

Электронные эффекты заместителей в *син*- и *анти*-изомерах анионов $[(1-R-\eta^3-C_3H_4)PdCl_2]^-$: сравнительное исследование методом функционала плотности

© Евстигнеева Елена Михайловна,*⁺ Эльхуссиен Мутасим Эльхадж
и Флид Виталий Рафаилович*

Кафедра физической химии. Московская государственная академия им. М.В. Ломоносова.
пр-т. Вернадского, 86. г. Москва, 119571. Россия. Тел.: (945) 936-89-14. E-mail: eme2003@list.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: аллильные комплексы палладия, метод функционала плотности, поляризационный эффект, параметры Свена-Лаптона, константы Гаммета, ЯМР ^{13}C .

Аннотация

В рамках теории функционала плотности проведено сравнительное исследование двух серий анионных аллильных комплексов палладия общей формулы $[(1-R-\eta^3-C_3H_4)PdCl_2]^-$ (**1**), отличающихся *син*- и *анти*- ориентацией функциональной группы R. В приближении V3LYP были рассчитаны равновесные геометрии *син*- и *анти*-изомеров анионов **1** в вакууме и в поляризационном диэлектрическом континууме (PCM, $\epsilon = 78.39$). Проведено сравнение длин связей, зарядов на атомах (по Малликену), состава и энергии МО *син*-**1** и *анти*-**1** в конденсированной среде и в вакууме. Получены корреляционные уравнения общего вида $E_{MO} = Const + \rho_{R^-} R^- + \rho_F F + \rho_\alpha \sigma_\alpha$, в которых F и R⁻ – параметры поля и резонанса Свена-Лаптона, σ_α – поляризационная константа заместителя. Обсуждается зависимость ρ от типа МО, *син*- или *анти*-ориентации заместителя R и среды, а также стабилизирующее влияние общего полярного и отрицательного резонансного эффектов и дестабилизирующее влияние поляризующего континуума. Для комплексов с R = Ph, C₂H энергии ВЗМО и ВЗМО-3 выше, чем рассчитанные по уравнению линейной регрессии, на 0.2 и 0.1 эВ соответственно. Теоретические значения химсдвигов ЯМР ^{13}C (δ) в *син*-**1** хорошо согласуются с экспериментальными данными, для незамещенного терминального атома углерода аллильного лиганда C³ они коррелируют с σ^+ , а также параметрами Свена-Лаптона R⁺ и F. Значения δ зависят от заряда на C³ и длины связи Pd-C³.