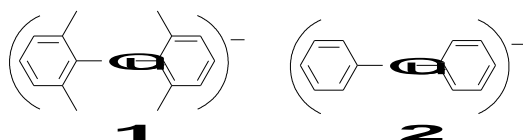


**Бис(2,6-диметилфенил)купрат(I) и бис(фенил)купрат(I) анионы.
Строение и внутриаанионные взаимодействия**

Полещук П. М., Демьянов П. И.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

С использованием MP2 теории, теории функционала плотности (ТФП) (B971, B3LYP, B98, PBE и PBE1KCIS функционалы) и различных базисных наборов изучено строение купратных анионов **1** и **2** и внутримолекулярные взаимодействия в



них. Найдено, что RIMP2/TZ (TZ – трехэкспонентный базис) и B97-1/PSR (PSR – 6-311++G(d,p) базис Попла (P) для C и H и SR – 10 электронный SDD псевдопотенциал и релятивистский 19 валентно-электронный базис для Cu) оптимизации **1** приводит к D_{2h} (двухгранный угол θ между кольцами равен 0°), D_2 ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) и D_{2d} ($\theta = 90^\circ$) конформерам. Угол θ (31.1°) в наиболее низком по энергии RIMP2/TZ оптимизированном D_2 конформере **1** близок к $\theta = 26.0^\circ$ в $\{(\text{CuMes}_2)^-[\text{Cu}(\text{dppe})_2]^+\}$ в кристалле [1]. Согласно B971/PRS расчету, D_2 конформер **1** с $\theta = 47.7^\circ$ также является наиболее устойчивым. В то же время все остальные методы ТФП предсказывают для **1** существование только D_{2h} и D_{2d} конформеров. Существование только этих конформеров предсказывают все расчеты и для **2**.

Метод натуральных связевых орбиталей (NBO) свидетельствует о том, что во всех конформерах **1** образуются довольно сильные внутриаанионные C-H...Cu водородные связи, а в D_{2h} и D_2 конформерах **1** имеют также место намного более слабые взаимодействия между C-H связями *орто*- и *орто'*-метильных групп. С другой стороны, квантовая теория атомов в молекулах (КТАВМ) предсказывает наличие связевых путей только между H атомами *орто*- и *орто'*-метильных групп в D_{2h} и D_2 конформерах и, следовательно, только H...H взаимодействий в этих конформерах. Проведен детальный КТАВМ анализ влияния величины угла θ между кольцами в **1** на силу связывающих и отталкивательных взаимодействий между метильными группами.

[1] Leoni, P.; Pasquali, M.; Ghilardi, C. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 240.