

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

К.Т. Егизарян, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид

Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова), пр. Вернадского, 86, Москва, Россия, 119571

E-mail: mccubas369@gmail.com, shamsiev.r@gmail.com, vitaly-flid@yandex.ru

Химия аллильных комплексов палладия (и переходных металлов в целом) ведет свое начало с 1959 г., когда на кафедре физической химии ИТХТ им. М.В. Ломоносова Я.К. Сыркиным и И.И. Моисеевым впервые был синтезирован и охарактеризован η^3 -аллилпалладийхлорид. Благодаря этому выдающемуся открытию аллильные комплексы прочно вошли в практику химиков – катализаторов и синтетиков. В настоящее время эти координационные соединения являются важными объектами многочисленных экспериментальных и теоретических исследований.

В обзоре обсуждаются особенности строения и реакционной способности аллильных комплексов палладия с точки зрения подходов квантовой химии. Методами функционала плотности установлены особенности структуры изомерных форм η^1 - и η^3 -аллильных комплексов палладия, рассчитаны энергетические параметры η^3 - η^1 - η^3 -изомеризации, предложен вероятный механизм образования η^3 -аллильных комплексов палладия в результате окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к металлу.

Приведены результаты теоретических исследований реакций и ключевых стадий с участием аллил-палладиевых интермедиатов, в частности реакции нуклеофильного аллильного замещения (реакция Цудзи-Троста). Обсуждается эффективность расчетных методов при изучении регио- и энантиоселективности нуклеофильной атаки в данном классе реакций.

Привлекательной с точки зрения синтеза труднодоступных полициклических соединений с участием аллильных комплексов палладия является реакция аллилирования норборнадиена и производных норборненового ряда. Имеющийся пласт экспериментальных данных по данной тематике стал основой для теоретических исследований. С использованием методов функционала плотности были выявлены и проанализированы наиболее вероятные маршруты образования основных продуктов аллилирования норборнадиена. Моделирование энантиочувствительности реакции при введении в систему хиральных фосфиновых лигандов проводилась с применением современных методов функционала плотности.

Ключевые слова: аллилирование, палладий, механизм, реакция Цудзи-Троста, аллильные комплексы, теория функционала плотности

MECHANISMS OF REACTIONS INVOLVING ALLYL PALLADIUM COMPLEXES ACCORDING TO QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

K.T. Egizaryan, R.S. Shamsiev, V.R. Flid

Department of Physical Chemistry named after Ya.K. Syrkin, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "MIREA – Russian Technological University", Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov (RTU MIREA, ITHT named after M.V. Lomonosov), 86 Vernadskogo Avenue, Moscow, Russia, 119571

E-mail: mccubas369@gmail.com, shamsiev.r@gmail.com, vitaly-flid@yandex.ru

The chemistry of allyl complexes of palladium (and transition metals in general) dates back to 1959, when η^3 -allyl palladium chloride was first synthesized and characterized at the Department of Physical Chemistry in the Moscow Institute of Fine Chemical Technologies by Ya.K. Syrkin and I.I. Moiseyev. Thanks to this outstanding discovery, allyl complexes have become firmly established in the practice of chemists – synthetic and catalytic chemists. At present, these coordination compounds are important objects of numerous experimental and theoretical studies.

In the review the structural features and reactivity of allyl palladium complexes from the point of view of quantum-chemical approaches is discussed. Density functional methods were used to establish the structural features of isomeric forms of η^1 - and η^3 -allyl palladium complexes, energy parameters of η^3 - η^1 - η^3 -isomerization were calculated, and a probable mechanism for the formation of η^3 -allyl palladium complexes as a result of oxidative addition of allyl carboxylate to the metal was proposed.

The results of theoretical studies of reactions and key stages involving allyl-palladium intermediates, in particular the nucleophilic allylic substitution reaction (Tsuji-Trost reaction), are presented. The efficiency of computational methods in studying the regio- and enantioselectivity of nucleophilic attack in this class of reactions is discussed.

The allylation reaction of norbornadiene and norbornene derivatives is attractive from the point of view of synthesis of hard-to-reach polycyclic compounds involving allyl palladium complexes. The available layer of experimental data on this topic became the basis for theoretical studies. Using density functional methods, the most probable routes for the formation of the main products of norbornadiene allylation were identified and analyzed. Modeling of the enantiosensitivity of the reaction upon introduction of chiral phosphine ligands into the system was carried out using modern density functional methods.

Keywords: allylation, palladium, mechanism, Tsuji-Trost reaction, allyl complexes, density functional theory

Для цитирования:

Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Механизмы реакций с участием аллильных комплексов палладия по данным квантово-химических расчетов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 3–17. DOI: 10.6060/rcj.2025693.1.

For citation:

Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Mechanisms of reactions involving allyl palladium complexes according to quantum chemical calculations. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 3–17. DOI: 10.6060/rcj.2025693.1.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов с аллильными (C_3H_5) лигандами являются объектами многочисленных исследований [1]. Особенности строения аллильного лиганда позволяют вовлекать этот фрагмент в различные каталитические реакции [2], такие как аллилирование, изомеризация, окисление, гидрирование, карбонилирование и др. Наиболее широкое применение нашли η^3 -аллильные комплексы палладия [3] благодаря их толерантности к различным функциональным группам.

Первый представитель этого ряда – η^3 -аллилпалладийхлорид – был получен и полностью охарактеризован в 1959 г. на кафедре физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова выдающимися учеными Я. К. Сыркиным и И. И. Моисеевым. Он образуется при взаимодействии аллилхлорида с

хлоридом палладия в подкисленном водном растворе [4]. Особенностью η^3 -аллильных комплексов палладия как интермедиатов и прекурсоров каталитических реакций является относительно высокая и направленно регулируемая стабильность [5].

Среди каталитических превращений с участием аллильных комплексов палладия особняком стоит группа реакций аллилирования напряженных карбоциклических соединений – норборнена (НБН) и норборнадиена (НБД) [6]. С участием этих субстратов происходит не только формирование новых С–С - связей, но также возможен их разрыв внутри аллильного фрагмента. В результате образуются аллилнорборненовые производные, обладающие рядом уникальных свойств. В силу особенностей строения НБН и НБД, реакции аллилирования носят многомаршрутный характер, а их хемо-, регио- и стереоселективность определяется составом

вом и структурой ключевых интермедиатов, формирующих каталитический цикл. Для детального изучения механизмов реакций наиболее эффективен комплексный подход, сочетающий экспериментальные и квантово-химические исследования, желательно, с обратными связями.

Подавляющее число теоретических работ, посвященных изучению каталитических реакций в металлоорганических системах, проводят с применением методов теории функционала плотности (DFT – density functional theory), а благодаря гибкости существующих обменно-корреляционных функционалов, удается подобрать оптимальный расчетный метод в зависимости от рассматриваемой задачи [7, 8].

Химия аллильных комплексов палладия представляет значительный интерес для теоретических исследований. Целью данного обзора является обобщение существующих на данный момент работ, посвященных квантово-химическому моделированию механизмов реакций с участием аллил-палладиевых интермедиатов, в частности в реакциях с НБН и НБД. Особенно полезны оказываются теоретические подходы в исследованиях таких тонких аспектов как энантиоселективность, о чем также будет идти речь в данном обзоре.

СТРОЕНИЕ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Аллильные комплексы палладия формируют особый класс металлокомплексных соединений, играющих роль ключевых интермедиатов в синтетически важных каталитических реакциях. В металлокомплексах аллильный лиганд может присутствовать в σ - или π -формах. В первом случае аллильный лиганд занимает одно координационное место (η^1 -C₃H₅). В форме π -лиганда считается, что аллил занимает два координационных места (η^3 -C₃H₅), а структура аллильного комплекса может быть выражена тремя резонансными структурами [9], рис. 1. В результате координации олефина на атоме Pd сразу тремя атомами углерода открываются возможности осуществления регио- и стереоселективных синтезов. Преобладание той или иной формы связывания зависит от лигандного окружения, и в ходе реакции дентатность аллила может изменяться.

Стоит отметить, что природа связи аллил-Pd в (η^3 -C₃H₅)PdL₂ и (η^1 -C₃H₅)PdL₂ комплексах совершенно разная [10]. В первом случае, аллильный лиганд дает два электрона n_π -орбитали на вакантную d_π -орбиталь атома Pd и, таким образом, π -акцепторные лиганды будут способствовать активации аллильного фрагмента для нуклеофильной

атаки. В случае (η^1 -C₃H₅)PdL₂ комплексов атом металла донирует d_σ -электроны аллильному лиганду на π^* -орбиталь, рис. 2. Соответственно, аллильный лиганд может быть активирован для электрофильной атаки при использовании электронно-донорных лигандов на палладию.

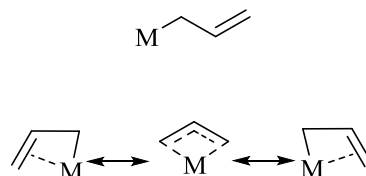


Рис. 1. Структура аллильных металлокомплексов (M – переходный металл)

Fig. 1. Structure of allyl metal complexes (M – transition metal)

Согласно более ранней модели [11] основной вклад в образование связи C₃H₅-Pd вносит перекрывание орбиталей между атомом палладия и концевыми атомами углерода в аллильном лиганде, тогда как связь между центральным атомом углерода и палладия – слабая.

Постепенно, с развитием вычислительных методов были расширены представления о структуре и природе связи в аллил-палладиевых комплексах. В работе [12] с использованием методов теории возмущения MP2 и MP4 было изучено строение катионного η^3 -аллильного комплекса [Pd(η^3 -C₃H₅)]⁺. На основе анализа распределения электронной плотности выявлена ковалентная природа связи Pd со всеми атомами C аллильного лиганда. Причем связь Pd с центральным атомом C аллильного лиганда такая же прочная, как и с крайними атомами C. В той же работе показано, что в отличие от σ -донорных лигандов (F⁻, Cl⁻, NH₃), π -акцепторные лиганды (H₂C=CH₂, PH₃), находясь в координационной сфере, существенно ослабляют взаимодействие между атомом Pd и аллильным лигандом.

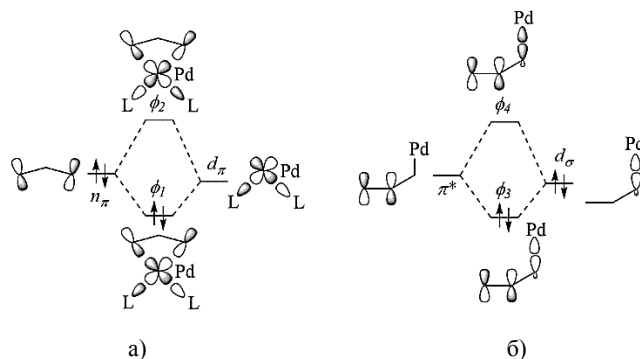


Рис. 2. Качественная молекулярная диаграмма взаимодействия валентных орбиталей в комплексах а) (η^3 -C₃H₅)PdL₂ и б) (η^1 -C₃H₅)PdL₂ [9]

Fig. 2. Qualitative molecular diagram of the interaction of valence orbitals in complexes а) (η^3 -C₃H₅)PdL₂ and б) (η^1 -C₃H₅)PdL₂ [9]

В работе Сакаки С. [13] методами MP2 и MP4 приведены результаты расчета структур моно- и биядерных палладиевых комплексов с аллильным лигандом, где он может быть координирован как π -лиганд или как μ -лиганд, соответственно. На основе анализа диаграмм взаимодействия орбиталей аллильного лиганда с атомом палладия объясняется меньший диэдральный угол между аллильным лигандом и плоскостью Pd_2X в комплексах $\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ в сравнении с аналогичным углом в монопалладиевом комплексе $\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$.

Аллильный лиганд в палладиевых комплексах, как правило, проявляет электрофильную природу, что позволяет вовлекать его в реакции с нуклеофилами. При этом известны реакции между аллил-палладиевыми комплексами с электрофилами, протекающие посредством бис-аллил палладиевых интермедиатов [10]. Данные комплексы содержат два аллильных лиганда, дентатность которых по отношению к атому Pd может быть различной, рис. 3.

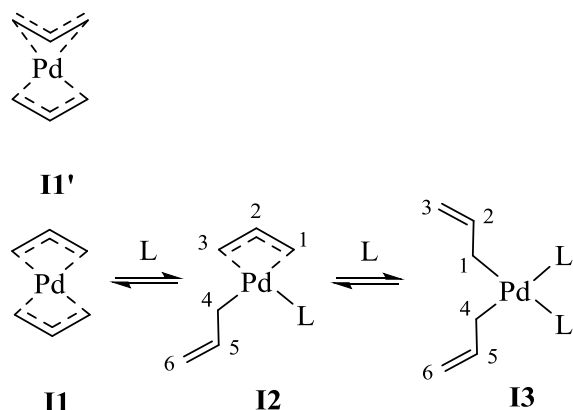


Рис. 3. Возможные варианты структур бис-аллильных комплексов палладия

Fig. 3. Possible structural variants of bis-allyl palladium complexes

При наличии двух η^3 -аллильных лигандов в комплексе возможно образование *цис*- (II') и *транс*- (II) изомерных форм. Методом DFT [14] показано, что для бис-аллильных комплексов Pd и Pt *транс*-расположение аллильных лигандов оказывается на 0,2 ккал·моль⁻¹ более энергетически выгодным, чем *цис*-, а для комплексов Ni – наоборот. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Согласно DFT-расчетам [15] в присутствии вспомогательных лигандов η^3, η^3 -бис(аллил)палладиевый комплекс II быстро изомеризуется в η^1, η^3 -форму (I2). В качестве вспомогательных ли-

гандов могут выступать фосфины или электрофильные субстраты, такие как альдегиды и имины.

С помощью DFT-расчетов [16] выяснено, что электрофильная атака на концевой атом углерода (C6) η^1 -аллильного лиганда протекает с низким активационным барьером, что связано с эффектом сверхсопряжения. Расчеты методом DFT-B3PW91/LANL2DZ структуры комплекса $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PH}_3)$ показали, что диэдральный угол Pd-C4-C5-C6 составляет 104,8°, что способствует оптимальному перекрыванию между π^* -орбиталью аллильного лиганда и d_σ орбиталью атома металла. Длина связи C5–C6 оказывается несколько больше (1,35 Å), чем характерная длина двойной углеродной связи (1,33-1,34 Å). Это свидетельствует о том, что существует сопряженное взаимодействие двойной связи в аллильном лиганде со связью Pd–C4 [16]. В случае электрофильной атаки на терминальный атом углерода (C6) на атоме C5 возникает частичный положительный заряд, т.е. образуется промежуточный карбокатион. Он взаимодействует со связью Pd–C4, что отражается в укорачивании связи C4–C5 в соответствующем переходном состоянии (ПС) на 0,081 Å, и указывает на увеличение эффекта сверхсопряжения.

В механизмах реакций металлокомплексного катализа с участием аллильных интермедиатов важную роль в определении стерео- и энантиоселективности играют процессы *син-анти* и *цис-транс* изомеризации, рис. 4.

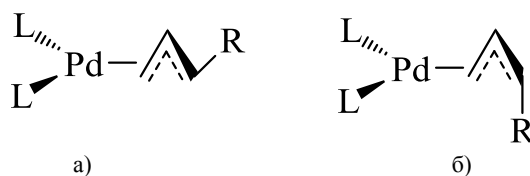


Рис. 4. *Син*- (а) и *анти*- (б) изомерные формы в замещенных комплексах $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{PdL}_n$

Fig. 4. *Syn*- (a) and *anti*- (b) isomeric forms in substituted complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{PdL}_n$

Известно, что данные превращения протекают по механизму $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -изомеризации, которая также известна как $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ -изомеризация. В работе [17] методом DFT-B3PW91/DZ-P подробно изучен механизм $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -изомеризации. В растворе процесс изомеризации трехкоординационного $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ протекает через промежуточное образование четырехкоординационного комплекса $\text{PdL}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$. Освобождающее в ходе превращения координационное место занимает молекула растворителя или любой имеющийся в растворе вспомогательный лиганд. Затем, при вращении вокруг

связи C–C и последующей η^3 -координации аллильного лиганда происходит обращение его конфигурации. Стабильность комплексов палладия с η^1 -C₃H₅ зависит от электронных и стерических эффектов лабильного лиганда (L).

Син-изомерная форма аллильного лиганда в комплексах палладия является более стабильной, но использование объемных лигандов позволяет регулировать соотношение *син-анти* изомеров, и, например [11], в случае использования дизамещенных производных фенантролина удается добиться превалирования *анти-изомера*. Таким образом, лиганды могут оказывать заметное влияние на стабильность структуры аллильных комплексов палладия благодаря стерическим эффектам.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ η^3 -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

η^3 -Аллильные комплексы палладия образуются в ходе стадии окислительного присоединения, соответствующего аллильного субстрата к комплексу Pd⁰. Стадия является ключевой во многих каталитических процессах, в частности в реакции аллилирования НБД, которая будет подробно рассмотрена далее. В работе [18] проведено моделирование методом DFT-PBE/L11 взаимодействия аллилкарбоксилатов с комплексами никеля и палладия. Стадия окислительного присоединения, приводящая к η^3 -аллильным комплексам, может протекать двумя способами, которые отличаются структурой переходного состояния (ПС), рис. 6. Если в согласованном разрыве C–O связи и формировании M–O связи участвует один и тот же атом O, то реализуется трехцентровое ПС. Если участвуют разные атомы O, то формируется ПС, в согласованном превращении которого участвуют 5 атомов: OCOСM, рис. 5.

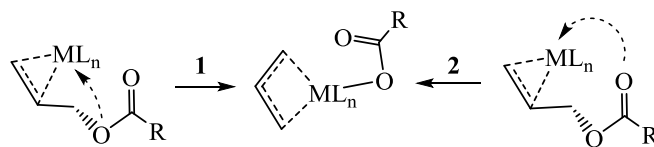


Рис. 5. Два возможных направления окислительного присоединения аллилкарбоксилата к комплексу переходного металла ML_n

Fig. 5. Two possible directions of oxidative addition of allyl carboxylate to the transition metal complex ML_n

С позиции баланса энергии связей, с увеличением числа атомов, задействованных в согласованном образовании новых и разрыве старых связей, уменьшается активационный барьер. Следовательно, пятицентровое взаимодействие должно способствовать понижению энергии активации стадии окислительного присоединения.

Согласно расчетам для систем «Pd(PPh₃)_n/аллилформиат» и «Ni(P(OⁱPr)₃)_n/аллилацетат» пятицентровое ПС энергетически оказывается предпочтительнее трехцентрового. Активационные барьеры ($\Delta\Delta G^{\ddagger}_{298}$) реакции, протекающей через «классическое» трехцентровое взаимодействие, выше на 5,5–13,6 ккал·моль⁻¹. Интермедиат, из которого образуется пятицентровое ПС, формируется только в случае координационной доступности атома металла. В этом случае аллилкарбоксилат координируется как хелатный лиганд, рис. 6а. Следовательно, бидентатная координация молекулы аллилкарбоксилата на атоме металла будет способствовать достижению пятицентрового ПС, рис. 6б, и возникновению хелатирующего эффекта.

Хелатирующий эффект оказывается существенным в координационно ненасыщенных комплексах и практически незаметен в координационно насыщенных бифосфиновых комплексах Pd(0).

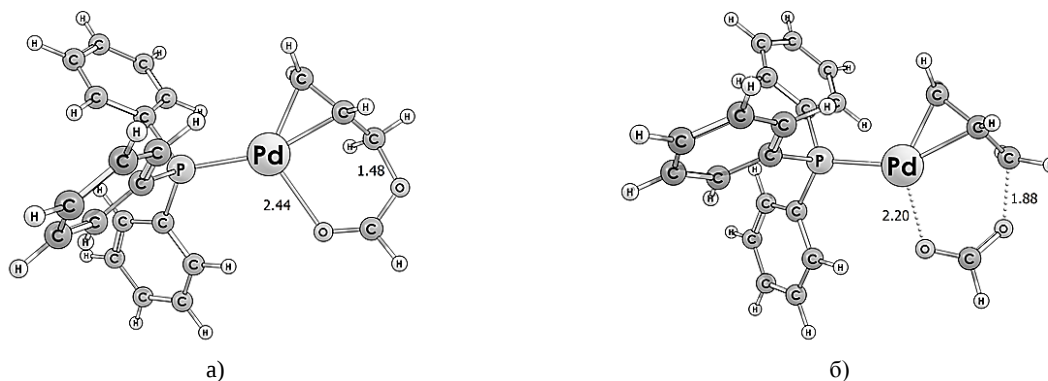


Рис. 6. Оптимизированные структуры: а) реагента и б) ПС пятицентрового маршрута стадии окислительного присоединения АФ к монофосфиновому комплексу Pd⁰. Межъядерные расстояния указаны в Å

Fig. 6. Optimized structures of the reagent and the TS of the five-center route of the oxidative addition stage of AF to the monophosphine Pd⁰ complex. Internuclear distances are given in Å

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ η^3 -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Теоретические исследования реакций с участием аллильных комплексов палладия были в основном нацелены на описание нуклеофильной атаки на аллильный лиганд, являющейся ключевой стадией многих каталитических реакций с участием этих комплексов [19], например, в реакции Цудзи-Троста [20, 21]. Она представляет собой реакцию замещения с участием субстрата, который содержит уходящую группу в аллильном положении, рис. 7. В результате нуклеофильной атаки аллильного интермедиата образуется продукт с новой C–C или C–X (где X – O, N, S) связью [22, 23].

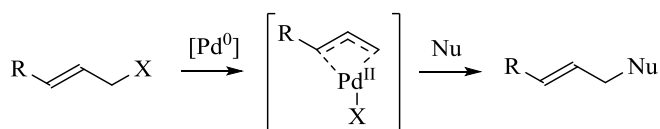


Рис. 7. Схема реакции нуклеофильного аллильного замещения

Fig. 7. Scheme of the nucleophilic allylic substitution reaction

Механизм Pd-катализируемого аллильного замещения хорошо изучен, рис. 8. Каталитическую активность в реакции проявляют комплексы Pd(0). Координация аллильных субстратов (аллиловый спирт, аллилкарбоксилат, аллиламин и другие аллильные производные) приводит к образованию η^2 -олефинового интермедиата, который на стадии окислительного присоединения превращается в катионный η^3 -аллильный интермедиат Pd(II). Наконец, нуклеофильная атака на аллильный лиганд приводит к регенерации комплекса Pd(0) и образованию продукта.

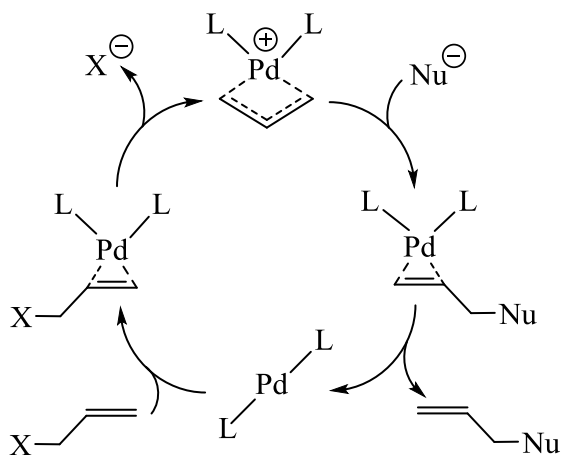


Рис. 8. Основные стадии реакции Цудзи-Троста

Fig. 8. The main stages of the Tsuji-Trost reaction

Нуклеофильная атака может быть направлена на любой из трех атомов C аллильного лиганда, поэтому одним из наиболее интересных аспектов при теоретическом исследовании реакций аллильного замещения является возможность контроля региоселективности. Наиболее вероятно, что атакуется именно терминальный атом C. В то же время существуют примеры реакций, в которых нуклеофил атакует центральный атом C [24]. Согласно расчетам методом Хюккеля в случае несимметричных комплексов нуклеофильной атаке подвергается тот терминальный атом C, который характеризуется большей длиной связи Pd–C [25].

Региоселективность реакции Цудзи-Троста зависит от природы лигандов, растворителя, противоионов, уходящей группы и нуклеофила. Квантово-химическими методами изучена региоселективность нуклеофильной атаки аммиака к алкил/арил замещенным аллильным производным [26]. Согласно расчетам DFT-B3LYP, нуклеофил атакует стерически более доступный атом C аллильного фрагмента. Однако в случае использования электронно-акцепторных лигандов и нестабилизированных нуклеофилов атака происходит на наиболее замещенный атом углерода. При наличии донорных заместителей при аллильном лиганде нуклеофильная атака происходит по α атому C, а в случае акцепторного заместителя – по γ атому C.

В работе [27] с использованием метода DFT-B3LYP-D3/LACVP изучена региоселективность реакции Цудзи-Троста с участием тризамещенных аллильных субстратов. Показано, что нуклеофильная атака в (1-арил-2,3-дизамещенных- η^3 -аллил)Pd(PPh₃)₂ интермедиатах наиболее вероятна со стороны *анти*-замещенного атома C аллильного лиганда, нежели со стороны *син*-аллильных фрагментов. При этом, чем объемнее заместитель при центральном атоме C аллильного лиганда, тем вероятнее атака на арилзамещенный атом C.

Учет эффектов растворителя в квантово-химических расчетах позволяет добиться лучшего согласия с экспериментальными данными. Так, включение сольватационных эффектов в сильноэкзотермических реакциях фторидов и цианидов с Pd(NH₃)₂(η^3 -C₃H₅) позволяет локализовать ПС, чего не удавалось сделать в газофазном приближении [28].

Внедрение алкенов по связи аллил-палладий является мощным инструментом для создания многочисленных циклических соединений [29]. Продукты циклизации аллильных производных и алкенов образуются в ходе, так называемой реакции Опползера.

При взаимодействии аллильного электрофила **14** и Pd^0 комплекса образуется σ -аллилпалладиевый интермедиат **15**, который затем участвует в стадии циклизации (**15**→**16**) с последующим образованием продукта **C1** или **C2**, маршрут *a*, рис. 9. Однако до формирования C–C связи возможно промежуточное образование η^3 -аллильного интермедиата **15'** из комплекса **15**, маршрут *b*, рис. 9.

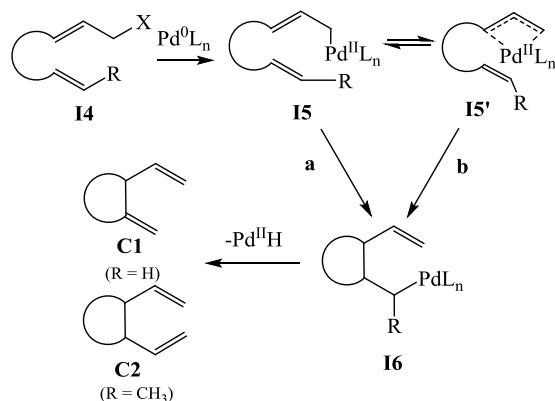


Рис. 9. Схема циклизации аллильного субстрата в присутствии палладиевых комплексов

Fig. 9. Scheme of cyclization of allyl substrate in the presence of palladium complexes

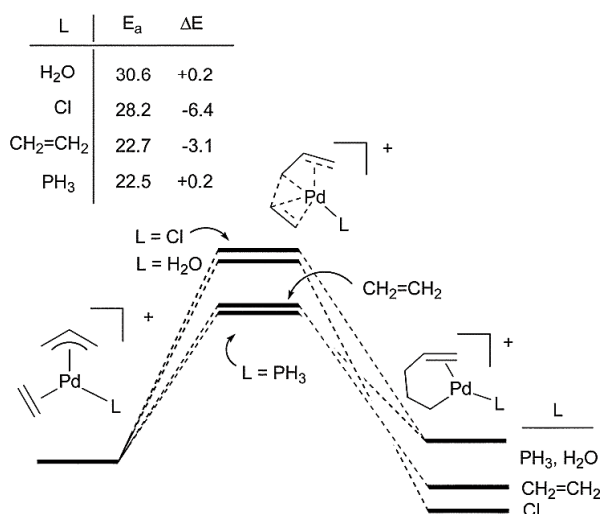


Рис. 10. Энергетический профиль (в ккал·моль⁻¹) стадии формирования C–C связи в комплексе $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdL}]^+$ [31]

Fig. 10. Energy profile (in kcal·mol⁻¹) of the stage of C–C bond formation in the complex $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdL}]^+$ [31]

Теоретическими и экспериментальными методами показано, что механизм реакции подразумевает участие именно катионного η^3 -аллильного комплекса Pd [30] как ключевого интермедиата. На примере взаимодействия этилена с комплексом $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdL}_2$ было показано [31], что во всех случаях внедрение C_2H_4 в $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdL}_2$ по связи аллил–Pd проходит через меньший активационный барьер по сравнению с комплексом $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdL}_2$.

Изучение влияния лигандов на энергию активации показало, что величина барьера зависит от донорной способности лигандов. Так, в ряду $\text{PH}_3 > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{Cl} > \text{H}_2\text{O}$ увеличивается энергия активации стадии формирования C–C связи, рис. 10. Анализ электронной плотности в исходных комплексах показал, что использование PH_3 способствует обратному связыванию молекулы этилена с атомом Pd, что приводит к более благоприятной структуре интермедиата. В этом случае молекула этилена располагается в плоскости, образованной атомом Pd и остальными лигандами, что способствует более легкой перестройке в ходе стадии.

Стереоселективность реакции Опползера при образовании продукта типа **C2** связана с преобладанием *транс*-изомера, который может получаться из *цис*-изомера в ходе сигматропной перегруппировки [31].

Бис-аллильные комплексы Pd являются интермедиатами в реакциях аллилстаннанов с аллилкарбоксилатами (реакция Стилле). В результате аллил-аллильного сочетания образуются 1,5-диены. С целью изучения природы ключевых интермедиатов, участвующих в формировании C–C связей между аллильными фрагментами, в работе [32] обсуждается механизм восстановительного элиминирования в бис-аллильных комплексах палладия. С учетом возможного существования трех изомерных форм данных комплексов ($\eta^3, \eta^3 / \eta^3, \eta^1 / \eta^1, \eta^1$) было проведено моделирование стадии формирования C–C связи между различными атомами углерода аллильных лигандов, рис. 11.

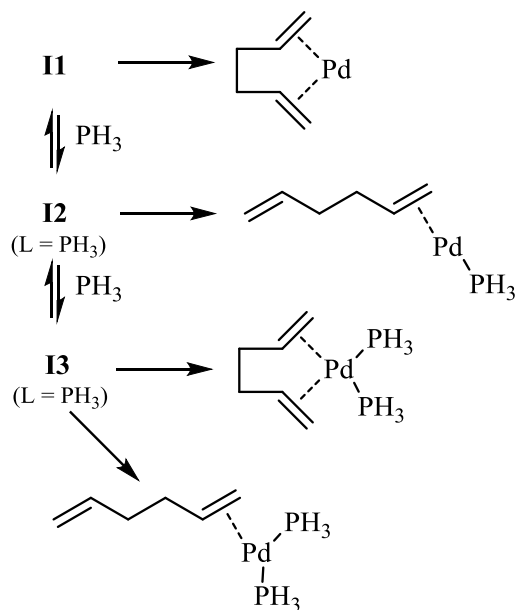


Рис. 11. Восстановительное элиминирование в бис-аллильных комплексах палладия

Fig. 11. Reductive elimination in bis-allyl palladium complexes

Согласно расчетам в DFT-B3LYP восстановительное элиминирование с участием η^3, η^3 -аллильного комплекса палладия **11** требует преодоления высокого активационного барьера ($\Delta E_0 = 36,6$ ккал·моль⁻¹) [32]. Энергетически менее затратна реакция с участием η^3, η^1 -аллильного комплекса палладия **12**. В этом случае активационный барьер оказывается на 13,2 ккал·моль⁻¹ меньше. Наименьшие активационные барьеры для стадии восстановительного элиминирования получаются в случае η^1, η^1 -аллильного комплекса **13**. Таким образом, активационный барьер зависит от того, какие атомы углерода каждого аллильного лиганда участвуют в формировании C–C связи. Кроме того, на взаимодействие концевых (C3) атомов углерода, может влиять взаимное (*син* или *анти*) расположение η^1 -аллильных лигандов, рис. 12.

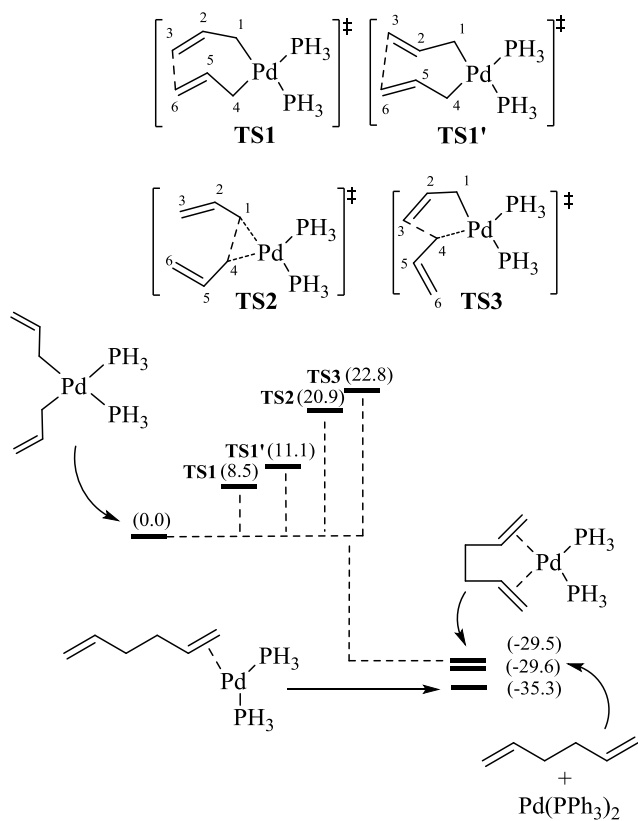


Рис. 12. Энергетический профиль стадии восстановительного элиминирования с участием бис- η^1, η^1 -аллильного комплекса палладия **13**. В скобках указана энергия с учетом ZPE поправки, в ккал·моль⁻¹

Fig. 12. Energy profile of the reductive elimination step involving the bis- η^1, η^1 -allyl palladium complex **13**. The energy in brackets is given with ZPE correction, in kcal·mol⁻¹

Формирование C–C связи между C3 и C6 является наиболее энергетически предпочтительным, вне зависимости от взаимного расположения (*син*/*анти*) аллильных лигандов. Взаимодействие

C1–C4 и C3–C4 оказывается менее вероятным. С использованием NBO-анализа удалось определить, что в случае формирования связи между C3 и C6 имеет место взаимодействие орбиталей образующейся двойной связи C1=C2 с атомом Pd, что приводит к понижению энергии соответствующих ПС.

В последнее время все больше работ связано с изучением асимметрических вариантов Pd-катализируемых реакций аллильного замещения [33]. Разработка процессов эффективного синтеза энантиомерно чистых соединений имеет несомненное значение для химиков. На энантиоселективность реакции могут влиять нековалентные взаимодействия между лигандами и субстратами в металлокомплексе [34]. Подобный тип взаимодействий, включающий водородные связи, различные π - π , CН- π и ван-дер-ваальсовы силы играют важную роль в катализе [35].

Точность современных методик квантово-химических расчетов позволяет на полуколичественном уровне предсказывать распределение энантиомеров и искать способы повышения энантиоселективности. Так, например, исследование механизма асимметрического декарбоксилирующего аллилирования квантово-химическими методами (DFT-B3LYP/6-31G*/def2-TZVP_{Pd}) позволило установить, что стадией, отвечающей за (*R/S*) энантиоселективность реакции является формирование C–C связи в ходе восстановительного элиминирования. Более низкий активационный барьер стадии для образования *S*-энантиомера продукта является причиной преимущественного его получения в эксперименте [36], рис. 13.

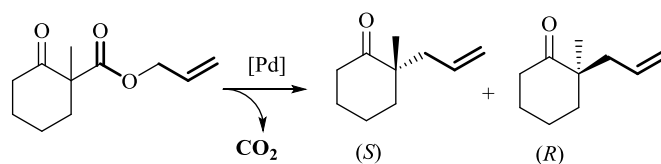


Рис. 13. Реакция Pd-катализируемого асимметричного декарбоксилирующего аллилирования по Цудзи-Тросту
Fig. 13. The reaction of Pd-catalyzed asymmetric decarboxylating allylation according to Tsuji-Trost

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НОРБОРНАДИЕНА С АЛЛИЛ-ПАЛЛАДИЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Среди субстратов, способных вступать в реакции аллильного замещения, особый интерес представляют соединения НБН и НБД рядов, являющиеся важными объектами органического синтеза [37]. На кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина (ИТХТ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА) с

начала века активно проводятся экспериментальные [38-40] и теоретические [41-44] исследования реакций с участием НБД, в том числе, окислительного (ОА) и восстановительного (РА) аллилирования НБД аллилформиатом, рис. 14.

Нетрадиционный характер протекания реакции аллилирования с участием НБД связан со строением исходного субстрата. В присутствии палладий-фосфиновых комплексов основные продукты аллилирования имеют норборненовый (продукты *экзо*-аллилирования, **AN1**, **AN2**, **AN4**) или квадрицикловый (продукты *эндо*-аллилирования, **AN3**) каркасы. Помимо этого, возможно образование целого ряда изомерных продуктов [1].

В цикле работ [41-43], посвященных квантово-химическому моделированию механизмов взаимодействия аллилформиата и НБД, расчеты выполнены в скалярно-релятивистском приближении метода DFT в программах Priroda [45, 46] и ORCA 5.0.3 [47, 48]. Оптимизация геометрии всех реагентов, продуктов, ПС и интермедиатов проведена в обменно-корреляционном функционале PBE [49] и полноэлектронном базисе L11 [50]. Поправки к энергиям сольватации получены в рамках модели PCM-SMD [51] для ацетонитрила ($\epsilon = 35,7$).

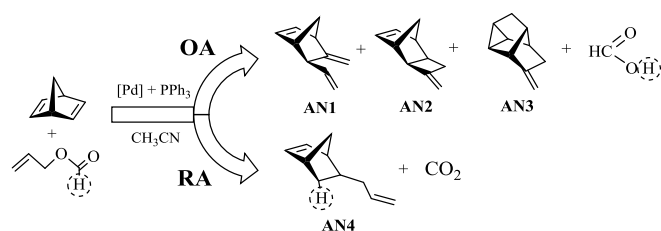


Рис. 14. Основные продукты окислительного и восстановительного аллилирования НБД в присутствии комплексов палладия

Fig. 14. The main products of oxidative and reductive allylation of NBD in the presence of palladium complexes

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

С помощью DFT расчетов предложено два наиболее вероятных маршрута образования продукта восстановительного аллилирования НБД (**AN4**), который в отсутствии фосфиновых лигандов образуется с высокой селективностью (95%) [52]. Для выяснения стереостроения продукта восстановительного аллилирования были проведены расчеты с учетом различных типов координации НБД (η^2 -*экзо*/ η^2 -*эндо*) на атоме Pd, рис. 15.

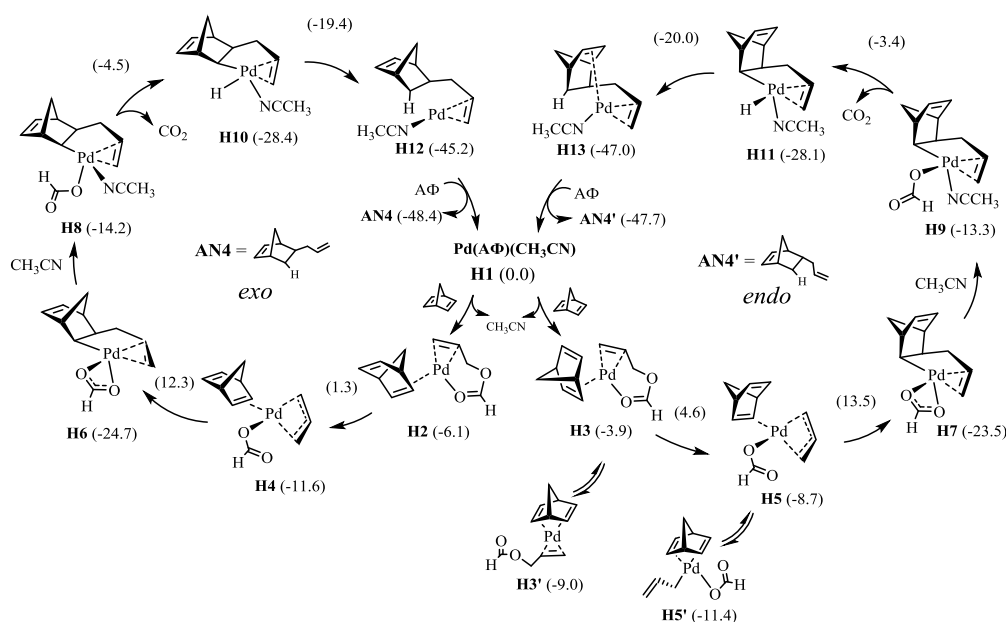


Рис. 15. Каталитические циклы образования стереоизомеров 5-аллил-2-норборнена (**AN4** и **AN4'**). В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль⁻¹) [1]

Fig. 15. Catalytic cycles of formation of stereoisomers of 5-allyl-2-norbornene (**AN4** and **AN4'**). Gibbs energies are indicated in parentheses (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, kcal·mol⁻¹) [1]

Начальные стадии механизма связаны с формированием каталитически активных комплексов Pd(AФ)(CH₃CN) (**H1**) и Pd(AФ)(НБД) (**H2**, **H3**) из Pd(CH₃CN)₃ и молекул АФ и НБД. После образования η^3 -аллильного комплекса палладия (**H2**→**H4**,

H3→**H5**) следует формирование С—С связи между аллильным лигандом и НБД (**H4**→**H6**, **H5**→**H7**). Данная стадия сопровождается заметным понижением энергии Гиббса системы и также характеризуется наибольшей энергией активации на всем

пути реакции: 22,1 и 23,9 ккал·моль⁻¹ соответственно для маршрутов образования продуктов **AN4a** и **AN4'**. Однако возможная η^2 - η^4 -изомеризация (**H5**→**H5'**) НБД-лиганда приводит к увеличению энергии активации маршрута образования продукта **AN4'** до 24,8 ккал·моль⁻¹. С учетом энергии сольватации разница между энергиями скорости-определяющих ПС для двух маршрутов сокращается до 0,1 ккал·моль⁻¹, что указывает на возможность наблюдать смесь стереоизомеров **AN4** и **AN4'**. Затем следуют стадии β -гидридного элиминирования (**H8**→**H10**, **H9**→**H11**) и восстановительного элиминирования (**H10**→**H12**, **H11**→**H13**) с близкими энергиями активации для маршрутов образования продуктов **AN4** и **AN4'**. На заключительной стадии образованный продукт замещается молекулой АФ и, таким образом, регенерируется каталитически активный комплекс **H1**.

Необходимо отметить, что на стадии координации НБД предопределяется стереостроение продукта, *экзо* (**AN4**) или *эндо* (**AN4'**), поскольку невозможна внутримолекулярная η^2 -*экзо*/ η^2 -*эндо*-изомеризация НБД. В той же работе [42] предлагается альтернативный маршрут образования *экзо*-продукта **AN4**, в котором β -гидридное элиминирование предшествует стадии формирования связи С–С (механизм **Б**), рис. 16. Ключевым интермедиатом служит η^3 -аллильный комплекс **H4**, с которого начинается маршрут **Б**. В результате разрыва С–Н связи в формиатном лиганде в **H14** образуется гидридный интермедиат **H15**, способный превращаться по следующему маршруту: сначала формируется С–С связь (**H15**→**H16**), затем присоединяется молекула CH_3CN (**H16**→**H10**), далее происходит гидридный перенос с атома Pd на норборненовый фрагмент (**H10**→**H12**) и, наконец, продукт реакции замещается молекулой АФ с образованием **H1**.

Как и в случае маршрута **А** максимальный активационный барьер на пути реакции, протекающей по маршруту **Б**, имеет стадия формирования связи С–С ($\Delta\Delta G^\ddagger_{298} = 24,8$ ккал·моль⁻¹). Энергия Гиббса активации данной стадии с учетом эффектов сольватации в рамках модели SMD и включение 2 молекул растворителя (CH_3CN) приводят к значениям 21,0 и 20,8 ккал·моль⁻¹ для маршрутов **А** и **Б**, соответственно. Таким образом, благодаря квантово-химическим расчетам удалось выяснить, что продукт **AN4** образуется по двум маршрутам с практически равными вкладами в механизм реакции, рис. 16.

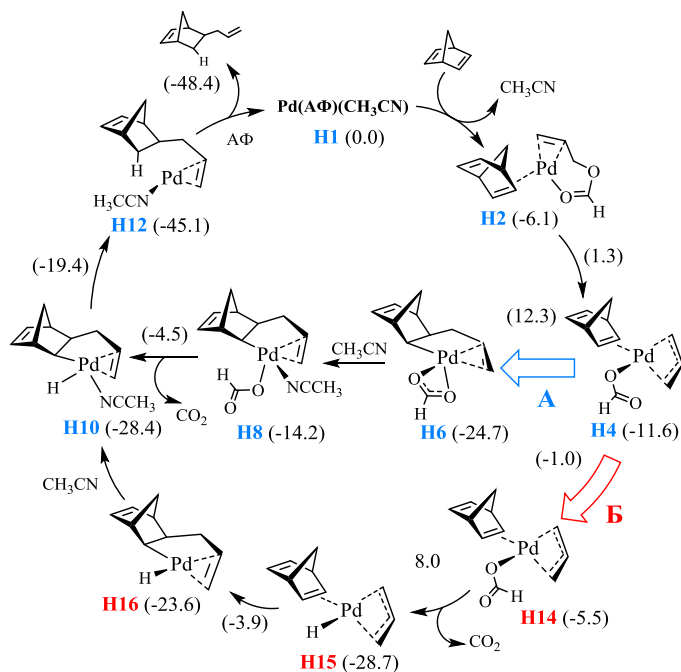


Рис. 16. Маршруты образования *экзо*-5-аллил-2-норборнена (**AN4**) согласно механизмам **А** и **Б**. В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль⁻¹) относительно **H1** [1]
Fig. 16. Routes of formation of *exo*-5-allyl-2-norbornene (**AN4**) according to mechanisms **A** and **B**. Gibbs energies (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, kcal·mol⁻¹) relative to **H1** are given in parentheses [1]

Расчеты позволили уточнить природу проявляемого в этой реакции кинетического изотопного эффекта (КИЭ = 2,2) [40]. Это свидетельствует о том, что в скорость-определяющей стадии должен происходить разрыв С–Н связи. Однако, как было показано выше, скорость-определяющей является формирование первой С–С связи, для которой КИЭ = 1. В то же время наличие необратимой стадии **H14**→**H15** до скорость-определяющей стадии **H15**→**H16** может влиять на наблюдаемую величину КИЭ, согласно [53]. Для маршрута **Б** теоретическая оценка приводит к значению КИЭ = 4,7, что вдвое больше наблюдаемой в эксперименте [40]. Очевидно, что наблюдаемый в эксперименте КИЭ (2,2) есть среднее значение между 1 (маршрут **А**) и 4,7 (маршрут **Б**).

Высокую селективность образования продукта **AN4** в бесфосфиновой системе можно объяснить кинетическими препятствиями ($\Delta\Delta G^\ddagger_{298} = 24$ –31 ккал·моль⁻¹) при формировании последующих С–С связей, необходимых для получения продуктов окислительного аллилирования **AN1**–**AN3**. В присутствии фосфинов, в частности PPh_3 , активационные барьеры данной стадии заметно снижаются и, таким образом, образуются все возможные продукты **AN1**–**AN4**.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

На рис. 17 представлен механизм образования продукта **AN3**. В качестве каталитически активного комплекса можно рассматривать $\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{COOH})(\text{PPh}_3)_2$ (**A1**). В результате протекания стадий окислительного присоединения (**A2**→**A3**) и координации НБД образуется ключевой интермедиат $\text{Pd}(\eta^2\text{-эндо-НБД})(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{OCHO})$ (**A4**). Поскольку координации НБД предопределяет стереостроение продукта, дальнейшие превращения интермедиата **A4** приводят к продукту *эндо*-строения **AN3**.

Структура продукта **AN3** предполагает последовательное формирование трех С–С связей. Согласно расчетам, наиболее энергетически выгодной является следующая последовательность

стадий: сперва формируется С–С связь между η^1 -аллильным лигандом и НБД (**A5**→**A6**, $\Delta G^\ddagger_{298} = 25,4$ ккал·моль⁻¹), затем образуется циклопропановый фрагмент внутри норборненового производного (**A6**→**A7**) и наконец формируется третья С–С связь, между аллильным фрагментом и нортириклановым производным (**A7**→**A8**).

Наличие PPh_3 -лиганда в координационной сфере Pd позволяет заметно снизить активационный барьер при формировании третьей С–С связи, приводящей к образованию циклопентанового фрагмента (**A7**→**A8**). Например, эта стадия для фосфиновой и бесфосфиновой системы характеризуется активационным барьером в 14,0 и 23,9 ккал·моль⁻¹, соответственно [43].

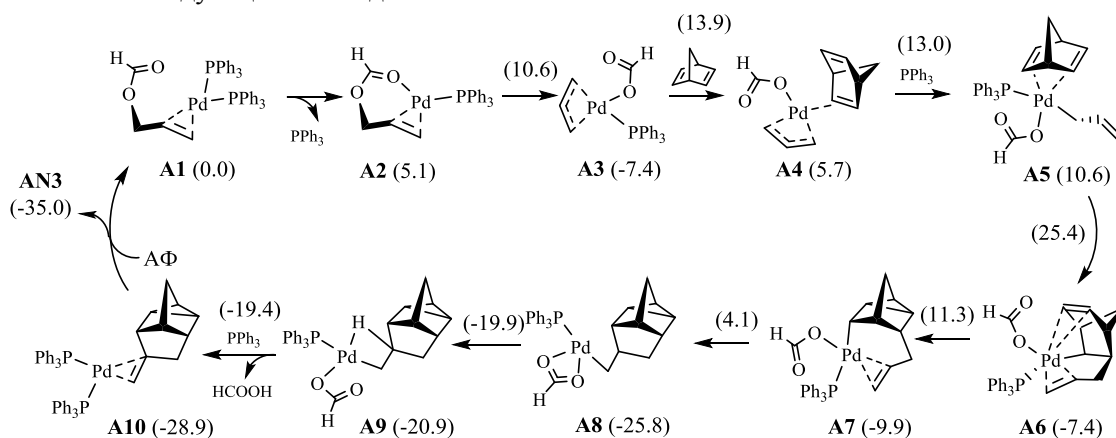


Рис. 17. Механизм образования продукта *эндо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов. В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль⁻¹) относительно **A1** [1]

Fig. 17. Mechanism of formation of the NBD *endo*-allylation product with indication of key intermediates. Gibbs energies (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, kcal·mol⁻¹) relative to **A1** are given in brackets [1]

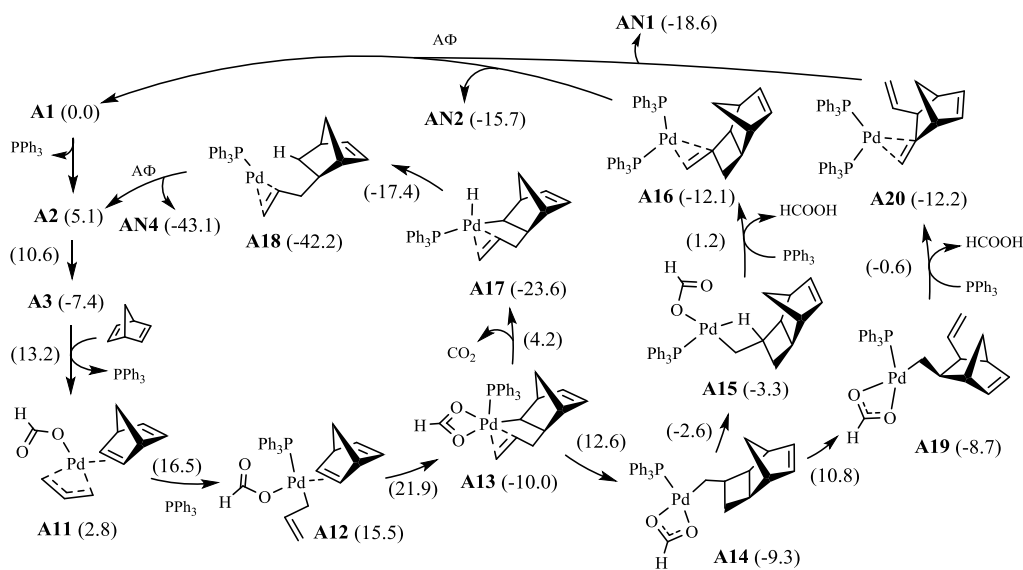


Рис. 18. Механизм образования продуктов *экзо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов. В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль⁻¹) относительно **A1** [1]

Fig. 18. The mechanism of formation of the NBD *exo*-allylation products with the key intermediates indicated. The Gibbs energies (ΔG_{298} , $\Delta G^\ddagger_{298}$, kcal·mol⁻¹) relative to **A1** are given in brackets [1]

Далее протекает β -гидридное элиминирование с участием агостического комплекса **A9**. На заключительных стадиях элиминируется продукт *эндо*-аллилирования **AN3** и молекула HCOOH путем присоединения молекул PPh_3 и АФ. Таким образом, комплекс **A1** возвращается в следующий каталитический цикл.

Механизм образования продукта восстановительного аллилирования **AN4** в присутствии фосфинов наиболее вероятно протекает в соответствии с маршрутом **A**, рис. 18. В отличие от ранее описанного механизма **A**, в присутствии фосфина формирование $\text{C}-\text{C}$ связи происходит между η^1 -аллильным и НБД-лигандами, чему способствует предварительная координация PPh_3 и η^3 - η^1 изомеризация аллильной группы (**A11**→**A12**→**A13**). Дальнейшие гидридные переносы (**A13**→**A17**→**A18**) протекают с достаточно низкими активационными барьерами, в результате чего образуются продукты **AN4** и CO_2 .

В маршруте образования продукта **AN4** есть интермедиат **A13**, который играет ключевую роль по отношению к региоселективности реакции аллилирования. Его различные превращения приводят либо к продукту восстановительного аллилирования **AN4**, либо к продуктам окислительного аллилирования **AN1** и **AN2**. Последние получаются в ходе формирования второй связи $\text{C}-\text{C}$. Данное превращение именно благодаря наличию фосфина протекает с заметно более низким активационным барьером ($\Delta G^\ddagger_{298} = 12,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) [43].

В результате формирования второй $\text{C}-\text{C}$ связи образуется еще один ключевой интермедиат **A14**, который определяет селективность реакции по отношению к продуктам **AN1** и **AN2**. В зависимости от разрываемой связи – $\text{C}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{C}$ образуется продукт **AN2** или **AN1**, соответственно. С кинетической точки зрения разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ протекает быстро ($\Delta \Delta G^\ddagger_{298} = 4,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), но при условии предварительного формирования агостического комплекса **A15**.

Другой маршрут превращения **A14** приводит к продукту **AN1**, в котором аллильный фрагмент претерпел разрыв $\text{C}-\text{C}$ связи. Согласно детальным квантово-химическим расчетам, данное превращение протекает по механизму β -углеродного элиминирования. При этом наиболее вероятным является разрыв связи в метиленициклобутановом фрагменте интермедиата **A14**. Стоит отметить, что разрыв $\text{C}-\text{C}$ и формирование новой $\text{Pd}-\text{C}$ связей протекает в одну стадию, т.е. согласованно ($\Delta \Delta G^\ddagger_{298} = 20,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Последующие стадии механизма образования продукта **AN1** связаны с

внутримолекулярной изомеризацией и гидридным переносом с норборненового производного на форматный лиганд без прямого участия атома Pd (**A19**→**A20**). Замыкание каталитического цикла происходит при замещении продуктов реакции на молекулы PPh_3 и АФ.

На всех ключевых стадиях реакции в координационной сфере металла находится не более одной молекулы PPh_3 . Стерическое отталкивание второй молекулы фосфина внутри комплекса приводит к существенному повышению величины ΔG_{298} . Следовательно, прямой корреляции между соотношением фосфинов и селективностью образования продуктов аллилирования наблюдаться не будет. Это объясняет слабое влияние мольного соотношения P/Pd на селективность реакции по сравнению с Ni -содержащей каталитической системой [38].

ОЦЕНКА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

В работе [44] приведены результаты квантово-химического моделирования энантиоселективной чувствительности аллилирования НБД. Расчеты по оценке энантиоселективности проводились с использованием гибридного функционала с поправками на дальное действие $\omega\text{B97X-D3(BJ)}$ [54] и полноэлектронного базиса ZORA-def2-TZVP [55] для P , O , C , H и SARC-ZORA-TZVP [56] для Pd .

Каждый из продуктов **AN1**–**AN4** обладает энантиомерами в виду наличия хиральных центров. Стадия формирования первой $\text{C}-\text{C}$ связи является необратимой и определяет скорость и (*экзо*-/*эндо*-)селективность реакции, а соответствующие данной стадии ПС являются наивысшими точками энергетического профиля. В связи с тем, что одно из координационных мест в реагенте стадии образования первой $\text{C}-\text{C}$ связи, рис. 19, занимает фосфиновый лиганд, то логично предположить, что при использовании хиральных фосфинов можно повлиять на энантиоселективность аллилирования.

На основе разности энергий данных ПС, содержащих хиральные фосфиновые лиганды с различной (*R/S*) конфигурацией, оценена регио- и энантиоселективность образования группы продуктов *экзо*- и *эндо*-аллилирования. В расчетах были использованы четыре модельных фосфина, с различными заместителями: метильный (Me), изопропильный (^iPr), изобутильный (^iBu), фенильный (Ph), *пара*-толильный (*p*- Tol) и циклогексильный (Cy). Из таблицы следует, что для максимального энантиомерного избытка хиральный фосфин должен содержать только одну арильную группу.

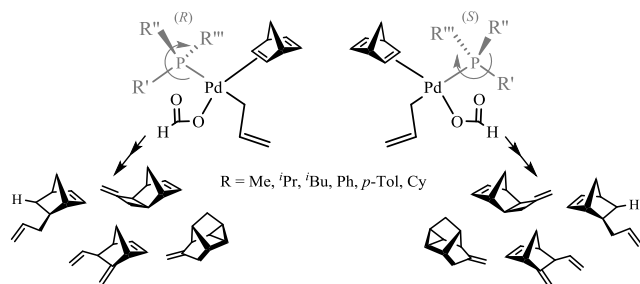


Рис. 19. Структура энантиомеров продуктов аллилирования (AN1-AN4) в зависимости от природы фосфинового лиганда в реагенте стадии формирования первой C–C связи [1]
Fig. 19. Structure of the enantiomers of allylation products (AN1-AN4) depending on the nature of the phosphine ligand in the reagent at the stage of formation of the first C–C bond [1]

Таблица

Теоретическая оценка регио- и энантиоселективности аллилирования НБД в присутствии хиральных фосфинов [44]

Table. Evaluation of regio- and enantioselectivity of NBD allylation in the presence of chiral phosphines based on DFT-calculation data [44]

Фосфин	Соотношение регио-изомеров, %		Соотношение энантиомеров, %	
	экзо	эндо	экзо	эндо
PPh ₃	81	19	50:50	50:50
PPh(ⁱ Bu)(ⁱ Pr)	99,7	0,3	91:9	91:9
PPh(ⁱ Pr)Me	99	1	98:2	98:2
P(ⁱ Bu)(ⁱ Pr)Me	93/99,9*	7/0,1*	19:81	94:6
P(<i>p</i> -Tol)(Cy)(Ph)	18/80*	82/20*	96:4	60:40

*в зависимости от конфигурации исходного фосфина

Разница в энергиях ПС с различной конфигурацией фосфина достигается за счет СН–π взаимодействия и стерических эффектов между лигандами. Таким образом, проведенные расчеты предсказывают принципиальную возможность получения энантиомерно чистых производных норборнена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С каждым годом увеличивается число теоретических исследований, направленных на описание структуры и реакционной способности аллильных комплексов палладия, являющихся ключевыми интермедиатами в ряде синтетически важных реакций. Огромный вклад в развитие химии аллильных металлокомплексов был сделан выдающимися отечественными (Я.К. Сыркин, И.И. Моисеев) и иностранными учеными (Дж. Цудзи, Б.М. Трост, К.Дж. Сзабо), которые помогли сформировать фундаментальные представления о структуре аллильных комплексов палладия.

Сочетание химии аллил-палладиевых комплексов и напряженных карбоциклических соединений позволило открыть исключительно полезный способ получения труднодоступных полициклических соединений. За последние два десятка лет удалось добиться серьезного прогресса в осуществлении селективных превращений и понимании механизма реакции аллилирования норборнадиена. Благодаря квантово-химическим методам расчета удалось объяснить экспериментальные факты, уточнить механизм реакции, выявить ключевые стадии и интермедиаты, а также спрогнозировать влияние хиральных лигандов на энантиоселективность аллилирования НБД.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00123).

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Дураков С.А., Егизарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Палладий-катализируемое аллилирование норборнадиена: Экспериментальные и квантово-химические исследования. *Тонкие хим. технологии*. 2023. Т. 18. № 4. С. 355-380. DOI 10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380.
2. Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Palladium-catalyzed allylation of norbornadiene: experimental and quantum chemical research. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii*. 2023. V. 18. N 4. P. 355-380. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380. (in Russ.).
3. Dutta S., Bhattacharya T., Werz D.B., Maiti D. Transition-metal-catalyzed C–H allylation reactions. *Chem*. 2021. V. 7. N 3. P. 555–605. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.10.020.
4. Al-Wadhaf H.A., Karpov V.M., Katsman E.A. Activity and selectivity of carbon supported palladium catalysts prepared from bis(η³-allyl)palladium complexes in phenylacetylene hydrogenation. *Catalysis Communications*. 2018. V. 116. P. 67-71. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.08.010.
5. Моисеев И.И., Федоровская Э.А., Сыркин Я.К. Новые комплексы палладия с ненасыщенными органическими лигандами. *Ж. неорганической химии*. 1959. Т. 4. № 11. С. 2641-2642.
6. Moiseev I.I., Fedorovskaya E.A., Syркин Ya.K. New palladium complexes with unsaturated organic ligands. *J. Inorg. Chem.*. 1959. V. 4. N 11. P. 2641-2642. (in Russ.).
7. Флид В.Р., Евстигнеева Е.М., Ткаченко О.Ю., Шамсиев Р.С. η³-Аллильные комплексы палладия (II): от стехиометрии к катализу. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2006. Т. 50. № 4. С. 93-103.
8. Flid V. R., Evstigneeva E.M., Tkachenko O.Y., Shamsiev R.S. η³-Allyl complexes of palladium(II): from stoichiometry to catalysis. *Ros. Khim. Zh.* 2006. V. 50. N 4. P. 93-103. (in Russian).

6. Li C., Liu L., Fu X., Huang J. Norbornene in Organic Synthesis. *Synthesis*. 2018. V. 50. N 15. P. 2799-2823. DOI: 10.1055/s-0037-1610143.
7. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 10757-10816. DOI: 10.1039/B907148B.
8. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. N 18. P. 18A301. DOI: 10.1063/1.4869598.
9. Green M.L.H., Nagy P.L.I. Allyl Metal Complexes. *Advances in Organometallic Chemistry*. 1965. V. 2. P. 325-363. DOI: 10.1016/S0065-3055(08)60081-7.
10. Szabó K.J. Palladium-Catalyzed Electrophilic Allylation Reactions via Bis(allyl)palladium Complexes and Related Intermediates. *Chemistry - A European Journal*. 2004. V. 10. N 21. P. 5268-5275. DOI: 10.1002/chem.200400261.
11. Norrby P.O., Aakermark B., Haefner F., Hansson S., Blomberg M. Molecular mechanics (MM2) parameters for the (η^3 -allyl)palladium moiety. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 115. N 11. P. 4859-4867. DOI: 10.1021/ja00064a054.
12. Szabó K.J. Effects of the Ancillary Ligands on Palladium-Carbon Bonding in (η^3 -Allyl)palladium Complexes. Implications for Nucleophilic Attack at the Allylic Carbons. *Organometallics*. 1996. V. 15. N 4. P. 1128-1133. DOI: 10.1021/om950715o.
13. Sakaki S., Takeuchi K., Sugimoto M., Kurosawa H. Geometries, Bonding Nature, and Relative Stabilities of Dinuclear Palladium(I) π -Allyl and Mononuclear Palladium(II) π -Allyl Complexes. A Theoretical Study. *Organometallics*. 1997. V. 16. N 13. P. 2995-3003. DOI: 10.1021/om970115k.
14. Casarin M., Pandolfo L., Vittadini A. UV-Photoelectron Spectra of $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) Revisited: A Quasi-Relativistic Density Functional Study. *Organometallics*. 2001. V. 20. N 4. P. 754-762. DOI: 10.1021/om0008427.
15. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by Palladium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* 2010. V. 111. N 3. P. 2048-2076. DOI: 10.1021/cr1002112.
16. Szabó K.J. Umpolung of the Allylpalladium Reactivity: Mechanism and Regioselectivity of the Electrophilic Attack on Bis-Allylpalladium Complexes Formed in Palladium-Catalyzed Transformations. *Chemistry - A European Journal*. 2000. V. 6. N 23. P. 4413-4421. DOI: 10.1002/1521-3765(20001201)6:23<4413::AID-CHEM4413>3.0.CO;2-R.
17. Solin N., Szabó K.J. Mechanism of the η^3 - η^1 - η^3 Isomerization in Allylpalladium Complexes: Solvent Coordination, Ligand, and Substituent Effects. *Organometallics*. 2001. V. 20. N 25. P. 5464-5471. DOI: 10.1021/om010793d.
18. Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0). *Тонк. химические технологии*. 2019. Т. 14. № 6. С. 56-65. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65.
Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii*. 2019. V. 14. N 6. P. 56-65. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65. (in Russ.)
19. Kleimark J., Norrby P.-O. Computational Insights into Palladium-Mediated Allylic Substitution Reactions. *Topics in Organometallic Chemistry*. 2011. P. 65-93. DOI: 10.1007/3418_2011_8.
20. Tsuji J., Takahashi H., Morikawa M. Organic syntheses by means of noble metal compounds XVII. Reaction of π -allylpalladium chloride with nucleophiles. *Tetrahedron Letters*. 1965. V. 6. N 49. P. 4387-4388. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)71674-1.
21. Trost B.M., Fullerton T.J. New synthetic reactions. Allylic alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. N 1. P. 292-294. DOI: 10.1021/ja00782a080.
22. Butt N.A., Zhang W. Transition metal-catalyzed allylic substitution reactions with unactivated allylic substrates. *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. N 22. P. 7929-7967. DOI: 10.1039/C5CS00144G.
23. Pàmies O., Margalef J., Cañellas S., James J., Judge E., Guiry P.J., et al. Recent Advances in Enantioselective Pd-Catalyzed Allylic Substitution: From Design to Applications. *Chem. Rev.* 2021. V. 121. N 8. P. 4373-4505. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00736.
24. Hegedus L.S., Darlington W.H., Russell C.E. Cyclopropanation of ester enolates by π -allylpalladium chloride complexes. *J. Organ. Chem.* 1980. V. 45. N 25. P. 5193-5196. DOI: 10.1021/jo01313a034.
25. Ward T.R. Regioselectivity of Nucleophilic Attack on $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{phosphine})(\text{imine})]$ Complexes: A Theoretical Study. *Organometallics*. 1996. V. 15. N 12. P. 2836-2838. DOI: 10.1021/om960158l.
26. Branchadell V., Moreno-Mañas M., Pajuelo F., Pleixats R. Density Functional Study on the Regioselectivity of Nucleophilic Attack in 1,3-Disubstituted (Diphosphino)(η^3 -allyl)palladium Cations. *Organometallics*. 1999. V. 18. N 24. P. 4934-4941. DOI: 10.1021/om990371s.
27. Kim B.-S., Hussain M.M., Norrby P.-O., Walsh P.J. Breaking conjugation: unusual regioselectivity with 2-substituted allylic substrates in the Tsuji-Trost reaction. *Chem. Sci.* 2014. V. 5. N 3. P. 1241-1250. DOI: 10.1039/c3sc53035c.
28. Hagelin H., Åkermark B., Norrby P.-O. A Solvated Transition State for the Nucleophilic Attack on Cationic η^3 -Allylpalladium Complexes. *Chemistry - A European Journal*. 1999. V. 5. N 3. P. 902-909. DOI: 10.1002/(sici)1521-3765(19990301)5:3<902::aid-chem902>3.0.co;2-w.
29. Oppolzer W., Flachsmann F. Synthesis of (-)-Erythrodiene and (+)-7-Epispirojatamolvia Intramolecular Pd-Catalyzed Allylzincation. *Helvetica Chimica Acta*. 2001. V. 84. N 2. P. 416-430. DOI: 10.1002/1522-2675(20010228)84:2<416::aid-hlca416>3.0.co;2-k.
30. Gómez-Bengoa E., Cuerva J.M., Echavarren A.M., Martorell G. Cationic Intermediates in the Intramolecular Insertion of Alkenes into (η^3 -Allyl)palladium(II) Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1997. V. 36. N 7. P. 767-769. DOI: 10.1002/anie.199707671.
31. Cárdenas D.J., Echavarren A.M. Mechanistic aspects of C-C bond formation involving allylpalladium complexes: the role of computational studies. *New J. Chem.* 2004. V. 28. N 3. P. 338-347. DOI: 10.1039/b315015a.
32. Méndez M., Cuerva J.M., Gómez-Bengoa E., Cárdenas D.J., Echavarren A.M. Intramolecular Coupling of Allyl Carboxylates with Allyl Stannanes and Allyl Silanes: A New Type of Reductive Elimination Reaction? *Chemistry - A European Journal*. 2002. V. 8. N 16. P. 3620. DOI: 10.1002/1521-3765(20020816)8:16<3620::aid-chem3620>3.0.co;2-p.
33. Mohammadkhani L., Heravi M.M. Applications of Transition-metal-catalyzed Asymmetric Allylic Substitution in Total Synthesis of Natural Products: An Update. *The Chemical Record*. 2020. V. 21. N 1. P. 29-68. DOI: 10.1002/tcr.202000086.
34. Fanourakis A., Docherty P.J., Chuentragool P., Phipps R.J. Recent Developments in Enantioselective Transition

- Metal Catalysis Featuring Attractive Noncovalent Interactions between Ligand and Substrate. *ACS Catalysis*. 2020. V. 10. N 18. P. 10672-10714. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02957>.
35. **Knowles R.R.** Attractive noncovalent interactions in asymmetric catalysis: Links between enzymes and small molecule catalysts. *Perspective*. 2010. V. 107. N 48. P. 20678-20685. DOI: 10.1073/pnas.1006402107.
 36. **McPherson K.E.** DFT Mechanistic investigation of an enantioselective Tsuji-Trost allylation reaction. *Organometallics*. 2018. V. 37. N 21. P. 3791-3802. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00507.
 37. **Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S.** Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. N 12. P. 1169-1205. DOI: 10.1070/RCR4834.
 38. **Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R.** The influence of the phosphine ligand nature on palladium catalysts in the norbornadiene allylation with allyl formate. *Russ Chem Bull.* 2021. V. 70. N 7. P. 1290-1296. DOI: 10.1007/s11172-021-3213-4.
 39. **Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E.** Hydride transfer mechanism in the catalytic allylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ Chem Bull.* 2018. V. 67. N 12. P. 2234-2240. DOI: 10.1007/s11172-018-2361-7.
 40. **Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E.** Isotope Effect in Catalytic Hydroallylation of Norbornadiene by Allyl Formate. *Kinet Catal.* 2019. V. 60. N 3. P. 245-249. DOI: 10.1134/S0023158419030042.
 41. **Shamsiev R.S., Flid V.R.** Interaction of norbornadiene with allyl acetate in the presence of Ni0 complexes: a DFT modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. N 4. P. 653-659. DOI: 10.1007/s11172-020-2813-8.
 42. **Shamsiev R.S., Egiazaryan K.T., Flid V.R.** Modeling of the mechanism of reductive allylation of norbornadiene in the presence of Pd⁰ complexes. *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N 2. P. 316-322. DOI: 10.1007/s11172-021-3087-5.
 43. **Shamsiev R.S., Egiazaryan K.T., Flid V.R.** Allylation of norbornadiene in the presence of Pd⁰ phosphine complexes: a DFT modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. N 5. P. 905-914. DOI: 10.1007/s11172-022-3489-z.
 44. **Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R.** Enantioselectivity of norbornadiene allylation in the presence of Pd phosphine complexes: a quantum chemical prediction. *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. N 4. P. 838-846. DOI: 10.1007/s11172-023-3847-2.
 45. **Laikov D.N.** Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. N 1. P. 151-156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
 46. **Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A.** PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. N 3. P. 820-826. DOI: 10.1007/s11172-005-0329-x.
 47. **Riley K.E., Hobza P.** Noncovalent interactions in biochemistry. *WIREs Computational Molecular Science*. 2011. V. 1. N 1. P. 3-17. DOI: 10.1002/wcms.8.
 48. **Neese F.** Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science*. 2018. V. 8. N 1. P. e1327. DOI: 10.1002/wcms.1327.
 49. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 50. **Laikov D.N.** A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chemical Physics Letters*. 2005. V. 416. N 1. P. 116-120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
 51. **Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.** Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. N 18. P. 6378-6396. DOI: 10.1021/jp810292n.
 52. **Stolyarov I.P., Gekhman A.E., Moiseev I.I., Kolesnikov A.Yu., Evstigneeva E.M., Flid V.R.** Catalytic hydroallylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. N 2. P. 320-324. DOI: 10.1007/s11172-007-0052-x.
 53. **Simmons E.M., Hartwig J.F.** On the interpretation of deuterium kinetic isotope effects in C–H bond functionalizations by transition-metal complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. N 13. P. 3066-3072. DOI: 10.1002/anie.201107334.
 54. **Najibi A., Goerigk L.** The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and ω B97M-V Approaches. *J. Chem. Theory Comput.* 2018. V. 14. N 11. P. 5725-5738. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00842.
 55. **Pantazis D.A., Chen X.-Y., Landis C.R., Neese F.** All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. N 6. P. 908-919. DOI: 10.1021/ct800047t.
 56. **Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A.** All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb–Xe. *Journal of Computational Chemistry*. 2020. V. 41. N 20. P. 1842-1849. DOI: 10.1002/jcc.26355.

Поступила в редакцию 29.03.2025
Принята к опубликованию 03.07.2025

Received 29.03.2025
Accepted 03.07.2025