЯМР-спектри диментолатів титано-, цирконо- та гафноцену у порівнянні з вільним лігандом

Положення	¹ H				Положення	¹³ C			
	LOH	Cr ₂ Ti(OL) ₂	Cr ₂ Zr(OL) ₂	Cr ₂ Hf(OL) ₂		LOH	Cr ₂ Ti(OL) ₂	Cr ₂ Zr(OL) ₂	Cr ₂ Hf(OL) ₂
1 акс.	1.05 — 1.25		1.26 — 1.42	1.28 — 1.42	1	25.93	26.07	25.21	25.27
2 акс.	0.68 — 0.79		0.92 — 1.09		2	45.58	47.51	47.13	46.33
3 екв.	1.81 — 1.91	2.03 — 2.17	1.91 — 2.14	1.91 — 2.13	3	71.69	87.18	81.73	82.83
акс.	3.25	3.93 — 4.08	3.54 — 3.79	3.56 — 3.73					
ОН	2.02	—	—	—					
4 акс.	0.80 — 0.92		1.09 — 1.23		4	50.28	52.34	51.62	51.59
5 акс.	0.70 — 0.79		0.78 — 0.96		5	32.92	32.80	32.11	31.99
екв.	1.46 — 1.49		1.50 — 1.59						
6 акс.	0.63 — 0.69		0.68 — 0.92		6	34.63	35.58	35.16	35.00
екв.	1.51 — 1.54		1.59 — 1.68						
7	0.85	0.99	0.99	1.00	7	21.31	21.81	21.82	21.55
8	2.24 — 2.40	2.45 — 2.66	2.32 — 2.56	2.31 — 2.58	8	22.43	23.09	22.93	22.97
9*	0.94	1.03	1.04	1.04	9*	16.36	16.99	16.10	16.01
10*	0.84	0.92	0.91	0.92	10*	22.08	22.27	22.80	22.63
Cr		6.26	6.09	6.05	Cr		112.91	111.47	112.13

* Віднесення сигналів умовне через можливість вільного обертання ізопропільної групи.

Взагалі, слід зазначити, що ЯМР спектри всіх синтезованих комплексів досить складні і їх точне віднесення стає можливим лише із застосуванням нових методик кореляційної спектроскопії. Наочним прикладом цього можуть бути похідні ментолу.



Сам вільний ліганд є давно відомою сполукою, ПМР-спектр якої виглядає як набір мультиплетів, що сильно перекриваються один з одним. Спроби раціонально інтерпретувати цей спектр були зроблені у 70-х роках за допомогою зсуваючого реагенту — *трис*-(дипівалоїлметанату)європію (III) та шляхом послідовного заглушення окремих спин-спінових взаємодій [7]. Але через об'єктивну обмеженість застосованих методів запропоноване авторами віднесення деяких сигналів виявилось невірним. Автори [2] використали саме ментол, щоб продемонструвати можливості методики COSY. Вони отримали діаграму, аналіз якої дозволив у загальних рисах охарактеризувати молекулу, показавши, що всі замісники (метил, ізопропіл,

гідроксил) знаходяться в екваторіальних положеннях. Скануючи протягом 24 год з роздільною здатністю 1 Гц на точку в обидвох вимірах, вони однозначно визначили місце положення сигналу аксіального протону при C2, перекритого інтенсивними дублетами метильних груп. Це мало вирішальне значення для розуміння решти сигналів спектру. Оскільки автори [2] ставили суто демонстраційну мету, то вони не відносили деякі сигнали, зупинившись на визначенні конформації та положень замісників. Спираючись на ці дані, ми за допомогою COSY та квантово-хімічних розрахунків змогли запропонувати віднесення сигналів, наведене у табл. 1.

У спектрах ЯМР ¹³C, так само як і у ПМР, єдиним сигналом, віднесення якого не викликає сумніву, є резонанс C2 при 71.69 МГц. Інші сигнали ми відносили при спільному аналізі спектру без заглушення спин-спінових взаємодій з протонами та квантово-хімічних розрахунків. Останні допомогли позбутися альтернативності у віднесенні, наприклад, триплетів C5 (32.92 експ.; 25.58 розр.) і C6 (34.63 експ.; 26.03 розр.) та кватетів метильних груп, середній з яких відповідає резонансові C1. Положення сигналів C9 та C10 ізопропільної групи залежить від їх розташування відносно екваторіальної площини циклогексанового кірсла — у більш слабкому полі знаходиться сигнал ¹³C, розташованого під цією площиною. Однак, через можливість вільного обертання навколо зв'язку C8—C4, віднесення C9 та C10

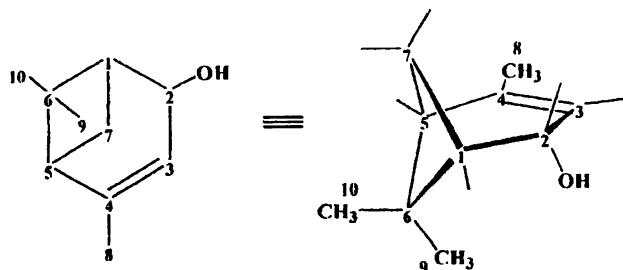
ЯМР-спектри дивербенолатів цирконо- та гафноцену в порівнянні з вільним лігандом

Положення	^1H			Положення	^{13}C		
	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$		LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$
1	2.15	2.27	2.26	1	48.04	48.38	48.39
2	4.38	4.78	4.81	2	73.19	83.66	82.72
3	5.31	5.41	5.41	3	120.45	122.39	122.65
4	—	—	—	4	146.25	143.78	143.69
5	1.75	1.89	1.90	5	48.58	49.51	49.63
6	—	—	—	6	39.18	39.22	39.15
7 анти- син-	2.27 1.19	2.41 1.36	2.43 1.37	7	35.66	35.71	35.72
8	1.55	1.73	1.73	8	22.64	22.82	22.81
9	1.09	1.26	1.28	9	22.92	23.46	23.44
10	1.22	1.41	1.41	10	27.10	27.48	27.46
Ср		6.06	6.01	Ср		111.33	110.38

у табл. 1 слід завжди вважати альтернативним (конформаційний аналіз такого роду можливий методами ЯМР, але виходить за рамки нашого дослідження).

При утворенні комплексів з металоценами спостерігається характерне [8, 9] зміщення у слабке поле переважної більшості сигналів ^1H та ^{13}C ЯМР спектрів, величина якого збільшується із наближенням до центру координації. При аналізі спектрів у ряді Ti—Zr—Hf найбільш виражений вплив координації спостерігається у сполук титану, очевидно внаслідок меншого радіусу атома $3d$ -металу порівняно з важкими аналогами, що спричиняє приєднання досить нежорсткого ліганду в дещо іншій конформації.

Молекулу вербенолу можна уявити собі як умовну трансформацію молекули ментолу при утворенні мостика між атомами вуглецю C8 і C6 :

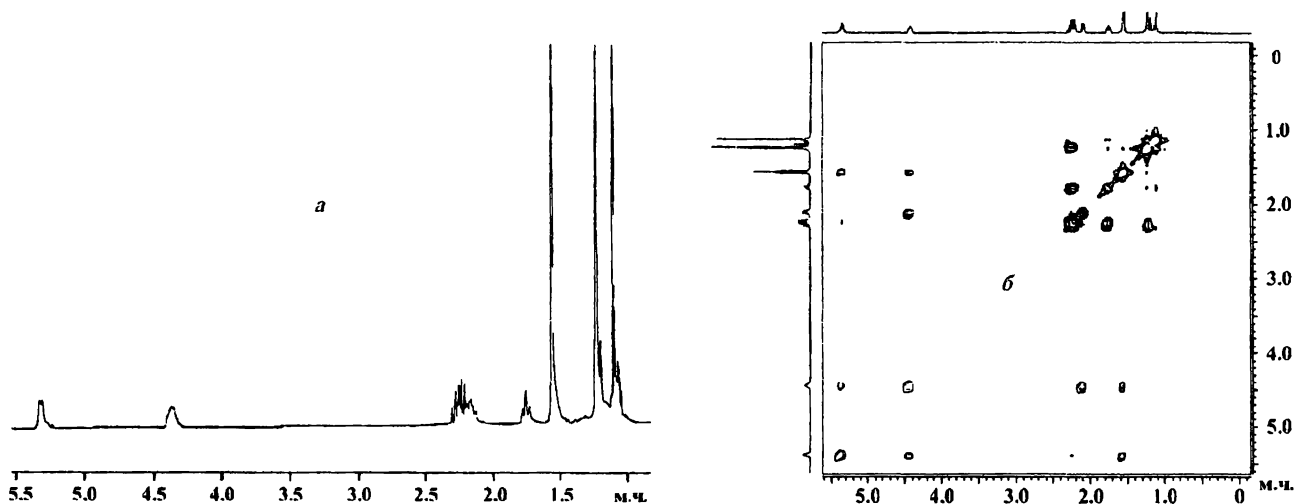


Такий каркас заміщеного біцикло[3.1.1]гептану є цікавою формою біциклічних сполук, яка поєднує напружений циклобутановий та рухомий триметиленовий фрагменти. Разом з одним з метиленових мостиків, останній можна також розглядати як циклогексановий, що може існувати у формі крісла або напівкрісла (у так званій Y -формі). У нашому конкретному випадку вербенол має подвійний зв'язок між C3 та C4 , що робить його молекулу

більш жорсткою, точно фіксуючи Y -конформацію. Цей висновок про копланарне розташування атомів C1—C5 підтверджується також нашими даними квантово-хімічної оптимізації геометрії (як полуемпіричними методами, так і *ab initio*).

Переходячи до ЯМР-спектрів, хочу звернути увагу на те, що чітка фіксація геометрії молекули суттєво спрощує як вигляд самого ПМР-спектру (рисунок), так і його трактування. Похідні вербенолу (спирт та синтезовані нами комплекси), на мій погляд, є вдалим прикладом для наочної демонстрації читачеві алгоритму встановлення відповідності спектр — будова, який ми застосовуємо для кожної одержаної нами нової сполуки. Отже, перший погляд на ^1H ЯМР-спектр вербенолу виділяє кілька досить характерних сигналів (див. рисунок, чисельні значення — у табл. 2). Ці три інтенсивні синглети, безперечно, відносяться до трьох метильних груп. Класичний триплет при 1.75 м.ч. найвірогідніше вказує на H5 , у найближчому оточенні якого присутні тільки протони метиленового мостика C7 . Пара досить широких сигналів у слабкому полі відносяться до H2 та H3 ; другий є чітким дублетом і йому скоріше має відповідати сигнал при 5.31 м.ч. Підтвердження останньому припущенню можна знайти за ПМР-спектрами металоценових комплексів: з табл. 2 легко побачити, що найсуттєвіший зсув у слабке поле після координації до металу спостерігається саме для сигналу при 4.38 м.ч.; його ширина пояснюється тим, що це нерозділений дублет дублетів. Для з'ясування решти спектру слід звернутися до діаграми $^1\text{H—}^1\text{H}$ COSY. Візьмемо за вихідний пункт будь-який з чітко віднесених протонів, наприклад H3 . Він взаємодіє з H2 та сигналом однієї з метильних груп — Me8 . У свою чергу, H2 також зв'язаний з Me8 та мультиплетом при 2.15 м.ч., що відповідає H1 . Звернемось до іншої частини діаграми. У сильному полі

Положення	^1H					Положення	^{13}C	
	LOH [II]	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	$\text{Hf}(\text{OL})_4$		LOH	$\text{Hf}(\text{OL})_4$
1	2.12	2.01	1.97	1.99	1.97	1	46.14	53.25
(2) OH		3.29	—	—	—	2	72.83	83.72
3	—	—	—	—	—	3	208.96	214.06
4 псевдоакс.	2.62	2.18	2.36	2.41	2.38	4	38.98	43.07
псевдоекв.	2.62	2.40	2.49	2.50	2.50			
5	2.12	1.64	1.68	1.69	1.67	5	34.50	39.08
6	—	—	—	—	—	6	34.95	38.57
7 псевдоакс.	1.60	1.79	1.73	—	1.73	7	23.10	27.65
псевдоекв.	2.47	2.23	2.20	2.19	2.18			
8	1.39	1.36	1.26	1.28	1.29	8	24.61	28.75
9	0.95	0.56	0.66	0.68	0.71	9	18.49	20.14
10	1.36	1.04	1.13	1.15	1.16	10	21.28	23.00
Cr			6.12	6.10	—			

ПМР (а) та ^1H - ^{13}C COSY (б) спектри вербенулу.

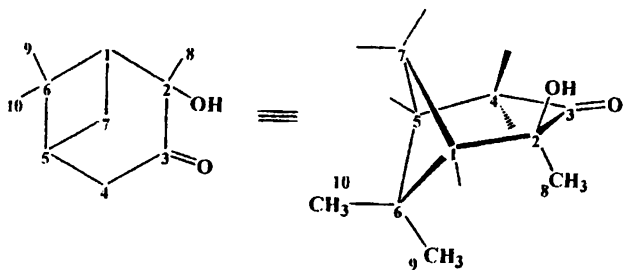
відмічаються два синглети метилів, які взаємодіють лише між собою — Me9 та Me10. За допомогою розрахунків можна з'ясувати, що у більш сильному полі розташований той з них, який знаходиться у син-положенні до копланарного фрагменту. Але, як видно з рисунку, *a*, Me9 та Me10, очевидно, перекривають ще деякий сигнал. Він проявляє себе на діаграмі COSY, сильно взаємодіючи з широким мультиплетом при 2.27 м.ч., у свою чергу зв'язаним з двома іншими сигналами — H1 та чітким триплетом H5, для якого також можна відмітити ледь помітну взаємодію із перекритим мультиплетом. Отже, нез'ясована пара мультиплетів відноситься до двох протонів H7, причому сигнал у більш слабкому полі, що сильно зв'язаний з H1 та H5, слід віднести до анти-H7. З оптимізованої

моделі молекули видно, що кути \angle анти-H7-H1 та \angle анти-H7-H5 становлять 30.6° , тоді як відповідні кути з син-H7 партнером наближаються до 90° (точніше, 96.1°), внаслідок чого взаємодії з ним стають практично непомітними.

Розглянемо спектр ЯМР ^{13}C . Сигнали C2, C3, C4, C6 та C7 легко визначаються за спектрами без заглушення спин-спінових взаємодій з протонами. Для з'ясування положення решти сигналів ми звернулися до спектру гетероядерної кореляції хімічного зсуву ^1H - ^{13}C COSY. Однозначне віднесення всіх резонансних частот наведено у табл. 2. Цікаво відмітити, що у роботах по вивченню ЯМР-спектрів органічних сполук з подібним каркасом біцикло[3.1.1]гептану відмічалось [10], що саме спектри ^{13}C є дуже чутливими до будь-яких змін

хімічного оточення такого каркасу. В синтезованих координаційних сполуках нами зафіксовано значний зсув (~ 10 м.ч.) у слабке поле сигналу C2 на фоні типової поведінки решти сигналів каркасу; вони також зсуваються незначною мірою у слабке поле тим менше, чим далі розташовані від центру координації. Проте виключення становить ядро четвертинного C4, екранування якого внаслідок координації збільшується. В цілому, можна відмітити, що на відміну від досить рухомого ментолу, у вербенolato-ліганді практично зберігається його жорстка геометрична конфігурація, а зміни в екрануванні окремих ядер каркасу можна пояснити перерозподілом електронної густини у ньому.

Наступний ліганд — (+) 2-гіроксипінан-3-он, як і вербенол, належить до похідних триметилбіцикло[3.1.1]гептану, але відрізняється від попереднього положенням замісників, а також наявністю кетогрупи (див. структурну формулу), тобто відноситься до класу ацилоїнів.



Гідроксипінанон досить широко використовується хіміками-органіками як ініціатор хіральності в асиметричному синтезі амінокислот [11]. Автори названої роботи визначили будову цієї сполуки за допомогою спектроскопії ПМР у комбінації з ядерним ефектом Оверхаузера та рентгеноструктурно. Це дозволило чітко визначити, що молекула гідроксипінанону, як і вербенолу, побудована на базі Y-конформації біцикло[3.1.1]гептанового каркасу, а також встановити положення метильних замісників. На жаль, в обраному авторами розчиннику (CDCl₃) не вдалося розв'язати усі сигнали через їх перекривання (див. табл. 3).

При використанні як розчинника C₆D₆ відбуваються незначні зміни у положенні окремих сигналів, але поряд з цим вдається розв'язати області перекривання H1 та H5, псевдоаксіального та псевдоекваторіального H4. Враховуючи геометричну будову молекули гідроксипінанону, за допомогою кореляційної спектроскопії було визначено положення сигналів ПМР спектру, наведене у табл. 3. Щоб пересвідчитись у наявності чи відсутності кето-енольної таутомерії, нами було зареєстровано ¹H спектри в інтервалі температур 25 — 75 °C. При цьому резонанс обох протонів H4 має місце при тих самих значеннях δ (2.18 та 2.40 м.ч.), тоді як цікавим є помітне переміщення у сильне поле сигналів OH (3.29 → 2.50 м.ч.) та Me8 (1.36 → 1.29

м.ч.) при збільшенні температури. На нашу думку, така поведінка вказує на можливу взаємодію Me8 з сусідньою кето-групою, внаслідок чого і зв'язок OH починає набувати більш ковалентного характеру. Спектри ЯМР ¹³C були вивчені нами для вільного ліганду та тетраалкоголяту гафнію, запропоноване нами віднесення наведене у табл. 3. В цілому, характер зміщення сигналів каркасу в слабке поле при координації до гафнію досить типовий для досліджуваного сімейства сполук, проте найінформативнішою, на нашу думку, є поведінка сигналів C4 та зв'язаного з ним протону H4. Звертає на себе увагу досить незначна за величиною відмінність положень сигналів ¹H та ¹³C у відповідних спектрах вільного ліганду та комплексів, що вказує на відсутність хелатного типу координації ацилоїнового ліганду. Взаємодія з центральним атомом металу відбувається лише за рахунок гідроксильної групи.

Таким чином, оскільки σ-зв'язані ліганди у досліджених сполуках за даними ЯМР-спектроскопії еквівалентні, будова молекул розглянутих комплексів є досить симетричною і являє собою ромбічно викривлений тетраедр, типовий для похилених металоценів. При координації моноциклічного ментолу його молекула, очевидно, знає конформаційних змін. Введення до циклогексанового кільця метиленового мостика у похідних біцикло[3.1.1]гептану, поряд з наявністю π-зв'язування (в самому циклі чи з замісниками) викликає стабілізацію лігандів у Y-конформації. За допомогою ЯМР-спектроскопії показано, що кетогрупа у гідроксипінаноні не приймає участі в утворенні зв'язку з центральним атомом металу. Цей факт добре узгоджується з раніше дослідженою нами мас-спектрометричною поведінкою таких комплексів [6] — зв'язок M—O є більш лабільним у порівнянні з M—Cp.

Наприкінці зазначимо, що ця робота демонструє важливість правильного вибору комплексу методик кореляційної ЯМР-спектроскопії, щоб досягти максимальних інформативності та достовірності в інтерпретації результатів. Автор вважає своїм обов'язком висловити вдячність пану Ф. Бразі (Падуя, Італія), пані М. Бежо та пані К. Ескар (Монпельє, Франція) за зйомку ЯМР-спектрів.

РЕЗЮМЕ. Изучены ¹H, ¹³C, ¹H-¹H COSY и HMQC ЯМР-спектры ментола, вербенoла, 2-гидрохипинан-3-она и комплексов титано-, цирконо- и гафноцена с их депротонированными остатками. Проведено однозначное отнесение каждого из сигналов в спектрах свободных лигандов и выявлены закономерности их поведения при образовании координационных соединений. Обсуждены общие и отличительные черты моно- и бициклических σ-лигандов в скошенных металлоценах.

SUMMARY. ¹H, ¹³C, ¹H-¹H COSY and HMQC NMR-spectra of menthol, verbenol, 2-hydroxypinane-3-one as well as complexes of titano-, zircono- and hafnocene with their deprotonated moieties have been studied. An unequivocal assignment was provided for each signal in the free ligand spectra, and tendencies of their behaviour upon formation of co-ordination compounds were followed.

5. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. — Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona, 1991.
6. *Grafov A. V., Traldi P., Koval L. I., Battiston G. A. // Rapid Commun. Mass Spectrom.* -1998. -12, № 9. -P. 1281—1286.
7. *Perrett B. S., Stenhouse I. A. // U.K. Atomic Energy Authority, Report AERE — R 6824.* -Harwell, Berkshire (UK). -1971. -16 P.
8. *Графов А. В. // Укр. хім. журн.* -1998. -64, № 5-6. -С. 3—8.
9. *Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И. и др. // Там же.* -1998. -64, № 7-8. -С. 3—10.
10. *Weigand E. F., Schneider H. J. // Org. Magn. Res.* -1979. -12, № 11. -P. 637—644.
11. *Solladie-Cavallo A., Simon M. C., Fischer J., Decian A. // Bull. Soc. Chim. France.* -1989. -№ 4. -P. 544—548.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 21.01.99

УДК 541.127; 536.75

А. И. Карасевский, В. В. Любашенко

ВЛИЯНИЕ КУЛОНОВСКОГО ПОЛЯ РЕАГЕНТОВ НА НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрен неадиабатический перенос электрона между донором и акцептором в полярной среде. Показано, что вследствие инерционности поляризации среды в первый момент после перехода на акцептор валентный электрон относительно слабо связан с акцепторным центром и оказывается в сильном кулоновском поле ионизированного донора, что приводит к значительной поляризации, а в ряде случаев и к неустойчивости локализованного акцепторного состояния электрона.

При теоретическом описании неадиабатического переноса электрона между донором и акцептором в полярной среде обычно игнорируется поляризация акцепторного состояния электрона сильным кулоновским полем донорного центра, которое возникает в среде сразу после перехода электрона на реагент, т. е. предполагается, что на акцепторе в среде имеется достаточно устойчивое локализованное состояние электрона [1—5]. Однако в случае неадиабатических реакций подбарьерный туннельный перенос электрона происходит за столь короткое время $\tau_e \sim \hbar / \Delta U^* \sim 10^{-15}$ с (ΔU^* — высота потенциального барьера для электрона), что распределение инерционной поляризации, плотности среды, структуры сольватного окружения реагентов и т. п. соответствует первоначальному распределению зарядов донор-акцепторной пары. При этом дополнительное кулоновское поле донорного центра, оставленного электроном, экранируется лишь безынерционной составляющей поляризации среды, тогда как заряд акцептора по-прежнему экранируется ее полной поляризацией, созданной акцепторным центром до перехода электрона. Все это приводит к первоначально слабой связи электрона с акцепторным центром и значительному смещению электронной плотности валентного электрона относительно акцептора в кулоновском поле донорного остова. В ряде случаев эта поляризация столь велика, что акцепторное состояние валентного электрона

оказывается неустойчивым и электрон возвращается на донор.

В данной работе исследуется устойчивость акцепторного состояния валентного электрона во внешнем электрическом поле после его неадиабатического туннельного переноса с донора на акцептор и анализируются возможные факторы, стабилизирующие это состояние.

Гамильтониан, описывающий состояние валентного электрона в полярной среде, имеет вид [3, 4]

$$H_i = H_{0,i} - e \int \delta P(r', t) \nabla_r \left[\frac{1}{|r - r'|} \right] dr', \quad (1)$$

где $H_{0,i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{e,i}^0(r)$ — невозмущенный гамильтониан, соответствующий исходному равновесному распределению внутренних параметров вблизи донора ($i = 1$) и акцептора ($i = 2$); $\delta P(r, t) = P(r, t) - P_{0,1}(r)$ — флуктуация поляризации среды от равновесного распределения $P_{0,1}(r)$, созданного полем акцептора, донора и локализованного на доноре электрона, r — радиус-вектор электрона. В рамках маркусовской модели [1—4] флуктуации $\delta P(r, t)$ приводят к дисперсии электронных уровней донора и акцептора, что обеспечивает возможность туннельного перехода электрона с донорного электронного уровня на акцепторный. Волновые функции $\varphi_i(r)$ и электрон-