

К 125-летию со дня рождения академика Я.К. Сыркина

Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0)

К.Т. Егназарян, Р.С. Шамсиев[@], В.Р. Флид

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Цели. Первый аллильный комплекс палладия был синтезирован и охарактеризован 60 лет назад на кафедре физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Это открытие явилось важнейшим этапом развития нового направления в химии – металлокомплексного катализа, привело к пониманию стратегии изучения механизмов действия катализаторов, дало мощный импульс исследованию интермедиатов каталитических реакций. Ключевой стадией многих каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов является стадия окислительного присоединения. Целью работы явилось квантово-химическое моделирование стадии окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0).

Методы. Квантово-химические расчеты проведены в рамках метода Кона-Шэма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и полноэлектронного базиса L11.

Результаты. В результате теоретического исследования мы показали, что окислительное присоединение аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0) и аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0) может протекать по двум маршрутам. В первом из них, в согласованном разрыве C–O-связи и формировании связи металл–O участвует один и тот же атом кислорода, таким образом формируется трехцентровое переходное состояние. Во втором маршруте перестройка связей осуществляется в пятицентровом переходном состоянии. Хелатирующий эффект в пятицентровом переходном состоянии второго маршрута уменьшает активационный барьер реакции на 12.7 ккал/моль для аллилацетата и триизопропилфосфитного комплекса никеля(0) Ni(P(OiPr)₃)₂ и на 9.9 ккал/моль для аллилформиата и трифенилфосфинового комплекса палладия(0) Pd(PPh₃)₃. Наличие второго трифенилфосфинового лиганда в Pd(PPh₃)₂ уменьшает активационный барьер только на 2.6 ккал/моль.

Заключение. Проведенное квантово-химическое моделирование позволило определить предпочтительность протекания реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0) через пятицентровое переходное состояние. Активационные барьеры реакции, протекающей через «классическое» трехцентровое взаимодействие, выше на 9.9–12.7 ккал/моль, причем для Ni-комплекса хелатирующий эффект оказывается более заметным. Наличие в координационной сфере нескольких объемных лигандов, таких как трифенилфосфин, практически нивелирует хелатирующий эффект в окислительном присоединении аллилкарбоксилатов.

Ключевые слова: аллильные комплексы, никель, палладий, окислительное присоединение, механизм реакции, метод функционала плотности, квантово-химические расчеты.

Для цитирования: Егiazарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0). *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):56-65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>

Dedicated to academician Y.K. Syrkin on the occasion of his 125th birthday

Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes

Karen T. Egiazaryan, Ravshan S. Shamsiev[@], Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Objectives. The first allylpalladium complex was synthesized and characterized 60 years ago at the Department of Physical Chemistry of M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology (MITHT). This discovery was an important stage in the development of a new direction in chemistry – metal complex catalysis, which subsequently led to understanding the strategy for studying the mechanisms of catalysts action, and gave a powerful impetus to the study of intermediates of catalytic reactions. The key stage in many catalytic processes involving transition metal complexes is the oxidative addition stage. The study's aim was the quantum chemical modeling of the oxidative addition stage of allylic carboxylates to the Ni(0) and Pd(0) complexes.

Methods. Quantum chemical calculations were carried out under the Kohn-Sham method for the density functional theory using the PBE exchange-correlation functional and all-electron L11 basis set.

Results. As a result of theoretical study, we showed that the oxidative addition of allyl acetate to the triisopropylphosphite complex of nickel(0) and allyl formate to the triphenylphosphine complex of palladium(0) can proceed along two routes. In the first of them, in the coordinated breaking of the C–O bond and the formation of the metal–O bond, the same oxygen atom is involved, thus forming a three-center transition state. In the second route, the restructuring of relations is carried out in a five-center transition state. The chelating effect in the five-centered transition state of the second route reduces the reaction's activation barrier by 12.7 kcal/mol for allyl acetate and the nickel(0) triisopropylphosphite complex Ni(P(OⁱPr)₃)₂ and by 9.9 kcal/mol for allyl formate and the palladium(0) triphenylphosphine complex Pd(PPh₃)₃. The presence of the second triphenylphosphine ligand in Pd(PPh₃)₂ reduces the activation barrier by only 2.6 kcal/mol.

Conclusions. The quantum chemical modeling performed allowed us to determine the preference for the oxidative addition of allyl carboxylates to the Ni(0) and Pd(0) complexes through a five-center transition state. The reaction's activation barriers through the “classical” three-center interaction are 9.9–12.7 kcal/mol higher, and the chelating effect is more noticeable for the Ni complex. The presence in the coordination sphere of several bulky ligands, such as triphenylphosphine, practically eliminates the chelating effect in the oxidative addition of allyl carboxylates.

Keywords: allyl complexes, nickel, palladium, oxidative addition, reaction mechanism, density functional theory, quantum chemical calculation.

For citation: 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. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):56-65 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>

Введение

Уходящий 2019 год является знаковым для всех химиков не только из-за 150-летнего юбилея открытия Периодического закона Д.И. Менделеевым. В этом году отмечаются еще три юбилейные даты. Это 125-летие со дня рождения академика Якова Кивовича Сыркина, выдающегося физикохимика, одного из родоначальников квантовой химии в нашей стране, внесшего огромный вклад в развитие теории строения молекул и природы химической связи; 90 лет исполнилось его ученику, выдающемуся каталитику и технологю академику Илье Иосифовичу Моисееву. Третий юбилей непосредственно связан с именами Я.К. Сыркина и И.И. Моисеева – 60 лет назад на кафедре физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова был синтезирован и охарактеризован первый аллильный комплекс палладия [1]. Это открытие явилось важнейшим этапом развития

нового направления в химии – металлокомплексного катализа, привело к пониманию стратегии изучения механизмов действия катализаторов, дало мощный импульс исследованию интермедиатов каталитических реакций. Кроме того, наличие делокализации электронной плотности в аллильных фрагментах явилось блестящим подтверждением теории резонанса, активным сторонником и последователем которой был Я.К. Сыркин.

Ключевой стадией многих каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов является стадия окислительного присоединения [2–7]. Окислительное присоединение можно представить как присоединение субстрата АВ к комплексу металла таким образом, что формальная степень окисления и координационное число образующегося комплекса увеличиваются на 2 (схема 1). Обратная реакция может рассматриваться как стадия восстановительного элиминирования.

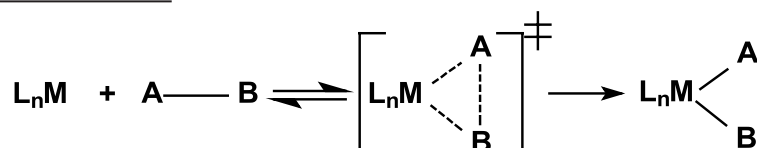


Схема 1. Окислительное присоединение молекулы АВ к комплексу L_nM (L – лиганд, М – металл).

Scheme 1. Oxidative addition of AB molecule to L_nM complex (L – ligand, M – metal).

В связи с тем, что в стадии окислительного присоединения формальная степень окисления металла увеличивается на 2, то лиганды, повышающие электронную плотность на металлическом центре, будут способствовать понижению активационного барьера и увеличению скорости процесса. В то же время объемные лиганды, создающие стерические затруднения на металлическом центре, способствуют уменьшению скорости окислительного присоединения из-за повышения активационного барьера, так как затрудняют увеличение координационного числа. Предполагается, что реагирующая система проходит через трехцентровое переходное состояние (схема 1).

Экспериментальные исследования подобного рода реакций проводятся с середины XX века. Особый интерес представляют стадии, в которых разрыву подвергается связь С–О. Так, в работах Ямамото и сотр. исследовалось взаимодействие никелевых [8] и палладиевых комплексов [9, 10] с аллилкарбоксилатами, аллиловыми эфирами и аллиловыми спиртами. В результате этого взаимодействия и разрыва С–О-связи образуется η^3 -аллильный комплекс. На основе спектральных данных предложен механизм реакции, представленный на схеме 2.

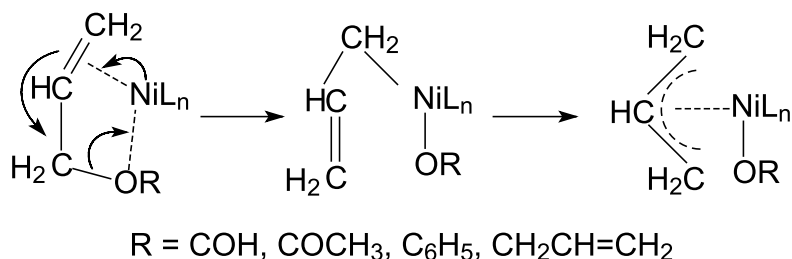


Схема 2. Гипотетический механизм окислительного присоединения аллилсодержащего соединения к комплексу никеля(0).

Scheme 2. Hypothetical mechanism of the oxidative addition of allyl containing compounds to the nickel complex (0).

В рамках этой схемы разрыв связи С–О в комплексе $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{OR})\text{L}_n$ инициирует η^2 – η^1 -перегруппировку аллильного фрагмента. На следующей стадии в результате η^1 – η^3 -изомеризации аллильного

фрагмента образуется η^3 -аллильный комплекс $\text{Ni}(\text{II})$. Аналогичным способом протекает реакция на комплексах $\text{Pd}(0)$. Взаимодействие аллилкарбоксилатов с комплексами никеля и палладия является важной

стадий в механизме аллилирования норборнадие-на [11–14].

С развитием расчетных методов стало возможным теоретически обосновать механизм процесса, выявив структурные и энергетические характеристики короткоживущих интермедиатов. В связи с этим актуальным представляется применение методов современной квантовой химии в исследовании окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам переходных металлов. Целью настоящей работы явилось квантово-химическое моделирование окислительного присоединения аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0) и аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0). Моделирование этих стадий также важно и для понимания механизма реакций аллилирования норборнадиена, катализируемых системами на основе $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2/\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ /м-ксилол [13, 14] и $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6/\text{PPh}_3$ /ацетонитрил [11].

Методическая (экспериментальная) часть

Квантово-химические расчеты проведены в программе Priroda [15] в рамках метода Кона–Шэма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [16] и полноэлектронного базисного набора L11 [17]. Схемы группирования орбиталей в базисном наборе приведена в табл. 1. Ввиду важности учета релятивистских эффектов для палладия, расчеты палладиевых комплексов проведены в скалярно-релятивистском приближении. Ранее данная методика расчета успешно применялась для моделирования реакций с участием никелевых и палладиевых комплексов [18–20]. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели поляризованного континуума (PCM). Для никельсодержащей системы диэлектрическая проницаемость среды принималась равной 2.35 (растворитель м-ксилол), а для палладийсодержащей – 36 (ацетонитрил).

Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Тип критических точек поверхности потенциальной энергии (минимумов и седловых точек) определялся на основе аналитически рассчитанных вторых производных энергии по всем координатам. Для проверки эволюционной связи найденных переходных состояний с локальными минимумами выполнялся расчет внутренней координаты реакции (IRC).

Результаты и их обсуждение

Результаты настоящего исследования показали, что стадия окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам никеля и палладия может протекать по двум возможным маршрутам, представленным на схеме 3. Основное отличие меж-

Таблица 1. Схемы группирования орбиталей в базисном наборе L11
Table 1. Orbital contraction schemes in L11 basis set

Элемент / Element	Схема базисного набора (сжатые/несжатые) / Basis sets (contracted/uncontracted)
	L11
Pd	[26s23p16d5f]/[7s6p4d1f]
Ni	[19s15p11d5f]/[6s5p3d1f]
P	[14s11p6d]/[5s4p2d]
O	[10s7p3d]/[4s3p1d]
C	[10s7p3d]/[4s3p1d]
H	[6s2p]/[2s1p]

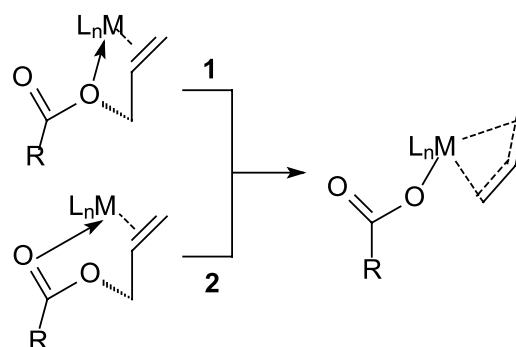


Схема 3. Два возможных маршрута окислительного присоединения аллилкарбоксилата к комплексу переходного металла.

Scheme 3. Two possible routes for the oxidative addition of the allyl carboxylate to the transition metal complex.

ду ними заключается в строении переходного состояния. Если в согласованном разрыве C–O-связи и формировании связи O–M участвует один и тот же атом кислорода, то реализуется маршрут 1 через трехцентровое переходное состояние.

Если в разрыве связи C–O и формировании связи O–M участвуют разные атомы кислорода, то реализуется маршрут 2. В этом случае реагирующая система проходит через переходное состояние, в котором в согласованной стадии участвуют 5 атомов: C–O–C–O–M. С позиции баланса энергии связей, чем больше атомов задействовано в согласованном элементарном акте при разрыве старых и образовании новых связей, тем меньше должен быть активационный барьер. Таким образом, пятицентровое взаимодействие должно способствовать понижению активационного барьера. Однако, чтобы учесть энтропийный фактор в формировании переходного состояния сложной структуры, выводы о предпочтительности того или иного маршрута необходимо проводить на основе расчета энергии Гиббса.

Отметим, что на этапе координации молекулы аллилкарбоксилата возможно образование структуры, в которой терминальный атом кислорода

карбоксилатного фрагмента связан с атомом металла (рис. 1). Полученная структура имеет структурные предпосылки к достижению пятицентрового переходного состояния и возникновению хелатирующего эффекта.

Окислительное присоединение аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0). В качестве исходного был выбран комплекс состава $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_3$. Поскольку процесс окислительного присоединения увеличивает число лигандов на 2, нами осуществлено моделирование стадии замещения одного фосфитного лиганда на аллилкарбоксилат с образованием структур **Ni_R1** и **Ni_R2** (схема 4). Оптимизированные структуры реагентов **Ni_R1** и **Ni_R2**,

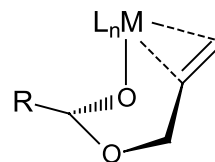


Рис. 1. Структура интермедиата, образующегося по маршруту 2,

где $M - \text{Ni}, \text{Pd}$; $L - \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$; $R - \text{H}, \text{CH}_3$.

Fig. 1. Structure of the intermediate formed along Route 2, where $M - \text{Ni}, \text{Pd}$; $L - \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$; $R - \text{H}, \text{CH}_3$.

переходных состояний **Ni_TS1** и **Ni_TS2** и продуктов **Ni_P1** и **Ni_P2** стадии окислительного присоединения аллилацетата к $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ представлены на рис. 2.

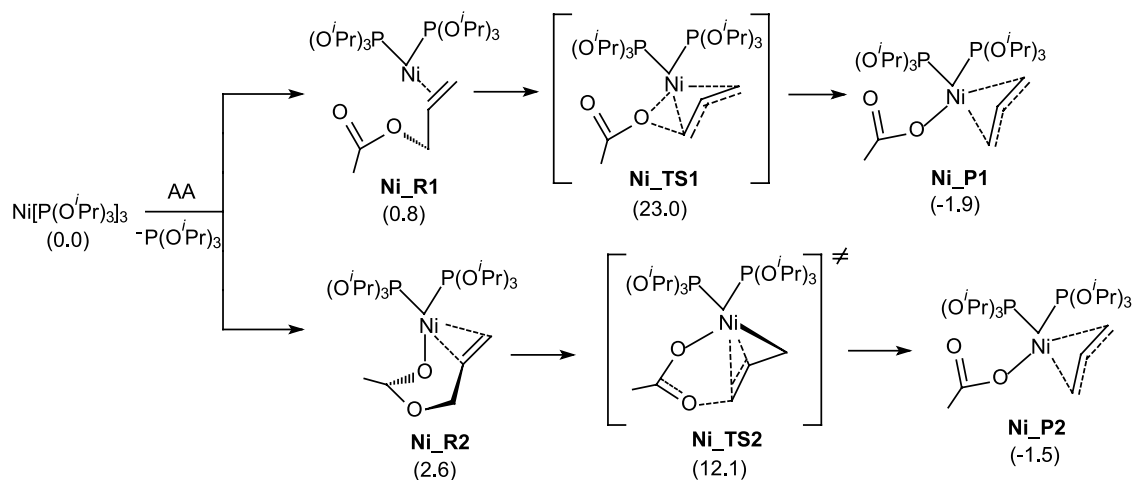


Схема 4. Стадия координации и окислительного присоединения аллилацетата (AA) к комплексу $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 4. Coordination and oxidative addition stages of allyl acetate (AA) to the $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

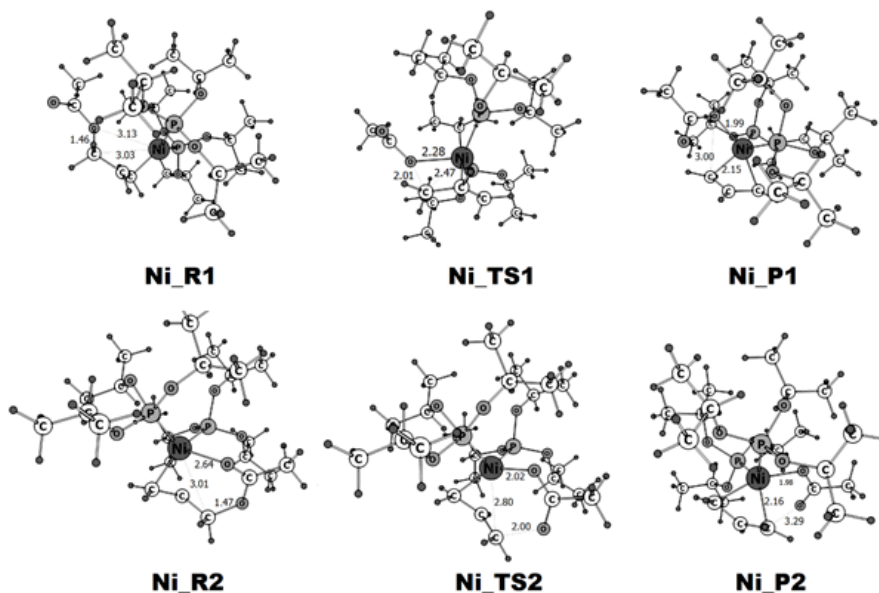


Рис. 2. Оптимизированные структуры реагентов (R), переходных состояний (TS), продуктов (P) стадии окислительного присоединения $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ к $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$. Указаны межатомные расстояния в Å.

Fig. 2. Optimized structures of reagents (R), transition states (TS), and products (P) of the oxidative addition stage of $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ to the $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$. Interatomic distances are given in Å.

Согласно расчетам, несмотря на возникновение дополнительного контакта Ni–O, энергия Гиббса комплекса **Ni_R2** на 1.8 ккал/моль выше энергии комплекса **Ni_R1**. При этом образование трехцентрового переходного состояния **Ni_TS1** при разрыве C–O-связи характеризуется более высокой энергией Гиббса активации ($\Delta^\ddagger G_{298} = 22.2$ ккал/моль) по сравнению с пятицентровым переходным состоянием **Ni_TS2** ($\Delta^\ddagger G_{298} = 9.5$ ккал/моль). Из рис. 2 видно, что длина образующейся связи Ni–O в структуре **Ni_TS2** заметно меньше по сравнению со структурой **Ni_TS1**. Таким образом, хелатирующий эффект в переходном состоянии **Ni_TS2** благоприятствует протеканию окислительного присоединения.

Окислительное присоединение аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0). Для изучения влияния количества лигандов на активационные параметры стадии окислительного присоединения моделирование окислительного присоединения аллилформиата к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n$ проведено

для $n = 1$ и 2. Согласно расчетам, механизм протекания реакции (схемы 5 и 6) аналогичен Ni-содержащей системе.

Сравнение энергетических параметров 4-х маршрутов (схемы 5 и 6) показало, что с точки зрения термодинамики замещение одного фосфинового лиганда аллилформиатом невыгодно, так как оно приводит к повышению энергии на 4.4–5.8 ккал/моль. Однако с точки зрения кинетики очевидно, что окислительное присоединение аллилацетата может протекать только к координационно-ненасыщенному комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$. При этом, так же, как и в случае с комплексом никеля, формирование пятицентрового переходного состояния (**Pd_TS2**) приводит к значительному понижению активационного барьера (на 10.5 ккал/моль) по сравнению с трехцентровым взаимодействием (**Pd_TS1**). Оптимизированные структуры реагентов **Pd_R1** и **Pd_R2**, переходных состояний **Pd_TS1** и **Pd_TS2** и продуктов **Pd_P1** и **Pd_P2** реакции окислительного присоединения аллилформиата к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ представлены на рис. 3.

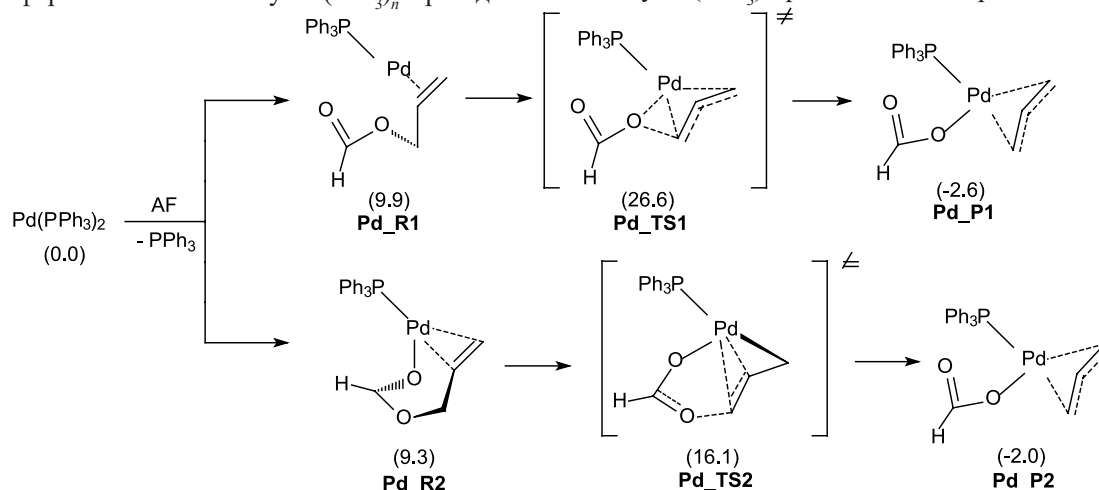


Схема 5. Стадия координации и окислительного присоединения аллилформиата (AF) к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 5. Coordination and oxidative addition stages of allyl formate (AF) to the $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

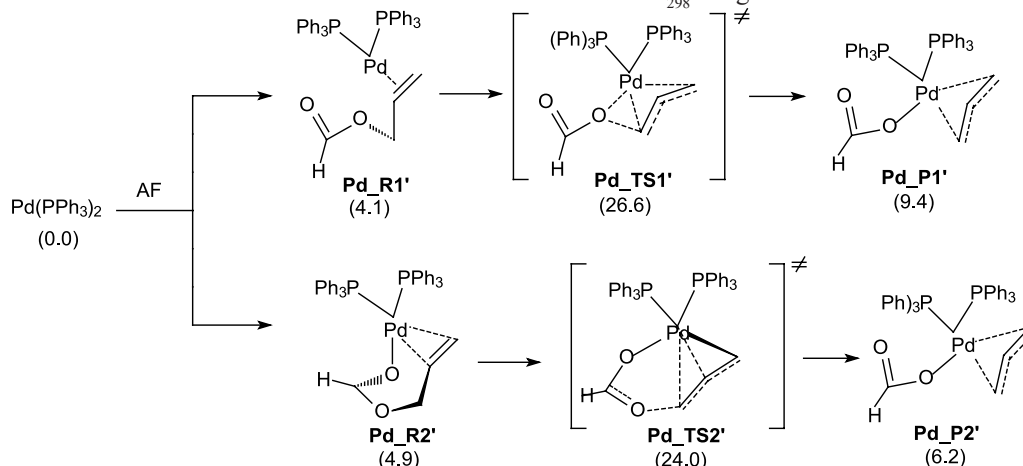


Схема 6. Стадия координации и окислительного присоединения аллилформиата (AF) к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 6. Coordination and oxidative addition stages of allyl formate (AF) to the $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

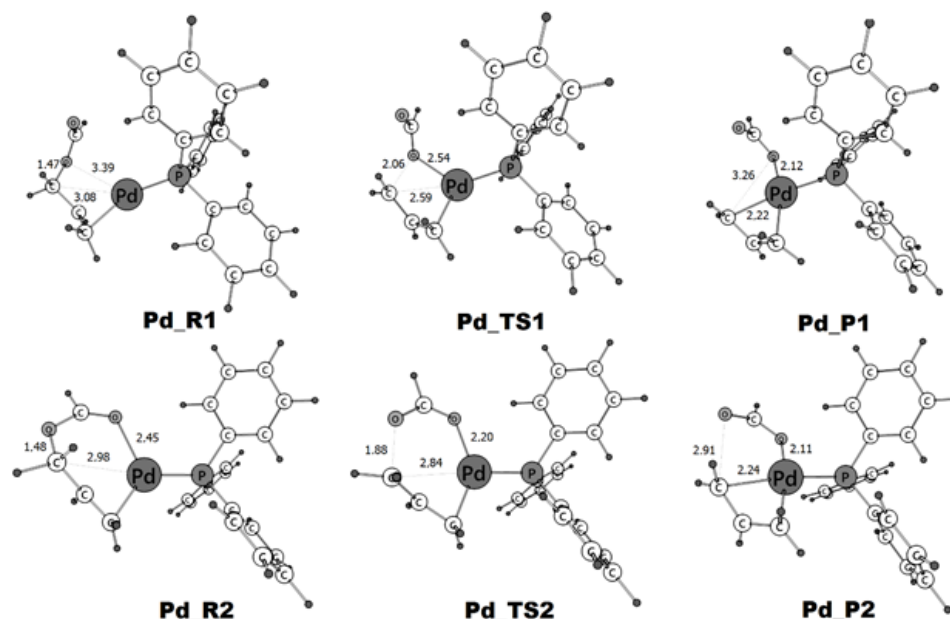


Рис. 3. Оптимизированные структуры реагентов (R), переходных состояний (TS), продуктов (P) стадии окислительного присоединения C_3H_5OCOH к $Pd(PPh_3)_2$. Указаны межатомные расстояния в Å.

Fig. 3. Optimized structures of reagents (R), transition states (TS), and products (P) of the oxidation addition stage of C_3H_5OCOH to the $Pd(PPh_3)_2$. Interatomic distances are given in Å.

Таблица 2. Энергетические и структурные характеристики трехцентровых (M_TS1) и пятицентровых (M_TS2) переходных состояний стадии окислительного присоединения аллилацетата к комплексу $Ni(0)$ и аллилформиата к комплексу $Pd(0)$

Table 2. Energy and structural parameters for the three- (M_TS1) and five-center transition states (M_TS2) of the oxidative addition stage of allyl acetate to the $Ni(0)$ and allyl formate to the $Pd(0)$

	$\Delta E^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta E^\ddagger$, kcal/mol	$\Delta G_{298}^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta G_{298}^\ddagger$, kcal/mol	$\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$, kcal/mol	R(M–O), Å	ν^* , cm^{-1} / ν^* , cm^{-1}
Ni_TS1	25.2	22.2	22.3	2.28	260.9
Ni_TS2	14.1	9.5	9.3	2.02	195.2
Pd_TS1	19.5	16.7	14.1	2.54	254.8
Pd_TS2	6.7	6.8	6.1	2.20	249.0
Pd_TS1'	25.0	22.5	18.4	2.91	141.4
Pd_TS2'	23.4	19.1	19.3	2.31	255.5

* мнимая частота /

* imaginary frequency

В табл. 2 представлены энергетические, спектральные и структурные характеристики трехцентровых (M_TS1) и пятицентровых (M_TS2) переходных состояний стадии окислительного присоединения аллилацетата к комплексу $Ni(0)$ и аллилформиата к комплексу $Pd(0)$. Результаты расчета подтверждают экспериментальные факты о снижении скорости окислительного присоединения при наличии в координационной сфере металла объемных лигандов, создающих стерические препятствия. Даже наличие пятицентрового взаимодействия в дифосфиновом переходном состоянии не приводит к заметному снижению активационного барьера (Pd_TS2' и Pd_TS1' , схема 6). Энергетический выигрыш от хелатирующего эффекта составляет всего 2.6 ккал/моль.

Учет неспецифической сольватации при расчете энергии активации Гиббса (табл. 2, $\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$) приводит к незначительной коррекции результатов газовой фазы в случае никельсодержащей системы в среде м-силола (~ 0.2 ккал/моль). Полярность ацетонитрила и значительный дипольный момент трехцентрового переходного состояния Pd_TS1' (6.9 D) приводят к наибольшему эффекту растворителя для стадии окислительного присоединения аллилформиата к дифосфиновому комплексу Pd_R1' ($\Delta G_{298}^\ddagger - \Delta G_{298,PCM}^\ddagger = 4.1$ ккал/моль). Таким образом, хелатирующий эффект оказывает заметное влияние в координационно-ненасыщенных комплексах и практически незаметен в координационно-насыщенных дифосфиновых комплексах $Pd(0)$.

Заклучение

Проведенное квантово-химическое моделирование позволило определить предпочтительность протекания реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0) через пятицентровое переходное состояние. Активационные барьеры реакции, протекающей через «классическое» трехцентровое взаимодействие, выше на

8.0–13.0 ккал/моль, причем для никелевого комплекса хелатирующий эффект более заметен. Наличие в координационной сфере нескольких объемных лигандов, таких как PPh_3 , полностью нивелирует хелатирующий эффект в окислительном присоединении аллилкарбоксилатов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Моисеев И.И., Федоровская Е.А., Сыркин Я.К. Новые комплексы палладия с ненасыщенными органическими лигандами. *Журн. неорг. химии*. 1959;4(11):2641-2642.
2. Labinger J.A. Tutorial on oxidative addition. *Organometallics*. 2015;34(20):4784-4795. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00565>
3. Chu T., Nikonov G. I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers. *Chem. Rev.* 2018;118(7):3608-3680. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00572>
4. Murakami M., Chatani N. Cleavage of carbon-carbon single bonds by transition metals. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2016. 296 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201604142>
5. Crabtree R.H. The organometallic chemistry of the transition metals. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 520 p. <https://doi.org/10.1002/9781118788301.ch6>
6. Bhaduri S., Mukesh D. Homogeneous catalysis mechanisms and industrial applications. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 288 p. <https://doi.org/10.1002/9781118872369>
7. Tamaru Y. Modern Organonickel Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2005. 327 p. <https://doi.org/10.1002/3527604847>
8. Yamamoto T., Ishizu J., Yamamoto A. Interaction of nickel(0) complexes with allyl carboxylates, allyl ethers, allylic alcohols, and vinyl acetate. π -Complex formation and oxidative addition to nickel involving cleavage of the alkenyl-oxygen bond. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(23):6863-6869. <https://doi.org/10.1021/ja00413a014>
9. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to Pd(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600-5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
10. Yamamoto T., Akimoto M., Saito O., Yamamoto A. Interaction of palladium(0) complexes with allylic acetates, allyl ethers, allyl phenyl chalcogenides, allylic alcohols, and allylamines. Oxidative addition, condensation, disproportionation, and π -complex formation. *Organometallics*. 1986;5(8):1559-1567. <https://doi.org/10.1021/om00139a009>
11. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиа-том. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2018;67(12):2234-2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
12. Флид В.Р., Грингольд М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов. *Успехи химии*. 2018;87(12):1169-1205. <http://doi.org/10.1070/RCR4834>

References:

1. Moiseev I.I., Fedorovskaya E.A., Syркин Ya.K. New palladium complexes with unsaturated organic ligands. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1959;4(11):2641-2642 (in Russ.).
2. Labinger J.A. Tutorial on oxidative addition. *Organometallics*. 2015;34(20):4784-4795. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00565>
3. Chu T., Nikonov G. I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers. *Chem. Rev.* 2018;118(7):3608-3680. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00572>
4. Murakami M., Chatani N. Cleavage of carbon-carbon single bonds by transition metals. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2016. 296 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201604142>
5. Crabtree R.H. The organometallic chemistry of the transition metals. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 520 p. <https://doi.org/10.1002/9781118788301.ch6>
6. Bhaduri S., Mukesh D. Homogeneous catalysis mechanisms and industrial applications. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 288 p. <https://doi.org/10.1002/9781118872369>
7. Tamaru Y. Modern Organonickel Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2005. 327 p. <https://doi.org/10.1002/3527604847>
8. Yamamoto T., Ishizu J., Yamamoto A. Interaction of nickel(0) complexes with allyl carboxylates, allyl ethers, allylic alcohols, and vinyl acetate. π -Complex formation and oxidative addition to nickel involving cleavage of the alkenyl-oxygen bond. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(23):6863-6869. <https://doi.org/10.1021/ja00413a014>
9. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to Pd(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600-5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
10. Yamamoto T., Akimoto M., Saito O., Yamamoto A. Interaction of palladium(0) complexes with allylic acetates, allyl ethers, allyl phenyl chalcogenides, allylic alcohols, and allylamines. Oxidative addition, condensation, disproportionation, and π -complex formation. *Organometallics*. 1986;5(8):1559-1567. <https://doi.org/10.1021/om00139a009>
11. 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; 67(12):2234-2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
12. 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;87(12):1169-1205. <http://doi.org/10.1070/RCR4834>
13. Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organomet. Chem.* 1979;177(2):29-31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)

13. Catellani M., Chiusoli G. P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organomet. Chem.* 1979;177(2):29-31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)

14. Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Нетрадиционное аллирование производных норборнена и норборнадиена: Стехиометрия и катализ. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2008;(4):823-830. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0121-9>

15. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2005;(3):804-810. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>

16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77(18):3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

17. Laikov D.N. A new class of atom basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1-3):116-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>

18. Дайнеко М.В., Стромнова Т.А., Алексеев Л.С., Шамсиев Р.С., Белов А.П., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н. Изменение способа координации нитрозильных групп: превращение $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-OCOCF}_3)_4$ в $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$. *Журн. неорганической химии.* 2005;50(3):417-423

19. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I). *Журн. орг. химии.* 2013;49(3):358-362. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>

20. Шамсиев Р.С., Ха Нгок Тхиен, Флид В.Р. Проблемы стереоселективности в реакциях [2+2]-циклодимеризации норборнадиена, катализируемой гидридными комплексами никеля (I). Теоретические аспекты. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2013;(7):1553-1557.

14. Evstigneeva E.M., Flid V.R. Nonconventional allylation of norbornene and norbornadiene derivatives: stoichiometry and catalysis. *Russ. Chem. Bull.* 2008;57(4):837-844. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0121-9>

15. Laikov D.N., Ustynyuk Y.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;54(3):820-826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>

16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77(18):3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

17. Laikov D.N. A new class of atom basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1-3):116-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>

18. Dayneko M.V., Shamsiev R.S., Belov A.P., Stromnova T.A., Alekseev L.S., Kochubei D.I., Novgorodov B.N. Change in the coordination mode of nitrosyl groups: transformation of $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-OCOCF}_3)_4$ into $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005;50(3):365-371

19. Shamsiev R.S., Drobyshev A.V., Flid V.R. Quantum-chemical study on the mechanism of catalytic dimerization of norbornadiene in the presence of hydride nickel(I) complex. *Russ. J. Org. Chem.* 2013;49(3):345-349. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>

20. Shamsiev R.S., Ha Ngok Thien, Flid V.R. Problems of the stereoselectivity in the norbornadiene [2+2]-cyclodimerization reactions catalyzed by hydride nickel(I) complexes. Theoretical aspects. *Russ. Chem. Bull.* 2013;62(7):1553-1557. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0223-x>

Об авторах:

Егизарян Карен Тигранович, магистрант кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mscubas369@gmail.com

Шамсиев Равшан Сабитович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Scopus Author ID 6506076152. E-mail: shamsiev.r@gmail.com

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Scopus Author ID 6602997346. E-mail: vitality-flid@yandex.ru

About the authors:

Karen T. Egiazaryan, Master Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: mccubas369@gmail.com

Ravshan S. Shamsiev, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). Scopus Author ID 6506076152. E-mail: shamsiev.r@gmail.com

Vitaly R. Flid, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). Scopus Author ID 6602997346. E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

*Поступила: 17.10.2019; Получена после доработки: 11.11.2019; Принята к опубликованию: 25.11.2019.
Submitted: October 17, 2019; Reviewed: November 11, 2019; Accepted: November 25, 2019.*