
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>



УДК 544.473-039.63-386+544.43+544.18

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Палладий-катализируемое аллилирование норборнадиена:
Экспериментальные и квантово-химические исследования**

С.А. Дураков, К.Т. Егизарян, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид✉

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

✉ Автор для переписки, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Аннотация

Цели. Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) и производных норборненового (НБН) ряда открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга карбоциклических углеводов. Значительное расширение их ассортимента позволяет впоследствии получать материалы с широким спектром прогнозируемых свойств. Целью обзора является обобщение последних достижений в области создания новых процессов, катализируемых соединениями палладия. Значительное внимание уделено исследованию механизмов группы реакций аллилирования НБД совокупностью экспериментальных и теоретических методов.

Результаты. Рассмотрены различные стратегии молекулярного дизайна палладиевых катализаторов для синтезов на основе НБН и НБД. Показана возможность реализации различных направлений аллилирования НБД. Обсуждены факторы, влияющие на направление реакций и позволяющие селективно получать индивидуальные продукты.

Выводы. Разработка новых каталитических процессов с участием НБД и НБН-производных требует комплексного применения синтетических, кинетических, изотопных и квантово-химических подходов. Совокупность инструментальных и теоретических методов, имеющих обратные связи, позволяет оптимизировать поиск оригинальных каталитических систем, получать информацию о механизмах их действия и направленно влиять на технологические параметры.

Ключевые слова: норборнен, норборнадиен, аллилирование, катализ, кинетика, квантово-химические расчеты, механизм реакции, переходные металлы, палладий, напряженные карбоциклические соединения

Для цитирования: Дураков С.А., Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Палладий-катализируемое аллилирование норборнадиена: Экспериментальные и квантово-химические исследования. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):355–380. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>

RESEARCH ARTICLE

Palladium-catalyzed allylation of norbornadiene: Experimental and quantum chemical research

Sergey A. Durakov, 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: vitaly-flid@yandex.ru

Abstract

Objectives. Catalytic processes involving norbornadiene (NBD) and norbornene (NBN) derivatives provide exceptional opportunities for the synthesis of a wide range of carbocyclic hydrocarbons. By significantly expanding this range, it becomes possible to obtain materials offering a wide variety of predictable properties. The aim of the present review is to summarize the latest achievements in the creation of novel processes catalyzed by palladium compounds. Considerable attention is paid to the study of the mechanisms of NBD allylation reactions by a combination of experimental and theoretical methods.

Results. Various strategies of the molecular design of palladium catalysts for syntheses based on NBN and NBD are considered. The possibility of implementing various directions of NBD allylation is demonstrated. Factors influencing the direction of the reactions, by which means individual products can be selectively obtained, are discussed.

Conclusions. The effective development of new catalytic processes involving NBD and NBN derivatives requires the complex application of synthetic, kinetic, isotopic, and quantum chemical approaches. By combining instrumental and theoretical methods with constant feedback, it becomes possible to optimize the search for original catalytic systems, obtain information about the mechanisms of their action, and influence technological parameters in a targeted manner.

Keywords: norbornene, norbornadiene, allylation, catalysis, kinetics, quantum chemical calculations, reaction mechanism, transition metals, palladium, strained carbocyclic compounds

For citation: Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Palladium-catalyzed allylation of norbornadiene: Experimental and quantum chemical research. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):355–380 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>

ВВЕДЕНИЕ

Реакции аллильного замещения и присоединения, катализируемые переходными металлами, привлекают значительное внимание исследователей из-за их применения в синтезе многочисленных медицинских препаратов, полупродуктов и материалов. Со времен первых работ Цудзи и Троста в этой области созданы новые подходы для формирования связей С–С, С–N, С–H, С–O, С–S, С–P и С–B с высоким регио- и энантио-контролем [1, 2]. Вместе с тем, стоит отметить высокую функциональную толерантность данных реакций и возможность их проведения в «мягких» условиях. Довольно часто присоединение аллильного фрагмента протекает без образования побочных продуктов с высокими показателями конверсии субстрата и селективности по целевым продуктам.

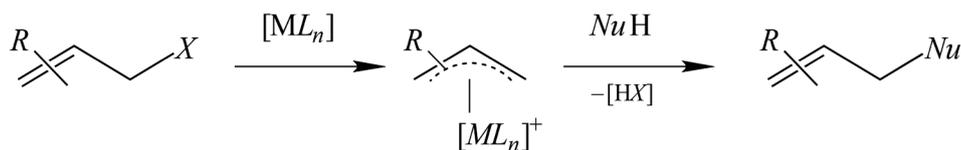
В качестве аллилирующего агента в этих реакциях преимущественно используются аллиловые субстраты (аллиловые спирты, аллилкарбоксилаты, аллиламины и так далее), переходный металл в качестве катализатора (обычно никель или палладий) и нуклеофил, атакующий аллильный комплекс (рис. 1). В случае, если субстрат недостаточно реакционноспособен, возможно проведение его дополнительной активации при помощи правильного подбора металла – катализатора, лигандов, растворителя и вспомогательных активаторов (например, кислот Льюиса).

При оптимальном выборе условий в ряде случаев открывается возможность стереоселективного аллилирования субстратов [3–5]. По сравнению с большинством подобных реакций, катализируемых металлами, ассиметричное аллильное замещение однозначно протекает на sp^3 , а не sp^2 -гибридизованных центрах. Реакции аллилирования также используются для построения циклов, переноса 1,3-хиральности, разделения рацематов, десимметризации *мезо* субстратов и так далее [6].

За последние годы в области реакций аллильного замещения с использованием металлокомплексных катализаторов достигнуты большие успехи,

обобщенные в обзорах [1–3, 5, 7, 8]. Разработаны подходы по использованию различных субстратов: аллиловых эфиров, спиртов и аллиламинов [1]. Предложены способы их дополнительной активации и новые лиганды, позволяющие осуществлять энантиоселективные синтезы важных природных соединений или лекарств [9]. Однако среди субстратов, способных вступать в реакции данного типа, особый интерес представляют соединения норборненового (НБН) и норборнадиенового (НБД) рядов, являющиеся важными объектами органического синтеза [10–12]. Нетрадиционный характер протекания реакции аллилирования с их участием связан со строением продуктов и механизмом их образования. Аллильный фрагмент в ходе присоединения может подвергаться существенным трансформациям: разрыву С–С связи в самом аллильном фрагменте с образованием метилен-винильных (1) и метиленциклобутановых (2) производных, формированию метиленциклопентановых циклов (3) или присоединяться к алкену (4). Помимо этого, возможно образование целого ряда изомерных продуктов (рис. 2).

Возможность аллилирования НБН впервые продемонстрирована в 1979 г. в работе М. Кателлани с соавторами при использовании комплексов Ni^0 [13]. Продукты реакции – соединения *экзо*-строения типа 1 и 2 – образуются по разным маршрутам с контролируемой селективностью при варьировании условий проведения процесса. Позднее было показано, что катализаторы этой и родственных реакций могут формироваться из различных соединений никеля, а также была продемонстрирована универсальность метода для НБН субстратов [14, 15]. В ходе дальнейших исследований было установлено, что использование НБД значительно расширяет синтетические возможности данной реакции [16]. Причина существенных отличий заключается в способности НБД к хелатной координации на металле. Следствием этого оказалось более разнообразное, чем для НБН, строение продуктов. Кроме соединений типа 1 и 2 также наблюдается образование нортрициклановых изомеров,



где R – заместитель, M – переходный металл, L – лиганд, Nu – нуклеофил, $X = OAc, OCO_2R$ и т.д.

where R is substituent, M is transition metal, L is ligand, Nu is nucleophile, $X = OAc, OCO_2R$, etc.

Рис. 1. Катализируемое переходными металлами аллильное замещение активированными аллильными субстратами.

Fig. 1. Transition metal-catalyzed allylic substitution with activated allylic substrates.

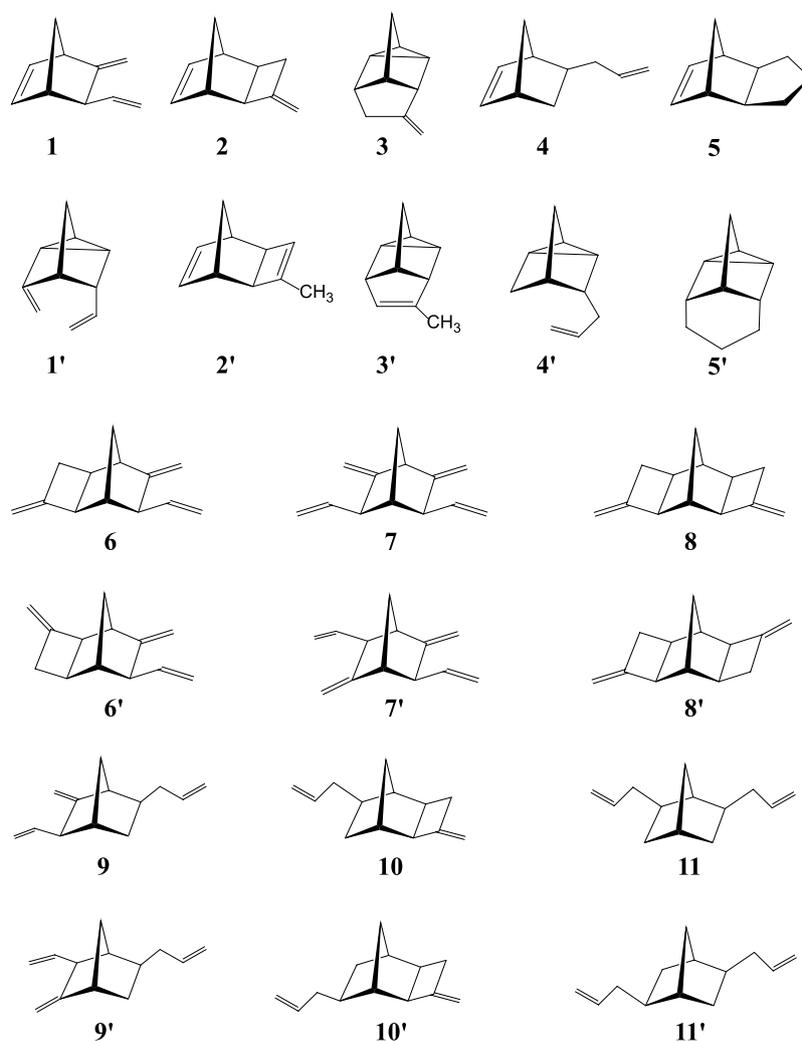


Рис. 2. Продукты аллилирования НБД.

Fig. 2. Products of NBD allylation.

соединение 3. Ввиду наличия второй двойной НБН связи в молекуле НБД, при избытке аллилирующего агента часто наблюдаются продукты двойного аллилирования 6–11 и 6'–11'.

Таким образом, аллилирование НБД приводит к набору продуктов различного строения, что указывает на многомаршрутный характер процесса. Эти соединения имеют высокий потенциал применения в качестве мономеров для получения материалов с заданными свойствами или компонентов для каучуков типа СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной). Однако практическое использование реакции аллилирования НБД в настоящее время достаточно ограничено. Особенность строения карбоциклического каркаса молекулы НБД предполагает возможность у продуктов всех видов изомерии – регио-, стерео-, энантио-, что часто приводит к трудно разделяемой смеси и неблагоприятно сказывается на показателях селективности. В связи с этим возникла необходимость проведения регулярных исследований

для понимания механизмов аллилирования и разработки новых катализаторов. Как показывает практика, обоснованный подбор катализатора и условий проведения реакции невозможен без глубокого понимания природы каталитически активных частиц. Зная структуру и энергетические параметры интермедиатов, формирующих каталитических цикл, можно судить о природе скорость-определяющих стадий и проявлении различных уровней изомерии. Наиболее рациональный путь решения этих ключевых проблем катализа связан с комплексным применением экспериментальных синтетических, кинетических, изотопных и квантово-химических методов и подходов. Такие исследования в течение ряда лет проводились на кафедре физической химии имени Я.К. Сыркина (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА).

За последние десятилетия собрано достаточное количество кинетических и спектральных данных по изучению стехиометрического и

каталитического взаимодействия НБД с аллильными комплексами переходных металлов и аллилкарбоксилатами. Предложены непротиворечивые схемы механизмов для данных реакций, качественно объясняющие строение образующихся продуктов¹. Однако, ввиду того что никелевые системы чувствительны даже к следовым количествам кислорода, получение информации о механизмах данных превращений оказалось весьма сложной задачей.

Нами использован комплексный подход при изучении различных направлений аллилирования, заключающийся в совместном применении современных экспериментальных методов, рациональном использовании физико-химических методов анализа реакционных систем и подходов квантовой химии, которая позволяет получить труднодоступную информацию о высокорекционных интермедиатах. Единственной альтернативой для никеля в реакциях аллилирования НБД являются каталитические системы на основе палладия. Благодаря особым свойствам последнего были не только изучены основные интермедиаты процесса, но и открыто новое синтетическое направление, разработаны первые гетерогенные катализаторы.

Целью обзора является обобщение результатов работ последних лет в области палладий-катализируемого аллилирования НБД. Их важной особенностью является единство теоретических и экспериментальных подходов, имеющих обратные связи, которое позволило осуществить разработку и молекулярный дизайн высокоэффективных гомогенных и гетерогенных каталитических систем для реакций аллилирования НБД и соединений НБН ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

На первом этапе исследований для выявления новых, помимо никелевых, каталитических систем изучено стехиометрическое взаимодействие НБД с гомолигандными η^3 -аллильными комплексами других металлов – Co, Fe, Ni, Rh, Pd и Pt [17]. Было обнаружено, что реакция протекает количественно при 25 °С всего за несколько минут, с образованием широкого спектра продуктов. Для всех металлов установлен общий характер протекания реакции, связанный с переносом

¹ Флид В.Р. *Физико-химические основы каталитических синтезов с участием норборнадиена и аллильных производных*: дис. ... д-ра хим. наук. М. 2000. 250 с. [Flid V.R. *Physical and chemical bases of catalytic syntheses involving norbornadiene and allyl derivatives*. Dr. Sci. Thesis (Chem.). Moscow; 2000. 250 p. (in Russ.)]

водорода между η^3 -аллильными лигандами. При использовании комплексов никеля, палладия и платины преимущественно образуются соединения, имеющие двойную связь в НБН кольце. Этот факт предполагает монодентатный характер координации НБД в комплексах переходных металлов подгруппы никеля. Учитывая близость соотношения продуктов для этих металлов, было сделано предположение о сходстве их координационных возможностей. Отмечено, что активность металлов существенно снижается от никеля к платине.

Поскольку стехиометрическая модель единичного каталитического цикла оказалась удобной при установлении основных направлений присоединения аллильного фрагмента к НБД и выявления деталей механизма, в 1991 г. была высказана гипотеза о возможности разработки аналогичных катализаторов на основе других переходных металлов [17]. Однако осуществить каталитический процесс с использованием соединений палладия удалось лишь в 2000 г. [18]. При аллилировании НБД аллилацетатом образуется практически тот же набор продуктов, что и для никеля [19]. Для различных палладиевых прекурсоров: $\text{Pd}(\text{dba})_2 + 2\text{PPh}_3$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + 2\text{PPh}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Pd}]\text{NO}_3 + 2\text{PPh}_3$ наблюдаются близкие значения активности и соотношений продуктов. На состав продуктов аналогично влияют температуры и соотношение реагентов. Так, при 25–60 °С с высокими выходами образуются соединения **1** и **2**, а при температурах выше 80 °С возрастает относительное количество соединения **3**. Селективность по индивидуальным изомерам не превышает 50–60%. При избытке аллилацетата, как и для никелевых катализаторов, происходит вторичное аллилирование незамещенной НБН двойной связи в соединениях **1** и **2**, приводящее к большому количеству изомерных продуктов **6–8** и **6'–8'**.

Таким образом была установлена качественная аналогия в поведении Ni- и Pd-каталитических систем при аллилировании НБН и НБД субстратов, на основании которого можно предположить близкое строение ключевых интермедиатов. Несмотря на то, что скорость реакции для палладиевых систем несколько ниже, чем никелевых, они более стабильны и проявляют активность в обычных условиях на воздухе. Данный факт значительно упрощает технологические аспекты самого процесса и позволяет применить новые инструменты к изучению его механизма. В связи с этим дальнейшие исследования по оптимизации условий получения индивидуальных продуктов проводились с применением палладиевых систем.

Палладиевые катализаторы, включающие фосфины, обладают высокой групповой селективностью в отношении соединений **1–3**, однако выход

индивидуальных продуктов большинстве случаев не превышает 50%. Исключением является нанокластерная система, состоящая из $\text{Pd}_{55/147}$ и трифенилфосфина в среде ионной жидкости $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, когда образуется единственный продукт **1** [20]. По-видимому, это один из немногочисленных примеров того, что в среде ионной жидкости кластер Pd_{147} не разрушается. Косвенно этот эксперимент предвосхитил новое направление – разработку гетерогенных каталитических систем для этой реакции.

Интересное направление реакции было обнаружено при использовании нового аллилирующего агента – аллилформиата (АФ), который не применялся для никелевых катализаторов из-за их нестабильности. Для безлигандных каталитических систем и различных прекурсоров палладия Pd^0 , Pd^{2+} , гетероядерных карбоксилатных комплексов состава $[\text{PdM}(\mu\text{-RCOO})_m L_n]_x$, где $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ и редкоземельные элементы; $R = \text{Me}, \text{трет-Бу}$; $m = 4, 5$; $x = 1, 2$, и $\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OAc})_6$, а так же гигантских кластеров $\text{Pd}_{55/147}$, в среде НБД и АФ формируется одна и та же каталитическая система [21]. Основным продуктом реакции во всех случаях является 5-аллилнорборнен-2 (5-аллилбицикло[2.2.1]гептен-2) **4**, недоступный ранее при использовании никелевых катализаторов. Продукты **1–3** в подобных условиях образуются лишь в следовых количествах.

В реакцию вступают и замещенные АФ, селективно присоединяющиеся к двойной связи НБД с незамещенным атомом углерода. Отличия между процессами, описанными ранее, и этой

реакцией заключаются в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом Н («окислительное» аллилирование), а во втором – присоединяет его («восстановительное» аллилирование). Таким образом, соединения палладия являются катализаторами как «окислительного», так и «восстановительного» аллилирования НБД. Ранее образование продуктов восстановительного аллилирования НБД наблюдалось только при стехиометрическом взаимодействии [22].

Показано, что для прекурсоров Pd^{2+} процесс начинается после продолжительного индукционного периода. В результате кинетических и электрохимических экспериментов установлено, что в этот период Pd^{2+} восстанавливается до Pd^0 под действием компонентов реакционной смеси. Процесс может быть ускорен правильным выбором основания.

Предполагаемый механизм гидроаллилирования НБД основан на совокупности всех экспериментальных и спектральных данных (рис. 3). После формирования комплекса Pd^0 на начальной стадии к нему окислительно присоединяется АФ. Далее следует внедрение НБД, координированного в *транс*-положении относительно заместителя R , по связи палладий–аллил. Такие комплексы относительно устойчивы, их строение изучено методом рентгеноструктурного анализа². В результате декарбоксилирования на последующей стадии скорее всего образуется гидридный комплекс палладия, который пока не удалось наблюдать напрямую в данной реакции, но возможность образования подобных комплексов в других каталитических

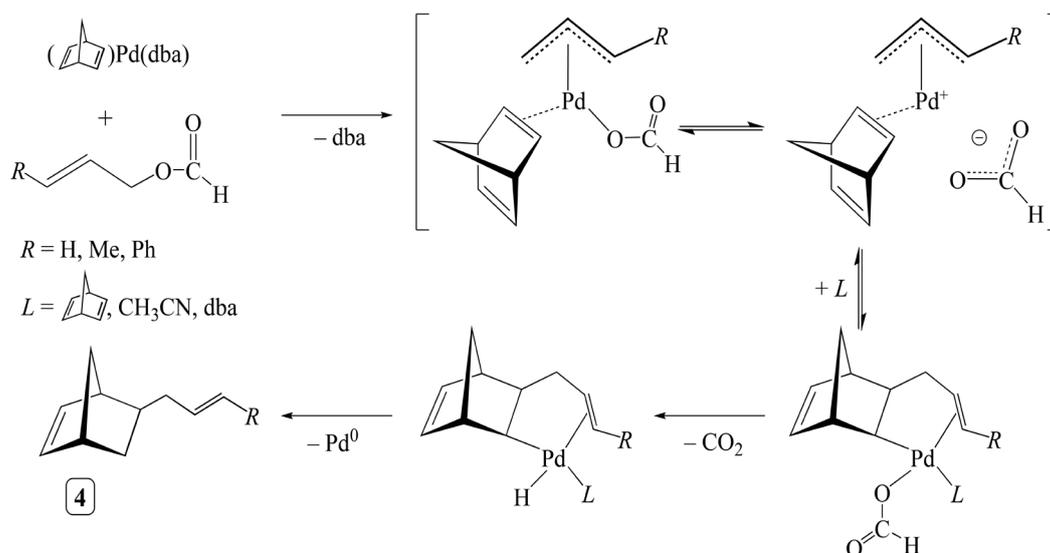


Рис. 3. Механизм каталитического гидроаллилирования НБД.

Fig. 3. Mechanism of catalytic hydroallylation of NBD.

² Евстигнеева Е.М. *Электронное строение, спектральные и каталитические свойства аллильных комплексов палладия*: дис. ... д-ра хим.наук. М. 2011. 259 с. [Evstigneeva E.M. *Electronic structure, spectral and catalytic properties of allyl complexes of palladium*. Dr. Sci. Thesis (Chem.). Moscow; 2011. 259 p. (in Russ.).]

процессах уже экспериментально продемонстрирована [23]. Далее следует стадия восстановительного элиминирования с образованием соединения **4** и регенерацией исходной формы Pd^0 .

Образование гидридных комплексов палладия в результате декарбоксилирования формиат-ионов давно известно [24]. Можно полагать, что НБД и нейтральный лиганд на палладии, например, дибензилиденацетон (dba) или фосфин играют важную роль в стабилизации Pd^0 , образующегося в результате восстановительного элиминирования продукта на заключительной стадии каталитического цикла. Далее, ввиду большей распространенности и коммерческой доступности в качестве прекурсора катализатора, нами использован ацетат палладия.

По аналогии с никелевыми системами предполагалось, что при помощи варьирования соотношения фосфин/палладий можно добиться большей селективности в образовании продуктов **1–3**. В ходе исследований установлено, что варьирование количества фосфинового лиганда практически не влияет на соотношение между продуктами **1–3**, однако в случае проведения реакции в ацетонитриле и использовании АФ в качестве аллилирующего агента с ростом количества фосфинового лиганда изменяется направление процесса в сторону увеличения суммы продуктов окислительного аллилирования и снижения соединения **4** [25].

Для объяснения этого явления при помощи совокупности физико-химических методов анализа нами проведены исследования стадий формирования интермедиатов палладия в растворах различного состава. Исследование проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и путем газового хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) контроля продуктов и полупродуктов в различных модельных системах и в самой реакции.

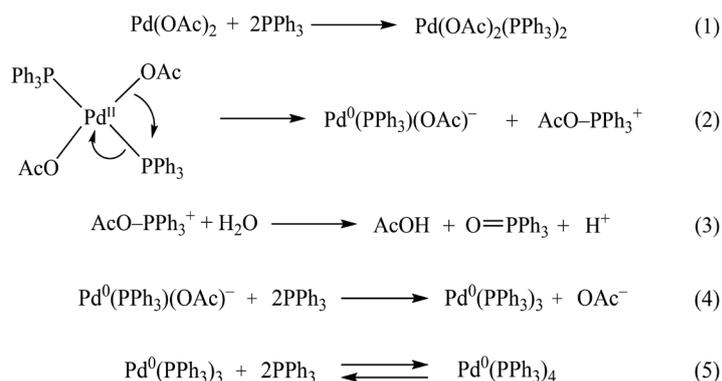
Реакции комплексообразования в растворах, необходимые для формирования каталитически активных комплексов, протекают по механизму замещения, в которых лиганд и/или реагенты замещают сольватные молекулы растворителя. На кинетику и механизм таких превращений также влияет природа растворителя. От силы взаимодействия между катионом металла и координированной молекулой растворителя зависит скорость его обмена с другим лигандом. Это означает, что на каждом этапе реакции необходимо учитывать роль стабилизации ключевых интермедиатов молекулами растворителя. В качестве реакционных сред исследованы растворители, имеющие широкий диапазон физико-химических свойств. Кроме того,

в них должны быть растворимы все компоненты каталитической системы изучаемой реакции. Свойства растворителя характеризуются многими показателями, однако в условиях гомогенного металлокомплексного катализа основной вклад обычно определяется способностью растворителя образовывать водородные связи с субстратами и интермедиатами, степенью полярности, поляризуемостью и координирующей способностью по отношению к переходным металлам. Совокупность этих относительных характеристик коррелирует со статистической вероятностью координации растворителя к комплексам переходных металлов и отражает его способность к их сольватации и стабилизации.

При изучении влияния растворителей были проведены две серии экспериментов – без дополнительного введения лигандов и при использовании PPh_3 . На первом этапе исследовали взаимодействие ацетата палладия с НБД с АФ в безлигандной системе. Полученные данные подтвердили, что сама возможность реакции между НБД и АФ в указанных условиях действительно зависит от используемого растворителя. Для значительного количества неполярных или малополярных растворителей реакция практически отсутствует. Повышение конверсии реагентов, напротив, наблюдается при использовании растворителей, способных к координации (ацетонитрил, диметилсульфоксид), и, в меньшей степени, для воды и этанола. Полное отсутствие реакции при использовании пиридина, несмотря на его более высокую способность к координации, очевидно, связана с трудностями его замещения реагентами в комплексах палладия при формировании интермедиатов. В целом, в среде координирующихся растворителей, реакция протекает с преимущественным образованием соединения **4**, в незначительных количествах наблюдаются соединения **2'** и **3**. В ряде случаев образуются продукты двойного аллилирования НБД **11** и **11'** (рис. 2).

При формировании каталитически активных комплексов из $Pd_3(OAc)_6$ в растворах в присутствии фосфиновых лигандов установлено, что при добавлении PPh_3 ($^{31}P = -5.81$ м.д.) раствор коричневого цвета приобретает желтый цвет. Образующийся комплекс характеризуется сигналами $E_{red}^p = -1100$ мВ и $^{31}P = 14.67$ м.д. (14.84 м.д. в $CDCl_3$), что соответствует соединению $Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$ (1). По данным работ [26–29] данный комплекс подвергается внутримолекулярной перегруппировке (2), в ходе которой происходит восстановление Pd^{2+} до Pd^0 и окисление PPh_3 (3) до трифенилфосфиноксида ($O=PPh_3$) $^{31}P = 26.41$ м.д. (29.50 м.д. в $CDCl_3$).

В случае избытка фосфина комплекс $Pd^0(PPh_3)(OAc)^-$, связанный с ацетат-ионом и характеризующийся пиком $E_{ox}^p = +190$ мВ и сигналом $^{31}P = 17.94$ м.д. (15.95 м.д. в $CDCl_3$), в соответствии



с реакциями (4) и (5) образует комплексы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$, дающие уширенный пик $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = +580$ мВ, сигналы $^{31}\text{P} = 15.31$ м.д. (15.39 м.д. в CDCl_3) и $^{31}\text{P} = 20.80$ м.д. (20.18 м.д. в CDCl_3). 14-Электронные частицы типа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ в модельных системах не наблюдаются.

Для безлигандной системы в результате анализа методом ЦВА обнаружено, что при добавлении АФ к $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ происходит постепенное образование двух комплексов Pd^0 . Вероятнее всего, это $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OAc})^-$ и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2$, характеризующиеся широкими пиками $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -20$ мВ и $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = 700$ мВ соответственно. В системе НБД+ $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ подобные взаимодействия не наблюдаются.

Образование комплекса палладия с НБД и ацетатным фрагментом, растворителем и НБД было зарегистрировано методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электро-распылением (ИЭР-МС). 14-электронные комплексы $\text{Pd}^0(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{Pd}^0(\text{CH}_3\text{CN})(\text{AcO})^-$ в растворе не обнаружены. Комплекс $\text{Pd}^0(\text{НБД})_2$, ответственный за образование незначительных количеств продуктов димеризации НБД, зафиксирован только при исчерпывании АФ [30].

При добавлении в систему PPh_3 ситуация кардинально меняется. Лиганд активно конкурирует с растворителем за координационное место на палладии, в результате чего становится возможным одновременное протекание процессов как восстановительного, так и окислительного аллилирования НБД. Для растворителей, не способных к координации, направление восстановительного аллилирования практически полностью подавляется, и основными продуктами реакции становятся соединения 1, 2 и 3. Наличие небольших количеств продукта 4, образующегося при высоких конверсиях реагентов в некоординирующихся растворителях, вызвано координацией второй молекулы НБД, заменяющей PPh_3 в активном комплексе по мере его окисления.

В присутствии PPh_3 , помимо описанных выше соединений, в растворе был зафиксирован комплекс, характеризующийся сигналом в спектре ЯМР $^{31}\text{P} = 18.58$ м.д. Основываясь на данных работ [26–29, 31]

и классической работы Ямомото [32] можно сделать вывод, что в результате окислительного присоединения АФ к самопроизвольно образующемуся комплексу $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-$ происходит формирование аллильного производного состава $\text{Pd}^{2+}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$. Аналогично для безлигандной системы было предположено образование соединения $\text{Pd}^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OAc})^-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$.

При использовании PPh_3 аллилирование НБД происходит в средах как полярных, так и слабо полярных растворителей с высокими показателями поляризуемости. ГХ-МС анализ реакционных смесей указывает на наличие 14-электронных комплексов палладия анионной формы $(\text{PPh}_3)\text{Pd}^0(\text{OAc})^-$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}^0(\text{OAc})^-$, стабилизированных индуцированными и постоянными диполями растворителя. Такие взаимодействия хорошо изучены для близкой системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6 + \text{PPh}_3$ [28].

В ряде случаев в системе наблюдается накопление небольшого количества продуктов двойного аллилирования, гидрирования и гидроформилирования, образование которых было описано ранее в наших работах [21, 25, 30, 35, 36].

Таким образом, экспериментально установлено, что в зависимости от природы растворителя и наличия лиганда, в системе может происходить образование двух различных типов прекурсоров, предшествующих стадии окислительного присоединения АФ к атому палладия (рис. 4). При отсутствии PPh_3 роль лиганда на себя берут одновременно НБД и координирующийся растворитель.

Наличие анионных комплексов палладия при формировании каталитической системы с PPh_3 и на первой стадии восстановления в безлигандной системе подтверждается данными ЦВА. Известно, что формирующиеся анионные комплексы нульвалентного палладия гораздо активнее осуществляют окислительное присоединение аллилкарбонатов. При их недостаточной стабилизации молекулами растворителя или при прочной координации двумя молекулами растворителя (например, пиридина) происходит разрушение каталитической системы с образованием наблюдаемого в ряде случаев пропена.

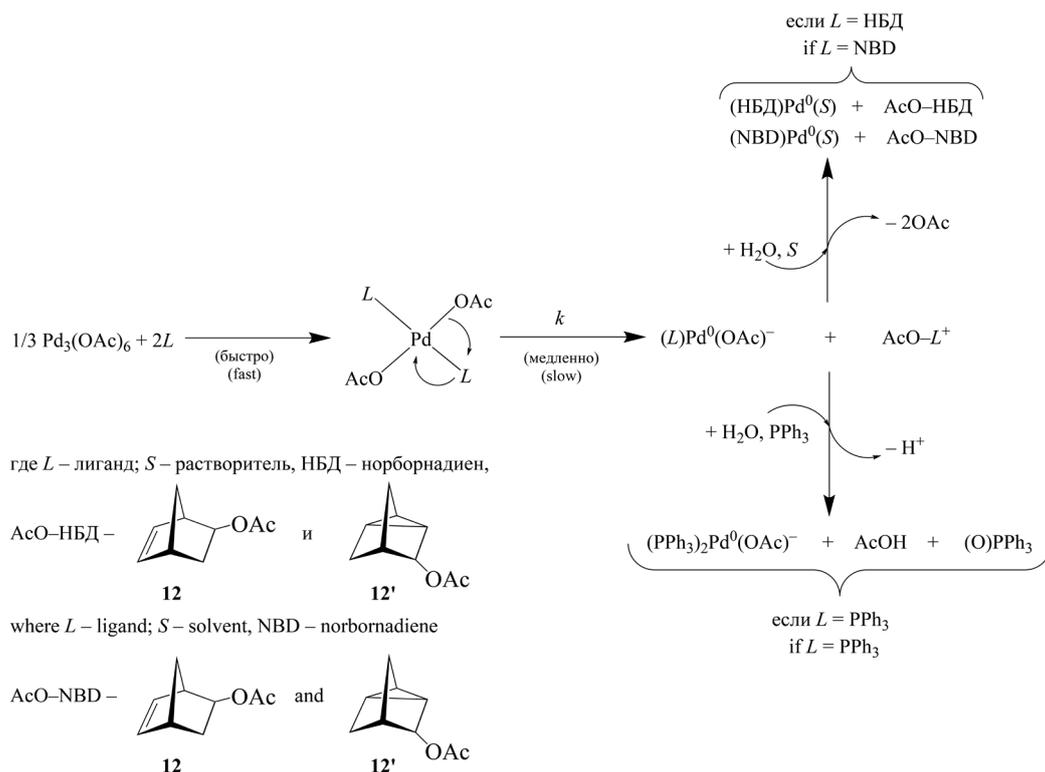


Рис. 4. Схема восстановления ацетата палладия до Pd⁰ с образованием активных интермедиатов нейтральной и анионной природы.

Fig. 4. Scheme of the reduction of palladium acetate to Pd⁰ with the formation of active intermediates of neutral and anionic nature.

Доказательств влияния протонного растворителя, выражающейся в стабилизации интермедиатов палладия дополнительными водородными связями, не обнаружено.

Механизм восстановления ацетата палладия в безлигандной системе с последующим окислительным присоединением АФ пока до конца не ясен. Восстановителем палладия могут выступать присутствующие в растворе следы воды или муравьиная кислота. Нельзя исключить участие самого АФ: формильный атом водорода может переходить на ацетатные группы с комплекса, высвобождая CO₂ и образуя CH₃COOH.

По данным ГХ-анализа установлено, что в ходе индукционного периода, связанного с формированием активного комплекса, увеличивается отклик двух сигналов, интенсивность которых пропорциональна концентрации ацетата палладия. Методами ЯМР и ГХ-МС показано, что они являются продуктами присоединения ацетатных групп к молекуле НБД **12** и **12'** (рис. 4). Важно отметить, что модельные эксперименты с уксусной кислотой в условиях каталитического аллилирования НБД при $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$ и отсутствии катализатора или АФ не приводят к образованию данных продуктов. Их получение без катализатора возможно только при значительно более высоких температурах [33].

Опыты с использованием дейтерированного АФ свидетельствуют об образовании продуктов с молекулярной массой 153. Атом дейтерия был обнаружен в норбореновом кольце. Очевидно, что он попадает туда при переносе с формильной группы. Это позволяет предположить образование интермедиата $\text{Pd}^{2+}(\eta^2\text{-экзо-НБД})(\text{OAc})-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$. На одной из стадий механизма, после координации НБД на комплексе Pd, происходит присоединение ацетат-иона к НБД, завершающееся β-гидридным элиминированием с образованием соединений **12-D₁** и **12'-D₁** (рис. 5).

После снятия ацетатных групп взаимодействия PdL₂ с АФ и НБД приводит к интермедиату $\text{Pd}(\eta^2\text{-экзо-НБД})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$. Образовавшийся в результате окислительного присоединения АФ комплекс $\text{Pd}^{2+}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$ способен к обмену фосфинового лиганда на экзо-координированную молекулу НБД. В результате, как и в безлигандной системе, образуется комплекс $\text{Pd}(\eta^2\text{-экзо-НБД})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$, дальнейшие превращения которого приводят к продуктам аллирования НБД.

В ходе ЦВА анализа системы НБД+АФ+Pd₃(OAc)₆+PPh₃, наблюдается не только комплекс $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-$, но и сигнал в районе $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = 0$ мВ, вероятно принадлежащий $\text{Pd}^0(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OAc})^-$, образуемому в результате стабилизации системы растворителем.

Из полученных данных становится понятным, почему варьированием количества PPh_3 в реакции аллилирования НБД с АФ невозможно кардинально изменить соотношение продуктов 1–3 в неполярных средах. Исходя из имеющихся представлений, для этой цели был применен подход по использованию стерически объемных третичных фосфинов. Такие фосфины могут способствовать протеканию стадии окислительного присоединения субстрата к палладию, а затем, в силу своего строения, влиять и на другие стадии. Окислительное присоединение ускоряется лигандами с сильными электронодонорными свойствами, повышающими электронную плотность на металлическом центре. Этот эффект наглядно проявляется в реакциях с участием аллилкарбоксилатов. Лиганды меньшего размера, например, PPh_3 могут образовывать активные дифосфиновые комплексы $(Pd(PR_3)_2)$. В некоторых случаях стерически объемные лиганды способствуют протеканию β -гидридного элиминирования, особенно, когда эта стадия является лимитирующей.

Сделан вывод, что фосфины с электроноацепторными заместителями способствуют образованию продуктов окислительного аллилирования

НБД 1–3. Такие лиганды облегчают β -гидридное элиминирование с участием атома водорода НБН кольца. Стерический фактор также играет немаловажную роль в процессе. Так, применение лигандов с малым коническим углом ($\theta < 145^\circ$) вызывает β -гидридное элиминирование в формильном фрагменте с образованием пропена. Более объемные лиганды направляют процесс в сторону получения продуктов аллилирования НБД. Следует, однако, учитывать, что чрезмерно большое значение конического угла фосфина, например, в случае тримезитилфосфина $(P(Mes)_3)$ с $\theta > 212^\circ$, приводит к ингибированию реакции, вероятно, из-за возникающих стерических затруднений при координации субстратов.

Таким образом, наилучшие показатели конверсии и селективности по продуктам 1–3 достигаются при использовании фосфинов с коническим углом θ близким к 145° , электронные параметры которых выше 2065 см^{-1} , что позволило добиться селективности выше 65% при получении изомера 1 и сохранении высокой активности катализатора.

Интересная информация получена при использовании изотоп-замещенных АФ с различной степенью замещения протия на дейтерий [35] (рис. 7).

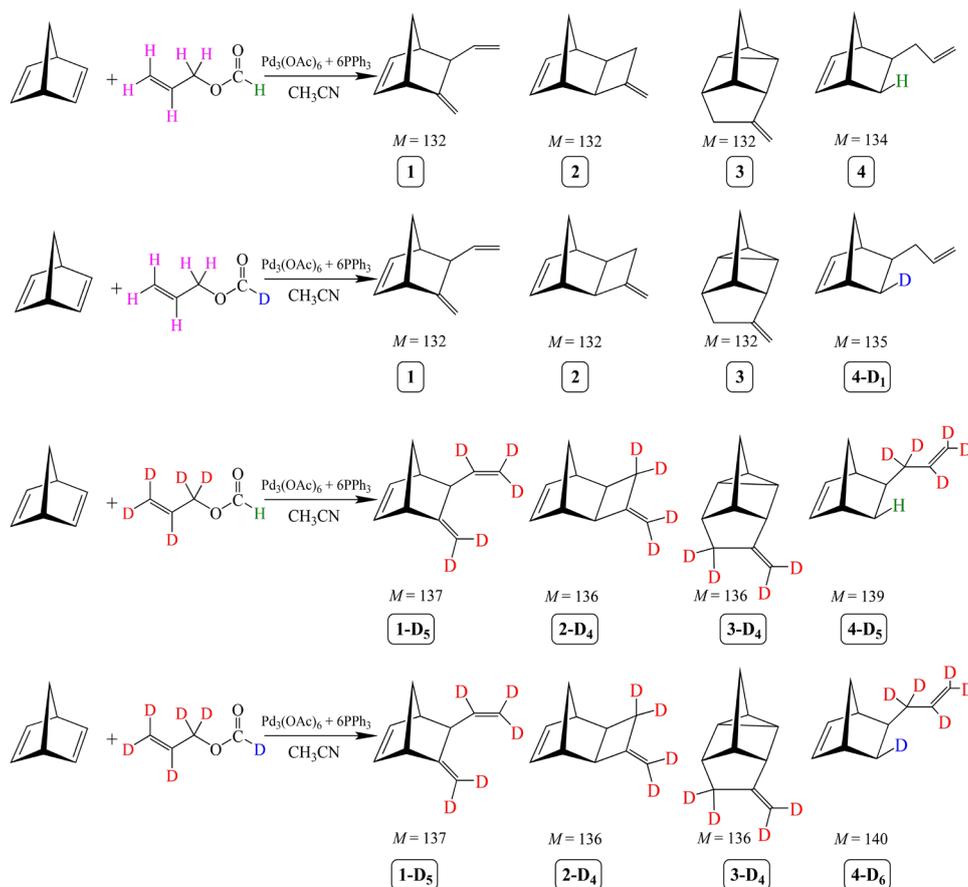


Рис. 7. Каталитическое аллилирование НБД под действием системы $Pd_3(OAc)_6 + 6PPh_3$, с использованием серии изотопзамещенных АФ.

Fig. 7. Catalytic NBD allylation under the action of the $Pd_3(OAc)_6 + 6PPh_3$ system using a series of isotopically substituted allyl formates.

Анализ масс-спектров продуктов показал, что при использовании АФ с дейтерированной меткой в формильной группе образуются продукты аллилирования **1–3**, **4** и **4-D₁** с молекулярными массами 132, 134 и 135 соответственно. Для АФ, дейтерированного по аллильному фрагменту, массы продуктов **1-D₅**, **2-D₄**, **3-D₄** и **4-D₅** одинарного аллилирования составляют 137, 136, 136 и 139. Использование полностью дейтерированного АФ дает продукты **1-D₅**, **2-D₄**, **3-D₄** и **4-D₆** с молекулярными массами 137, 136, 136 и 140. В зависимости от состава дейтерированного АФ в малых количествах образуются изомеры соединений **1** и **4**, а именно: **1'**, **1'-D₅**, **4'**, **4'-D₁**, **4'-D₅**, **4'-D₆**. Для соединения **2** это производные **2'** и **2'-D₄**, вероятно, формирующиеся в результате миграции двойной связи. Впервые обнаружено соединение **15** и его дейтерированные аналоги **5-D₁**, **5-D₅** и **5-D₆** (рис. 8). В незначительных количествах также образуются пропен C₃H₆, C₃H₅D, C₃HD₂ и C₃D₃, состав которого зависит от строения АФ.

Анализ строения продуктов позволил сформулировать ряд наиболее важных выводов:

1. Продукты каталитических реакций и положение атомов дейтерия в них аналогичны соединениям, полученным при стехиометрическом взаимодействии НБД с дейтерозамещенным бис(η³-аллил)никелем.

2. Строение всех продуктов окислительного аллилирования НБД **1–3** совпадает для различных аллилирующих агентов, а также при использовании никеля и палладия.

3. Продукт восстановительного аллилирования НБД **4** в каталитическом варианте образуется только при использовании АФ и палладиевых комплексов. Это соединение также наблюдается при стехиометрическом взаимодействии НБД с гомолигандными аллильными комплексами переходных металлов. Стереохимия соединения **4** определяется экзо-направлением атаки гидридного переноса и аллила по отношению к НБН кольцу.

4. Направление гидридного переноса для всех продуктов имеет общий характер и связано с разрывом β-связи С–Н относительно атома металла. Эта стадия может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного фрагментов.

5. Образование продуктов **1** и **5** предполагает формирование интермедиата с циклопентановым фрагментом и наличие формильного водорода в палладиевом комплексе.

6. Соединения **1'**, **3**, **3'**, **4'** и их дейтерированные аналоги формируются в результате η⁴-координации НБД на атоме палладия, вызывающей активацию второй двойной связи в молекуле и приводящей к нортрициклановым продуктам.

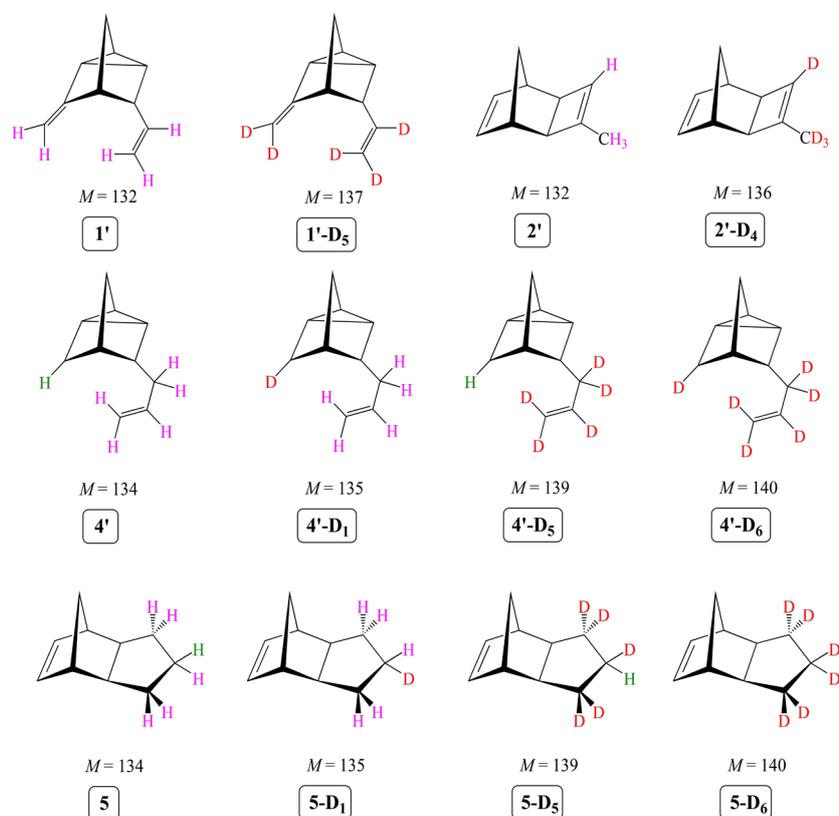


Рис. 8. Структура побочно образующихся аналогов продуктов аллилирования НБД.

Fig. 8. Structure of side-produced analogs of NBD allylation products.

7. Соединения **2** и **3**, образуются в результате перегруппировки аллильного фрагмента на стадиях [2+2]- или [2+4]-присоединения.

8. Образование изомеров **2'** и **3'** происходит в результате миграции двойной связи в координированном на атоме палладия аллильном фрагменте на стадии β -гидридного переноса.

9. Формильный фрагмент сохраняется в координационной сфере комплекса палладия на протяжении всего каталитического цикла вплоть до стадии β -гидридного переноса, направление которой определяет структуру и соотношение продуктов (рис. 9).

Информация, полученная при использовании дейтерозамещенных АФ, все же недостаточна для обсуждения природы лимитирующей стадии. Учитывая вариативность гидридного переноса, скорость-определяющие стадии могут различаться для продуктов **1–4**. Поэтому проведены дополнительные кинетические исследования с АФ- D_1 , дейтерированным по формильной группе. Первая серия экспериментов заключалась в совместном

применении АФ и АФ- D_1 для создания конкурентных условий. Оценку кинетического изотопного эффекта (КИЭ) осуществляли сопоставлением концентраций продуктов **4** и его дейтерированного аналога **4- D_1** , образующихся параллельно при использовании каталитической системы $Pd_3(OAc)_6$ и с применением одинаковых количеств АФ и АФ- D_1 . Полагая, что механизм реакции не изменяется для различных изотопов, образование продуктов **4** и **4- D_1** должно иметь одинаковое кинетическое описание. Тогда отношение концентраций продуктов будет постоянным во времени и равным отношению наблюдаемых констант скорости.

Вторую серию экспериментов с участием АФ и АФ- D_1 проводили отдельно в идентичных условиях, минимизирующих образование побочных продуктов. Для этого АФ брали в недостатке (10%) по отношению к НБД. С этой же целью концентрации продуктов, с учетом низкой скорости реакции при 25 °С, определяли при низких конверсиях реагентов (не выше 5%). Отсчет времени осуществляли после завершения индукционного периода (рис. 10).

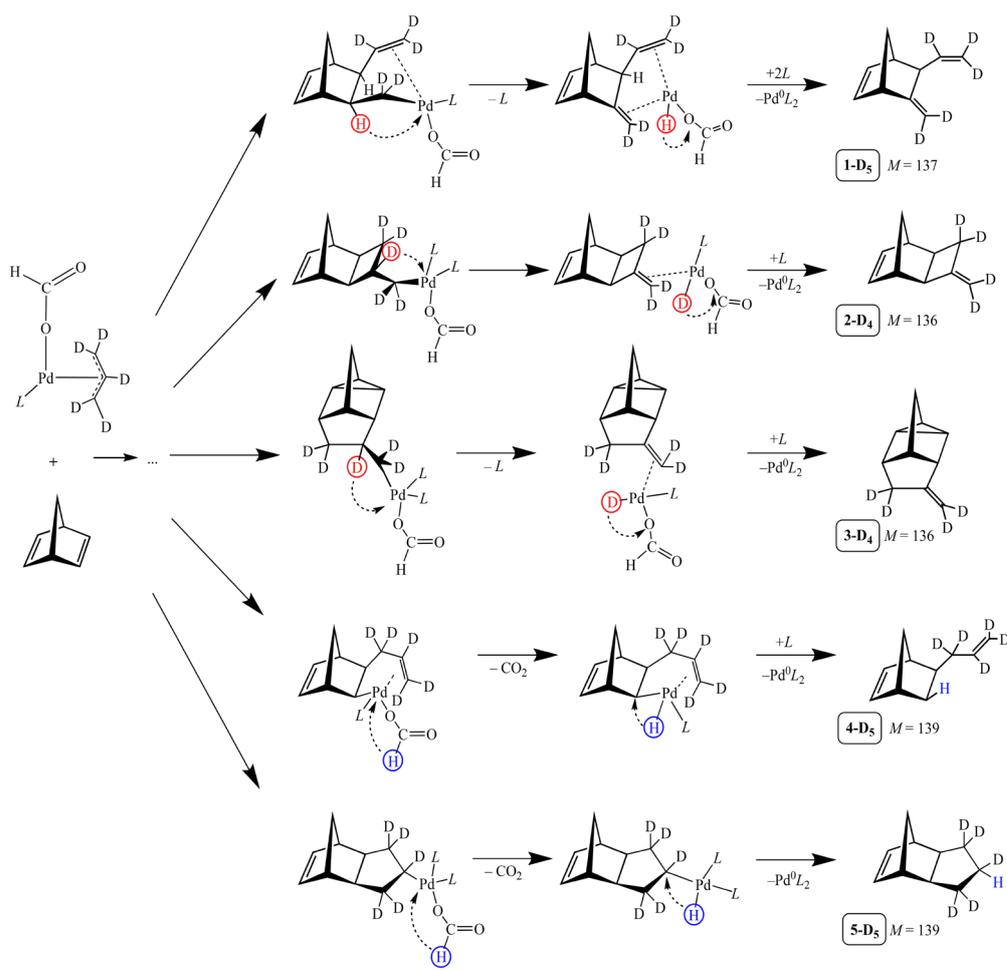


Рис. 9. Варианты направления стадии β -гидридного переноса для ключевых интермедиатов в реакции каталитического аллилирования НБД.

Fig. 9. Options for the direction of the β -hydride transfer step for key intermediates in the catalytic NBD allylation reaction.

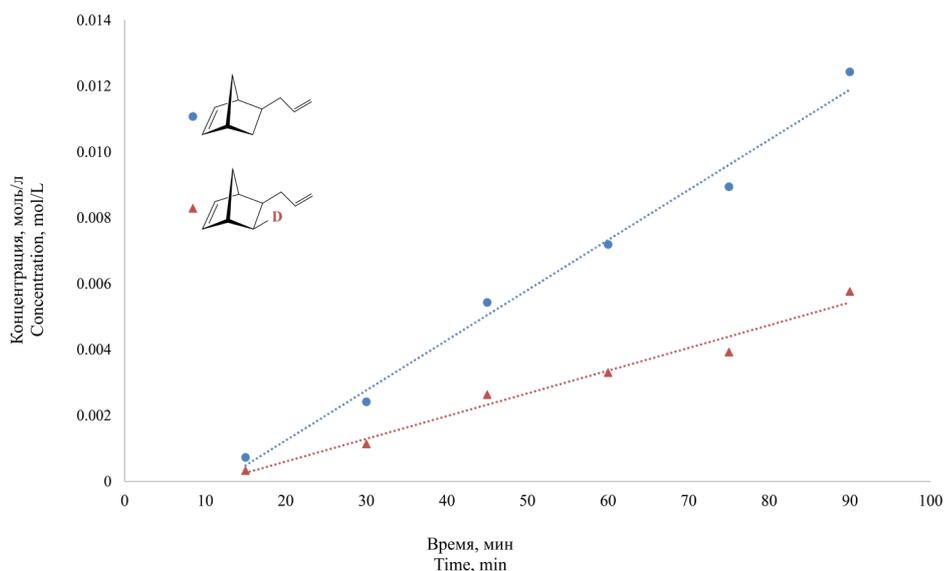


Рис. 10. Зависимость соотношения продуктов гидроаллилирования НБД 4 и 4-D₁ от времени.
Fig. 10. Time dependence of the ratio of NBD 4 and 4-D₁ hydroallylation products.

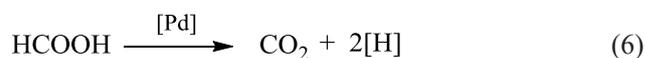
Значения КИЭ, полученные в двух сериях экспериментов, полностью совпадают: $K_{КИЭ} = 2.2 \pm 0.2$. Достаточно высокое значение КИЭ исключает из рассмотрения изотоп-нечувствительные стадии, такие как *транс*-металлирование и диссоциацию продукта [36]. Весьма вероятно, на лимитирующей стадии процесса происходит образование С–Н-связи (β -гидридный перенос или восстановительное элиминирование). Предположение о β -гидридном переносе как о лимитирующей стадии в каталитическом цикле механизма гидроаллилирования НБД рассматривалось также в наших теоретических работах [37].

Таким образом, все соединения, образующиеся в процессе аллилирования НБД, формально можно рассматривать как аддукты НБД с фрагментами $[C_3H_4]$, $[C_3H_6]$, $[H]$ и $[COOH]$. Источником этих гипотетических частиц или молекул являются аллильные фрагменты и формильная группа, изначально входящие в состав АФ. Для протекания реакции необходимо, чтобы аллильные производные ($All-X$) с активированной связью $All-X$ окислительно присоединялись к комплексам Pd^0 с образованием аллил-палладиевого интермедиата. Затем молекула НБД координируется на атоме металла, вызывая η^3 – η^1 -изомеризацию аллильного лиганда, и внедряется по связи η^1 -аллил–металл. В результате формируется интермедиат, в котором, в зависимости от типа координированного на атоме палладия лиганда, осуществляются различные направления циклизации. Каталитический цикл завершается β -гидридным переносом, образованием продуктов и регенерацией Pd^0L_2 частиц. Гидридный перенос может протекать по различным направлениям.

Совокупность полученных нами экспериментальных данных позволяет предположить непротиворечивый механизм процесса, объясняющий образование всех продуктов аллилирования НБД при использовании АФ в качестве аллилирующего агента (рис. 11, 12).

Образование продуктов вторичного аллилирования НБД происходит по аналогичному механизму. В качестве субстратов выступают моно-аддукты, содержащие активную внутрициклическую НН связь, способную координироваться на атоме палладия в аллильном комплексе (рис. 12). Выход продуктов зависит от активности двойной связи в соответствующем моно-аддукте. Продукты нортрициклановой структуры не образуются, так как в этом случае невозможна η^4 -координация реагентов.

Восстановление двойных связей вероятно связано с образованием в реакционной смеси муравьиной кислоты, являющейся гидрирующим агентом. Один из возможных путей ее разложения в присутствии палладиевого катализатора связан с образованием углекислого газа и водорода. Анализ газовой фазы в реакторе действительно показал образование углекислого газа, что подтверждает наши предположения. Дополнительные эксперименты свидетельствуют об устойчивости исследуемой каталитической системы. Образующаяся муравьиная кислота вступает в дальнейшие превращения, не оказывая дезактивирующего воздействия, вероятно, из-за разложения на палладию (6).



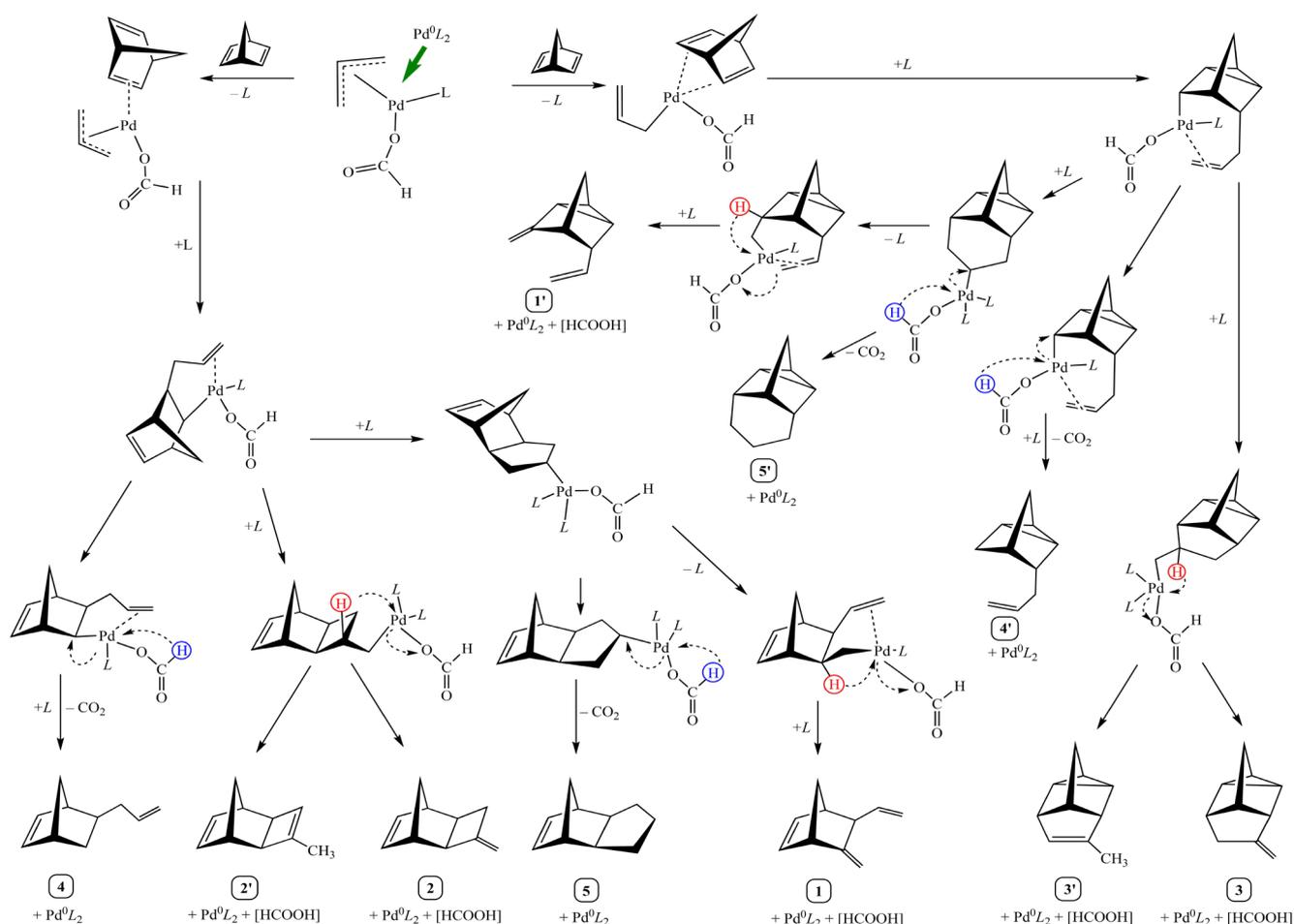


Рис. 11. Механизм каталитического аллилирования НБД аллилформиатом на палладиевых катализаторах.
 Fig. 11. Mechanism of catalytic NBD allylation with allyl formate on palladium catalysts.

С этим превращением связано образование некоторого количества продуктов гидрирования НБД. Таким образом, АФ в условиях протекания процесса одновременно выступает в качестве аллилирующего и гидрирующего агента.

В соответствии с механизмом (рис. 12) формирование соединений 1–3 в присутствии АФ происходит аналогично другим аллиловым эфирам. Ключевую роль в образовании продуктов гидрирования и гидроформилирования НБД и соединений 1–4 играет гидридный комплекс



переноса. Для всех R , являющихся алкильными или арильными радикалами, распад этого интермедиата в результате восстановительного элиминирования приводит к образованию кислоты $RCOOH$. В случае $R = H$ ситуация принципиально иная.

Все направления реализуются одновременно, их соотношение зависит от многих факторов, в том числе, конверсии НБД. Можно предположить,

что комплекс $L_nPd \begin{matrix} \diagup \text{OCOR} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$ участвует в следующих

превращениях (рис. 13 и 14).

На основании совокупности полученных данных с учетом ранее предложенных механизмов реакции для палладиевых и никелевых каталитических систем, были сделаны следующие выводы. Использование палладиевых комплексов позволяет разработать и варьировать состав каталитической системы, а также условия ее функционирования, для селективного получения соединений 1 и 4, добиваясь при этом высоких значений конверсии реагентов. В то же время эффективное получение продуктов 2 и 3 возможно только в случае применения никелевых катализаторов, имеющих

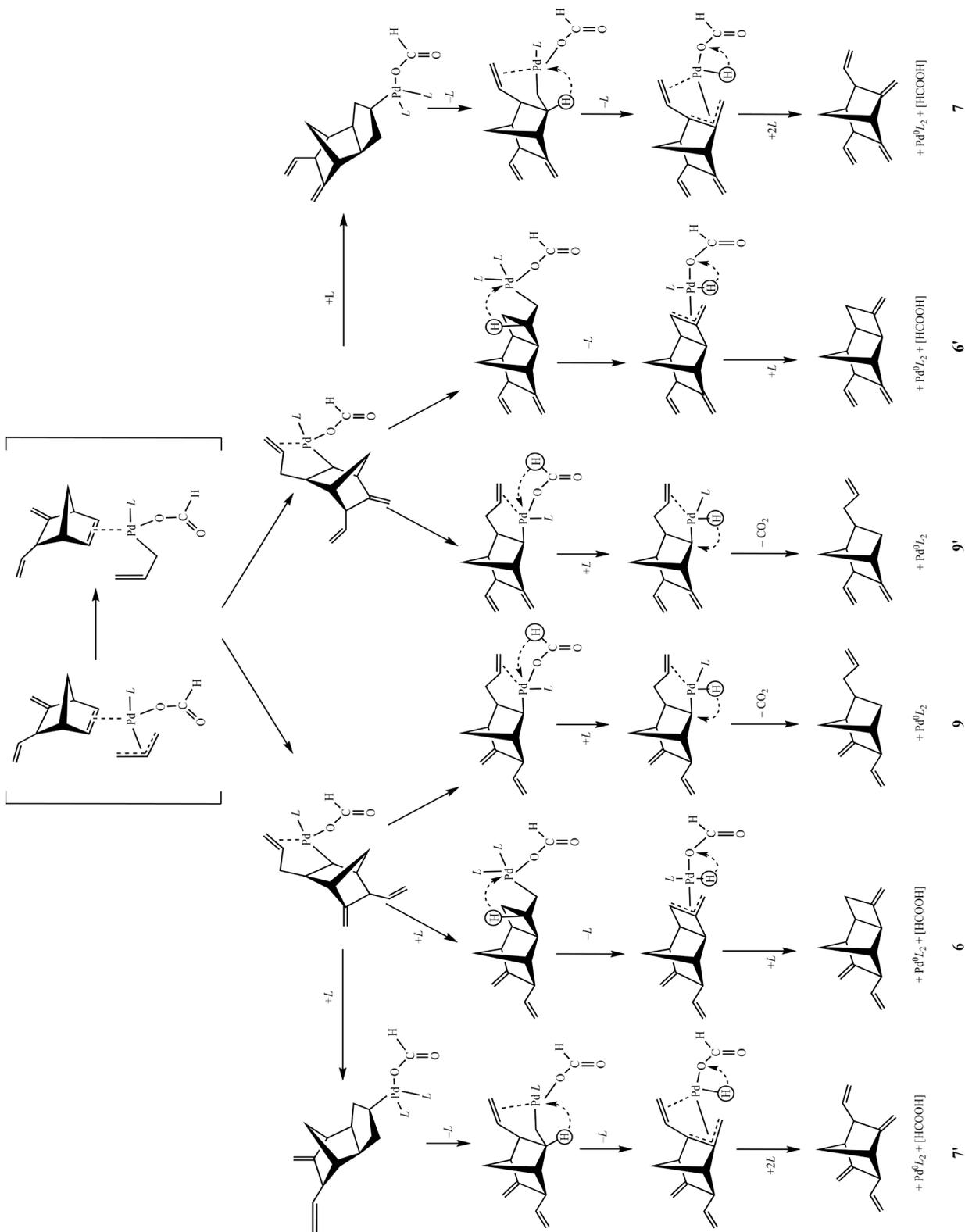


Рис. 12. Механизм образования продуктов двойного аллилирования НБД.
 Fig. 12. Mechanism of formation of double NBD allylation products.

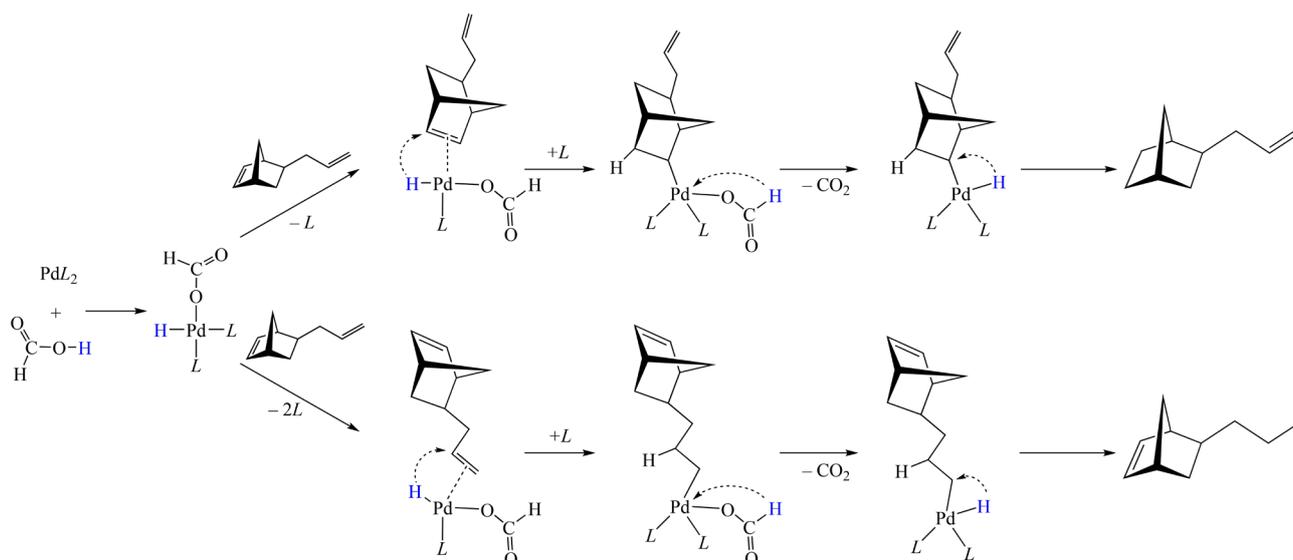


Рис. 13. Механизм образования продукта аллилирования НБД с одновременным гидрированием.

Fig. 13. Mechanism of formation of NBD allylation product with simultaneous hydrogenation.

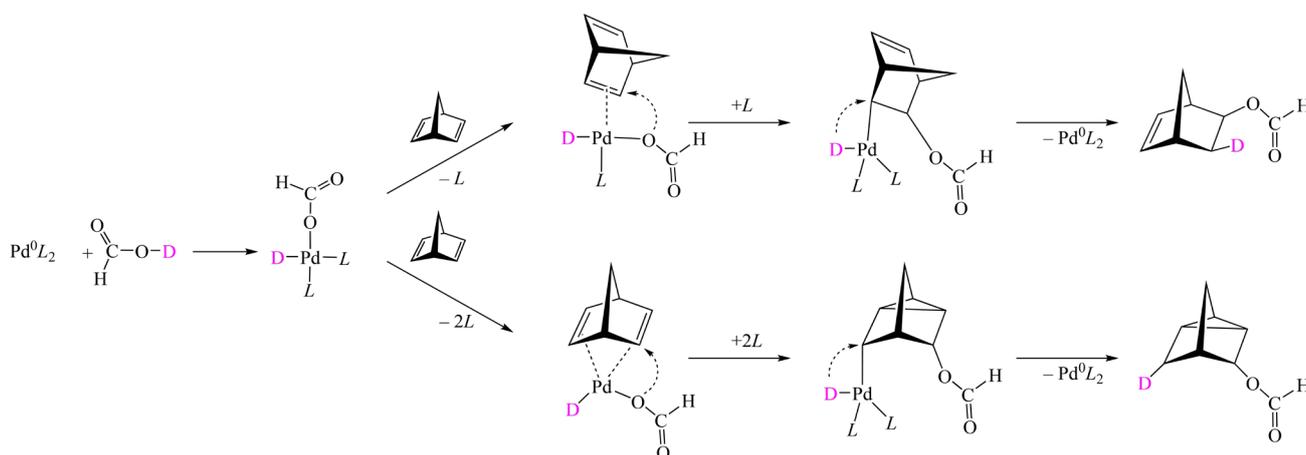


Рис. 14. Механизм образования продуктов гидроформилирования НБД.

Fig. 14. Mechanism of formation of NBD hydroformylation products.

другой координационный полиэдр и более широкие возможности для координации дополнительных молекул фосфорсодержащих лигандов. Полученные представления о механизме каталитического аллилирования НБД позволили создать первые успешные прототипы гетерогенных катализаторов, основанных на иммобилизации металло-комплексов на различные носители с сохранением структуры активных центров при селективном получении продуктов 1–4 [38].

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

В дополнение к экспериментальным исследованиям на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина проводились теоретические исследования реакций

с участием НБД, в частности, окислительного и восстановительного аллилирования НБД аллилформиатом. Квантово-химическое моделирование позволило в ряде случаев объяснить экспериментальные факты, уточнить механизм реакции, выявить ключевые стадии и интермедиаты, а также спрогнозировать влияние хиральных лигандов на энантиоселективность аллилирования НБД.

Расчеты выполнены в скалярно-релятивистском приближении метода функционала плотности (DFT) в программах Priroda [39, 40] и ORCA 5.0.3 [41, 42]. Оптимизация геометрии всех реагентов, продуктов, переходных состояний (ПС) и интермедиатов проведена в обменно-корреляционном функционале PBE³ [43]

³ PBE – обменно-корреляционный функционал Пердю-Бурке-Эрнцхофа. / PBE is Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional.

и полноэлектронном базисе L11⁴ [44]. Расчеты, описанные в разделе по оценке энантиоселективности дополнительно уточнялись в гибридном функционале с поправками на дальное действие ω B97X-D3(BJ)⁵ [45] и полноэлектронном базисе ZORA-def2-TZVP⁶ [46] для P, O, C, H и SARC-ZORA-TZVP⁷ [47] для Pd. Соответствие оптимизированных структур минимумам или ПС подтверждали анализом частот колебаний. Для проверки связи локализованных ПС с продуктами и реагентами стадии выполнялся расчет внутренней координаты реакции (IRC). Термодинамические параметры рассчитаны для 25 °C.

Поправки к энергиям сольватации получены в рамках модели PCM-SMD⁸ [48] для ацетонитрила ($\epsilon = 35.7$).

В бесфосфиновой каталитической системе с высокой селективностью до 95% [21] образуется продукт восстановительного аллилирования НБД аллилформиатом 5-аллил-2-норборнен (4). Квантово-химические расчеты позволили выделить два наиболее вероятных маршрута образования продукта 4. На рис. 15 представлены результаты моделирования механизма восстановительного аллилирования для двух типов координации НБД, направленного на выяснение стереостроения продукта.

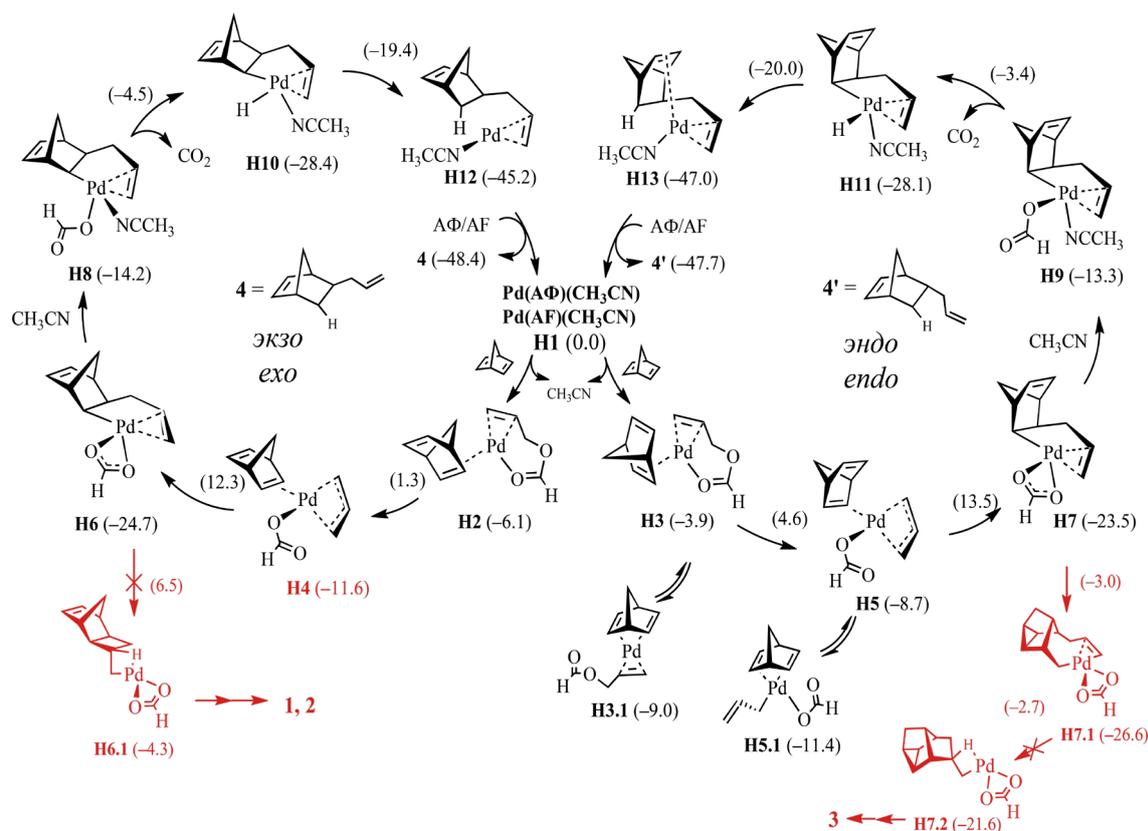


Рис. 15. Каталитические циклы образования стереоизомеров 5-аллил-2-норборнена 4 и 4'.

В скобках указаны энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль)

Fig. 15. Catalytic cycles for the formation of stereoisomers of 5-allyl-2-norbornene 4 and 4'.

Gibbs energies are indicated in parentheses (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol).

⁴ L11 – полноэлектронный двухэкспоненциальный базисный набор, построенный по типу корреляционно-согласованного поляризационного валентно-расщепленного базисного набора Данинга cc-pCVDZ. / L11 is all electron double zeta basis set, built according to the type of correlation-consistent polarization valence-split Dunning basis set cc-pCVDZ.

⁵ ω B97X-D3(BJ) – гибридный обменно-корреляционный функционал с поправками на дальное действие с включением дисперсионных поправок по Гримме. / ω B97X-D3(BJ) is hybrid exchange-correlation functional corrected for long-range interaction with the inclusion of Grimme dispersion corrections.

⁶ ZORA-def2-TZVP – трехэкспоненциальный поляризационный валентно-расщепленный базисный набор для расчетов в регулярном приближении нулевого порядка (ZORA). / ZORA-def2-TZVP is valence triple zeta polarization basis set for calculations in zero regular approximation (ZORA).

⁷ SARC-ZORA-TZVP – трехэкспоненциальный поляризационный валентно-расщепленный базисный набор, учитывающий релятивистские поправки для тяжелых элементов, для расчетов в регулярном приближении нулевого порядка (ZORA). / SARC-ZORA-TZVP is valence triple zeta polarization basis set for calculations in zero regular approximation (ZORA) taking into account relativistic corrections for heavy elements.

⁸ PCM-SMD is Polarizable Continuum Model and Solvation Model of Density.

Начальные стадии механизма связаны с формированием каталитически активных комплексов Pd(АФ)(CH₃CN) (**H1**) и Pd(АФ)(НБД) (**H2**, **H3**) из Pd(CH₃CN)₃ и молекул АФ и НБД. Далее следует стадия окислительного присоединения (**H2**→**H4**, **H3**→**H5**), которая, как показали расчеты [49], может иметь два ПС. Отличие между ними заключается в количестве атомов, участвующих в формировании ПС. В одном ПС задействован один атом О, а в другом, более предпочтительном – оба.

Поскольку внутримолекулярное изменение η²-экзо/η²-эндо ориентации НБД лиганда невозможно, то на стадии координации НБД на атоме Pd предопределяется стереостроение продукта: *экзо* (**4**) или *эндо* (**4'**).

Далее следует формирование С–С связи между аллильным лигандом и НБД (**H4**→**H6**, **H5**→**H7**), которое связано с заметным понижением свободной энергии Гиббса системы. Данная стадия также характеризуется наибольшей энергией активации на всем пути реакции: 22.1 и 23.9 ккал/моль соответственно для маршрутов образования продуктов **4'** и **4**. С учетом возможности изомеризации комплекса **H5** в более стабильный **H5.1** энергия активации маршрута образования продукта **4'** будет равна 24.8 ккал/моль, что на 0.9 ккал/моль превышает энергию для продукта **4**. С учетом энергии сольватации энергетическая разница между энергиями скорость-определяющих ПС сокращается до 0.1 ккал/моль, что указывает на возможность наблюдать смесь стереоизомеров **4** и **4'**.

Последующие стадии связаны с гидридными переносами (**H8**→**H10**→**H12** и **H9**→**H11**→**H13**) с формиатного лиганда на атом Pd и обратно с атома Pd на аллилнорборненовое производное. Как и в случае стадии формирования С–С связи, стадии гидридного переноса с участием *экзо*- и *эндо*-НБН фрагмента имеют близкие энергии активации. На заключительной стадии образованный продукт замещается молекулой АФ и, таким образом, формируется каталитически активный комплекс **H1**, который возвращается в следующий каталитический цикл.

Детальные квантово-химические расчеты не исключают альтернативный маршрут образования *экзо*-продукта **4**, в котором β-гидридное элиминирование предшествует стадии формирования связи С–С (механизм **B**, рис. 16). Механизм **B** ответвляется сразу после стадии окислительного присоединения. В результате разрыва С–Н связи в формиатном лиганде в **H14** образуется гидридный интермедиат **H15**, способный превращаться по следующему маршруту: сначала формируется связь С–С (**H15**→**H16**), затем присоединяется молекула CH₃CN (**H16**→**H10**), далее происходит гидридный перенос с атома Pd на НБД-фрагмент (**H10**→**H12**) и, наконец, отщепляется продукт.

Как и в случае механизма **A**, максимальный активационный барьер на пути реакции, протекающей по механизму **B**, имеет стадия формирования связи С–С. Учет сольватации в рамках SMD и включение двух молекул растворителя (ацетонитрила)

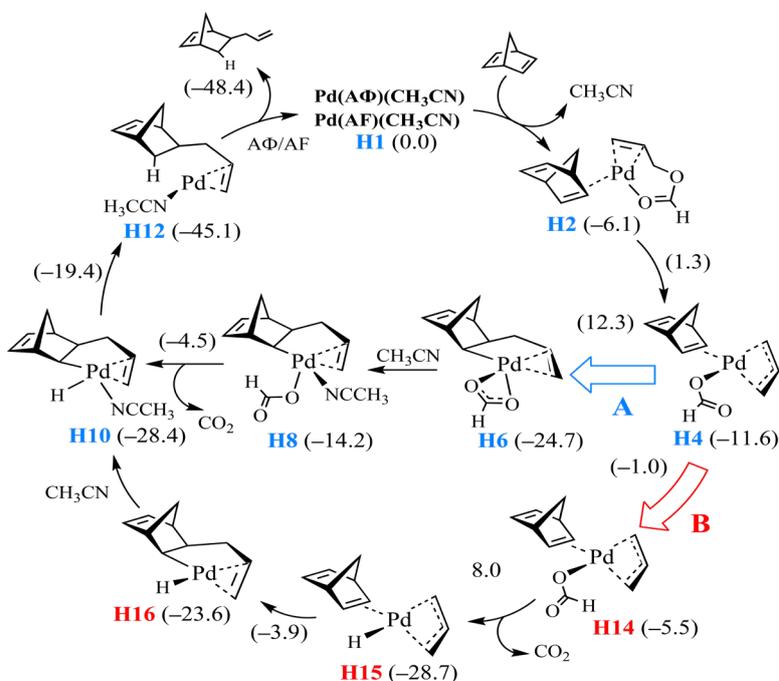


Рис. 16. Маршруты образования *экзо*-5-аллил-2-норборнена (**4**) согласно механизмам **A** и **B**. В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно **H1**.

Fig. 16. Routes of formation of *exo*-5-allyl-2-norbornene (**4**) according to mechanisms **A** and **B**. Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to **H1** are given in parentheses.

приводят к значениям энергии активации данной стадии равной 21.0 и 20.8 ккал/моль для маршрутов **A** и **B** соответственно. Таким образом, согласно результатам теоретических исследований, продукт **4** образуется по двум маршрутам с практически равными вкладами в механизм реакции (рис. 16).

Квантово-химические расчеты позволили уточнить природу проявляемого в этой реакции КИЭ. Экспериментальная оценка КИЭ [36] аллилирования составляет 2.2, что могло бы свидетельствовать о том, что стадия разрыва С–Н связи при гидридном переносе является скоростью-определяющей. Но по данным квантово-химических расчетов [50] в этом случае величина КИЭ оказалась бы заметно больше значения 4.7. Отличие объясняется тем, что, согласно [51], КИЭ зависит не только от константы скорости (k) скоростью-определяющей стадии (которой согласно расчетам является стадия разрыва С–С связи, но в этом случае КИЭ = ~1), но и k стадии, предшествующей или следующей за скоростью-определяющей. В обоих механизмах стадия гидридного переноса с формильного лиганда является необратимой и, в этом случае, экспериментально наблюдаемая величина КИЭ представляет собой усредненную величину, определяемую k стадий разрыва С–Н и С–С связей.

Высокую селективность по продукту **4** в бесфосфиновой системе можно объяснить кинетическими препятствиями ($\Delta\Delta G_{298}^\ddagger = 24\text{--}31$ ккал/моль) при формировании последующих С–С связей (**H6**→**H6.1** и **H7**→**H7.1**→**H7.2**), необходимых для получения продуктов аллилирования **1–3**. В присутствии фосфинов, в частности PPh_3 , активационные барьеры данной стадии заметно снижаются и, таким образом, образуются все возможные продукты **1–4**.

Проведенные квантово-механические расчеты стабильности соединений **2** и **3** и их изомерных аналогов показывают, что изомер **2'** термодинамически предпочтительнее, чем **2** на 0.73 ккал/моль (ΔG_{298}°). Изомер **3** термодинамически предпочтительнее, чем **3'** на 1.27 ккал/моль (ΔG_{298}°). Этот вывод полностью согласуется с выходами этих изомеров для безфосфиновых систем. Однако реальный выход соединения **2** увеличивается при введении фосфина в систему, что говорит о влиянии кинетических факторов.

На рис. 17 представлен механизм образования продукта **3**. 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 $\text{Pd}(\eta^2\text{-эндо-НБД})(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$ (**A4**). Поскольку координация НБД предопределяет стереостроение продукта, дальнейшие превращения интермедиата **A4** приводят к продукту *эндо*-строения **3**.

Структура продукта **3** предполагает последовательное формирование трех С–С связей. Рассмотрены различные маршруты формирования первой и последующих углеродных связей. В случае предварительной η^2/η^4 – изомеризации НБД-лиганда и присоединения PPh_3 -лиганда энергия активации формирования первой С–С связи оказывается наименьшей из возможных (**A5**→**A6**, $\Delta G_{298}^\ddagger = 25.4$ ккал/моль). Альтернативные маршруты формирования первой С–С связи связаны с преодолением значительно более высоких активационных барьеров. Следовательно, первой образуется С–С связь между аллильным и НБД-лигандами.

Наиболее низкоэнергетический, а, следовательно, наиболее вероятный маршрут формирования второй С–С связи связан с образованием

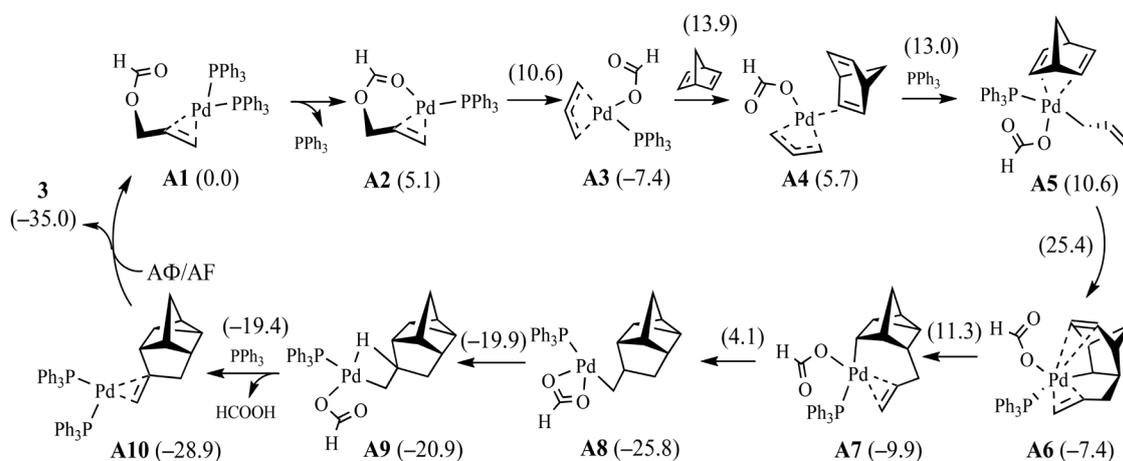


Рис. 17. Механизм образования продукта *эндо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов.

В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно **A1**.

Fig. 17. Mechanism of formation of NBD *endo*-allylation product with indication of key intermediates.

The Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to **A1** are given in parentheses.

циклопропанового фрагмента в НБН производном (**A6**→**A7**). Стадия характеризуется заметным активационным барьером (ΔG_{298}^\ddagger) в 18.7 ккал/моль, но сопровождается заметным понижением энергии. 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 соответственно [52].

Интересной особенностью данного маршрута является образование интермедиата **A9** с С–Н агостическим взаимодействием с Pd. На заключительных стадиях элиминируется продукт *эндо*-аллилирования **3** и молекула HCOOH путем присоединения молекул PPh_3 и АФ. Таким образом, комплекс **A1** возвращается в каталитический цикл.

На рис. 18 представлен механизм образования продукта восстановительного аллилирования **4** в присутствии фосфинов. Из механизмов аллилирования в присутствии PPh_3 наиболее вероятным является механизм А. Но в отличие от ранее описанного механизма А, в присутствии фосфина формирование С–С связи происходит между η^1 -аллильным и НБД-лигандами, этому 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 **4** и CO_2 .

Интермедиат **A13**, формирующийся в маршруте образования продукта **4**, является ключевым по отношению к региоселективности реакции аллилирования. Его различные превращения приводят либо к продукту восстановительного аллилирования **4**, либо к продуктам окислительного аллилирования **1** и **2**. Последние получают в ходе формирования второй связи С–С с образованием НБН производного с четырехчленным циклическим фрагментом (**A14**). Именно благодаря фосфину активационный барьер этого превращения заметно снижается ($\Delta G_{298}^\ddagger = 12.6$ ккал/моль).

Другим важным ключевым интермедиатом является **A14**, определяющий селективность реакции по отношению к продуктам **1** и **2**. В зависимости от разрываемой связи С–Н или С–С соответственно образуется продукт **1** или **2**. С кинетической точки зрения разрыв связи С–Н протекает быстро ($\Delta G_{298}^\ddagger = 4.5$ ккал/моль), но при условии предварительного формирования агостического комплекса **A15**.

Другой маршрут превращения **A14** приводит к продукту **1**, особенностью образования которого является необходимость разрыва С–С связи в фрагменте $C_7H_8C_3H_5$. Детальные квантово-химические расчеты позволили объяснить механизм данного превращения, которое протекает по механизму

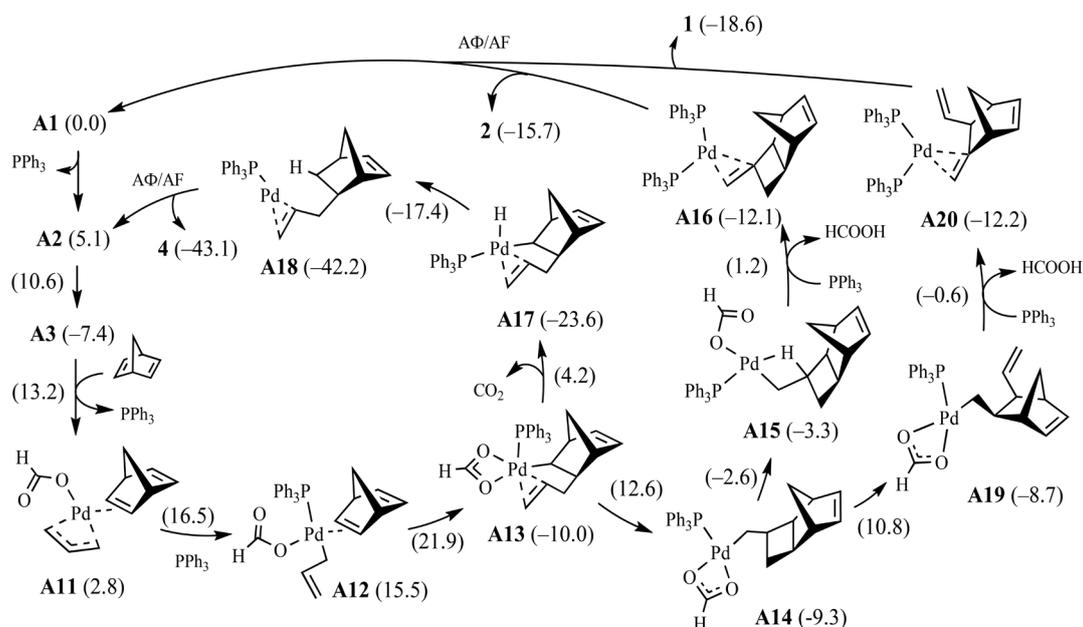


Рис. 18. Механизм образования продукта *экзо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов.

В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно **A1**.

Fig. 18. Mechanism of formation of NBD *exo*-allylation product with indication of key intermediates. The Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to **A1** are given in parentheses.

β -углеродного элиминирования. Наиболее вероятным является разрыв связи в метиленициклобутановом фрагменте интермедиата **A14**. При этом разрыв C–C и формирование новой Pd–C связей протекает в одну стадию, т.е. согласованно с активационным барьером в 20.0 ккал/моль. Последующие стадии механизма образования продукта **1** связаны с внутримолекулярной изомеризацией и гидридным переносом с НБН производного на формиатный 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 . Это связано с существенным повышением энергии Гиббса системы при координации второй молекулы фосфина в виду стерических

отталкиваний внутри комплекса. Следовательно, прямой корреляции между соотношением фосфинов и селективностью образования продуктов аллилирования наблюдаться не будет. Это объясняет более слабое влияние мольного соотношения P/Pd на селективность реакции по сравнению с Ni-содержащей каталитической системой [25].

В заключительной части приведем результаты теоретического моделирования энантиоселективной чувствительности аллилирования НБД. Каждый из продуктов **1–4** обладает энантиомерами в виду наличия хиральных центров. В связи с тем, что одно из координационных мест в реагенте стадии образования первой C–C связи (рис. 19) занимает фосфиновый лиганд, то логично предположить, что строение этого фосфина влияет на энантиоселективность аллилирования.

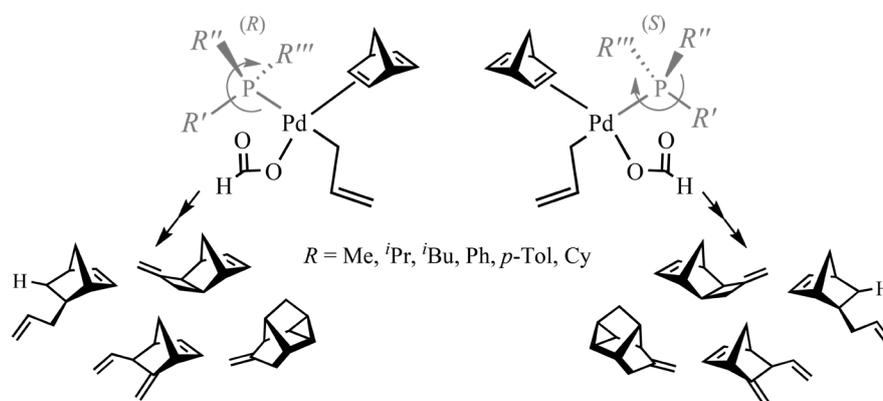


Рис. 19. Строение энантиомеров продуктов аллилирования (**1–4**) в зависимости от природы фосфинового лиганда в реагенте стадии формирования первой C–C связи.

Fig. 19. Structure of enantiomers of allylation products (**1–4**) depending on the nature of the phosphine ligand in the reagent of the stage of formation of the first C–C bond.

Таблица. Теоретическая оценка регио- и энантиоселективности аллилирования НБД в присутствии хиральных фосфинов
Table. Theoretical evaluation of the regio- and enantioselectivity of NBD allylation in the presence of chiral phosphines

Фосфин Phosphine	Соотношение региоизомеров, % Ratio of regioisomers, %		Соотношение энантиомеров, % Ratio of enantiomers, %	
	<i>экзо</i> <i>exo</i>	<i>эндо</i> <i>endo</i>	<i>экзо</i> <i>exo</i>	<i>эндо</i> <i>endo</i>
PPh_3	81	19	50:50	50:50
$\text{PPh}(^i\text{Bu})(^i\text{Pr})$	99.7	0.3	91:9	91:9
$\text{PPh}(^i\text{Pr})\text{Me}$	99	1	98:2	98:2
$\text{P}(^i\text{Bu})(^i\text{Pr})\text{Me}$	93/99.9*	7/0.1*	19:81	94:6
$\text{P}(p\text{-Tol})(\text{Cy})(\text{Ph})$	18/80*	82/20*	96:4	60:40

*в зависимости от конфигурации исходного фосфина.

*depending on the configuration of the initial phosphine.

В проведенных нами расчетах [53] использованы четыре модельных фосфина: метилизопропилфенилфосфин $PPh(iPr)(Me)$, изопропилизобутилфенилфосфин $PPh(iBu)(iPr)$, метилизопропилизобутилфосфин $P(iBu)(iPr)(Me)$ и циклогексилфенил(*n*-толил)фосфин $P(p-Tol)(Cy)(Ph)$.

Поскольку энантиомерный избыток связан с разницей в энергиях ПС с различной (*R/S*) конфигурацией фосфина, то желательное присутствие в хиральном фосфине только одной арильной группы. Согласно таблице, две арильные группы или их отсутствие приводят к уменьшению энантиомерного избытка. Проведенные расчеты предсказывают принципиальную возможность получения энантиомерно чистых производных НБН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До недавнего времени синтез карбоциклических соединений на основе НБН и НБД осуществлялся во многом эмпирически, путем интуитивного перебора катализаторов, лигандного окружения и реакционных условий. В последние 15–20 лет начались систематические исследования кинетики и механизмов реакций с участием НБН и НБД, а также применение для таких объектов и процессов методов квантовой химии. Синергизм этих интенсивно развивающихся направлений уже сейчас позволяет направленно разрабатывать и оптимизировать реакционные условия с целью получения индивидуальных продуктов, а на их основе и материалов с особыми свойствами. Дальнейшее развитие подобной стратегии, продемонстрированное на примере работ по изучению реакции аллилирования НБД, выполненных в последние годы на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА), заключающееся в сочетании теоретических и экспериментальных подходов при обязательном наличии обратных связей, позволит не только снизить трудоемкость и оптимизировать экспериментальные исследования, но и еще лучше понять механизмы изучаемых процессов. Уже сейчас не только разработаны новые гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе комплексов никеля и палладия для реакций аллилирования и гидроаллилирования НБД, в которых оптимизированы условия селективного получения 5-аллилнорборнена-2 и 5-метил-6-винилнорборнена-2, но также созданы все необходимые предпосылки для поиска методов проведения энантиоселективных синтезов НБН производных. Получение соединений с энантиомерной чистотой открывает новые возможности для их применения в медицине и химии полимеров, синтезе

материалов, обладающих особыми свойствами. Представляется перспективным продолжение исследований по разработке новых гетерогенных каталитических систем, имеющих несомненные технологические преимущества перед гомогенными.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00123), с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010). Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской Академии Наук.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-73-00123) and performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use of RTU MIREA (agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021 (unique identification number 2296.61321X0010)). Quantum-chemical calculations were carried out using the computing resources of the Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences.

Вклад авторов

С.А. Дураков – поиск публикаций по теме обзора, анализ литературных источников, написание текста обзора по части экспериментальных исследований аллилирования норборнадиена;

К.Т. Егиазарян – поиск публикаций по теме обзора, анализ литературных источников, написание текста обзора по части квантово-химических исследований аллилирования норборнадиена;

Р.С. Шамсиев – систематизация публикаций, научное и техническое редактирование, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

В.Р. Флид – концептуализация идеи обзора, научное редактирование работы, критическая оценка материалов статьи, формулировка выводов.

Authors' contributions

Sergey A. Durakov – search for publications on the topic of the review, analysis of literary sources, writing the text of the review on experimental studies of norbornadiene allylation;

Karen T. Egiazaryan – search for publications on the topic of the review, analysis of literary sources, writing the text of the review on quantum chemical studies of norbornadiene allylation;

Ravshan S. Shamsiev – systematization of publications, scientific and technical editing, design of bibliography and illustrative materials;

Vitaly R. Flid – conceptualization of the idea of the review, scientific editing of the work, critical evaluation of the article materials, formulation of conclusions.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Butt N.A., Zhang W. Transition metal-catalyzed allylic substitution reactions with unactivated allylic substrates. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(22):7929–7967. <https://doi.org/10.1039/C5CS00144G>
- Dutta S., Bhattacharya T., Werz D.B., Maiti D. Transition-metal-catalyzed C–H allylation reactions. *Chem.* 2021;7(3):555–605. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.020>
- 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;121(8):4373–4505. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00736>
- Geurts K., Fletcher S.P., van Zijl A.W., Minnaard A.J., Feringa B.L. Copper-catalyzed asymmetric allylic substitution reactions with organozinc and Grignard reagents. *Pure Appl. Chem.* 2008;80(5):1025–1037. <https://doi.org/10.1351/pac200880051025>
- Cheng Q., Tu H.-F., Zheng C., Qu J.-P., Helmchen G., You S.-L. Iridium-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution Reactions. *Chem. Rev.* 2019;119(3):1855–1969. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00506>
- Kazmaier U. (Ed.). *Transition Metal Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution in Organic Synthesis*. 2012th edition. Berlin Heidelberg: Springer; 2011. 628 p.
- Ghorai D., Cristòfol À., Kleij A.W. Nickel-Catalyzed Allylic Substitution Reactions: An Evolving Alternative. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022;2022(2):e202100820. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100820>
- Mizutani K., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-Catalyzed Allylic Substitution Reaction of Allylic Ethers with Phenyl and Trimethylsilylmethyl Grignard Reagents. *Chem. Lett.* 2004;33(7):832–833. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.832>
- Mohammadkhani L., Heravi M.M. Applications of Transition-Metal-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution in Total Synthesis of Natural Products: An Update. *Chem. Rec.* 2021;21(1):29–68. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000086>
- Li C., Liu L., Fu X., Huang J. Norbornene in Organic Synthesis. *Synthesis*. 2018;50(15):2799–2823. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610143>
- 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. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>
- Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
- Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organometallic Chem.* 1979;177(2):C29–C31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)
- Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Galeev D.K., Nefedov O.M., Tolstikov G.A. Nickel complex-catalyzed codimerization of allyl esters with compounds in the norbornene series. *Russ. Chem. Bull.* 1987;36(1):122–131. <https://doi.org/10.1007/BF00953861>
- Leont'eva S.V., Manulik O.S., Evstigneeva E.M., Bobkova E.N., Flid V.R. Unconventional catalytic allylation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydrides: 7-oxa and 7-aza analogues. *Kinet. Catal.* 2006;47(3):384–388. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030098>
- Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Galeev D.K., Tolstikov G.A. Cooligomerization of allyl acetate with norbornadiene and its derivatives catalyzed by nickel complexes. *Russ. Chem. Bull.* 1987;36(1):137–142. <https://doi.org/10.1007/BF00953863>
- Флид В.Р. Аллилирование норборнадиена-2,5 гомолигандными η³-аллильными комплексами переходных металлов. *Металлорганическая химия*. 1991;4(4):864–871.
- [Flid V.R. Allylation of norbornadiene-2,5 with homoligand η³-allyl complexes of transition metals. *Metallorganicheskaya Khimiya*. 1991;4(4):864–871 (in Russ.).]
- Tsukada N., Sato T., Inoue Y. Palladium-catalyzed [2+2] cycloaddition of allylic acetates and norbornene. *Tetrahedron Lett.* 2000;41(21):4181–4184. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00600-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00600-6)
- Evstigneeva E.M., Manulik O.S., Flid V.R. Unconventional Allylation of Norbornadiene Catalyzed by Palladium Complexes. *Kinet. Catal.* 2004;45(2):172–175. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000023787.79493.e7>
- Evstigneeva E.M., Manulik O.S., Flid V.R., Stolyarov I.P., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., *et al.* Unusual selective allylation of norbornadiene in the presence of palladium nanoclusters. *Russ. Chem. Bull.* 2004;53(6):1345–1348. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000042298.81687.dd>
- 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;56(2):320–324. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0052-x>
- 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>
- Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Eremin D.B., Ananikov V.P. Detection and Structural Investigation of Elusive Palladium Hydride Intermediates Formed from Simple Metal Salts. *Inorg. Chem.* 2021;60(10):7128–7142. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00173>
- Ragoussis V., Giannikopoulos A. Palladium catalyzed reductive decarboxylation of allyl α-alkenyl-β-ketoesters. A new synthesis of (E)-3-alkenes. *Tetrahedron Lett.* 2006;47(5):683–687. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.11.122>
- Flid V.R., Durakov S.A., Morozova T.A. A possible way to control the course of hydride transfer in allylation of norbornadiene in the presence of palladium phosphine catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(11):2639–2643. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1629-z>
- Amatore C., Jutand A. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* 2000;33(5):314–321. <https://doi.org/10.1021/ar980063a>
- Amatore C., Jutand A., Amine M'Barki M. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine. *Organometallics*. 1992;11(9):3009–3013.
- Amatore C., Carre E., Jutand A., M'Barki M.A. Rates and Mechanism of the Formation of Zerovalent Palladium Complexes from Mixtures of Pd(OAc)₂ and Tertiary Phosphines and Their Reactivity in Oxidative Additions. *Organometallics*. 1995;14(4):1818–1826. <https://doi.org/10.1021/om00004a039>

29. Negishi E., Takahashi T., Akiyoshi K. 'Bis(triphenylphosphine)palladium:' its generation, characterization, and reactions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986;0(17):1338–1339. <https://doi.org/10.1039/C39860001338>
30. Durakov S.A., Melnikov P.V., Martsinkevich E.M., Smirnova A.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. Solvent effect in palladium-catalyzed allylation of norbornadiene. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(1):113–121. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3064-z>
31. Agenet N., Amatore C., Gamez S., Gerardin H., Jutand A., Meyer G., *et al.* Effect of the leaving group and the allylic structure on the kinetics and thermodynamics of the reaction of allylic carboxylates with palladium(0) complexes. *Arkivoc.* 2005;2002(5):92–101. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0003.511>
32. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to palladium(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600–5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
33. Cristol S.J., Morrill T.C., Sanchez R.A. Bridged Polycyclic Compounds. XLI. The Uncatalyzed Addition of Acetic Acid to Norbornadiene. *J. Org. Chem.* 1966;31(9):2733–2737. <https://doi.org/10.1021/jo01347a003>
34. 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;70(7):1290–1296. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3213-4>
35. 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>
36. 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;60(3):245–249. <https://doi.org/10.1134/S0023158419030042>
37. Shamsiev R.S., Flid V.R. Interaction of norbornadiene with allyl acetate in the presence of Ni(0) complexes: a DFT modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(4):653–659. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2813-8>
38. Flid V.R., Durakov S.A. New heterogenized catalytic systems in norbornadiene allylation. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(3):469–472. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2094-7>
39. 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;281(1):151–156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
40. 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;54(3):820–826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
41. Riley K.E., Hobza P. Noncovalent interactions in biochemistry. *WIREs Computational Molecular Science.* 2011;1(1):3–17. <https://doi.org/10.1002/wcms.8>
42. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science.* 2018;8(1):e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
43. 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>
44. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1):116–120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
45. 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;14(11):5725–5738. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842>
46. 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;4(6):908–919. <https://doi.org/10.1021/ct800047t>
47. Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A. All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb–Xe. *J. Computational Chem.* 2020;41(20):1842–1849. <https://doi.org/10.1002/jcc.26355>
48. 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;113(18):6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
49. 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. *Fine Chem. Tech.* 2019;14(6):56–65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>
50. 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;70(2):316–322. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3087-5>
51. 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.* 2012;51(13):3066–3072. <https://doi.org/10.1002/anie.201107334>
52. 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;71(5):905–914. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3489-z>
53. 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;72(4):838–846. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3847-2>

Об авторах:

Дураков Сергей Алексеевич, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, старший научный сотрудник кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, SPIN-код РИНЦ 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

Егиазарян Карен Тигранович, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mscubas369@gmail.com. Scopus Author ID 57222128479, SPIN-код РИНЦ 7855-7507, <https://orcid.org/0000-0002-7942-4011>

Шамсиев Равшан Сабитович, д.х.н., профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: shamsiev.r@gmail.com. Scopus Author ID 6506076152, ResearcherID L-4526-2016, SPIN-код РИНЦ 1741-4076, <https://orcid.org/0000-0002-0473-770X>

Виталий Рафаилович Флид, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

About the authors:

Sergey A. Durakov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Senior Researcher, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, RSCI SPIN-code 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

Karen T. Egiazaryan, Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mscubas369@gmail.com. Scopus Author ID 57222128479, SPIN-код РИНЦ 7855-7507, <https://orcid.org/0000-0002-7942-4011>

Ravshan S. Shamsiev, Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: shamsiev.r@gmail.com. Scopus Author ID 6506076152, ResearcherID L-4526-2016, SPIN-код РИНЦ 1741-4076, <https://orcid.org/0000-0002-0473-770X>

Vitaly R. Flid, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

*Поступила: 25.06.2023; получена после доработки: 07.07.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.
The article was submitted: June 25, 2023; approved after reviewing: July 07, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.*