

СООТНОШЕНИЯ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ В ТЕОРЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЯМР ^{13}C КОМПЛЕКСОВ СИН- $[(1-\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^+$

М. Х. Эльхуссиен, аспирант, Е. М. Евстигнеева, доцент, В. Р. Флид, заведующий кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: eme2003@list.ru

Для теоретических значений химических сдвигов ЯМР ^{13}C и энергий граничных орбиталей (метод DFT) в син- $[(1-\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^+$ получены одно- и двухпараметрические линейные корреляции с использованием констант σ^+ , σ^- и параметров Свена-Лаптона R^+ , R^- и F .

Both theoretical values of NMR ^{13}C chemical shifts and frontier orbital energies (DFT method) for syn- $[(1-\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^+$ follow one- and two-parameter linear regressions which involve σ^+ and σ^- constants, as well as Swain-Lupton parameters R^+ , R^- and F .

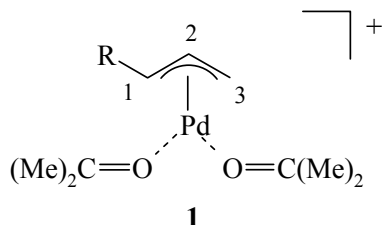
Ключевые слова: DFT, константы заместителей, уравнение Гаммета, параметры Свена-Лаптона, ЯМР ^{13}C , аллильные комплексы палладия.

Key words: DFT, substituent constants, Hammett equation, Swain-Lupton parameters, NMR ^{13}C , allyl complexes of palladium

Катионные аллильные комплексы палладия являются ключевыми интермедиатами важных каталитических реакций: аллильного замещения, реакции Хека, гидроаллилирования, 1,4-окисления олефинов, полимеризации и др. [1]. Реакционная способность этих комплексов зависит не только от вспомогательных лигандов, но и боковых заместителей в аллильном лиганде.

В настоящее время отсутствуют систематические данные о влиянии заместителей различной природы (алкильных, арильных, элект-

роноакцепторных) на спектральные характеристики и, следовательно, реакционную способность данных интермедиатов. Недавно, исследуя влияние заместителей у терминального атома C(1) аллильного лиганда в дихлоридных анионных комплексах $[(1-\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]^-$ и их димерных предшественниках $[(1-\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ на спектральные характеристики ЯМР ^{13}C , мы обнаружили линейную корреляцию экспериментальной величины химсдвига ($\delta^{\text{эксп.}}$) сигнала незамещенного атома C(3) с модифицированными константами Гаммета [2].



R = Me (**a**), Ph (**b**), CH₂OMe (**c**), CO₂Me (**d**), COMe (**e**), CHO (**f**), C₂H (**g**), CF₃ (**h**), COCl (**i**)

В случае катионного комплекса **1** наблюдалось отклонение от линейности для **1b** [4]. В то же время экспериментальные значения $\delta^{\text{эксп.}}$ линейно коррелировали с зарядом на атоме C(3) (по Малликену) и длиной связи Pd-C(3) для всех равновесных геометрий комплексов **1a-f**, рассчитанных в рамках метода DFT [4]. Мы предположили, что наблюдаемые отклонения от линейности при использовании σ^+ и σ^- связаны с различным вкладом резонансной (R^+ или R^-) и общей полярной (F) составляющих (параметров Свена-Лаптона), определяемых по уравнению (1) [3]. В таком случае δ сигнала атома C(3) будет описываться уравнением (2), в котором отношение ρ_R/ρ_F существенно отличается от единицы.

$$\sigma^+ = R^+ + F \text{ или } \sigma^- = R^- + F \quad (1)$$

$$\delta(C(3)) = \text{const} + \rho_R R^+(R^-) + \rho_F F \quad (2)$$

Действительно, экспериментальные данные, полученные в [4], хорошо описываются уравнениями (3) и (4), причем, как и следовало ожидать для катионных комплексов, уровень корреляции выше в случае использования параметров R^+ и F .

$$\delta^{\text{эксп.}}(C(3)) = 59.84 + 10.22 (0.748R^+ - 0.252F), r = 0.9448, n = 5 \quad (3)$$

$$\delta^{\text{эксп.}}(C(3)) = 57.68 + 7.08 (0.680R^- + 0.320F), r = 0.9296, n = 5 \quad (4)$$

Для более надежной множественной линейной регрессии по экспериментальным данным требуется изучение достаточно широкой серии комплексов **1** с большим числом заместителей, что связано с трудностями синтеза, недостаточной устойчивостью и раствори-

мостью комплексов. В то же время, ранее мы показали, что теоретические значения $\delta^{теор.}$, полученные в рамках метода функционала плотности (DFT) с достаточно гибким базисом [4], качественно согласуются с экспериментальными данными, отличаясь от них на примерно постоянную величину 15 м.д. Таким

образом, с целью дополнения недавно опубликованных теоретических данных [4] и описания электронных эффектов заместителей с помощью двухпараметрических уравнений типа (2) с достаточно большим количеством опорных точек мы рассчитали константы магнитного экранирования для равновесных геометрий комплексов **1g-i**.

Таблица 1. Длины связей (Å) в комплексах **1** (B3LYP/Gen).

Комплекс	Pd-C(1)	Pd-C(2)	Pd-C(3)	C(1)-C(2)	C(2)-C(3)	Pd-O _{цис} *	Pd-O _{транс} **
1g	2.201	2.165	2.160	1.419	1.406	2.209	2.201
1h	2.140	2.161	2.176	1.415	1.403	2.184	2.177
1i	2.157	2.165	2.182	1.418	1.402	2.181	2.171

*) атом кислорода находится в *цис*-положении к группе CHR аллильного лиганда.

**) атом кислорода находится в *транс*-положении к группе CHR аллильного лиганда.

Таблица 2. Заряды на атомах (по Малликену) в **1** (B3LYP/Gen).

Комплекс	C(1)	C(2)	C(3)	Pd	O _{цис}	O _{транс}
1g	-0.390	-0.110	-0.185	0.235	-0.346	-0.353
1h	-0.352	-0.122	-0.160	0.226	-0.362	-0.357
1i	-0.251	-0.100	-0.165	0.247	-0.360	-0.356

Таблица 3. Теоретические значения химсдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C атомов углерода аллильного лиганда в **1** (B3LYP/Gen).

Комплекс	Химсдвиги (δ), м.д.		
	C(1)	C(2)	C(3)
1g	76.4	124.4	69.4
1h	79.0	121.4	77.4
1i	77.1	123.4	77.9

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью программы GAUSSIAN-03 [5] в рамках метода DFT (приближение B3LYP [6, 7]) в базисе Gen = LANL2DZ(Pd) + 6-311G**(H,C,O,Cl) без учета растворителя. Все частоты были действительными, полученные структуры отвечают минимуму поверхности потенциальной энергии. После расчета равновесной геометрии (табл. 1) были рассчитаны эффективные заряды (табл. 2) и константы магнитного экранирования методом градиентно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO). Величины химсдвигов в м.д., приведенные в табл. 3, рассчитывали по формуле:

$$\delta = \sigma_{\text{iso}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_4) - \sigma_{\text{iso}},$$

в которой значение $\sigma_{\text{iso}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_4) = 184.5$ м.д. было получено для равновесной геометрии $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, рассчитанной в базисе Gen.

Известно, что основной вклад в константу магнитного экранирования ядер ^{13}C вносит парамагнитная составляющая σ_p , для которой была предложена формула (5) [8]:

$$\sigma_p = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_{j \neq i} Q_{ij}, \quad (5)$$

где ΔE – средняя энергия возбуждения, $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ – член, учитывающий радиус 2p-орбиталей, Q_{ij} – член, учитывающий порядок связи. Каждый из указанных вкладов значительно влияет на σ_p , причем все они являются взаимозависимыми [9]. Тем не менее, величину $\delta(^{13}\text{C})$ обычно связывают с зарядом на атоме углерода, а в аллильных комплексах палладия она может также зависеть от длины связи Pd-C [4]. Согласно рис. 1 и 2, это также имеет место и в исследованных комплексах.

В целом, в равновесных структурах комплексов **1g-i**, также как **1a-f**, по мере увеличения электроноакцепторной способности заместителя R монотонно увеличиваются длины связей Pd-C(3), Pd-O_{цис} и Pd-O_{транс} (табл. 1). Связь Pd-O_{транс} короче, чем связь Pd-O_{цис}, на 0.01 Å, что объясняется *транс*-влиянием заместителя R.

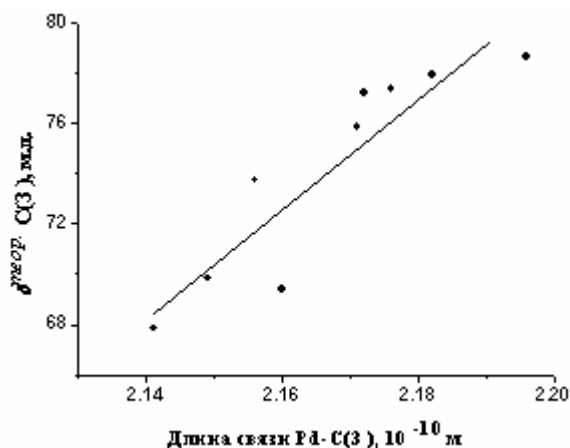


Рис. 1. Зависимость теоретических значений δ сигнала C(3) в **1** от длины связи Pd-C(3).

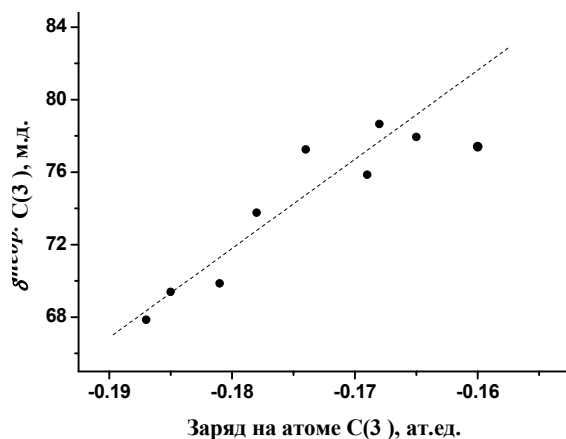


Рис. 2. Зависимость теоретических значений δ сигнала C(3) в **1** от заряда на атоме C(3) по Малликену.

Величины зарядов по Малликену (табл. 2) и химсдвигов (табл. 3) согласуются с опубликованными ранее [4]. Данные табл. 3 были использованы для получения двухпараметрических регрессионных уравнений (6) и (7). Следует отметить, что нам не удалось найти надежных данных о значениях σ^+ для электроноакцепторного COMe и σ^- для электронодонорного CH₂OMe. Таким образом, хотя были получены теоретические данные для девяти комплексов, количество точек, использованных в уравнениях (6) и (7), равно восьми.

$$\delta^{теор.}(C(3)) = 74.38 + 20.06(0.788R^+ - 0.212F), r = 0.9042, n = 8 \quad (6)$$

$$\delta^{теор.}(C(3)) = 68.02 + 22.19(0.162R^- + 0.838F), r = 0.8698, n = 8 \quad (7)$$

Сравнение уравнений (3), (4), (6) и (7) приводит к следующим важным заключениям. Во-первых, лучшая регрессия в уравнениях (3) и (6) свидетельствует о положительном заряде на атоме C(3) в **1a-i**. Во-вторых, несмотря на завышенные значения $\delta^{теор.}$ относительно $\delta^{эксп.}$, в (3) и (6) остается близким отношение ρ_R/ρ_F (-3.0 и -3.7, соответственно). В-третьих, отрицательное значение ρ_R/ρ_F свидетельствует о су-

ществовании поляризационного эффекта заместителя R [10], который становится существенным в катионных комплексах переходных металлов [11].

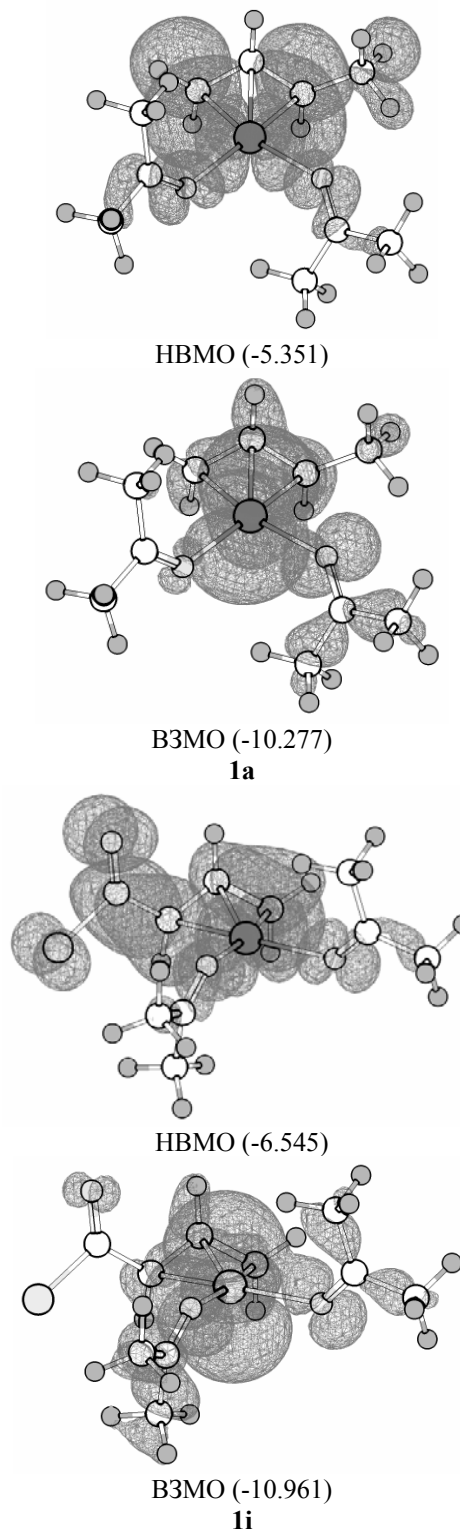


Рис. 3. Равновесные геометрии комплексов **1**, энергии граничных орбиталей (эВ) и изоповерхности с граничным значением 0.2.

Согласно уравнению (5), возможны соотношения линейности свободной энергии в энергиях граничных орбиталей – высшей занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО).

Действительно, корреляционные уравнения были получены (табл. 5). В случае ВЗМО, однако, в корреляции не использовали значение для Ме-замещенного комплекса **1a**, поскольку в

данном случае эта орбиталь является значительно более стабилизированной, по-видимому, вследствие сильного донорного эффекта заместителя (рис. 3).

Таблица 5. Корреляция энергий МО в комплексах **1** с параметрами Свена-Лаптона [3] (n – число точек, r – коэффициент корреляции).

№	Орбиталь	Уравнение	r	n
1.	ВЗМО*	$-9.326 - 3.736 (0.008R^+ + 0.992F)$	0.9761	7
2.		$-9.124 - 4.823 (-0.061R^- - 0.939F)$	0.9371	7
3.		$-9.310 - 3.606F$	0.9335	8
4.	НВМО	$-5.434 - 1.721 (0.434R^- + 0.566F)$	0.9896	8
5.		$-5.456 - 0.8 \sigma^-$	0.9891	8
6.		$-5.554 - 2.002 (0.430R^+ + 0.570F)$	0.9617	8
7.		$-5.680 - 0.896 \sigma^+$	0.9544	8

*) Данные для **1a** не учитывались.

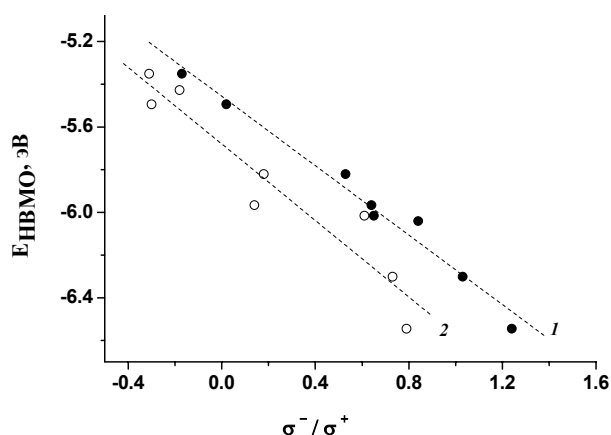


Рис. 4. Зависимость энергии НВМО комплексов **1** от модифицированных констант Гаммета.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что применение уравнения Гаммета при условии разделения констант заместителей на параметры поля и резонанса, а также включения поляризационных констант, может быть значительно расширено за счет металлоорганических комплексов с неароматическими заместителями.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты №08-03-00743 и №10-03-01035).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis : in 2 v. / ed. E.-i. Negishi. – NY : Wiley, 2002. – 3424 p.
2. Евстигнеева, Е. М. Корреляция химсдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов палладия $[(1\text{-R-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ и $\text{Na}[(1\text{-R-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]$ с константами заместителей / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2008. – Т. 57, № 6. – С. 1171–1174.
3. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // Chem. Rev. – 1991. – Vol. 91, № 2. – P. 165–195.
4. Евстигнеева, Е. М. Эффекты заместителей в катионных и анионных η^3 -аллильных комплексах палладия по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C и квантово-химических расчетов / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид, Е. Н. Бобкова // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2009. – Т. 58, № 3. – С. 539–546.
5. GAUSSIAN 03. Revision B.03. – Gaussian : Pittsburg, PA. – 2003.
6. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5653.
7. 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, № 1. – P. 785–789.
8. Karplus, M. Theory of Carbon NMR Chemical Shifts in Conjugated Molecules / M. Karplus, J. A. Pople // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38, № 12. – P. 2803–2807.
9. Гюнтер, Х. Н. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Н. Гюнтер. – М. : Мир, 1984. – 478 с.
10. Shorter, J. Correlation Analysis of Organic Reactivity. With particular reference to multiple regression / J. Shorter. – NY : Wiley, 1982. – 235 p.
11. Transition metal NMR chemical shifts and polarizability effect in organometallic complexes / A. N. Egorochkin [et al.] // Magn. Reson. Chem. – 2009. – Vol. 47, № 9. – P. 782–790.