

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»

На правах рукописи



Абрамов Зорикто Данилович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ**

1.4.4 Физическая химия

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Суслов Д.С.

Иркутск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Теломеризация бутадиена	9
1.2 Теломеризация изопрена	21
1.3 Теломеризация мирцена	30
1.4 Представления о механизме теломеризации	31
1.5 Кинетические исследования.....	39
1.6 Ацетилацетонатные комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами	39
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	45
2.1 Синтез, строение и спектральные характеристики нейтральных и катионных разнолигандных ацетилацетонатных комплексов палладия.....	45
2.2 Синтез, строение и спектральные характеристики катионных <i>моно-</i> и <i>бис-</i> фосфиновых ацетилацетонатных комплексов палладия.....	58
2.3 Теломеризация 1,3-диенов с NH и OH нуклеофилами.....	78
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	100
3.1 Очистка растворителей, реагентов, неопределенных соединений и газов.....	100
3.2 Синтез реагентов	102
3.3 Синтез комплексов палладия	102
3.4 Методики проведения каталитических реакций	124
3.5 Методика квантово-химических расчетов.....	133
3.6 Физико-химические методы анализа	133
4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Теломеризация представляет собой каталитическую реакцию линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила. Процессы каталитической теломеризации диеновых углеводородов, открытые в 1967 г. [1–3], в настоящее время привлекают не только внимание академических исследователей, но и специалистов химических и нефтехимических компаний. Это связано с возможностью получения востребованных продуктов и полупродуктов для химической промышленности в одну стадию, используя доступное сырье, такое как 1,3-бутадиен, изопрен, метанол, вода, амины и др. Благодаря своим широким возможностям, данная реакция используется как в крупно-, так и малотоннажных производствах пластификаторов, сополимеров, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов, а также промежуточных продуктов для производства лекарственных средств [3]. Например, теломеризация 1,3-бутадиена с водой является одной из ключевых стадий для получения октанола-1 в процессе компании Kuraray, а при его теломеризации с метанолом получают 1-метоксиокта-2,7-диен, который является промежуточным продуктом для получения октена-1 (процесс компании Dow Chemical).

Наилучшими катализаторами для теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами являются соединения палладия. [3–5]. Несмотря на примеры успешного промышленного внедрения палладиевых катализаторов для теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом или водой, проблемы регулирования селективности каталитических систем, снижения загрузок комплексов палладия и фосфорорганических лигандов (типично использование $[P]_0/[Pd]_0=4-50$) для обсуждаемого типа реакций являются нерешенными [6–8]. Среди различных палладиевых катализаторов для превращения непредельных соединений особое место занимают каталитические системы на основе β -дикетонатных комплексов палладия, которые ранее [9–14] продемонстрировали высокую эффективность в селективной димеризации виниларенов, полимеризации циклоолефинов ряда норборнена, фенилацетилена, теломеризации бутадиена с диэтиламиноом.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на обширные исследования строения, физико-химических свойств и биологической активности различных β -дикетонатных комплексов палладия [15–29], их каталитические свойства, а также целенаправленное получение в качестве прекурсоров для различных каталитических процессов до сих пор изучены не в полной мере. Ранее в результате исследований, проведенных в Иркутском государственном университете, были разработаны методы получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, модифицированных рядом фосфор- и азотсодержащих лигандов [9–12, 30–34]. Однако возможность получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с

фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов и диалкилбиарилфосфинов не была изучена. Между тем от таких комплексных соединений можно ожидать проявления интересных каталитических свойств в реакции теломеризации 1,3-диенов.

Целью работы является синтез, установление строения и определение каталитических свойств катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации 1,3-диенов с метанолом и вторичными аминами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Развитие методов синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$, где L^1 и L^2 = монодентатные фосфор- и азотсодержащие лиганды, L^3 = фосфорорганические лиганды из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов, L = фосфорорганические лиганды из класса диалкилбиарилфосфинов.

2. Установление молекулярного и кристаллического строения комплексных соединений палладия совокупностью физико-химических (ИКС, ЯМР, РСА) и квантово-химических методов.

3. Тестирование каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламином, мирцена с диэтиламином и пирролидином.

Научная новизна работы. Синтезировано 16 новых катионных и электронейтральных ацетилацетонатных комплексов палладия. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа комплексы состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^1\text{C})(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$ (где ТОМРР = *трис*(2-метокси)фенилфосфин; L^1 = PhCN, L^2 = PPh₃, ТОМРР; L^3 = CD₃CN, PCyPh₂, PCy₂Ph, *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)фосфин, Ru, PhCN; L = 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил). Изучено взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламином, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила, так и третичного фосфина типа L^2 . Доказана структура комплексов $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^1\text{C})(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$ (где TFP = *трис*(2-фурил)фосфин) методами РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии и квантово-химических

расчетов в приближении метода теории функционала плотности (ТФП). На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности оценена стерическая затрудненность лиганда $P(\text{NEt}_2)_3$ (конический угол по Толману составляет $170\text{--}175^\circ$). Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}, \text{PCyPh}_2, \text{PCy}_2\text{Ph}$). Получены новые данные о теломеризации изопрена с метанолом и диэтиламинол при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфорорганическими лигандами различных классов. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации мирцена.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, а также каталитических свойствах новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов, диалкилбиарилфосфинов. Разработаны каталитические системы на основе ряда прекурсоров формулы $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ или $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$, в том числе в сочетании с метилатом натрия или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, для реакций теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламинол, мирцена с пирролидином. Найдены условия, позволяющие превращать 1,3-бутадиен с конверсией 99.9% и TON до 59950 при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71 % (мольн.) под действием $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$. Предложен способ получения теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2'-(N,N -диметиламино)бифенил (DavePhos); $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}$) при $m = 65$ с конверсией 68% и TON до 1300 при селективности по теломерам до 93%. Разработанные в результате работы синтетические подходы и методики могут служить в качестве опорной точки для получения комплексов с родственными лигандами. Полученные фундаментальные данные о каталитических свойствах систем на основе синтезированных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых высокоэффективных катализаторов для реакции теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает разработку и оптимизацию методик синтеза и выделения нейтральных и катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфор- и азотсодержащими лигандами. Выращивание для ряда координационных соединений монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для выполнения физико-химических

анализов. Изучение каталитических свойств систем на основе полученных комплексов. Для достоверной характеристики полученных соединений был использован ряд физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИК), газовая хроматография (ГХ), в том числе с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для установления теоретических равновесной геометрии и электронной структуры комплексных соединений, а также интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методы получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с монодентатными фосфорорганическими лигандами.
2. Строение, состав, структурные особенности полученных ацетилацетонатных комплексов палладия по данным РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов.
3. Каталитические свойства систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфор- и азотсодержащими лигандами в теломеризации сопряженных диеновых углеводородов.

Личный вклад автора. При непосредственном участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Автором самостоятельно были синтезированы нейтральные и катионные ацетилацетонатные комплексы палладия, разработаны методики синтеза комплексов, подобраны условия выращивания монокристаллических образцов для РСА, выполнены каталитические эксперименты, выбраны координаты атомов для выполнения квантово-химических расчетов. Диссертант самостоятельно проводил подготовку образцов для спектральных методов анализа. Подготовка материалов для публикации осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Рентгеноструктурный анализ проводился канд. хим. наук. Т.Н. Бородиной (ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН), эксперименты ЯМР выполнены канд. хим. наук. И.А. Ушаковым (ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН), инфракрасная спектроскопия (ИКС) выполнена канд. хим. наук. М.В. Быковым (лаборатория катализа НИИНУС ИГУ), ГХ-МС проводилась канд. хим. наук. Е.В. Лариной (лаборатория кинетики каталитических процессов НИИНУС ИГУ), планирование и интерпретация результатов квантово-химических расчетов для серий соединений палладия проведены совместно с научным руководителем д-ром хим. наук Д.С. Суловым (кафедра физической и коллоидной химии ИГУ).

Апробация работы. Полученные в ходе диссертационной работы результаты представлялись на международных и российских конференциях: международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию Р.З. Магарила ТИУ

(Тюмень, 2021), отчетной научно-практической конференции химического факультета ИГУ (Иркутск, 2021), VI школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2022), международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева ТИУ (Тюмень, 2022).

Публикации. Результаты работы представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы докладов на 7 российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов анализа (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ЯМР- (в том числе двумерная) и ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) для получения данных о структуре и свойствах синтезированных металлокомплексных соединений, а также идентификации продуктов каталитических превращений; воспроизводимостью результатов экспериментов и корреляциями с литературными данными, их логической согласованностью, апробацией полученных результатов. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д-ру хим. наук, доц. Сулову Дмитрию Сергеевичу, сотрудникам лаборатории катализа, а в частности канд. хим. наук Быкову Михаилу Валерьевичу, коллективу кафедры физической и коллоидной химии, а также сотрудникам лаборатории кинетики каталитических процессов НИИНУС ФГБОУ ВО «ИГУ».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка использованной литературы; общий объем 159 страниц машинописного текста, включающая 97 рисунков, 34 таблиц и список цитируемой литературы из 214 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-73-00046, тем государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 075-03-2020-176/3 (FZZE-2020-0022) и № 075-03-2023-036 (FZZE-2023-0006).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В гомогенном катализе термин «теломеризация» используется для обозначения реакций, которые включают последовательные стадии линейной димеризации 1,3-диенов (таксогенов) и присоединения нуклеофила (телогена) (рисунок 1).

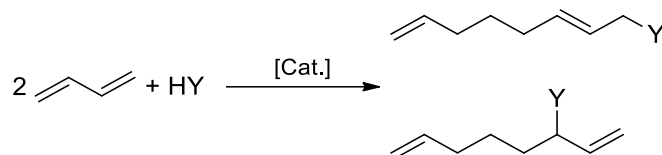


Рисунок 1 – Схема реакции теломеризации на примере 1,3-бутадиена в качестве таксогена

Теломеризация была открыта в 1967 году Смутни [1] из компании Shell и Такахаша с соавторами [2] из университета Осаки. В качестве катализаторов теломеризации могут выступать комплексы на основе ряда переходных металлов. Известны примеры никелевых, платиновых и палладиевых катализаторов [3]. Однако в промышленности и в лабораторном органическом синтезе применяются исключительно последние.

По реакции теломеризации потенциально можно получать большое количество разнообразных продуктов за счет широкого спектра доступных диенов и нуклеофилов [3]. Например, теломеризация 1,3-бутадиена с водой является одной из ключевых стадий для получения октанола-1, а при его теломеризации с метанолом получают 1-метоксиокта-2,7-диен, который является промежуточным продуктом для получения октена-1. Последний является востребованным сополимером для получения полиэтилена низкого давления. Амфифильные соединения, которые можно получить путем взаимодействия бутадиена с полиолами и аминами, используются в качестве ПАВ или эмульгаторов [3].

В научной литературе представлено несколько обзорных статей [3, 5, 8, 35–37], посвященных реакции теломеризации в целом. В данном разделе представлены результаты анализа публикаций, посвященных теломеризации бутадиена, изопрена и мирцена с метанолом и вторичными аминами.

1.1 Теломеризация бутадиена

1.1.1 Теломеризация бутадиена с метанолом

Благодаря своей доступности и низкой цене, бутадиен и метанол являются привлекательными исходными веществами для теломеризации. В ходе которой образуются четыре продукта (рисунок 2).

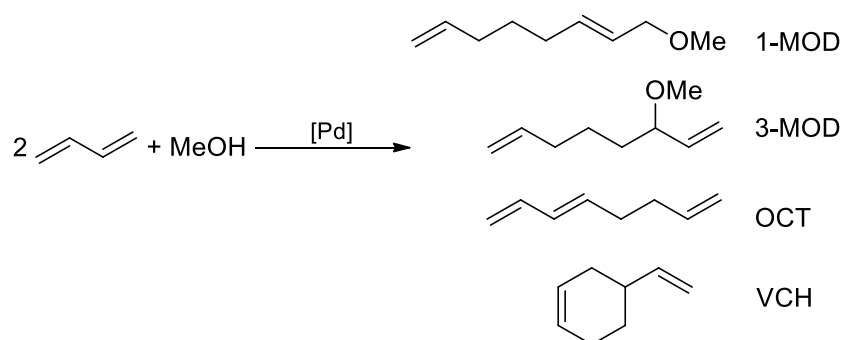


Рисунок 2 – Схема реакции теломеризация бутадиена с метанолом

Основной продукт каталитической реакции — 1-метоксиокта-2,7-диен (1-MOD), может быть использован в качестве предшественника для получения октена-1, пластификаторов, спиртов, растворителей, ингибиторов коррозии. По мнению авторов [38], 3-метоксиокта-1,7-диен (3-MOD) и 1,3,7-октатриен (OCT) также интересны в коммерческом плане. Винициклогексен (VCH) в процессе теломеризации получается из бутадиена некаталитическим путем по реакции Дильса — Альдера.

Коммерческий интерес к теломеризации подтверждается внедрением в промышленность реакции теломеризации бутадиена с метанолом компанией Dow Chemical для процесса получения октена-1 (рисунок 3) на предприятии в г. Таррагота (Испания) [3, 37]. Предполагается [3], что используемая каталитическая система состоит из комбинации палладия с арилфосфинами и позволяет получить 1-метоксиокта-2,7-диена (1-MOD) с 90% выходом при 70°C [39].

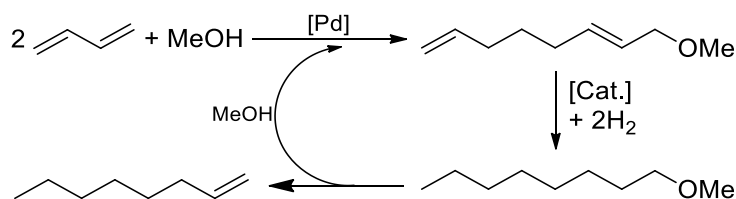


Рисунок 3 – Схема реакций для получения октена-1 в процессе компании Dow Chemical (Dow's Butadiene Telomerization Process) [6, 37, 40]

Известные на сегодняшний день палладий-содержащие каталитические системы для теломеризации бутадиена с метанолом можно разделить на две большие группы: 1) модифицированные фосфорорганическими лигандами; 2) модифицированные ННС-лигандами¹. Стоит отметить, что «обнаженные»², а также координированные азотсодержащими лигандами палладиевые катализаторы практически не активны в теломеризации.

1.1.1.1 Теломеризация бутадиена с метанолом в присутствии каталитических систем, модифицированных фосфорорганическими лигандами

Основными факторами, влияющими на каталитическую активность, интегральную селективность и конверсию бутадиена в теломеризации являются природа фосфорорганического лиганда, добавка сокатализатора, температура и время реакции. Иллюстративной в этом отношении является работа Вёлльмюллера с соавторами [38]. Авторы сообщают, что им удалось достигнуть наивысшей производительности ($TON = 97000$) для каталитической системы состава $Pd(OAc)_2/nPPh_3$ при мольном отношении трифенилфосфина к палладию $n = 50$ ($T = 90^\circ C$, время реакции — 60 ч). Также было установлено, что добавка NEt_3 в качестве сокатализатора, выполняющего по мнению авторов [38] роль восстанавливающего агента, существенно не изменяет значения TON , но увеличивает максимальное значение TOF (таблица 1) путем более быстрого восстановления палладия (II) в реакционной смеси (необходимость получения восстановленных форм палладия обусловлена постулируемым для теломеризации бутадиена с метанолом механизмом, см. подраздел 1.4, с. 31). В этой же работе было показано, что применение добавок координирующих растворителей снижает каталитическую активность. Так при отношении $[пиридин]_0:[Pd]_0=100$ наблюдается снижение значения TON с 53000 до 17500.

Таблица 1 – Некоторые результаты экспериментов по теломеризации бутадиена с метанолом из работы [38]

$[Pd]_0:[PPh_3]_0^a$	$T, ^\circ C$	$t, ч$	$[Pd]_0:[NEt_3]_0$	$TON (1+2+3)^b$	$TOF (ч^{-1})$
3	50	2	0	4500	2250
3	50	2	100	6200	3100
3	90	0,5	0	8900	17800
3	90	0,5	100	12500	25000

^a $[БД]_0:[MeOH]_0=2:1$, $Pd(OAc)_2=1,8 \times 10^{-3}$ мол. %.

^b1 — 1-метоксиокта-2,7-диен; 2 — 3-метоксиокта-1,7-диен, 3 — 1,3,7-октатриен.

¹ N-гетероциклические карбены (N-heterocyclic carbenes, ННС) — группа соединений из класса карбенов, которая характеризуется наличием рядом с карбеновым углеродом двух гетероатомов (N).

² Термин «обнаженный» применяется по отношению к атомам металла в комплексных соединениях, у которых лиганд может быть количественно замещен веществами, участвующими в каталитических реакциях

Влияние основности и стерической «нагруженности» фосфинов на производительность каталитических систем в теломеризации бутадиена с метанолом было изучено в работе [41] на примере систем $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PR}_3$ (dba — дибензилиденацетон, $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, n\text{-Bu}, i\text{-Pr}, n\text{-Hex}, \text{Cy}$). В условиях эксперимента ($T=60^\circ\text{C}$, при мольном отношении $\text{Pd}/\text{PR}_3/\text{MeOH}/\text{C}_4\text{H}_6 = 1/2/3000/2000$) была обнаружена [41] корреляция между основностью лиганда, активностью и селективностью полученного катализатора — с ростом основности фосфорорганического лиганда растет конверсия 1,3-бутадиена в теломеры. При этом селективность снижается с увеличением пространственных препятствий, создаваемых фосфинами в координационной сфере переходного металла. Однако, при увеличении молярного отношения $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Pd}$ такие корреляции не наблюдаются. Это можно объяснить тем, что способность к окислению фосфинового лиганда также возрастает с увеличением его основности, и, следовательно, возможны потери производительности катализатора в результате окисления более основного фосфинового лиганда во время катализа.

Позднее в работе ван Леувена с соавторами [6] был синтезирован ряд новых объемных и стерически затрудненных фосфинов, а также комплексов палладия с ними, на которых была исследована теломеризация бутадиена с метанолом. Было установлено, что комплексы палладия(0) типа $\text{Pd}^0(\text{dvds})(\text{L})$ (dvds – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилсилоксан) с лигандами (**L**) **1.2**, **1.4** и **1.9** (рисунок 4) являются несколько более производительными (TON до 19800) в сравнимых условиях ($[\text{Pd}]_0:[\text{бутадиен}]_0:[\text{MeOH}]_0:[\text{NaOMe}]_0=1:20000:10000:200$, $T=60^\circ\text{C}$, 16 ч.), чем классические системы с PPh_3 ($\text{TON} = 18000$). При этом было обнаружено, что комплекс с лигандом **1.9** (ТОМРР) более чувствителен к качеству метанола (примесям кислорода воздуха и воды) [6].

Авторы [6] отмечают, что полученные значения TON теломеризации бутадиена с метанолом для комплексных соединений состава L-Pd-dvds (рисунок 4), не сильно разнятся для каталитических систем, приготовленных *in situ*. Таким образом, были проведены эксперименты по изучению каталитических свойств систем состава $\text{L}/\text{Pd}(\text{OAc})_2/n\text{NaOMe}$, модифицированных лигандами **1.2**, **1.4**, **1.5**, **1.9**, **1.11** (рисунок 4) и PPh_3 (для сравнения). Было показано, что каталитические системы, содержащие лиганд **1.2**, обладают низкой производительностью в сравнении с PPh_3 , а системы с лигандом **1.5** обладают близкой производительностью к последнему. Каталитическая система с лигандом **1.9** проявила высокую селективность по отношению к продукту 1-MOD (92%), также как комплекс состава (**1.9**)- Pd-dvds . Системы с лигандом **1.11** обладают самой низкой активностью (конверсия бутадиена в продукты реакции 10%). Напротив, системы с лигандом **1.4** показали наилучшие результаты среди изученных лигандов при условиях близким к «производственным условиям» [6] компании Dow Chemical (высокая температура (от 70 до 100°C), применение фракции C4 с содержанием 1,3-бутадиена в

диапазоне 45–55% вместо «лабораторного 99%-реагента» [6]). Помимо этого, авторы [6] отмечают, что системы состава $L/Pd(OAc)_2/nNaOMe$ (где L = лиганд **1.4**) достигают TOF до 140000 ч^{-1} при 100°C и TON до 350000, при этом данный фосфин лучше «стабилизирует» каталитически активные частицы, таким образом, «потери катализатора» в ходе реакции намного ниже, чем у классических систем с PPh_3 (2% против 16%). Расчет потери катализатора проводился путем измерения концентрации палладия в реакционной смеси до и после проведения реакции.

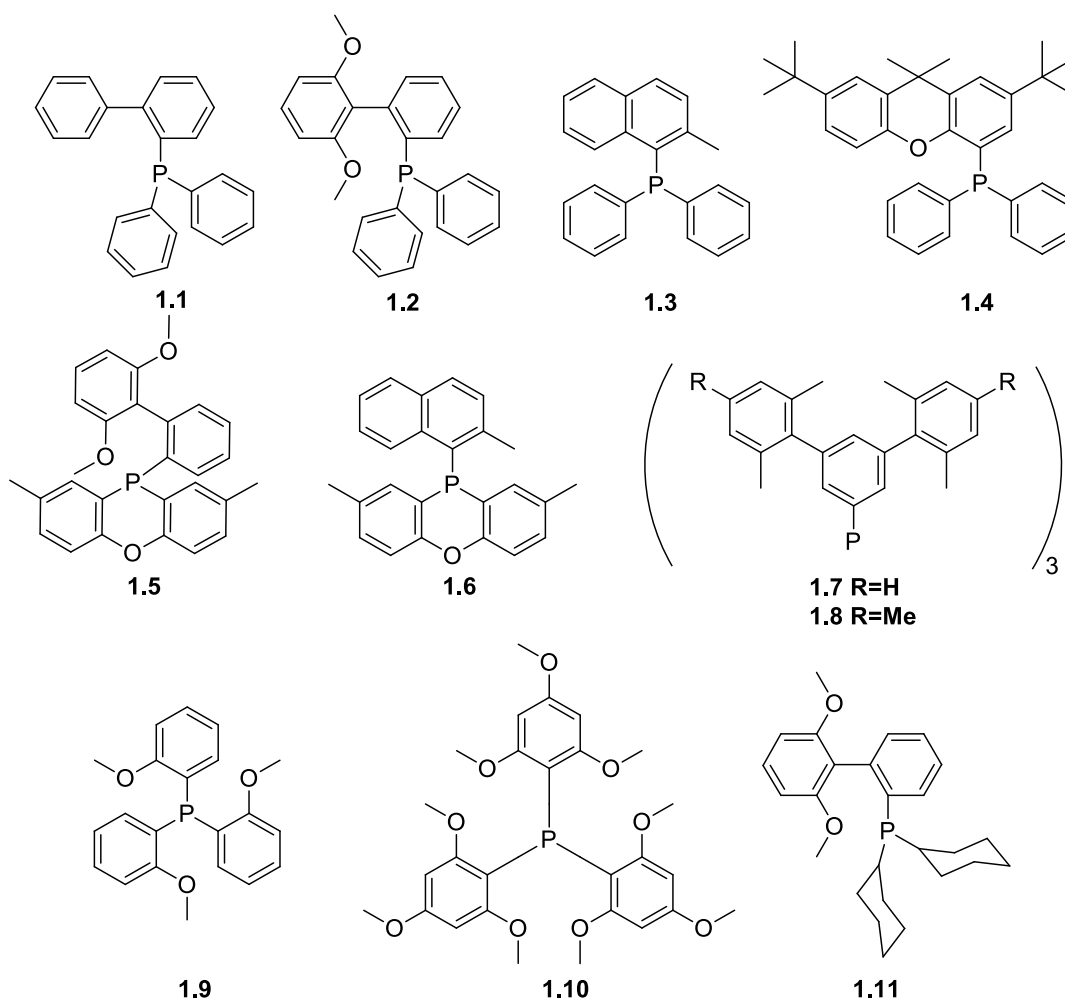


Рисунок 4 – Фосфины, протестированные в качестве модификаторов в работе [6]

В литературе сообщалось, что каталитические системы с дифосфиновыми лигандами активны в теломеризации 1,3-диенов с аминами, водой [42, 43] и спиртами [7, 38, 41, 44]. Однако, с точки зрения производительности и селективности они «работают» значительно хуже, чем системы, содержащие монофосфины. Исключением является 2,2'-бис(1,4-циклооктиленфосфинометил)-1,1'-бифенил, при использовании которого наблюдается увеличение селективности по линейному теломеру (до 94% при 70°C). Данная каталитическая

система проявила достаточно высокие значения по производительности ($TON = 750$), в сравнении с другими модифицированными дифосфинами [45]. Вероятно, что большое расстояние, создаваемое бифенильным фрагментом между атомами фосфора в обсуждаемом лиганде, способствует образованию биядерных комплексов, которые скорее выступают как два независимых катализатора с «монофосфином». Таким образом, особый интерес представляют достаточно объемные дифосфиновые лиганды, в которых первый атом фосфора может взаимодействовать практически независимо от второго.

В литературе [46–50] сообщалось об использовании монодентатных арилфосфинов, которые содержат *орто*-метоксизаменители в качестве лигандов для палладиевых катализаторов теломеризации. Каталитические системы модифицированные такими фосфинами дают более высокую селективность по отношению к 1-MOD, чем PPh_3 [46–50]. Основываясь на этих данных ван Леувен с соавторами [50] синтезировали ряд новых дифосфинов, содержащих кислород в *орто*-положении по отношению к фосфору [51, 52], а также их монофосфиновые гомологи (рисунок 5), которые были испытаны в качестве лигандов для катализаторов теломеризации бутадиена с метанолом. Авторами [50] были использованы каталитические системы состава $Pd(acac)_2/(1.12-1.19)/NaOMe$ ($acac =$ ацетилацетонат) (мольное отношение реагентов $Pd/NaOMe/PR_3(P^*P)/MeOH/C_4H_6 = 1/(1-2)/5/100000/40000$; $T = 90^\circ C$).

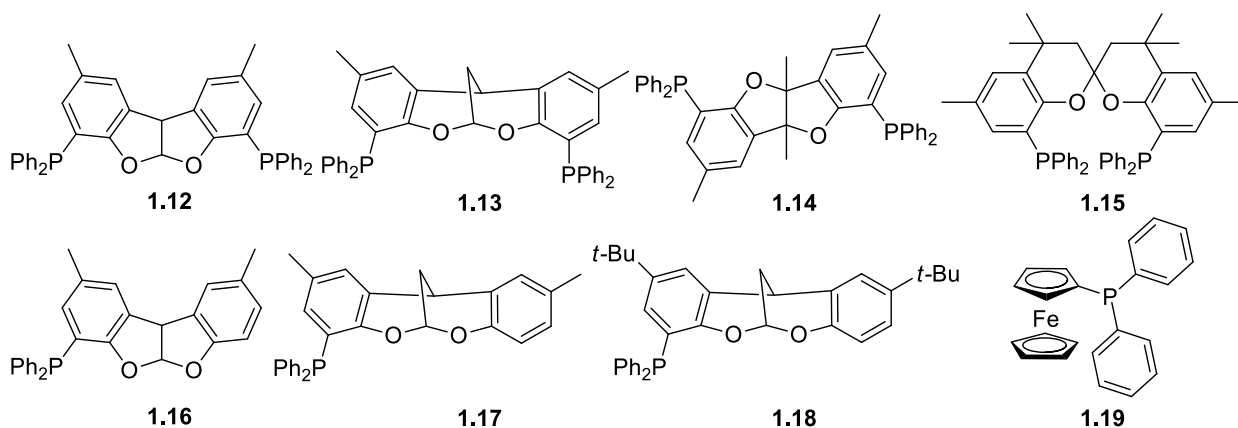


Рисунок 5 – Ди- и монофосфины, протестированные в качестве модификаторов в работе [50]

На основании полученных данных авторы [50] сообщают об умеренной конверсии бутадиена в системах с дифосфиновым лигандом **1.12** (63%) в сравнении с PPh_3 (85%). При этом они демонстрируют хорошие значения региоселективности. Каталитическая система, модифицированная фосфином **1.14** в качестве лиганда, показывает высокую производительность ($TON = 36400$) и региоселективность (1-MOD молн./3-MOD молн.%) (19:1), при этом увеличение мольного отношения P/Pd до 2 приводит к снижению потерь концентрации

катализатора в реакционной смеси с 17 до 6% после реакции. Полученные результаты авторы [50] объясняют строением данного фосфина, т.к. атомы фосфора находятся в *транс*-положении, а не в *цис*- как у **1.12** и **1.13**. Таким образом предполагают [50], что во время протекания реакции отсутствуют стерические взаимодействия между двумя активными в катализе фрагментами интермедиатов (например, типа «палладий-октадиенил», рисунок 6).

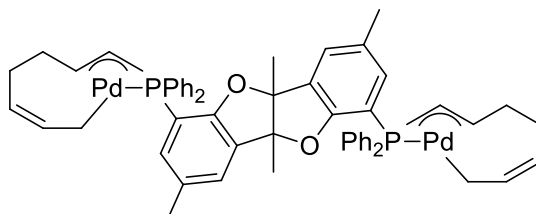


Рисунок 6 – Предполагаемый интермедиат, образующийся в результате реакции теломеризации бутадиена с метанолом [50]

Также в работе [50] были протестированы монофосфиновые лиганды. Было установлено, что каталитические системы, модифицированные лигандом **1.16**, проявили более высокую производительность ($TON = 32000$), чем системы с его дифосфиновым аналогом ($TON = 25200$). Однако, в плане производительности данная каталитическая система является менее активной по сравнению с PPh_3 ($TON = 34000$), но характеризуется большей селективностью по отношению к линейным теломерам. Практически такие же значения по производительности, проявила система с лигандом **1.19** ($TON = 30400$). Каталитические системы модифицированные фосфинами **1.17** и **1.18** показали хорошие результаты с точки зрения конверсии (92% и 96%) и селективности.

Опираясь на схему механизма каталитической теломеризации бутадиена с метанолом [53, 54] (см. также рис. 29 на с. 32), постулирующую в качестве ряда интермедиатов комплексы $Pd(0)$, Клинкаберг и Лоури [55] предположили, что стерически нагруженные монофосфиновые лиганды могут стабилизировать промежуточные соединения палладия в каталитическом цикле. Авторы [55] выдвинули гипотезу, что каталитические системы с оксафосфаадамантовыми лигандами могут обладать высокой активностью и селективностью в теломеризации бутадиена с метанолом, так как эти лиганды обладают необходимыми параметрами: стерическим объемом и электроноакцепторными свойствами. Последний фактор затрудняет окисление и алкилирование самого лиганда, тем самым увеличивая его стабильность [56]. Впервые синтезированные в 1961 году [57] третичные оксафосфаадамантовыми лиганды нашли применение в качестве компонентов катализаторов реакции гидроформилирования, [58–60] карбонилирования [61–63] и цианирования олефинов [64], гидрирования [7], кросс-сочетания [65–72]. Было показано [55], что использование добавок 1,3,5,7-тетраметил-6-фенил-2,4,8-триокса-6-фосфаадамантана (**1.20**, рисунок 7) дает активную (по мнению авторов [55]) каталитическую систему для теломеризации

бутадиена с метанолом состава $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{L}/n\text{NaOMe}$ (конверсия бутадиена 90%, $\text{TON} = 1500$). При использовании *орто*-эфирных лигандов (**1.21**, **1.22**, **1.23**, **1.25**, **1.27** и **1.28**; рисунок 7) селективность по 1-MOD достигает 85-95%. Помимо этого, было установлено, что применение в составе каталитической системы лиганда **1.29**, в котором арильный заместитель замещен на изопропильный, приводит к практически полному подавлению ее каталитической активности.

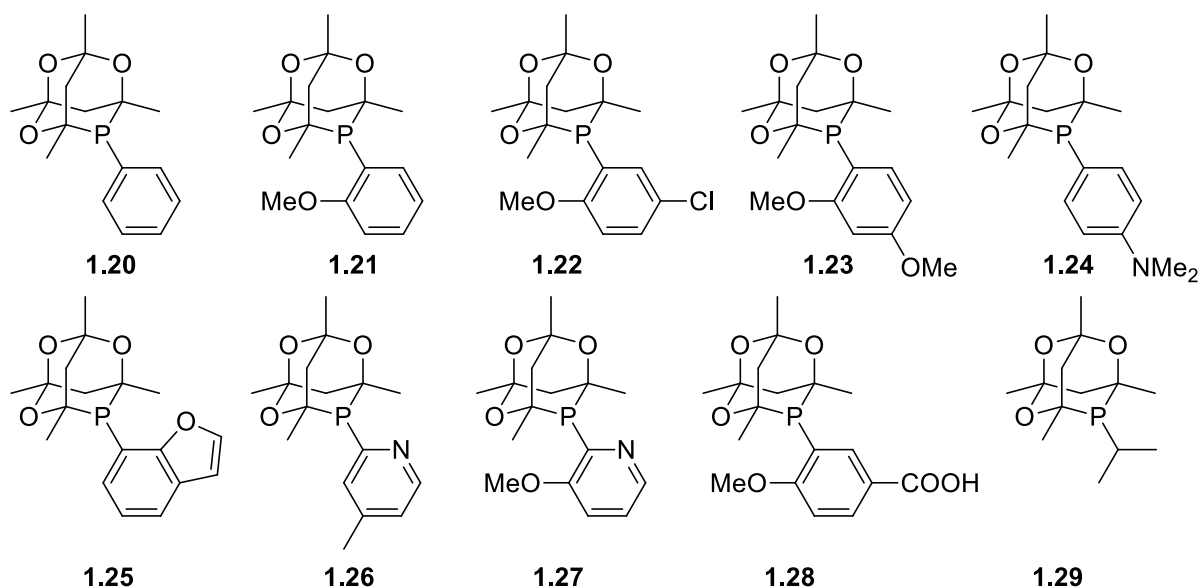


Рисунок 7 – Оксафосфаадамантановые лиганды [55]

Бриггс с соавторами [73] системно исследовали влияние электронных и стерических параметров ряда фосфорорганических лигандов (рисунок 8) на конверсию бутадиена в продукты реакции и селективность по целевому продукту в присутствии каталитических систем состава $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{L}/n\text{NaOMe}$ (где L – фосфорорганический лиганд). Авторы [73] сообщают о корреляции между производительностью катализатора, а также селективностью по основному продукту (1-MOD) со значением электронного параметра (χ , см^{-1}) лиганда по Толману ($\chi = \nu(\text{CO})(\text{A}_1) - 2056.1$, [41, 74]) — более основные лиганды (с более низкими значениями χ) в составе каталитических систем увеличивают их производительность и селективность. Однако, при увеличении концентрации субстратов (от $[\text{БД}]_0 = 1.0 \text{ М}$ до $[\text{БД}]_0 = 2.5 \text{ М}$ и от $[\text{MeOH}]_0 = 5.1 \text{ М}$ до $[\text{MeOH}]_0 = 12.7 \text{ М}$) и, соответственно, мольного отношения БД/Pd с 3200 до 32000 корреляции не прослеживаются. Из наблюдаемых закономерностей также выпадает каталитическая система, модифицированная *трис*(2,4,6-триметоксифенил)фосфином. Авторы [73] предполагают, что наиболее вероятно это происходит из-за стерических параметров данного лиганда (конический угол по Толману = 184° , $\chi = -8.1 \text{ см}^{-1}$). При помощи ESI-MS было установлено [73], что во время реакции теломеризации бутадиена с метанолом происходит расходование фосфорорганического

лиганда за пределы каталитического цикла путем его алкилирования с образованием солей фосфония.

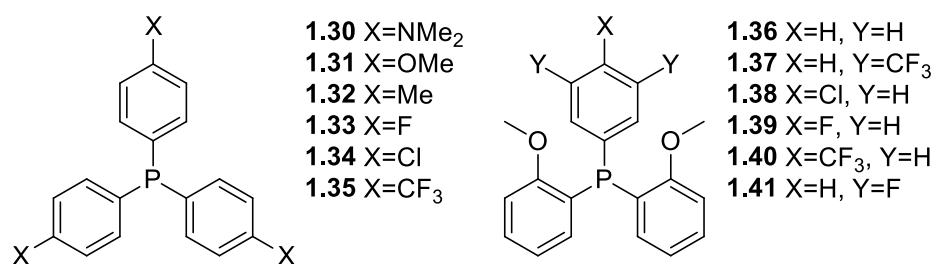


Рисунок 8 – Ряд триарилфосфинов [73]

Еще одним направлением исследований является применение гидрофильных фосфорорганических лигандов для металлоорганического катализа [75, 76]. Помимо традиционного «стерического и электронного контроля» они позволяют проводить эксперименты в полярных растворителях, включая водные и двухфазные системы. Ранее были попытки применения цвиттер-ионных лигандов [7] и комплексов [77] в теломеризации, но все они показали низкую производительность и селективность. Однако в последние годы были получены интересные результаты при использовании ряда новых цвиттер-ионных фосфониевых лигандов (L) [78] (рисунок 9). Каталитические системы, модифицированные цвиттер-ионными лигандами, состава Pd/NaOMe/L (где Pd – Pd(acac)₂ или Pd(OAc)₂), проявили хорошую производительность ($TON = 34000-72000$) в теломеризации бутадиена с метанолом, но характеризовались длительным периодом разработки катализатора (2–7 часов).

Практической проблемой реакций, где используются каталитические системы на основе драгоценных металлов, является выделение последних из реакционной смеси и повторное использование. Теломеризация бутадиена с метанолом не является исключением. В литературе известны примеры применения в теломеризации полимер-иммобилизованных комплексов палладия, которые могут быть повторно использованы с некоторой потерей активности [79, 80] (например, после 4-х рециклов была достигнута [81] $\Sigma TON = 4400$ при загрузке сокатализатора в соотношении $[MeONa]_0/[Pd]_0 = 6500$). Также известен вариант гетерогенизации металла на макропористом носителе с добавлением фосфина [79, 81]. Однако вымывание металла все еще является ключевой нерешенной проблемой, из-за которой наблюдается сильное снижение производительности (суммарное TON не превышает нескольких тысяч в проанализированных примерах). Альтернативный иммобилизации способ — это использование ионных жидкостей [82], которые позволяют проводить теломеризацию в двухфазной системе [83, 84]. Для реакции теломеризации бутадиена с метанолом Эстрине с соавторами сообщили [85] о лиганде Ma

(рисунок 10), который способен стабилизировать Pd(0), однако системы состава Pd/Ma/L (где L – фосфорорганический лиганд, Pd – Pd-Ma(рис. 10), Pd(OAc)₂ или Pd(dba)₂) -проявляют низкую активность и производительность. Помимо этих работ, ими были проделаны эксперименты по гетерогенизации обсуждаемых систем на разных носителях [86]. Однако, производительность таких систем также невысока ($TON = 820-1500$).

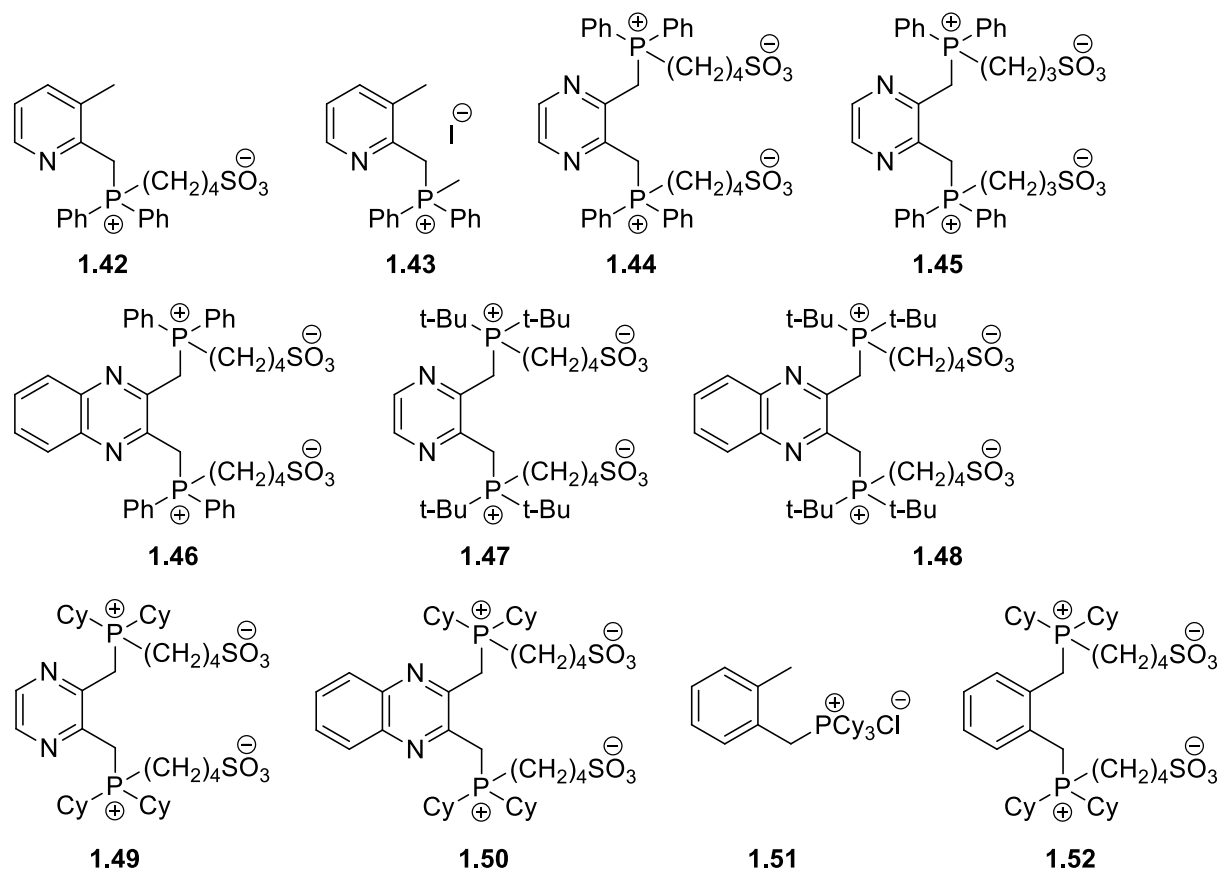


Рисунок 9 – Цвиттер-ионные фосфины (L) [78]

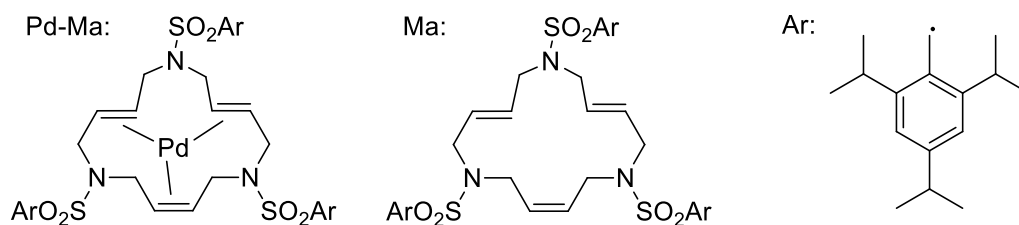


Рисунок 10 – Палладиевый комплекс с лигандом Ma [86]

1.1.1.2 Теломеризация бутадиена с метанолом на каталитических системах, содержащих ННС-лиганды

Каталитические системы, содержащие ННС-лиганды, демонстрируют хорошие результаты в лабораторных условиях в теломеризации бутадиена с метанолом. Такие системы, в отличие от модифицированных фосфинами, требуют обязательной добавки основания (NaOH, NaOMe и т.п.).

Джекстэлл с соавторами [87] исследовали ряд каталитических систем, модифицированных ННС-лигандами или соответствующими солями имидазолия (рисунок 11), в условиях близких к применяемым в промышленности (в частности, $[БД]_0:[Pd]_0=330000:1\div 100000:1$). Было установлено, что каталитические системы, содержащие $Pd(OAc)_2$ и $Pd(dba)_2$ в качестве предшественника, в большинстве случаев показали одинаковые значения производительности, таким образом, можно сделать вывод, что нет особого преимущества между предшественниками типа Pd^0 и Pd^{2+} .

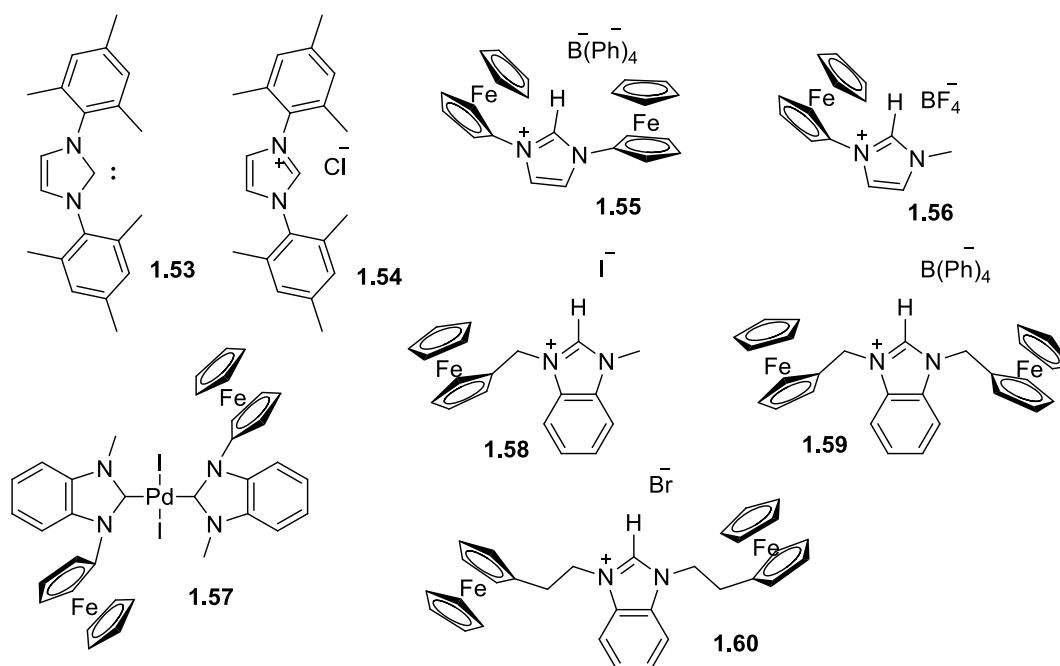


Рисунок 11 – ННС-карбеновые лиганды, соли имидазолия и комплекс палладия из работы [87]

Авторы [87] отмечают, что практически все соли имидазолия увеличивают отношение между *n*-/*изо*-теломерами. В частности, при использовании каталитических систем состава $Pd/nL/mNaOH$ (где Pd – $Pd(dba)_2$ или $Pd(OAc)_2$, а L = **1.56**, **1.58** рисунок 11) наблюдаются одни из самых высоких значений региоселективности 60:1 (1-MOD мольн.%/3-MOD мольн.%) для

теломеризации бутадиена с метанолом. Этой же научной группой [88] были испытаны Pd⁰-dvds комплексы с карбеновыми лигандами (рисунок 12).

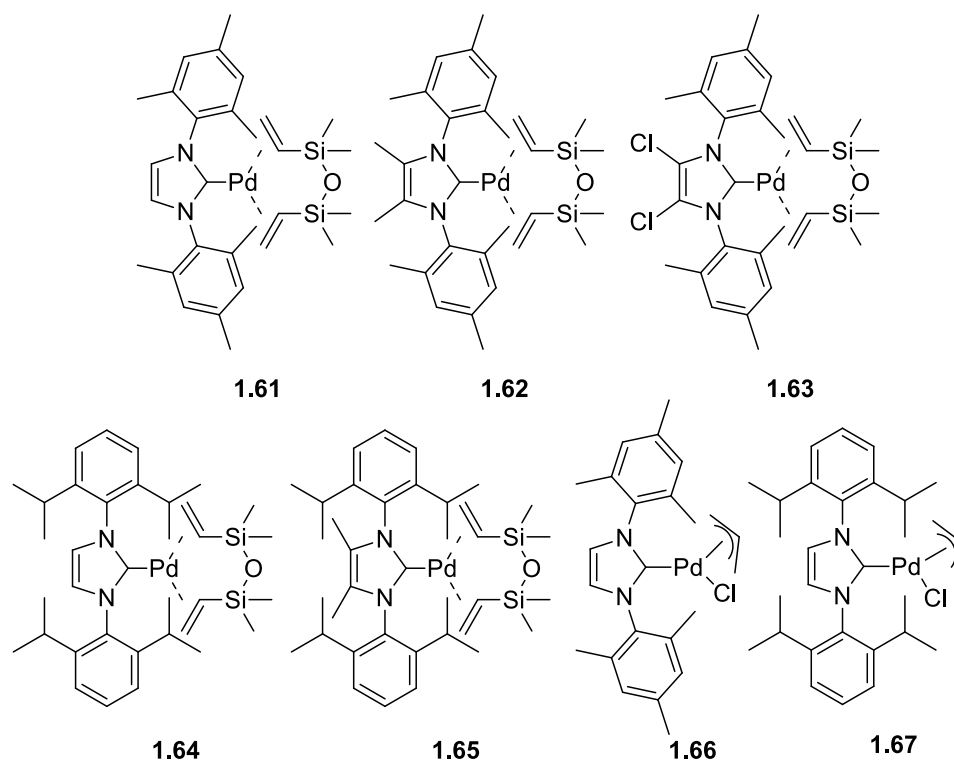


Рисунок 12 – NHC-карбеновые dvds комплексы палладия [88]

Было установлено, что комплексы **1.61** и **1.63**, активированные NaOMe ($[NaOMe]_0/[Pd]_0 = 1000$), дают практически количественный выход ($>96\%$), $TON = 96000$ и лучшую хемо- (99%) и региоселективность (49:1), чем классическая система с PPh_3 . При оптимизации условий с использованием каталитической системы **1.61**/IMes·HCl/20000NaOMe (где IMes — 1,3-димезитилимидазол-2-илиден) была достигнута рекордная производительность катализатора в теломеризации бутадиена с метанолом ($TON = 1540000$).

Также были изучены водорастворимые NHC-модифицированные [89–91] и разнолигандные (PPh_3 и карбен) комплексы палладия [92, 93] (рисунок 13). Авторы отмечают, что комплексы **1.69** и **1.70** обладают схожей каталитической активностью, как и «эталонный катализатор Бэллера» Pd/*n*IMes/*m*NaOH (где Pd – Pd(dba)₂ или Pd(OAc)₂) [87]. С последним были проведены эксперименты с более низкой концентрацией палладия и были получены значения максимальной $TON = 59000$, такие же результаты ранее были получены Бэллером с соавторами [87, 94].

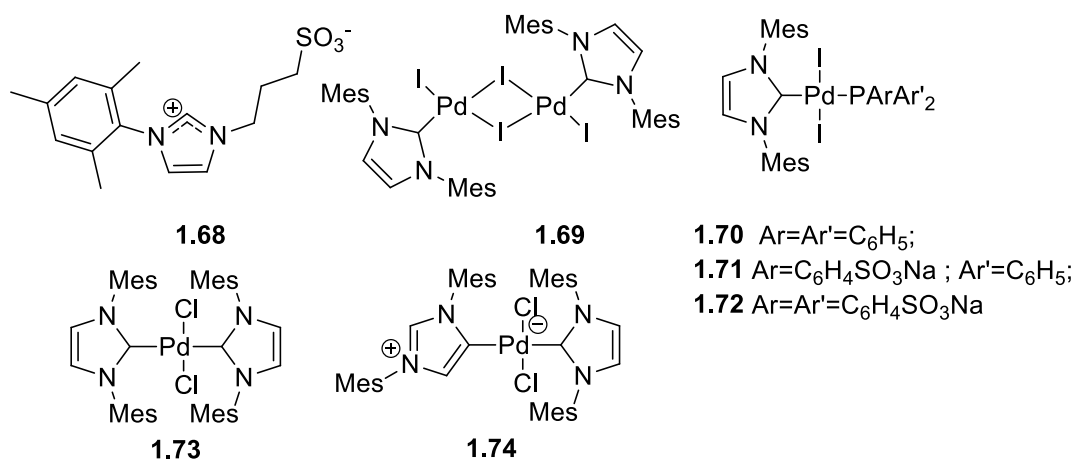


Рисунок 13 – Лиганд и катализаторы, испытанные в работе [93]

Помимо этого, была изучена теломеризация бутадиена с метанолом на разнолигандных комплексах палладия, которые состоят из карбеновых и сульфированных фосфиновых лигандов, таких как TRPMS и TRPTS, а также карбена **1.68**. Разнолигандные комплексы **1.71** и **1.72** продемонстрировали $TON = 19800$ и 15200 при конверсии бутадиена, равной $= 99\%$ и 76% . Однако, каталитическая система, сформированная *in situ* из $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и **1.68**, показала низкую производительность ($TON=4600$). Это может быть обусловлено тем, что данный лиганд (**1.68**) имеет достаточно гибкую сульфоалкильную группу, которая способна образовывать бидентантный лиганд, тем самым образуя малоактивную в теломеризации каталитическую систему (рисунок 14).

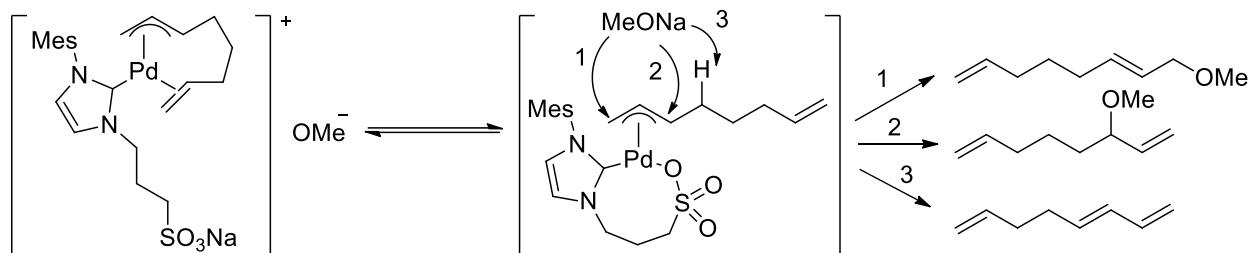


Рисунок 14 – Образование промежуточного соединения с лигандом **1.68** [94]

Влияние структурных особенностей ННС-лигандов на каталитическую активность комплексов палладия было изучено в работе Асаченко с соавторами [95]. В частности, были исследованы комплексы с насыщенными и ненасыщенными пятичленными шестичленными карбеновыми лигандами (рисунок 15).

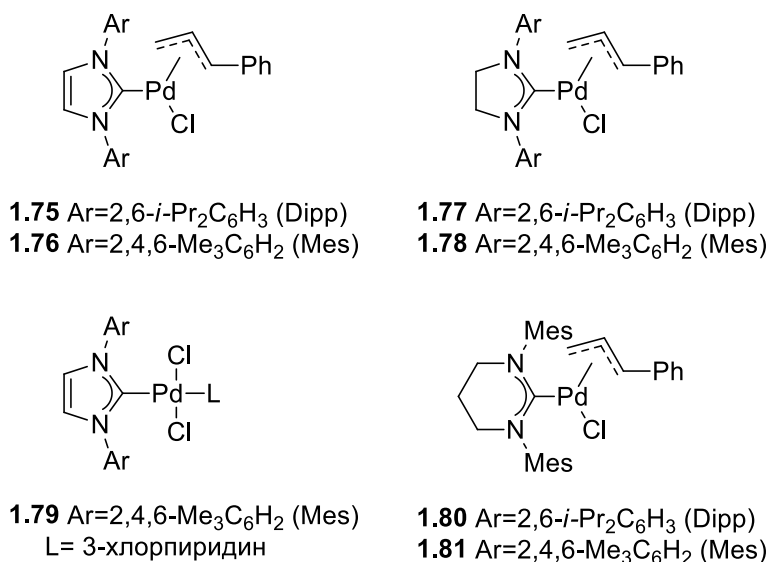


Рисунок 15 – Испытанные ННС-карбеновые комплексы палладия в теломеризации бутадиена с метанолом [95]

Авторами [95] было установлено, что производительность комплексов с шестичленными карбеновыми лигандами ($TON=287\div 316$) намного ниже, чем с пятичленными ($TON=656\div 793$). Помимо этого, при переходе от ненасыщенного к насыщенному карбеновому кольцу конверсия бутадиена в продукты реакции незначительно снижается. При замене арильного заместителя при азоте (с 2,6-диизопропилфенила на 2,4,6-триметилфенил) также наблюдается снижение селективности и производительности систем. Таким образом, можно сделать вывод, что размер колец и пространственная структура заместителей, а также электронное строение ННС-лигандов существенно влияет на каталитическую активность и селективность теломеризации бутадиена с метанолом.

1.2 Теломеризация изопрена

Вторым по упоминаемости в научной литературе 1,3-диеном в реакции теломеризации является изопрен. Поскольку формально все терпены состоят из изопреновых звеньев [1], теломеризация изопрена приводит к образованию различных терпеноподобных соединений, имеющих различные функциональные группы, такие как эфирные [96–99], аминовые [100–104] и другие [105].

В отличие от бутадиена, изопрен является несимметричной молекулой. Таким образом, контроль региоселективности для функционализации изопрена имеет важное значение. Для замещенных изопреновых звеньев термин «голова» часто используется для метильно-разветвленной части молекулы, а «хвост» - для ненасыщенного звена (рисунок 16).

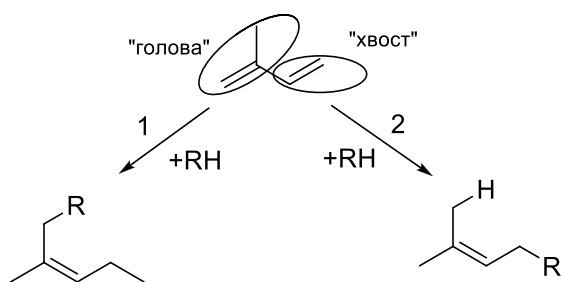


Рисунок 16 – Функционализация изопрена по типам «к голове» и «к хвосту» (1 – 1,4-присоединение к «голове», 2 – 1,4-присоединение к «хвосту») [76]

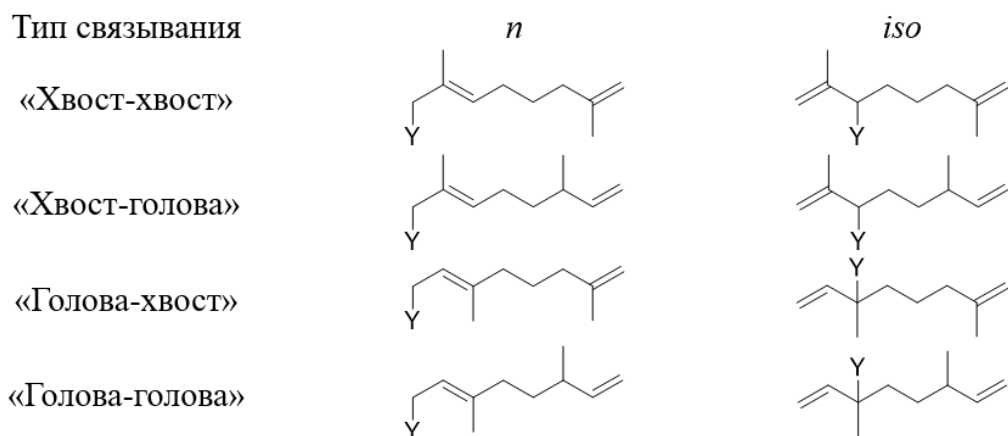


Рисунок 17 – Продукты реакции теломеризации изопрена с нуклеофилом НУ [3]

Катализируемая палладием теломеризация изопрена с различными нуклеофилами, приводит к образованию различных продуктов (рисунок 17). Соотношение между различными продуктами зависит от ряда параметров, таких как, растворитель, температура и природа лиганда. В основном селективность по конкретному продукту невелика, как правило, наблюдается смесь изомерных продуктов: теломеры по типу связывания «хвост к голове» или «хвост к хвосту». Однако в нескольких случаях [100–104] удавалось получать определенный вид изомера в значительных количествах.

1.2.1 Теломеризация изопрена с метанолом

На основании литературных данных можно сделать вывод, что при теломеризации изопрена с метанолом образуются теломеры состава, показанного на рисунке 18.

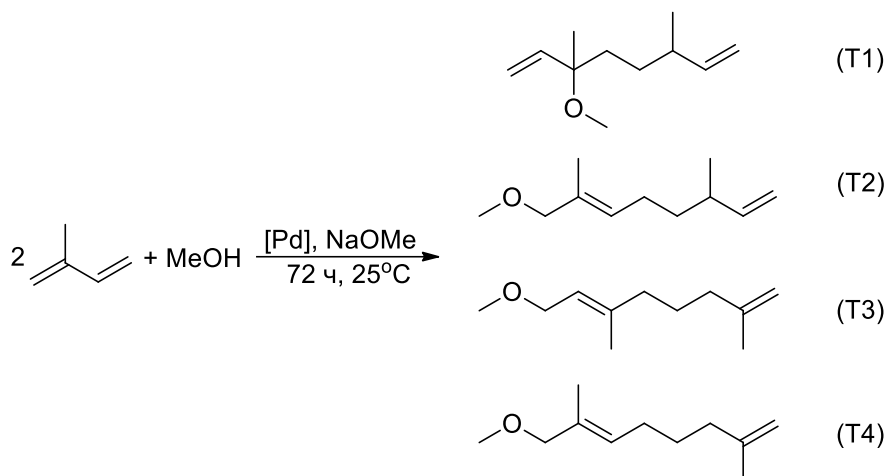


Рисунок 18 – Реакция теломеризации изопрена с метанолом [3]

Классическими каталитическими системами для проведения реакции теломеризации изопрена с различными спиртами являются соединения палладия с фосфорорганическими лигандами. В связи с тем, что комплексы палладия (0), содержащие *N*-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC) типа Ардуэнго [66, 87, 88, 106, 107], или их аналоги, получаемые *in situ* [87], чрезвычайно активны в теломеризации бутадиена со спиртами, в последнее десятилетия основные работы были посвящены исследованию каталитических свойств систем на основе комплексов палладия, модифицированных NHC-лигандами.

Нунес с соавторами [97] сравнили каталитическую активность систем, содержащих фосфорорганические, и NHC-карбеновые лиганды. Среди фосфинов были выбраны PPh_3 и $PnBu_3$, которые отличаются по стерическим и электронным параметрам. В группе предшественников карбенов были рассмотрены хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-имидазолия (IMes·HCl) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-гидроимидазолия тетрафтороборат ($SIPr \cdot HBF_4$), которые в результате депротонирования образуют 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-имидазол-2-илиден (IMes) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден (SIPr), соответственно. Эти карбены обладают схожими электронодонорными свойствами, но имеют разные стерические параметры в координационной сфере катализатора [108].

Авторы [97] сообщили, что каталитические системы, в которых трифенилфосфин используется в качестве лиганда, в присутствии двух эквивалентов метоксида натрия по

отношению к палладию дает чуть более низкие значения конверсии изопрена в продукты реакции (76%), нежели системы с $PnBu_3$ (>99% TON=2500). Кроме того, последний имеет более лучшие значения хемоселективности по отношению к продуктам теломеризации (92% против 83%). Также [97] было установлено, что двух эквивалентов метоксида натрия по отношению к палладию недостаточно для активации систем, содержащих NHC-карбеновые лиганды, вероятно, потому, что концентрация NaOMe недостаточно высока, чтобы обеспечить депротонирование NHC·HX. Таким образом, при 10-кратном избытке метилата натрия по отношению к палладию были получены активные каталитические системы, содержащие *N*-гетероциклические карбеновые лиганды. Напротив, для систем, которые содержат фосфины, такой избыток приводил к снижению каталитической активности. В этих условиях для системы, промотированной лигандом SIPr наблюдается полная конверсия изопрена в продукты реакции. Однако образуется большое количество продуктов олигомеризации (37%). При дальнейшем увеличении концентрации метоксида натрия до 65 мольных частей по отношению к палладию происходит дополнительное увеличение содержания продуктов олигомеризации (до 45%).

Джекстэлл с соавторами [109] испытали ряд карбеновых лигандов (рисунок 19) в теломеризации изопрена с метанолом. Было установлено, что в присутствии каталитических систем, содержащих NHC-лиганды (рисунок 19), в основном образуется три региоизомера (T1, T2, T3), из которых теломер по типу связывания «голова к голове» (T3) является доминирующим (71-80%). Во всех экспериментах наблюдались следовые количества продукта T4, а теломер T1 имеют получали с выходами 7-8% независимо от условий реакции.

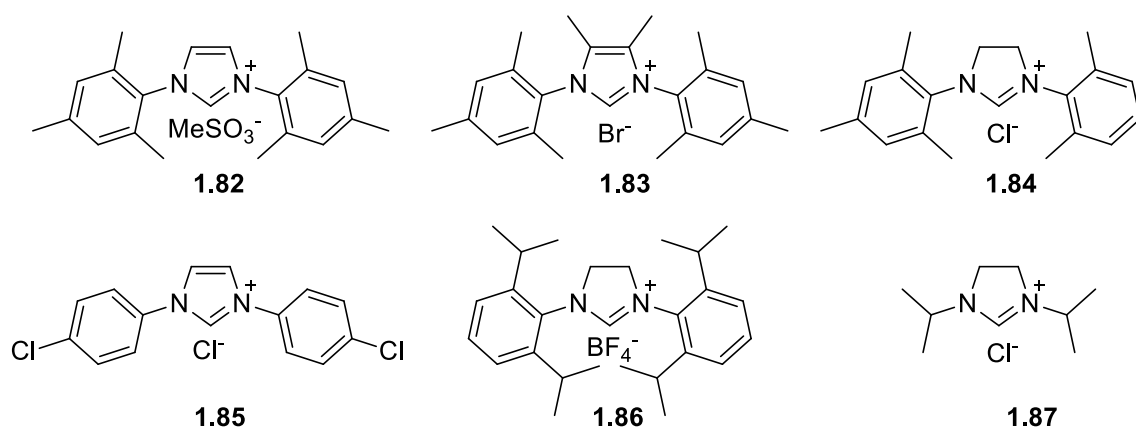


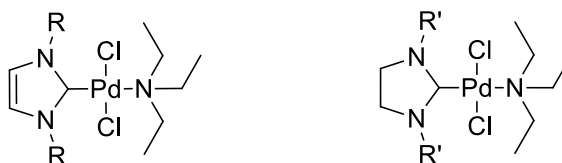
Рисунок 19 – Структуры испытанных имидазолиевых солей в реакции теломеризации [54]

Авторы [109] сообщают, что в присутствии каталитической системы $Pd(acac)_2/10$ **1.82**/250 NaOMe (70°C) им удалось достигнуть TON = 33000 при селективности по теломерам 73%, что является самой высокой производительностью катализатора в

теломеризации изопрена с метанолом. Однако, для системы Pd(acac)₂/4PPh₃/250NaOMe удалось достигнуть $TON = 25000$ [109] при селективности по теломерам в 96% и, таким образом, для сравниваемых систем число оборотов в каталитическом цикле теломеризации отличается не столь существенно.

В подавляющем числе публикаций реакция проводится в инертной атмосфере сосуда под давлением при температуре от 40 до 90°C [38, 53, 54, 87, 109–112]. Малуэнда с соавторами [107] разработали ряд новых катализаторов [113], которые показаны на рисунке 20. Ранее проведенные исследования реакций кросс-сочетания [113] на этих каталитических системах побудили авторов провести теломеризацию изопрена в более мягких условиях при 25°C и без растворителя.

Только комплекс **1.89** оказался эффективным катализатором теломеризации с селективностью до 88% при производительности около $TON = 990$, в присутствии остальных комплексов доминировали процессы олигомеризации и полимеризации изопрена.



1.88 R = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ (Dipp) **1.90** R' = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ (Dipp)
1.89 R = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes) **1.91** R' = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes)

Рисунок 20 – Прекурсоры, исследованные в работе [107]

Асаченко с соавторами [114] был испытан широкий спектр карбеновых комплексов палладия в теломеризации изопрена с метанолом (рисунок 21), а также комплексы **1.75-1.81**. Авторами была установлена связь между структурой и каталитической активностью систем. В работе [114] сообщается, что увеличение количества углеводородных звеньев в гетероциклическом фрагменте ННС-лиганда, как и для теломеризации бутадиена, приводит к снижению значений конверсии изопрена в продукты реакции от 100% (для $n=5$) до 15% (для $n=7$). Помимо этого, было установлено преимущество аллильной уходящей группы при палладии перед циннамильной, а также, что природа дополнительного *транс*-лиганда (таких как, SPhos или 3-трихлорпиридин) влияет на активность. Так комплекс, который содержит лиганд SPhos, характеризовался более низкими значениями конверсии (30%), нежели чем комплекс, содержащий 3-хлорпиридин (100%). Кроме этого, авторы сообщают, что при переходе от насыщенного (SIMes) к ненасыщенному (IMes) наблюдается незначительный рост селективности по теломерам. Наличие объемных лигандов (IPr и SIPr) при палладии негативно влияют на каталитическую активность систем, также как и наличие атомов хлора в имидазольном кольце.

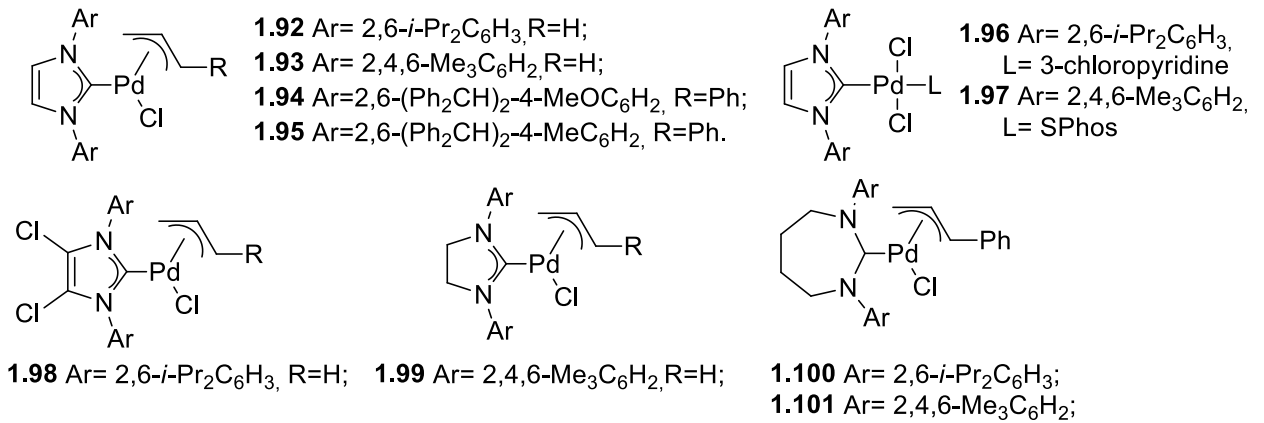


Рисунок 21 – Сравнение NHC-карбеновых комплексов в теломеризации изопрена с метанолом [114]

Этой же научной группой [115] было изучено влияние различных факторов на протекание реакции теломеризации изопрена с метанолом. В частности, влияние природы лабильного лиганда в комплексах палладия состава PdCl₂(NHC)(L), где L – лабильный лиганд (рисунок 22), а также комплексы **1.76**, **1.79** и **1.89**. Авторами было установлено, что природа лабильного лиганда никак не влияет на результаты теломеризации изопрена с метанолом, как в плане конверсии изопрена в продукты реакции, так и с точки зрения селективности по теломерам.

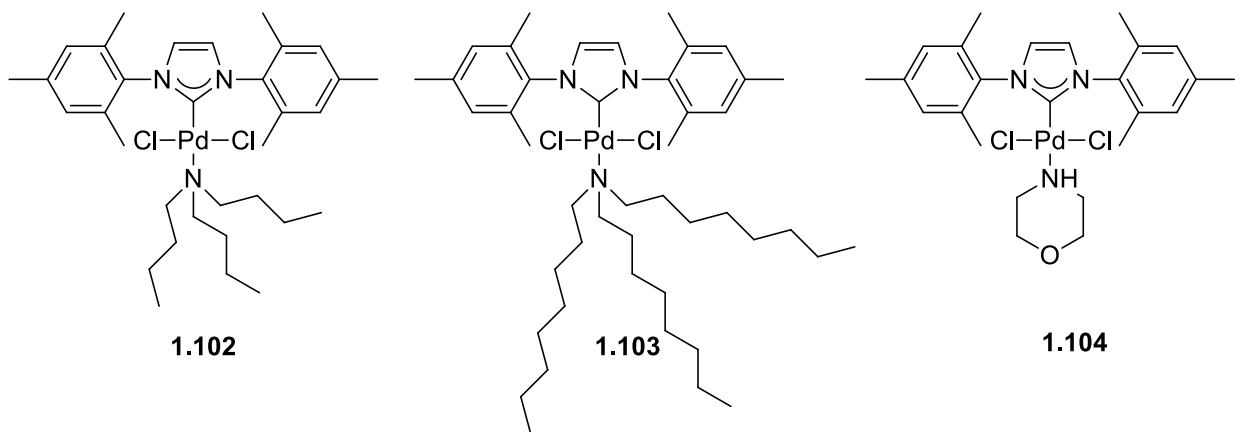


Рисунок 22 – NHC-карбеновые комплексы палладия с уходящими группами [115]

1.2.2 Теломеризация изопрена с диэтиламино

Теломеры, образующиеся при взаимодействии изопрена с диэтиламино, показаны на рисунке 23.

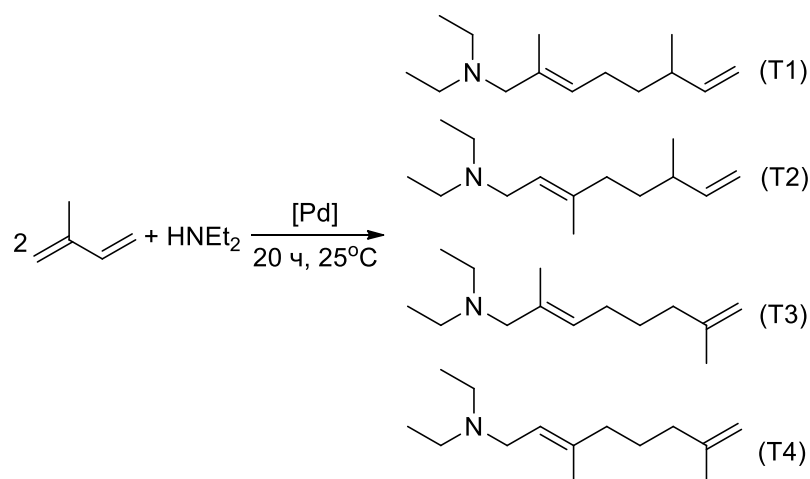


Рисунок 23 – Реакция теломеризации изопрена с диэтиламино [3]

В работе Маддока и Финна [116] сообщается, что в теломеризации изопрена с диэтиламино при изменении отношения PPh_3 к PdCl_2 от 2 до 1 мольных частей наблюдается рост конверсии изопрена в продукты реакции, а также увеличение доли теломера T1 (рисунок 23) в смеси продуктов теломеризации. Авторы [116] отмечают, что среди всех протестированных органических растворителей метанол является наилучшим растворителем в данной реакции, а использование ДМФА и ТГФ приводит к подавлению каталитической активности.

Также было показано, что каталитические системы на основе катионного комплекса $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{cod})]\text{BF}_4$ более активны, чем системы на основе PdCl_2 . С точки зрения состава изомерных продуктов при модифицировании каталитических систем арилфосфинами теломер T1 по типу связывания «хвост к голове» является основным продуктом, далее теломеры T2 и T4, а теломер T3 является минорным продуктом. Напротив, наивысшая селективность по теломеру 3 (49%) наблюдалась для систем, модифицированных *трис*(2-*трет*-бутилфенил)фосфитом, однако, данная система характеризуется относительно низкой конверсией (32%) [116, 117].

Интересные результаты были получены при использовании *трис*-(2,4,6-триметоксифенил)фосфина [118] в качестве лиганда. При условиях скрининга каталитическая система состава $\text{PdCl}_2/\text{TTMPP}$ оказалась малоактивной, но характеризовалась увеличением образования теломера T2 «голова к голове» до 81% в смеси продуктов. Селективность оказалась чувствительной к количеству растворителя (метанола) в реакционной смеси: уменьшение

загрузки метанола вдвое вызывало резкое снижение содержания теломера T2 и уменьшало количество продуктов теломеризации, в свою очередь удвоение количества метанола немного повышало содержание теломера T2. Та же реакция с катионным палладиевым предшественником катализатора $[Pd(C_3H_5)(cod)]BF_4$ обеспечивала близкие значения селективности по теломеру T2. Необходимо отметить, что в этом случае реакция протекает несколько быстрее, чем при использовании $PdCl_2$, и не так чувствительна к концентрации метанола в реакционной смеси.

Лека и Риу [119] была изучена теломеризация изопрена с диэтиламином в присутствии катионных комплексов палладия, которые были модифицированы 2-пиридил-2-фосфоленами в качестве лигандов. Было показано, что взаимодействие 1 экв. $NHEt_2$ с **1.106a** ведет к образованию комплекса **1.107a** (рисунок 24) с высокими выходами. Таким образом, авторы [119] предполагают, что исходные фосфольные комплексы образуют фосфоленовые комплексы в условиях теломеризации изопрена.

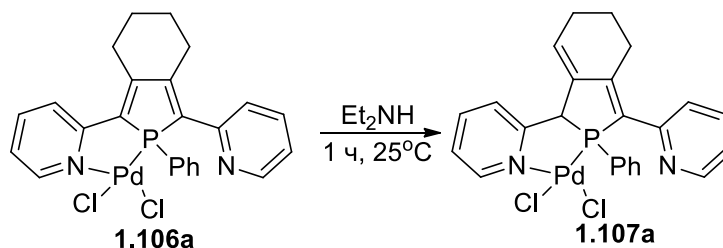


Рисунок 24 – Реакция превращения **1.106a** [119]

В результате сравнения каталитической активности систем с лигандами **1.105 a,b** и **1.108 a,b** (рисунок 25) было установлено, что они имеют схожие результаты по конверсии изопрена в продукты реакции (54% для **1.105a**, 48% для **1.108a** и 40% для **1.105b**, 38% для **1.108b**) при загрузке 1 мольн.% Pd.

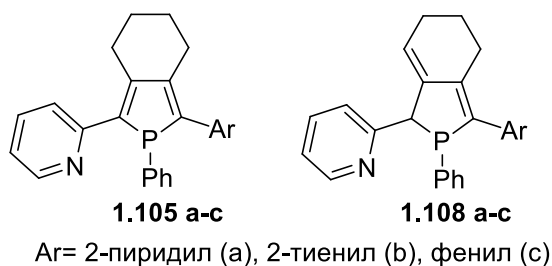


Рисунок 25 – Структуры исследуемых лигандов [119]

При варьировании различных растворителей, таких как ацетонитрил, ТГФ, метанол, толуол и дихлорметан было установлено, что реакция протекает только в координирующих

растворителях, в ацетонитриле и тетрагидрофуране. При использовании первого были получены наивысшие значения конверсии изопрена в продукты реакции, а при использовании ТГФ наблюдаются высокие значения селективности по теломеру Т3, образованному по типу связывания «хвост к хвосту». Таким образом полученные результаты антагонистичны данным для систем с триарилфосфинами, которые были получены Маддоком и Финном [116]. Помимо этого, авторами [119] было исследовано влияние природы противоиона на производительность комплекса **1.109** (рисунок 26). Наилучшие значения были получены для Cl^- и BF_4^- в ТГФ ($\text{TON} = 40$ и 96).

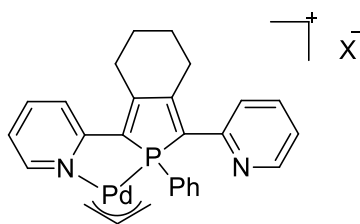


Рисунок 26 – Структура комплекса $[(\mathbf{1.105a})\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})]^+\text{X}^-$ (**1.109**) [119]

Авторами [119] также было оценено влияние добавок кислот Брэнстеда и Льюиса (CH_3COOH и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) на каталитические свойства системы $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2/\mathbf{1.105a}$. При добавлении 20 эквивалентов уксусной кислоты в качестве сокатализатора наблюдалось увеличение производительности системы с $\text{TON} = 60$ до 180, а при добавлении 20 эквивалентов $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ возрастала селективность по продукту Т1.

Колавида с соавторами [120] исследовали ряд параметров, которые влияют на конверсию и селективность теломеризации изопрена с диэтиламином в присутствии систем на основе $[\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\text{cod})]\text{BF}_4$ или $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$, модифицированных различными фосфорорганическими лигандами. Было установлено, что pK_a растворителя влияет на селективность продуктов теломеризации. При изменении кислотности растворителя от $pK_a=12,4$ для 2,2,2-трифторэтанола (TFE) до $pK_a=19,4$ для $t\text{-BuOH}$ наблюдается постепенное изменение селективности с Т1+Т2 до Т3+Т4. При использовании ДМФА в качестве растворителя были получены только теломеры Т3 (76%) и Т4 (24%).

1.3 Теломеризация мирцена

На сегодняшний день, огромный интерес у исследователей вызывают процессы «зеленой химии», в частности, процессы в которых используют в качестве исходных субстратов легко возобновляемые вещества природного происхождения [121]. Одним из таких направлений является преобразование терпенов в продукты, которые обладают заданными свойствами (определяемые функциональными группами), но при этом не наносят вреда окружающей среде и легко перерабатываются в природе микроорганизмами.

К настоящему моменту времени известны многие продукты, полученные из мирцена, применяемые в различных областях, например, полимеры, фармацевтические препараты, репелленты насекомых, ароматизаторы и отдушки, витамины и биоразлагаемые поверхностно-активные вещества [121]. Во многих промышленных процессах стали использовать мирцен, потому что он легко получается пиролизом из β -пинена (рисунок 27) - основного компонента сырой смолы сосен (и скипидара).

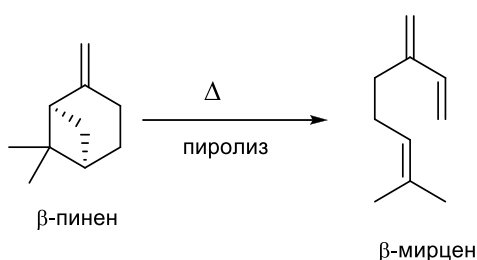


Рисунок 27 – Схема получения мирцена

По строению мирцена представляет собой замещенный 1,3-диен, поэтому способен вступать в реакции теломеризации с различными нуклеофилами. Однако в литературе встречается лишь две работы по теломеризации мирцена с диэтиламино и спиртами (производными глицерина) [52, 122]. Как и в случае с другими диенами реакция осложняется протеканием побочных реакций (рисунок 28).

В работе Бэра с соавторами [122] была изучена теломеризация мирцена с диэтиламино. Авторы [122] сообщают, что перспективной является каталитическая система $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2/4\text{PPh}_3/50\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, которая позволяет получать до 69% теломеров при TON до 1200 с высоким содержанием продуктов по типу связывания «хвост к хвосту». В отличие от теломеризации изопрена с диэтиламино добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ вызывает значительное увеличение выхода теломеров и является необходимым для достижения высоких значений конверсии. Помимо этого, в работе [122] была применена смесь растворителей (ДМФА/гептан

40:60), при помощи которой удалось выделить большую часть комплексов палладия из реакционной смеси за счет образования двухфазной системы при охлаждении реакционной смеси.

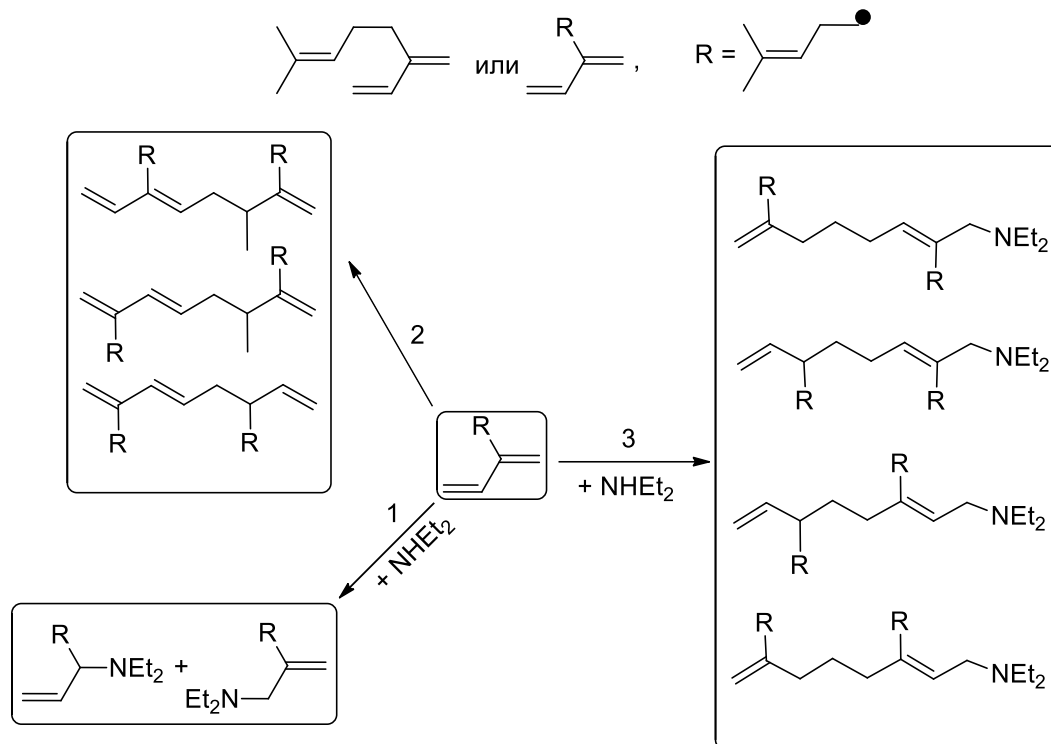


Рисунок 28 – Схема различных вариантов протекания реакции мирцена с диэтиламино (1 – гидроаминирование, 2 – димеризация, 3 – теломеризация) [122]

1.4 Представления о механизме теломеризации

Основой представлений о механизме теломеризации являются результаты исследований ряда стехиометрических реакций. Впервые детальные экспериментальные данные о взаимодействии «аллильных» комплексов палладия с 1,3-диенами и рядом СН-, ОН-нуклеофилов были описаны Джолли с соавторами [53, 54]. Предложенный авторами на этом основании механизм (рисунок 29) теломеризации диенов получил в литературе название механизм Джолли [3].

Ключевой интермедиат **1.110** (рисунок 29) был получен авторами [53, 123, 124] несколькими способами: (а) взаимодействием $[Pd(\eta^1, \eta^3-2-MeC_3H_4)_2]$ с PR_3 и бутадиеном (в соотношении 1:1:2) [53], (б) путем восстановления солей палладия(II) антраценом магния [123, 124], (в) взаимодействием комплекса Pd(0), стабилизированного диеном, $[Pd(PR_3)(\eta^2, \eta^2-i-PrOC_8H_{13})]$ (**1.111**) с бутадиеном (рисунок 30).

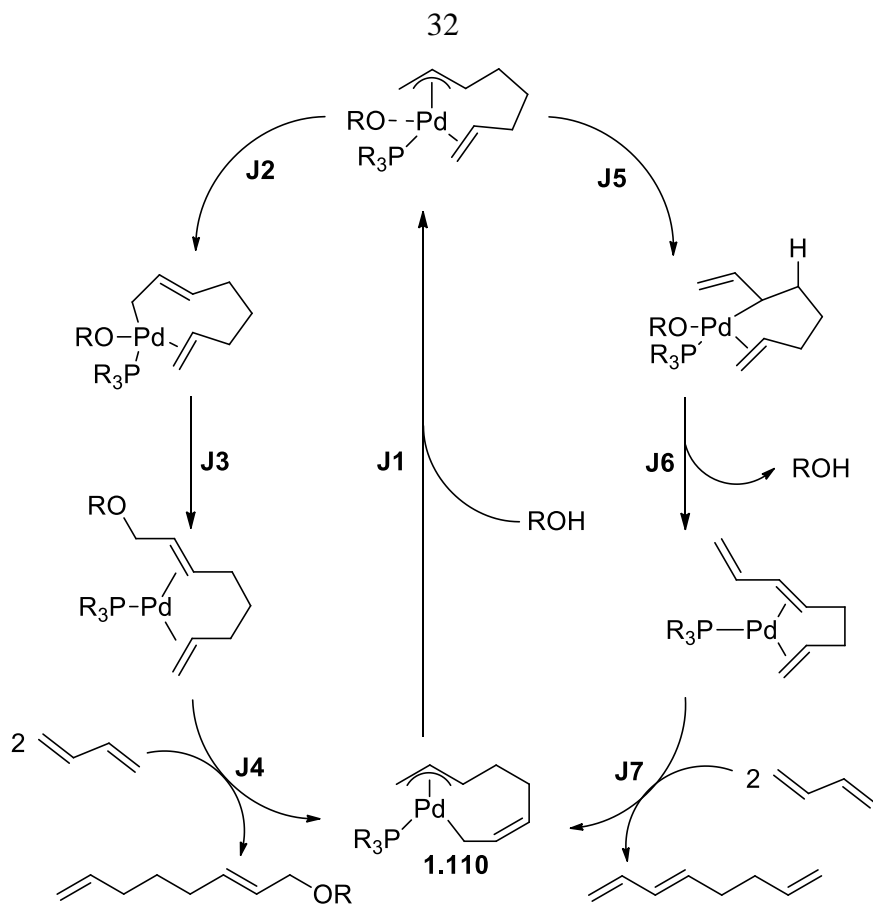


Рисунок 29 – Механизм теломеризации бутадиена по Джолли [53, 54]

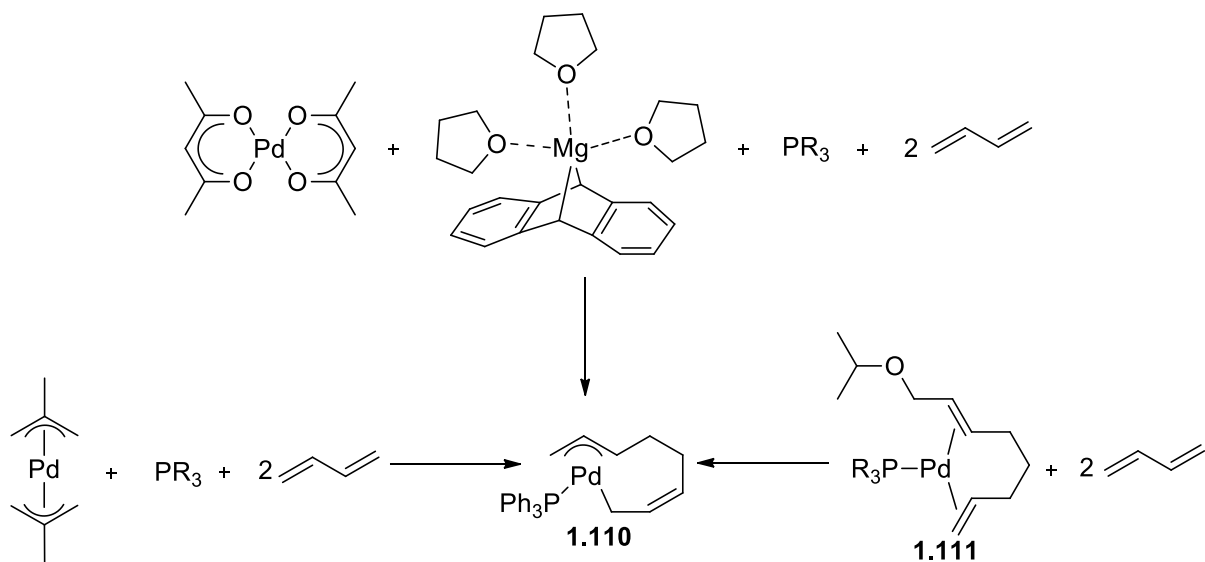


Рисунок 30 – Схема получения комплекса **1.110** [53, 123, 124]

Также были проведены эксперименты по взаимодействию комплекса **1.110** с модельными телогенами (HCl, HBF₄, AcOH). Было обнаружено протекание реакции протолиза (рисунок 31), положение атаки протона было установлено путем взаимодействия комплекса **1.110** с частично дейтерированной уксусной кислотой AcOD и анализом ЯМР ¹³C {¹H}.

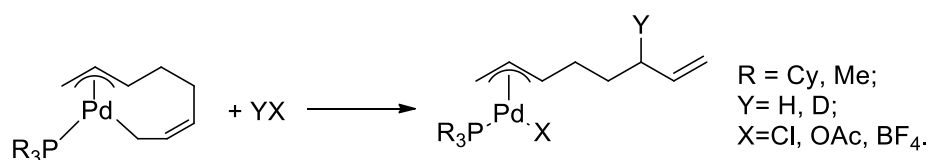


Рисунок 31 – Взаимодействие комплекса **1.110** с кислотами Бренстеда [54]

При взаимодействии с частично дейтерированным метанолом (рисунок 32) был выделен и охарактеризован методом ЯМР комплекс состава $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-MeOC}_8\text{H}_{12}\text{D})]$ [54]. Такие же результаты были получены при взаимодействии с изопропиловым спиртом.

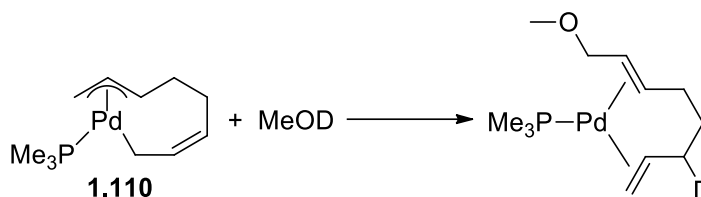


Рисунок 32 – Взаимодействие комплекса **1.110** с дейтерометанолом [54]

Кроме того, авторы [54] установили, что взаимодействие комплекса $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-}i\text{-PrOC}_8\text{H}_{13})]$ с 2 экв. бутадиена приводит к замещению производного октадиена, тем самым завершая каталитический цикл (рисунок 33).

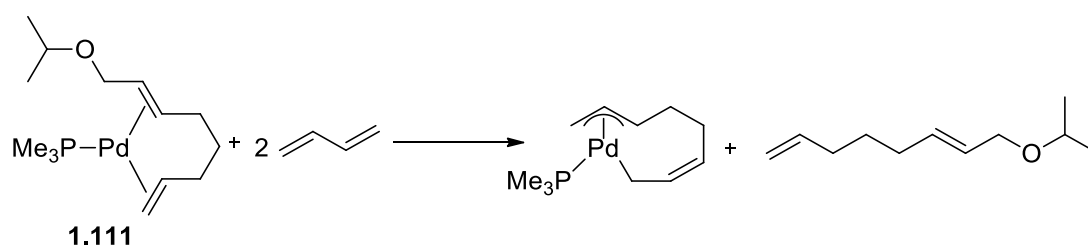


Рисунок 33 – Взаимодействие комплекса **1.111** с бутадиеном [54]

Второй известный механизм теломеризации диенов получил название дипалладиевый. Он был предложен Каймом с соавторами (рисунок 34) [125].

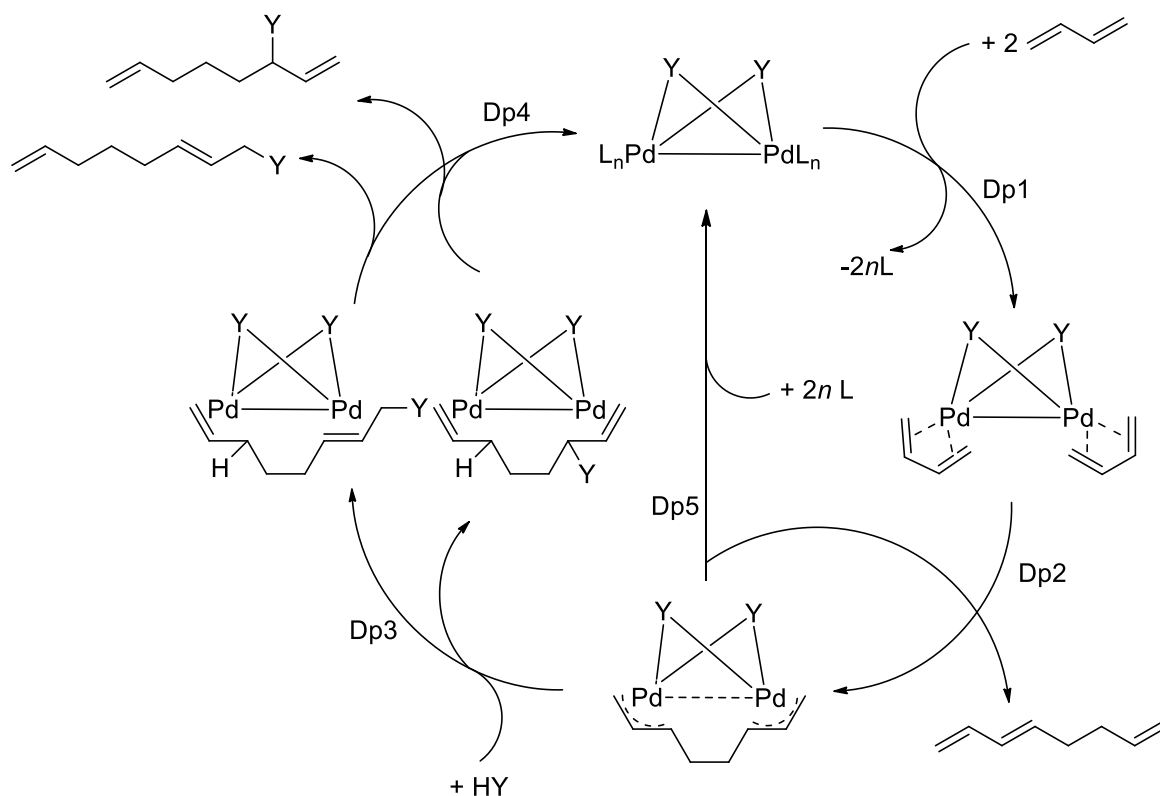


Рисунок 34 – Дипалладиевый механизм Кайма [125]

Авторы выдвинули гипотезу о том, что в ходе реакции теломеризации бутадиена с уксусной кислотой образуются биядерные комплексы палладия, вероятно кластеры, обладающие каталитической активностью. Образование биядерного комплекса было подтверждено выделением μ -OAc-комплекса (рисунок 35). Взаимодействием этого комплекса с гексафторацетилацетоном (рисунок 36), был получен биядерный комплекс, который удалось охарактеризовать методом РСА.

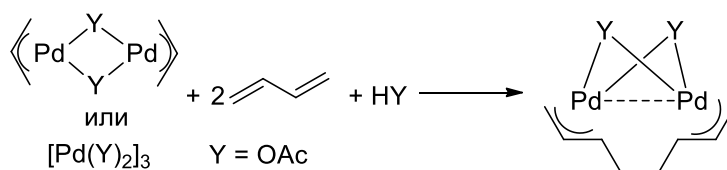


Рисунок 35 – Образование биядерного комплекса палладия [125]

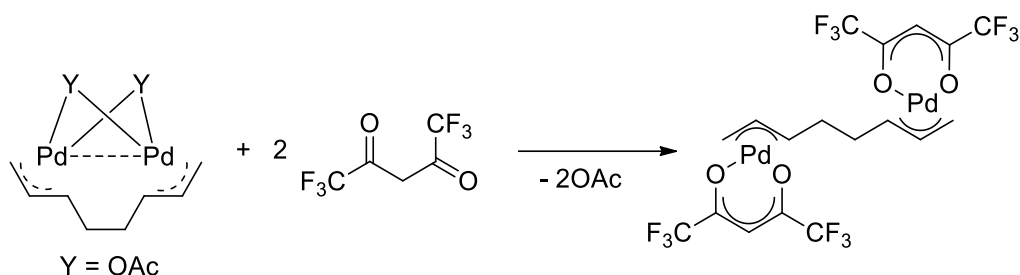


Рисунок 36 – Взаимодействие биядерного комплекса с гексофторацетилацетонатом

Несмотря на то, что механизм Джолли получил широкое распространение при описании реакции теломеризации бутадиена с метанолом, достаточно долгое время в литературе отсутствовали данные о квантово-химических исследованиях механизма реакции. Впервые методами квантовой химии ряд элементарных стадий теломеризации бутадиена с метанолом были исследованы Хуо с соавторами [126], позднее появилось более детальное исследование [127]. В работе [126] были изучены следующие стадии каталитического цикла (рисунок 37):

- **стадия 1:** окислительное присоединение двух молекул бутадиена (комплекс **A**), приводящее к образованию $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{L})(\eta^3, \eta^1\text{-октадиенил})$ (комплекс **B**);
- **стадия 2:** образование комплекса **C** $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{L})(\eta^3, \eta^1\text{-октадиенил})$, при протонировании комплекса **B**;
- **стадия 3:** атака метоксид-анионом комплекса **C** и последующее образование комплексов **D** и **E**;
- **стадия 4:** замена C_8 лиганда двумя молекулами бутадиена с образованием комплекса **A** и завершением каталитического цикла.

Позже Джабри и Будзелар [127] провели более детальное исследование механизма теломеризации бутадиена с метанолом на примере системы $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)/\text{NMe}_3$. Были рассчитаны энергии для комплексов (A) и (B), а также переход из (A) в (B) (стадия 1, рисунок 37). Полученные данные несущественно отличаются от данных Хуо с соавторами [126].

Также в [127] были проведены исследования стадии 2 (протонирования комплекса B и образование комплекса C, рисунок 37), в качестве источника протонов использовали Me_3NH^+ . Авторами было установлено, что протонирование (B) при помощи Me_3NH^+ с образованием (C) проходит безбарьерно и является высокоэкзергоническим ($\Delta G = -23,9$ ккал/моль). При этом протонирование конкурирует с внутримолекулярной конформационной изомеризацией комплекса (B).

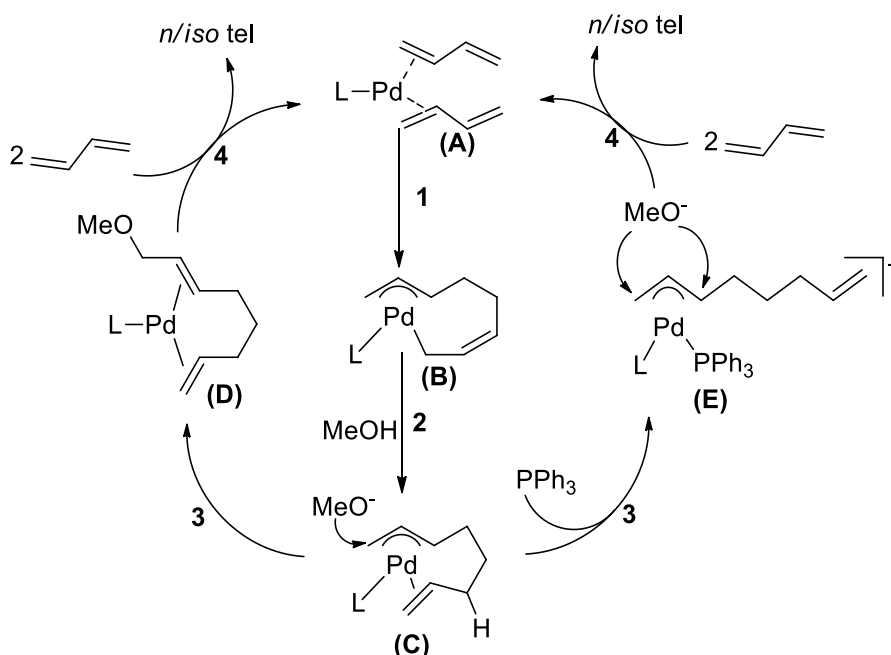


Рисунок 37 – Каталитический цикл теломеризации бутадиена [127]

Кроме того в [127] была исследована стадия нуклеофильной атаки активированного основанием метанола по π -аллильному фрагменту. Было установлено, что энергетический барьер образования линейного теломерного комплекса при атаке аддуктом состава $\text{MeOH} \cdot \text{NMe}_3$ составляет 27,4 ккал/моль и является самым высоким. При замене основания на $\text{LiOMe}(\text{NOMe})_3$ энергетический барьер снижается до 19,9 ккал/моль, что на качественном уровне согласуется с известными экспериментальными данными об увеличении выхода основного продукта при добавлении алкоголятов щелочных металлов. Однако в этом случае источником протонов для образования комплекса (C) служит $\text{Li}(\text{NOMe})_4^+$. Для последнего характерен более высокий энергетический барьер стадии протонирования. Следовательно, при увеличении pH реакции наблюдается увеличение барьера стадии протонирования, но понижается барьер для нуклеофильной атаки.

Последняя стадия обсуждаемого каталитического цикла – это лигандный обмен олефинами. Исходя из представлений, предложенных Джолли [71, 72], промежуточное соединение (D) регенерируется в (A) путем замены лиганда MOD на 2 молекулы бутадиена, тем самым завершая каталитический цикл. Возможны 2 механизма превращения. Первый – это ассоциативный, который можно исключить, т.к. авторам по результатам расчетов не удалось обнаружить стабильных четырехкоординационных интермедиатов комплекса $\text{Pd}^{(0)}$. Таким образом, остается диссоциативный, который имеет низкие значения энергетического барьера (<3 ккал/моль).

Помимо вышеперечисленных стадий каталитического цикла имеется еще одна стадия – образование октатриена (ОСТ). В литературе сообщается [125, 128], что на региоселективность

образования ОСТ влияет: концентрация бутадиена, высокая стерическая загруженность лиганда при палладии и высокая температура реакции [38]. Авторы предположили, что из-за кинетической и термодинамической стабильности промежуточное соединение (C) является основным источником образования ОСТ. Таким образом, возможны 2 механизма образования ОСТ: (а) прямое депротонирование октадиенильной группы (C) (рисунок 38), и (б) отщепление β -водорода. Последнее хорошо согласуется с экспериментальными данными: при увеличении температуры реакции наблюдается увеличение селективности по ОСТ. Было установлено, что комплекс, в котором лиганд MOD хелатно связан с палладием не может образовывать ОСТ. Поэтому авторами [127] были проведены расчеты с дехелатированным комплексом (рисунок 39). Таким образом, предложенный авторами гидридный механизм образования ОСТ является более предпочтительным.

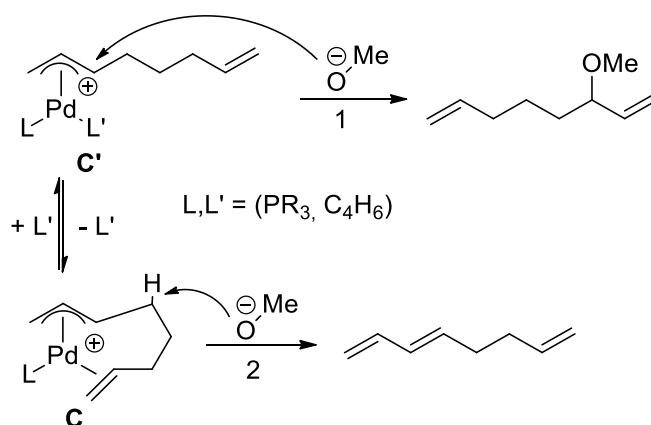


Рисунок 38 – Депротонирование октадиенильной группы [127]

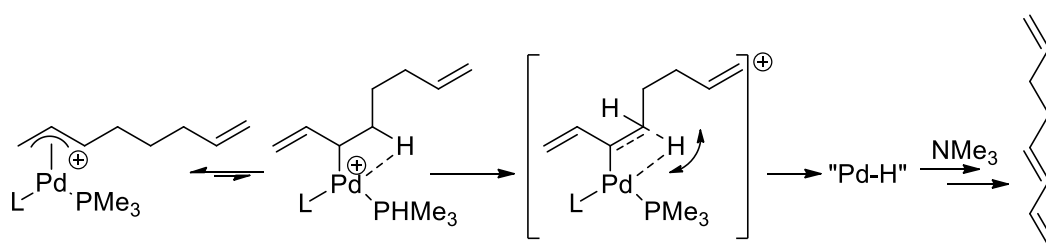


Рисунок 39 – Депротонирование комплекса [127]

Колавида с соавторами [120] выполнили DFT-расчеты реакции теломеризации изопрена с диэтиламиноном на каталитической системе Pd/(PPh₃)₂ (рисунок 40). Набор исследованных элементарных стадий каталитического цикла теломеризации изопрена с диэтиламиноном существенно не отличается от стадий для бутадиена с метанолом [41, 77].

Из-за большого энергетического барьера (>40 ккал/моль) прямое протонирование диэтиламиноном комплекса В_{Р1} (рисунок 40) невозможно. Однако в качестве альтернативы на

основании литературных данных [127] протонирование может проходить при помощи Et_2NH_2^+ , который образуется в результате взаимодействия диэтиламина с кислым протоном растворителя, что приводит к образованию промежуточного соединения $\text{C}_{\text{P}1}$. Было показано [120], что энергетический барьер протонирования напрямую зависит от кислотности спирта. Таким образом, чем выше значения pK_{a} , тем выше энергетический барьер всех стадий цикла.

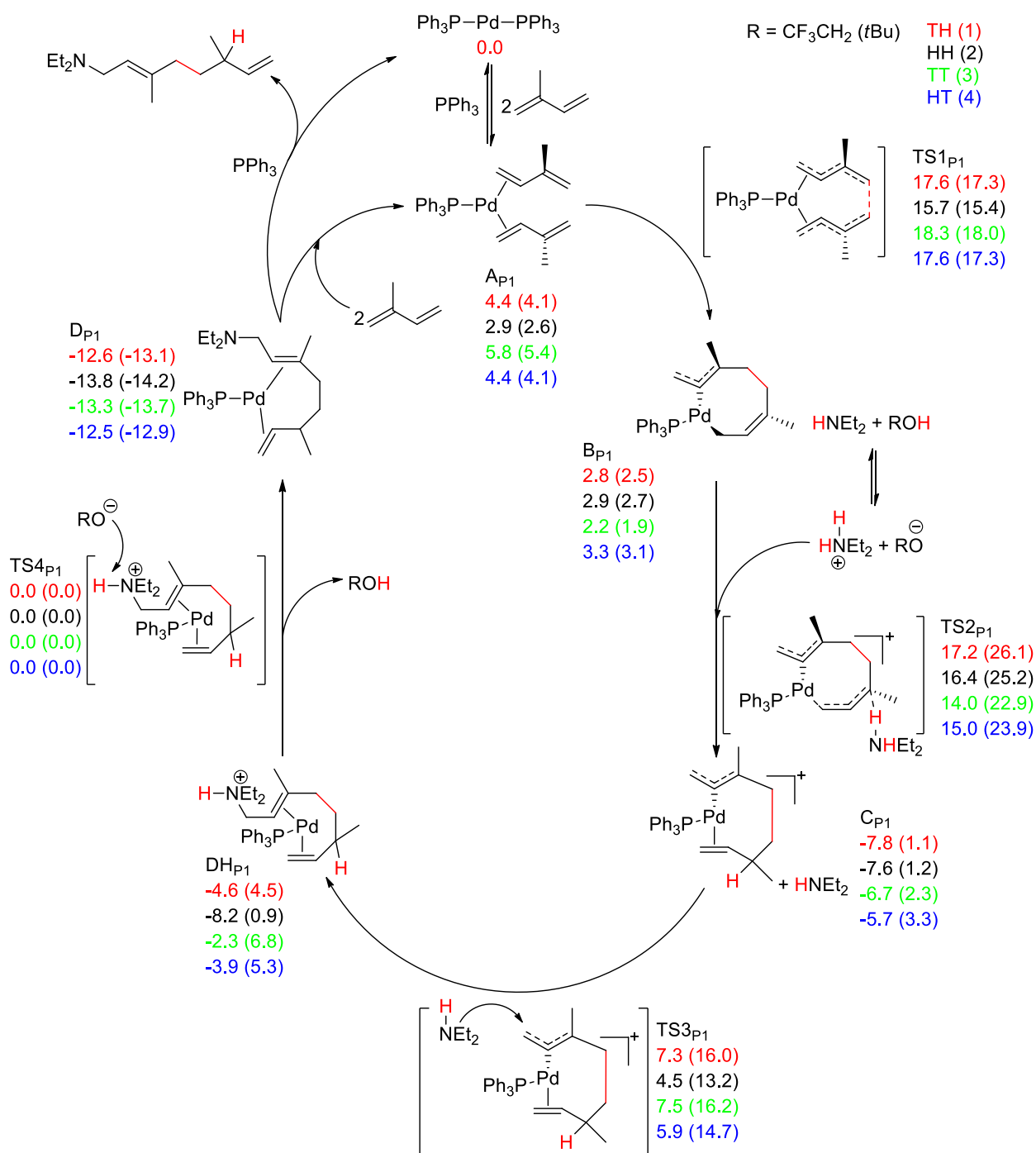


Рисунок 40 – Рассчитанный каталитический цикл теломеризации изопрена с Et_2NH , катализируемой системой Pd/PPH_3 . ΔG (ккал/моль) для ТН (красный), НН (черный), ТТ (зеленый) и НТ (синий) в TFE и *t*-BuOH (в скобках) [120]

1.5 Кинетические исследования

Подробные кинетические исследования теломеризации бутадиена с метанолом на каталитических системах состава $\text{Pd}(\text{acac})_2/4\text{PPh}_3$ (Pd-PPh_3) и $\text{Pd}(\text{acac})_2/4\text{IMes}$ (Pd-IMes) были выполнены Волкл с соавторами [129]. Кинетические исследования для каталитической системы Pd-PPh_3 показали лучшее соответствие механизму Джолли. Было установлено, что реакция имеет второй порядок по бутадиену и первый по метанолу при низких концентрациях первого. Однако, при высоких концентрациях бутадиена порядок реакции по нему становится нулевым.

Для каталитической системы Pd-IMes кинетические данные не соответствовали механизму Джолли. Поэтому на основании экспериментальных данных он был адаптирован на стадии атаки нуклеофила. Была добавлена стадия взаимодействия аллильного интермедиата с метоксид-анионом. Адаптация механизма необходима для того, чтобы показать необходимость учёта влияния основания. Было показано, что реакция имеет нулевой порядок по бутадиену, при его концентрациях от умеренных до высоких, первый порядок по основанию, и отрицательный порядок по метанолу, т.к. нуклеофильность основания зависит от количества метанола.

Согласно данным кинетического анализа авторами [129] было установлено, что дипалладиевый механизм предложенный Каймом [125] не подходит ни для одной из исследованных авторами каталитических систем теломеризации бутадиена с метанолом.

1.6 Ацетилацетонатные комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами

В ряду каталитических систем для теломеризации 1,3-диенов известно много примеров систем, в которых в качестве прекурсора палладия используют непосредственно $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Однако, публикаций о применении ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в составе каталитических систем для обсуждаемого класса реакций немного. В литературе сообщалось о некотором количестве выделенных и охарактеризованных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами [9, 12, 130–132]. Последние, наряду, например, с комплексами типа $(\text{L})\text{Pd}^0(\text{dvds})$, представляются перспективными в качестве индивидуальных каталитических предшественников, не требующих добавок избытка фосфинов для теломеризации 1,3-диенов [10]. Известные примеры выделения и подходы к синтезу катионных ацетилацетонатных комплексов палладия представлены в данном разделе.

Известно [106], что ацетилацетонат координируется к атому палладия в основном двумя способами. Первый (и наиболее характерный) способ – координация двумя атомами кислорода с образованием соответствующего шестичленного цикла, например, **1.112** (рисунок 41). Второй –

это монодентантное связывание через центральный атом углерода с металлом комплексообразователя, например, как в **1.113** (рисунок 41). Данные соединения можно получить, например, путем взаимодействия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ с 1 экв. третичного фосфина (PR_3) (рисунок 41). Сообщалось о соединениях состава $\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{acac}-\kappa^1\text{C})\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}$ [106], Et [133], $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-F}$, $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, циклогексил [134]).

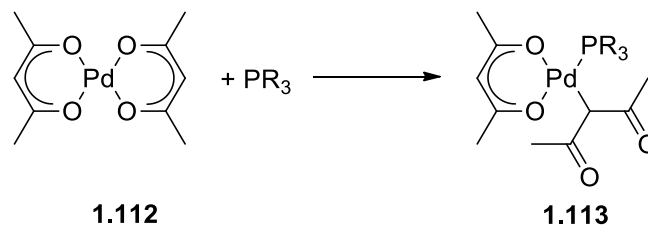


Рисунок 41 – Типы координации ацетилацетоната к палладию

В работе [106] авторами была описана структура комплекса $\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{acac}-\kappa^1\text{C})\text{PPh}_3$, помимо этого было установлено, что при взаимодействии с избытком трифенилфосфина образуется комплекс нольвалентного палладия ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Позднее в работе [135] было установлено, что взаимодействие $\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{acac}-\kappa^1\text{C})\text{PPh}_3$ с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и PPh_3 приводит к образованию катионного комплекса палладия $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (рисунок 42).

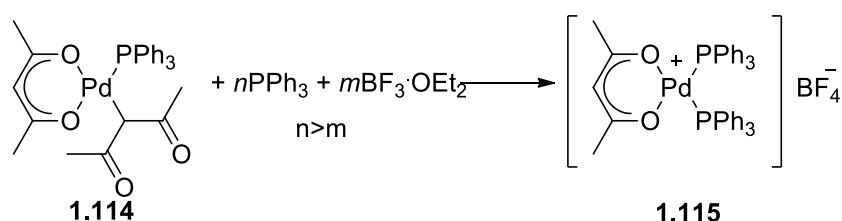
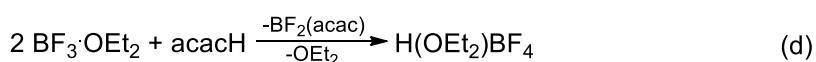
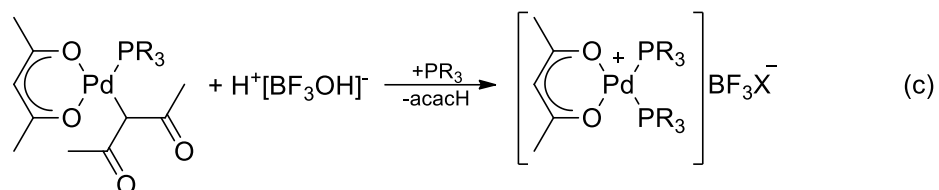
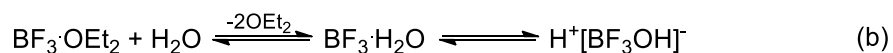
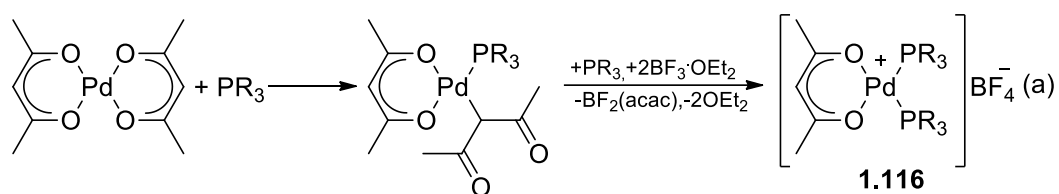


Рисунок 42 – Схема получения катионного ацетилацетонатного комплекса палладия [135]

В работах [30, 34] были предложены и реализованы два новых, одновременно простых и эффективных варианта синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (рисунок 43).



(R= Ph, *i*-Pr, *o*-Tol, *p*-Tol, X= F, OH)

Рисунок 43 – Схема синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия

Первый способ, представленный уравнением *a*, подразумевает, что катионный ацетилацетонатный комплекс образуется в одну стадию. В то же время, промежуточный комплекс $\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{acac}-\kappa^1\text{C})\text{PR}_3$ образуется в результате взаимодействия исходного $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и 1 экв. PR_3 в реакционной смеси [106, 134]. Авторы [30] предполагают, что следовые количества воды, которые присутствуют в ароматических растворителях, после их абсолютирования по стандартным методикам, являются инициаторами протолиза связи Pd-C (уравнения *b* и *c*, рисунок 43). Таким образом, образующийся в ходе протолиза ацетилацетон взаимодействует с эфиром трифторида бора, и тем самым приводит к образованию эфирата тетрафторобористой кислоты и $\text{BF}_2(\text{acac})$ (*d*, рисунок 43) [30]. При помощи этого метода был синтезирован ряд катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (**1.115**, **1.118**, **1.119**, **1.120**, **1.121**, **1.122**), которые представлены на рисунке 44 [5–7; 9; 125; 126], часть комплексов (**1.115**, **1.122**) из этой серии была охарактеризована методом PCA.

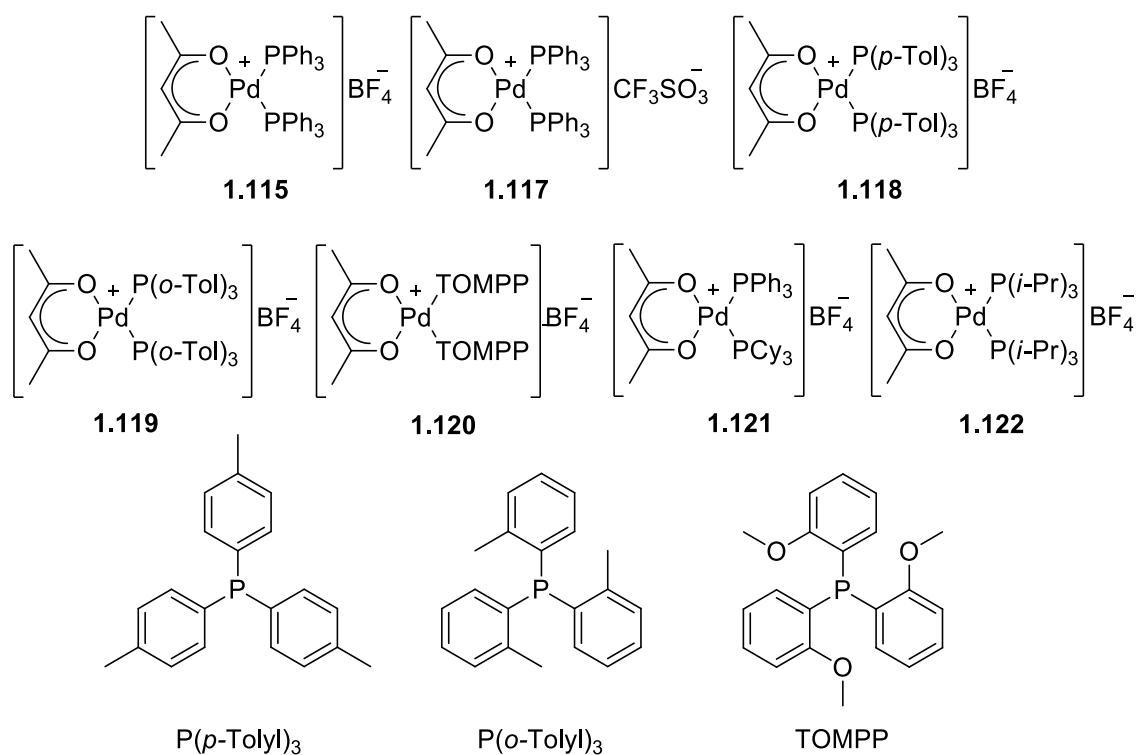


Рисунок 44 – Синтезированные комплексные соединения палладия [5–7; 9; 125; 126]

Другой способ синтеза, предложенный также в работе [30], показан на рисунке 45. Благодаря этому методу удалось синтезировать катионные комплексы палладия с двумя различными фосфинами в координационной сфере, а также варьировать анион во внешней координационной сфере. При помощи этого метода были синтезированы [30] комплексы **1.115**, **1.117**, **1.121** (рисунок 44), а также соединения, которые представлены на рисунке 46.

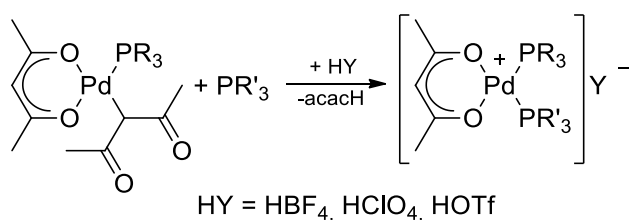


Рисунок 45 – Второй способ синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия [30]

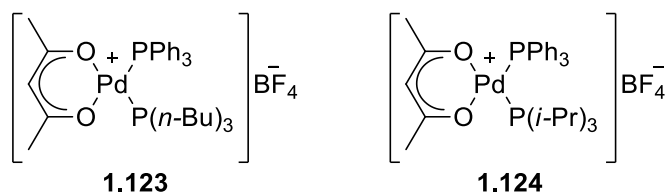


Рисунок 46 – Синтезированные катионные ацетилацетонатные комплексы палладия по второму способу [30]

Несмотря на то, что предложенные авторами варианты синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия характеризуются одностадийностью и достаточно высоким выходом целевых продуктов (до 90-95%). Они имеют ряд недостатков. Ключевым является неселективное получение целевых продуктов. Например, при синтезе комплексов с бидентатными фосфор- и азотсодержащими лигандами, помимо основных продуктов в выделенном осадке, образуется ряд побочных соединений, которые затрудняют выделение основных продуктов из реакционной смеси. В работе [10] был предложен третий способ синтеза комплексов палладия, который заключается в предварительном синтезе промежуточного комплекса общей формулы **1.125**, где L – стабилизирующий лиганд (MeCN) [31] (рисунок 47).

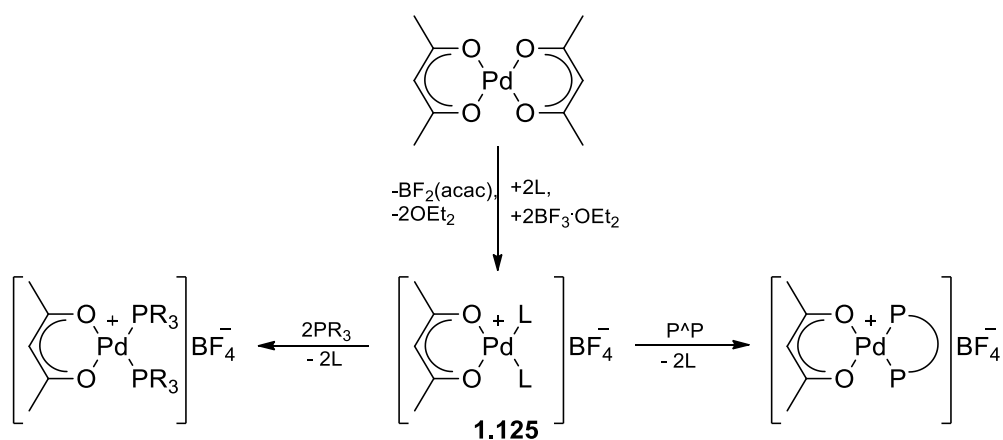


Рисунок 47 – Схема синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с использованием промежуточного соединения [10]

С использованием этого подхода был синтезирован ряд катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с моно- и дифосфинами, которые представлены на рисунке 48 [10, 11].

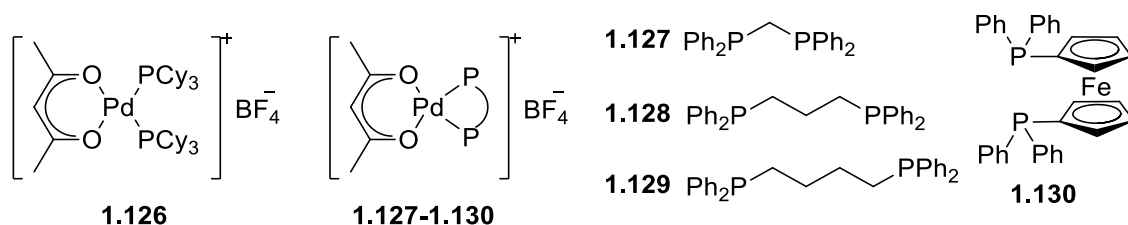


Рисунок 48 – Формулы синтезированных комплексов палладия с моно- и дифосфиновыми лигандами [10, 11]

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что реакция теломеризации 1,3-диенов является интересным способом получения производных октадиена и терпеноподобных веществ, имеющая, помимо внедренных в промышленность способов получения октена-1 и

октанола, перспективные области применения, например, в качестве биоразлагаемых поверхностно-активных веществ и ароматизаторов. Большая часть исследовательских работ по теломеризации диеновых (бутадиена, изопрена) углеводородов направлена на создание катализаторов путём эмпирического подбора компонентов и условий формирования активных частиц. Наиболее изученной является реакция теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. В свою очередь, теломеризация изопрена и мирцена в меньшей степени. Несмотря на большое число работ по теломеризации 1,3-бутадиена и изопрена в присутствии комплексов палладия модифицированных N-гетероциклическими карбенами, внедренными в промышленность, являются каталитические системы с фосфорорганическими лигандами. Имеющийся набор литературных данных по реакциям теломеризации 1,3-диенов в присутствии комплексов Pd не раскрывает следующие аспекты: возможно ли получение эффективных каталитических систем для теломеризации 1,3-диенов без применения избытка третичных фосфинов в составе каталитических систем на основе устойчивых на воздухе комплексов палладия (II); несмотря широкий перечень протестированных фосфинов и фосфитов в составе каталитических систем для этой реакции, остается не ясным возможно ли применение в теломеризации бутадиена, изопрена и мирцена непосредственно комплексов палладия(II) координированных фосфорорганическими лигандами различных типов, например, арил- и гетероарилфосфинами, фосфиноаминами и (ди)алкиларилфосфинами; насколько важную роль играет основность и стерическая затрудненность фосфорорганических лигандов для получения эффективных катализаторов теломеризации 1,3-диенов. Особое внимание в литературном обзоре было уделено катионным ацетилацетонатным комплексам палладия. Стоит отметить, что синтез и строение различных ацетилацетонатных комплексов палладия изучается разными научными группами [15–29], однако их каталитические свойства, а также целенаправленное получение в качестве прекурсоров для различных каталитических процессов до сих пор изучены не в полной мере. В этой области, к моменту начала исследований по данной диссертационной работе, в частности, остались нерешенными вопросы: о возможности получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов и диалкилбиарилфосфинов; о каталитических свойствах систем на основе этих комплексов палладия для теломеризации ряда диеновых углеводородов (1,3-бутадиена, изопрена, мирцена) с метанолом и вторичными аминами. Поиск ответов на обозначенные выше вопросы возможен в ходе применения комплексного подхода, включающего как синтез новых предшественников катализаторов с фосфорорганическими лигандами, анализ их структурных особенностей и спектральных свойств, так и тестирование новых соединений палладия в реакциях теломеризации 1,3-диенов, который положен в основу данной работы.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез, строение и спектральные характеристики нейтральных и катионных разнолигандных ацетилацетонатных комплексов палладия

Для получения разнолигандных катионных комплексов палладия типа $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$ (L — фосфор- или азотсодержащие лиганды) был предложен маршрут, включающий предварительный синтез предшественника общей формулы $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)(\text{S})]\text{BF}_4$ (S — молекула растворителя, способная быть замещенной фосфиновыми или аминовыми лигандами) (рисунок 49).

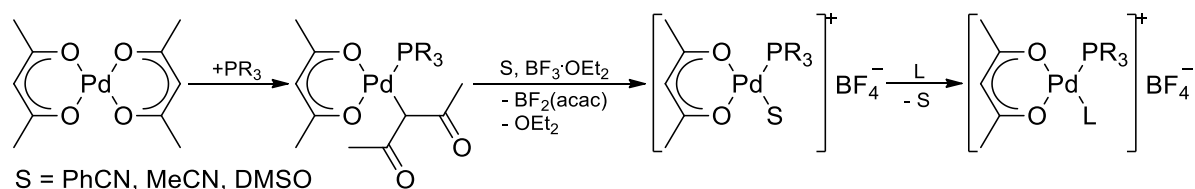


Рисунок 49 – Схема синтеза разнолигандных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия

На первом этапе были синтезированы электронейтральные ацетилацетонатные комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами, а именно PPh_3 (**2.1**) и ТОМРР ($\text{ТОМРР} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$) (**2.2**), которые представлены на рисунке 50. Синтез **2.1** был выполнен по адаптированной методике, на основе процедуры, предложенной в работах Баба [106] и Чилдресс [134] с соавторами. Следует отметить, что синтетические процедуры, описанные для получения $\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot \text{PPh}_3$ [106, 134], не подходили для синтеза ТОМРР -аналога **2.2**. Для получения ТОМРР -аналога требовалось относительно длительное время реакции и более полярная реакционная среда (CH_2Cl_2). Обсуждаемые комплексы были получены с хорошими выходами (71% для **2.1** и 91% для **2.2**). Стоит отметить, что комплекс **2.2** был получен впервые.

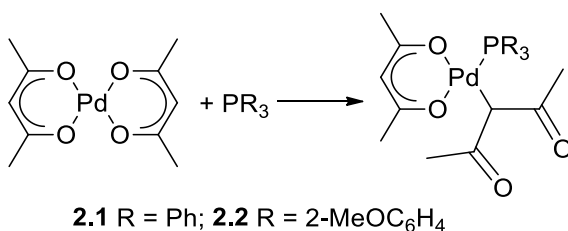


Рисунок 50 – Схема синтеза электронейтральных комплексов палладия

Данные ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для комплекса **2.2** подтверждают присутствие двух различно связанных с палладием ацетилацетонатных лигандов в $\kappa^1\text{C}$ - и $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ -формах и не противоречат данным для известных аналогов [106, 134]. В частности, о присутствии $\kappa^1\text{C}$ -асас лиганда в **2.2** свидетельствует дублет в спектре ^1H ЯМР при 3,74 м.д. ($^3J_{(P,H)}=5,6$ Гц), относящийся к метильному протону ацетилацетонатного лиганда. Кроме того, этот сигнал коррелирует в $^1\text{H},^1\text{H}$ NOESY ЯМР спектре с резонансом 2,2 м.д. от CH_3 -группы этого же лиганда (рисунок 51а). Дополнительно в спектре $^1\text{H},^{13}\text{C}$ НМВС **2.2** наблюдается корреляция сигнала при 3,74 м.д. с резонансами от некоординированного с палладием карбонильного (208 м.д.) и метильного (31 м.д.) фрагментов $\kappa^1\text{C}$ -асас лиганда в спектре ^{13}C ЯМР (рисунок 51б).

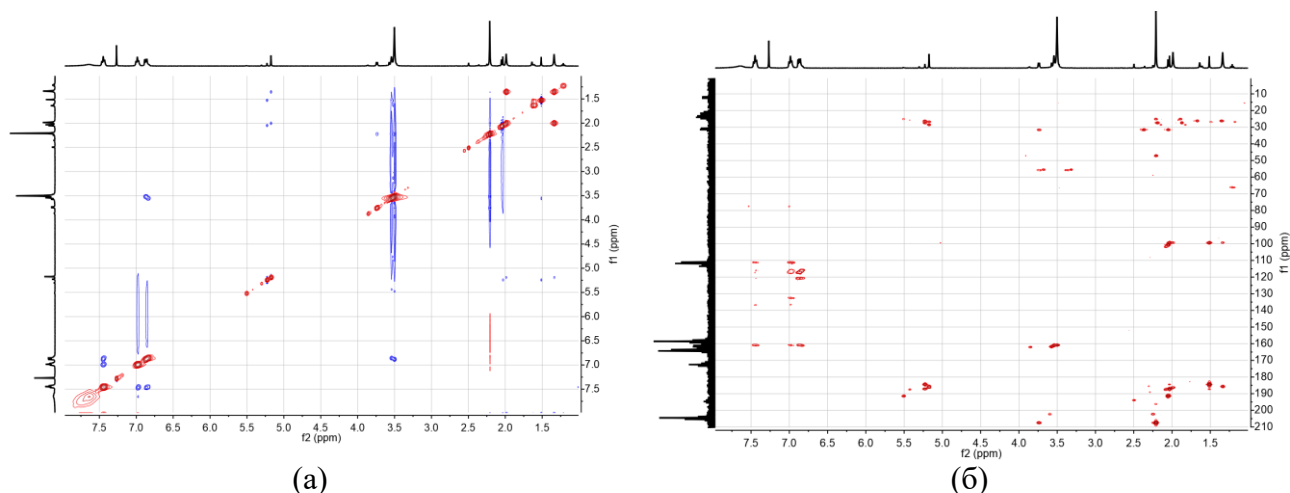


Рисунок 51 – Спектры $^1\text{H},^1\text{H}$ NOESY (а) и $^1\text{H},^{13}\text{C}$ НМВС (б) для **2.2** (CDCl_3 , 25°C)

На основании полученных данных ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР было установлено, что в анализируемом растворе **2.2** в CDCl_3 (в отличие от **2.1**) наблюдается наличие изомеров с соотношением $\approx 7:2:1$. Подтверждением этому служат наблюдаемые резонансы различной интенсивности от *цис*- и *транс*-метильных групп хелатно связанного β -дикетоната при 1,34, 1,51, 1,64 м.д. (эти сигналы экранированы током ароматического кольца лиганда ТОМРР) и 1,99, 2,03, 2,08 м.д., соответственно, а также группа резонансов от 2-метоксигруппы лиганда ТОМРР и резонансы при 5,17, 5,23, 5,30 м.д. от CH -протона $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ -асас лиганда. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ обнаружены три резонанса (13,8, 20,0 и 25,7 м.д.) с аналогичным соотношением сигналов 7:2:1. Стоит отметить, что для лиганда ТОМРР известны [47, 136–138] две основные конформации при координации к переходному металлу, возникающие при повороте ароматического кольца по связи $\text{P}-\text{C}$: *экзо*³ и *экзо*² («термин *экзо*² определяет номер проксимальной *о*-метоксигруппы» [139]) (рисунок 52а). При этом о конформации *экзо*³ сообщалось только в случае комплексов золота состава $\text{Au}(\text{ТОМРР})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [137] и индивидуального фосфина [140]. В нашем случае полученные результаты можно интерпретировать по аналогии с данными, которые представлены в литературе для комплексов палладия со стерически затрудненным лигандом $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ [139, 141]

(Tol — толил). А именно, образованием конформационных изомеров при вращении фрагментов *трис*-(2-метоксифенил)фосфинового лиганда (рисунок 52б) в *экзо*²-конформации. Можно предположить, что из-за стерического напряжения *орто*-анизильных колец вращение вокруг одной связи Р-С в ТОМРР требует коррелированного вращения вокруг двух других связей Р-С. Аналогичные вращения для лиганда Р(*о*-Тол)₃ имеют достаточные энергетические барьеры для создания стабильных конформеров в шкале времени ЯМР [139, 141].

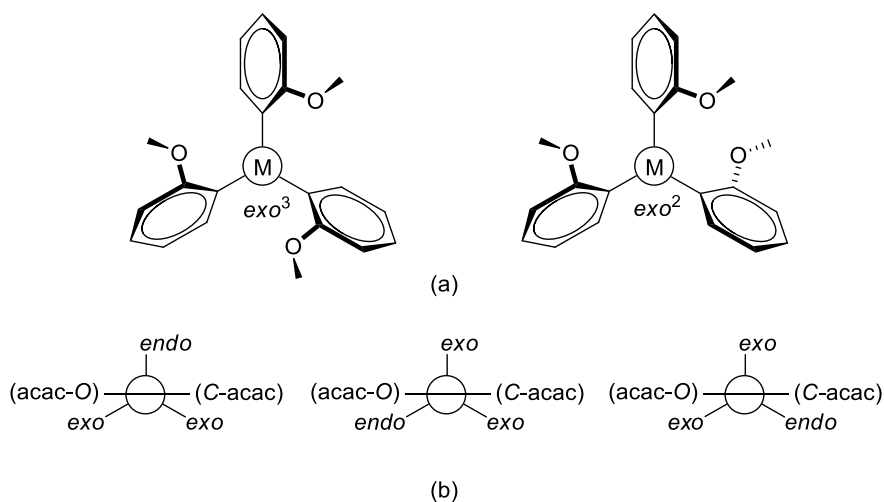


Рисунок 52 – Возможные конформеры и ротамеры **2.2**: (а) *экзо*³ и *экзо*² конформации лиганда ТОМРР, если смотреть вниз по связи М-Р; (б) ротамеры лиганда *экзо*²-ТОМРР в **2.2** относительно лигандов $\kappa^2 O, O'$ - и $\kappa^1 C$ - ацетилацетонат, если смотреть вниз по оси О–Pd–Р. Структуры лигандов не показаны для упрощения восприятия.

Для комплекса **2.2** удалось получить монокристалл путем медленной диффузии диэтилового эфира в дихлорметановый раствор комплекса и выполнить рентгеноструктурный анализ. Структура комплекса представлена на рисунке 53. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что комплекс палладия имеет искаженную плоскочувратную геометрию, о чем свидетельствуют углы: $\angle O2-Pd1-C29=88,42(7)^\circ$, $\angle O1-Pd1-O2=91,12(6)^\circ$, $\angle O1-Pd1-P1=85,29(5)^\circ$, $\angle P1-Pd1-C29=95,16(6)^\circ$. Расстояния между атомами Pd-O составляют 2,071(2) Å и 2,071(2) Å. Длины связей Pd1–P1 и Pd1–C29 составляют 2,260(1) Å и 2,078(2) Å, соответственно. Определение структуры молекулы **2.2** (рисунок 54) подтверждает *экзо*²-конформацию координированного ТОМРР.

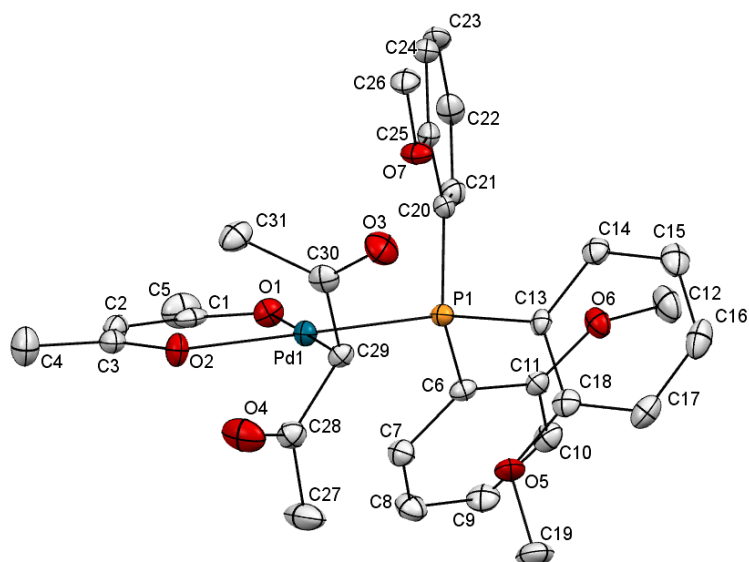


Рисунок 53 – Молекулярная структура комплекса **2.2** Pd(асас)₂TOMPP по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены для наглядности

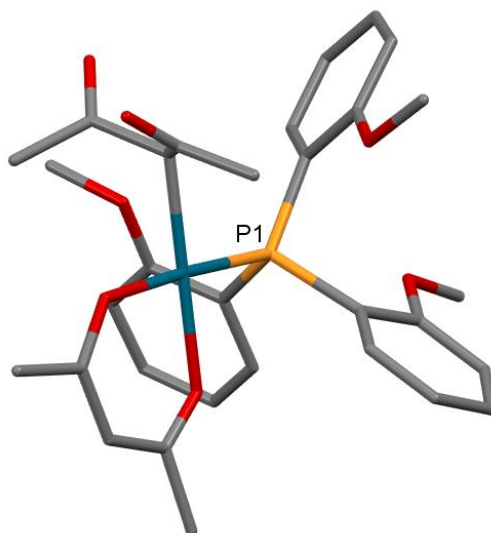
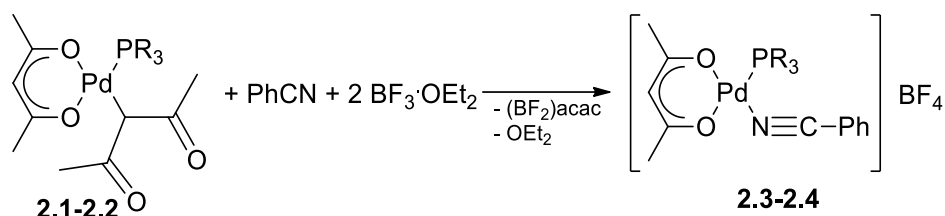


Рисунок 54 – Экзо² конформация TOMPP в **2.2**. Атомы водорода опущены для наглядности

Комплексы **2.1** и **2.2** были использованы для получения разнолигандных комплексов палладия со слабо координированными лигандами путем их взаимодействия с 3 эквивалентами S (S — ацетонитрил, диметилсульфоксид, бензонитрил) и 2 эквивалентами BF₃·OEt₂. В случае S = MeCN или ДМСО в результате реакции образовывались маслообразные осадки, из которых не удалось выделить целевой продукт в чистом виде. В случае S = PhCN были получены катионные комплексы **2.3** и **2.4** (рисунок 55) с хорошими выходами (84-87%).



2.1, 2.3 R = Ph; 2.2, 2.4 R = 2-MeOC₆H₄

Рисунок 55 – Синтез разнолигандных комплексных соединений

Образование разнолигандного комплекса **2.3** было подтверждено характерными резонансами протонного сигнала при 2,19 и 1,75 м.д. (последний экранирован током фенила PPh₃) от CH₃-группы лиганда асас в спектре ЯМР ¹H. Кроме того, ¹³C{¹H} ЯМР-спектр показал появление диагностических дублетных пиков лиганда асас- (188,58 (д, ³J = 3,5 Гц) и 184,06 (д, ³J = 1,5 Гц) для карбонила, 25,45 (д, ⁴J = 8,9 Гц) и 24,35 (д, ⁴J = 3,6 Гц) для метила), которые были обусловлены взаимодействием с соседним лигандом PPh₃ в *транс*- и *цис*-положении, соответственно. Сигналы при 123,18 (C_{CN}), 107,54 (C_{ipso}, Ph) и 136,11 (C_{para}, P) м.д. характеризовали координированный бензонитрильный лиганд [142]. В спектре ³¹P{¹H} ЯМР **2.3** наблюдался синглет при 28,9 м.д., смещенный в более высокое поле по сравнению с бис-фосфиновым комплексом [Pd(acac)(PPh₃)₂]BF₄ (36,0 м.д., [30]). Это может быть связано с меньшим эффектом обратного донирования на палладий трифенилфосфинового лиганда в случае [Pd(acac)(PPh₃)₂]BF₄. Для уточнения отнесения сигналов в спектрах ЯМР и ИКС был также получен новый комплекс [Pd(acac)(PhCN)₂]BF₄ с двумя бензонитрильными лигандами путем взаимодействия Pd(acac)₂ с двумя эквивалентами BF₃·OEt₂ в присутствии 5 частей PhCN. Комплекс был детально охарактеризован методами ¹H, ¹⁹F и ¹³C ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. Значения химических сдвигов, полученные из спектров ЯМР ¹H и ¹³C [Pd(acac)(PhCN)₂]BF₄, согласуются с данными ЯМР для **2.3**.

В ¹H, ¹³C и ³¹P ЯМР спектрах соединения **2.4** наблюдались два набора сигналов, различающихся по интенсивности, например, для атомов углерода и протонов 2-метоксигруппы, арильных атомов углерода, метильных протонов κ²O,O'-асас-группы. Это свидетельствует о наличии двух возможных изомеров разнолигандного катионного комплекса в растворе **2.4**. Соотношение между различными изомерами было рассчитано на основе соотношения интегралов сигналов ³¹P ЯМР спектра и составило около 9:1. В спектре ЯМР ¹³C{¹H} для групп CO и CH₃ лиганда асас наблюдаются характерные резонансы (188,62 (д, ³J = 3,5 Гц) и 184,42 (д, ³J = 1,6 Гц)), а также 25,87 (д, ⁴J = 9,0 Гц) и 24,83 (д, ⁴J = 3,9 Гц)), которые были обусловлены взаимодействием с атомом фосфора ТОМРР в *транс*- и *цис*-положении, соответственно, как и в случае комплекса **2.3**. Кроме того, в ³¹P{¹H} ЯМР-спектре комплекса **2.4** наблюдается синглет от

основного изомера на 11,9 м.д., смещенный вверх по полю по сравнению с *бис*-ТОМРР комплексом $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ (17,5 м.д.) аналогично с данными для комплекса **2.3**.

На следующем этапе были выполнены DFT расчеты, которые позволили получить более детальные представления о структурных и спектральных (ИК) особенностях некоторых новых комплексов. В литературе сообщалось [143], что при координации нитрилов к металлу комплексообразователя возможно смещение $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в сторону как более высоких так и более низких частот. Данное явление можно объяснить изменением типа координации нитрила к металлу ($\kappa^1\text{-N}$ или $\eta^2\text{-CN}$), а также степени окисления и заряда на атоме металла. Ранее в работе [31] сообщалось о синтезе и структуре $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (**2.5**). Авторы установили, что в данном соединении координация двух молекул ацетонитрила соответствует $\kappa^1\text{-N}$ -типу. Помимо этого, было отмечено, что в ИК-спектре комплекса наблюдалось смещение двух полос при 2331 и 2302 cm^{-1} в область более высоких волновых чисел в сравнении с некоординированным ацетонитрилом (2293 и 2254 cm^{-1}). Одна полоса относится к валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{N}$, а вторую можно отнести к составной полосе с участием $\delta_s(\text{CH}_3)$ и $\nu(\text{C-C})$. Вероятно, что наблюдаемая повышенная интенсивность составной полосы (рисунок 56а; $A_2/A_1 = 0,375$), обусловлена резонансом Ферми [144]. Аналогичная спектральная картина наблюдалась для нейтрального комплекса $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ (2334 и 2305 cm^{-1}) [145] и дикатионного $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ (2347 и 2318 cm^{-1}) [146]. Однако, авторы данных работ неоднозначно относят эти две полосы.

Для ответа на этот вопрос был синтезирован комплекс $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{CD}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$. В ИК спектре данного комплекса наблюдалось отсутствие составной полосы. Однако, проявлялось расщепление $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2326 и 2322 cm^{-1}). Для сравнения, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ для свободного дейтероацетонитрила составляет 2262 cm^{-1} . Для катиона $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]^+$ был выполнен DFT (BP86/def2-SVP_{HCNO}/def2-TZVP_{Pd}) расчет колебательного спектра. Согласно расчетам (в газовой фазе), должны наблюдаться две полосы от симметричного и антисимметричного колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ связей ($\nu_s = 2338 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{as} = 2333 \text{ cm}^{-1}$). Наличие симметричных и антисимметричных колебаний обусловлено взаимодействием колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и Pd-N. Следовательно, расщепление полосы в комплексе с *d*₃-ацетонитрилом можно объяснить наличием симметричного ($\nu_s = 2326 \text{ cm}^{-1}$) и антисимметричного колебаний ($\nu_{as} = 2322 \text{ cm}^{-1}$). Таким образом, в комплексе $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ симметричные и антисимметричные валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ связей проявляются полосой на 2331 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = +77 \text{ cm}^{-1}$ относительно свободного CH_3CN), а полоса 2302 cm^{-1} — является составной.

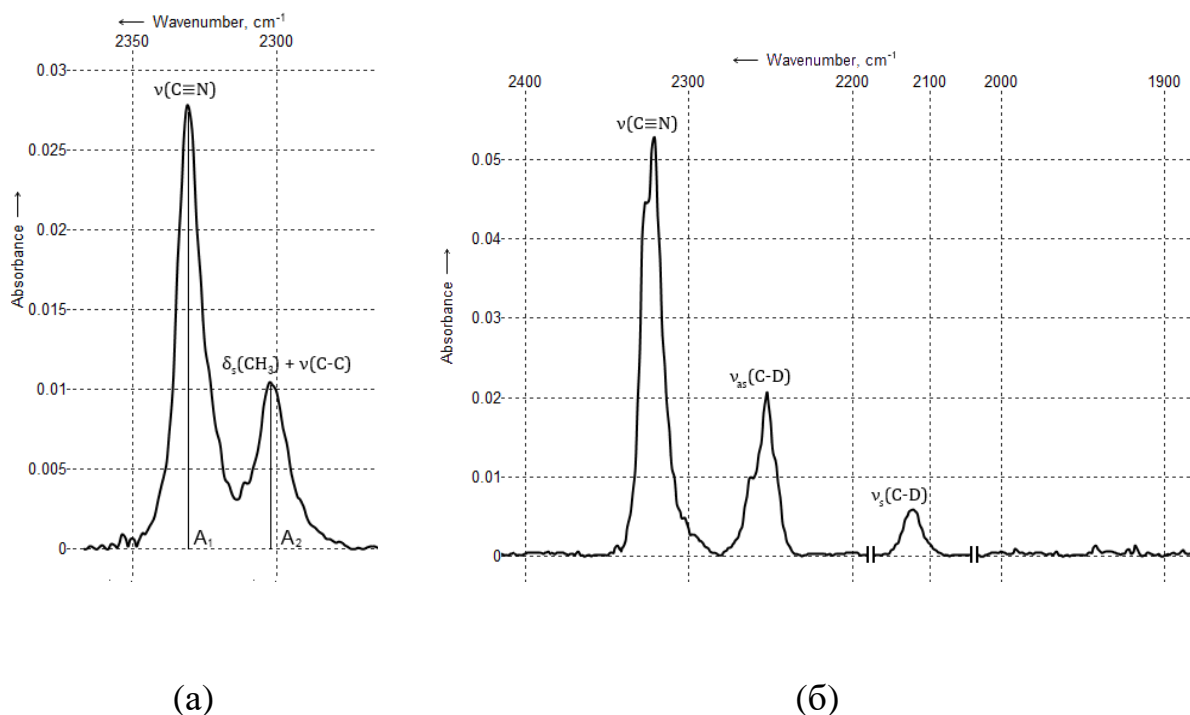


Рисунок 56 – Фрагменты ИК-спектра (вазелиновое масло, стекла NaCl) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ и составной полосы ($\delta_s(\text{CH}_3)+\nu(\text{C-C})$) для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (а) и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{CD}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (б)

Было удивительно, что полученные частоты для комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2331 и 2302 cm^{-1}) хорошо совпадают с экспериментальными данными, представленными ранее для нейтрального комплекса $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ (2334 и 2305 cm^{-1}) [145] и дикатионных комплексов $[(\text{S}^{\wedge}\text{As})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (2327 и 2299 cm^{-1}) и $[(\text{S}^{\wedge}\text{P})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (2325 и 2299 cm^{-1}) [147] ($\text{S}^{\wedge}\text{As}$ – 1-(тиометил)-2-(дифениларсино)этан; $\text{S}^{\wedge}\text{P}$ – 1-(тиометил)-2-(дифенилфосфино)этан). Таким образом, можно предположить, что формальный заряд Pd в комплексах (0; +1; +2) вносит незначительный вклад в сдвиги полос.

Следует отметить хорошую сходимость результатов DFT-расчета геометрии комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ и его колебательного спектра с экспериментальными данными. При сравнении рассчитанных и экспериментально полученных структурных параметров длины связей и углы практически совпадают (таблица 2). Это можно отнести в пользу пригодности данного метода расчета для предсказания структур и спектров других катионных ацетилацетонатных комплексов палладия.

Таблица 2 – Сравнение параметров геометрии, определенных методом PCA с полученными DFT-расчетами (BP86/def2-SVP_{HCNO}/def2-TZVP_{Pd}) для комплекса [(acac)Pd(CH₃CN)₂]BF₄.

Параметр		PCA [31]	DFT, газ
$l(\text{C-C})$ в CH ₃ CN, Å °		1,410; 1,502	1,452
$l(\text{C-N})$ в CH ₃ CN, Å		1,148; 1,101	1,166
$l(\text{Pd-N})$, Å		1,991; 1,995	1,994
$l(\text{Pd-O})$, Å		1,953; 1,957	1,980
Угол C-C-N, °		178,07; 179,87	179,90
Угол C-N-Pd, °		165,5; 165,39	175,46
Угол N-Pd-N, °		87,38	92,17
Угол O-Pd-O, °		95,26	94,33
ИК-полосы, см ⁻¹	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, см ⁻¹	2331	$\nu_s = 2338$; $\nu_{as} = 2333$
	Составная полоса $\delta_s(\text{CH}_3)$ и $\nu(\text{C-C})$	2302	—

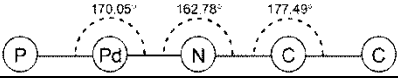
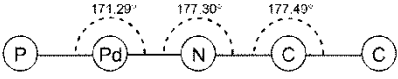
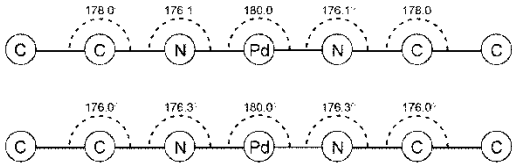
Как можно ожидать, для комплекса [Pd(acac)(PhCN)₂]BF₄ обсуждаемая составная полоса отсутствует в ИК-спектре из-за наличия тяжелого фенильного заместителя при нитриле. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса при 2298 см⁻¹ ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = +69$ см⁻¹ относительно свободного PhCN: 2229 см⁻¹) и плечо на 2280 см⁻¹, которые соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям C≡N связей, что подтверждается расчетами колебательного спектра данного комплекса (в газовой фазе) методом DFT ($\nu_s = 2294$ см⁻¹; $\nu_{as} = 2288$ см⁻¹). Согласно расчетам, взаимодействие колебаний двух связей C≡N обусловлено участием в этих колебаниях растяжения связи Pd-N.

В ИК-спектрах комплексов с одним бензонитрильным лигандом (**2.3** и **2.4**) также наблюдается повышение частоты C≡N колебания, но меньшее чем с двумя бензонитрилами. Так, для комплексов **2.3**, **2.4** и [Pd(acac)(PhCN)₂]BF₄ наблюдалось уменьшение $\nu_{(\text{CN})}$ в ряду: [Pd(acac)(PhCN)₂]BF₄ > [Pd(acac)(PhCN)(ТОМРР)]BF₄ > [Pd(acac)(PhCN)(PPh₃)]BF₄. При сравнении рассчитанных структурных параметров комплексов (таблица 3) отклонение положений атомов O-Pd-N-C-C_{Ar} от «диагональной» оси увеличивается в той же последовательности. Таким образом, наблюдается корреляция между отклонением положения атомов от этой оси (основной вклад вносит искажение угла Pd-N-C) и сдвигом $\nu_{(\text{CN})}$. Для комплексов палладия с координированным ацетонитрилом должна наблюдаться аналогичная корреляция. Информация из литературных данных о частотах $\nu_{(\text{CN})}$ и структурных параметрах некоторых дикатионных комплексов палладия представлена в таблице 4. Как видно из таблицы 4, сдвиг $\nu_{(\text{CN})}$ ацетонитрильного лиганда коррелирует с отклонением положения атомов от «диагональной» оси. Интересно отметить, что наибольшее смещение наблюдается для [Pd(MeCN)₄][BF₄]₂, в котором углы между атомами C-C-N-Pd-N-C-C близки к 180°.

Таблица 3 – Расчетные структурные параметры (DFT, BP86/def2-SVP_{HCNO}/def2-TZVP_{Pd}) комплексных катионов и частоты колебаний для [Pd(acac)(PhCN)(L)]BF₄ (газ)

Угол связи или частота	L =		
	PhCN	ТОМPP	PPh ₃
DFT, ∠O-Pd-N (на одной оси), °	178,8	178,2	178,8
DFT, ∠Pd-N-C, °	176,1	172,5	171,1
DFT, ∠N-C-C _{Ar} , °	179,9	179,6	179,4
DFT, ν _{C≡N} , см ⁻¹	ν _s = 2294;	2284	2282
	ν _{as} = 2288		
DFT, ν _{Pd-O} , см ⁻¹	ν _s = 684	ν _s = 670	ν _s = 671;
	ν _{as} = 647	ν _{as} = 612	ν _{as} = 615
Эксперимент, ν _{C≡N} , см ⁻¹	2298	2281	2270
Эксперимент, ν _{Pd-O} , см ⁻¹	ν _s = 685	ν _s = 688	ν _s = 682

Таблица 4 – ν_{C≡N} и структурные параметры для дикатионных комплексов палладия

Комплекс	ν _{C≡N} ; δ _s (CH ₃) ⁺ ν(C-C), см ⁻¹	Углы связи по данным РСА	Лит.
[(dppf)Pd(NCCH ₃)(H ₂ O)] (OTf) ₂	2326; 2298	—	[148]
[(dppr)Pd(NCCH ₃)(H ₂ O)] (OTf) ₂	2320; 2295	—	
[(dippf)Pd(NCCH ₃)(H ₂ O)] (OTf) ₂	2316; 2289		
[(dppp)Pd(NCCH ₃)(H ₂ O)] (OTf) ₂	2324; 2297	—	
[(R-BINAP)Pd(NCCH ₃)(H ₂ O)] (OTf) ₂	2318; 2291		
[(S [^] As)Pd(NCCH ₃) ₂] (BF ₄) ₂ [*]	2327; 2299	—	[149]
[(S [^] P)Pd(NCCH ₃) ₂] (BF ₄) ₂ [*]	2325; 2299	—	
[(PNP)Pd(NCCH ₃)] (BF ₄) ₂ ^{**}	2340; 2305	—	[150]
[Pd(NCCH ₃) ₄](BF ₄) ₂	2347; 2318	<p>Две «оси» с ацетонитрильными лигандами:</p> 	[151, 152]

* бидентатный лиганд S[^]As - 1-(тиометил)-2-(дифениларсино)этан;
 бидентатный лиганд S[^]P - 1-(тиометил)-2-(дифенилфосфино)этан.
 ** тридентатный лиганд PNP - 2,6-бис((дифенилфосфино)метил)пиридин

На следующем этапе были проведены исследования по взаимодействию комплексов **2.3** и **2.4** с фосфинами, морфолином и пиридином. Схема реакции представлена на рисунке 57.

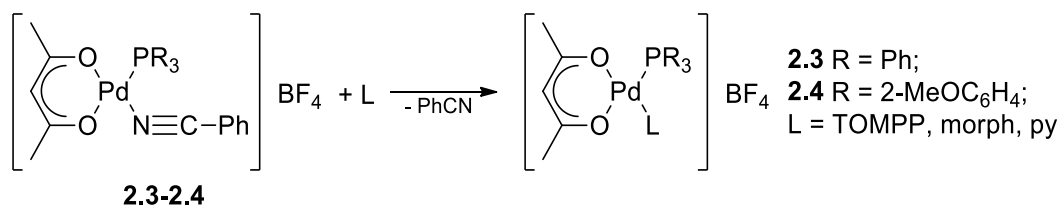


Рисунок 57 – Схема взаимодействия **2.3** и **2.4** с различными лигандами

Реакции проводились в дихлорметане путем взаимодействия комплексов типа [Pd(асас)(PR₃)(PhCN)]BF₄ с 1 эквивалентом соответствующего лиганда (L). Однако, получить комплексные соединения палладия достаточной степени чистоты состава [Pd(асас)(PR₃)(L)]BF₄ не удалось. На основании данных ЯМР установлено, что из реакционной смеси осаждалась смесь продуктов состава [Pd(асас)(PR₃)(L)]BF₄, [Pd(асас)(PR₃)₂]BF₄ и [Pd(асас)(L)₂]BF₄. Образование этих продуктов можно объяснить набором параллельных реакций замещения лигандов (рисунок 58).

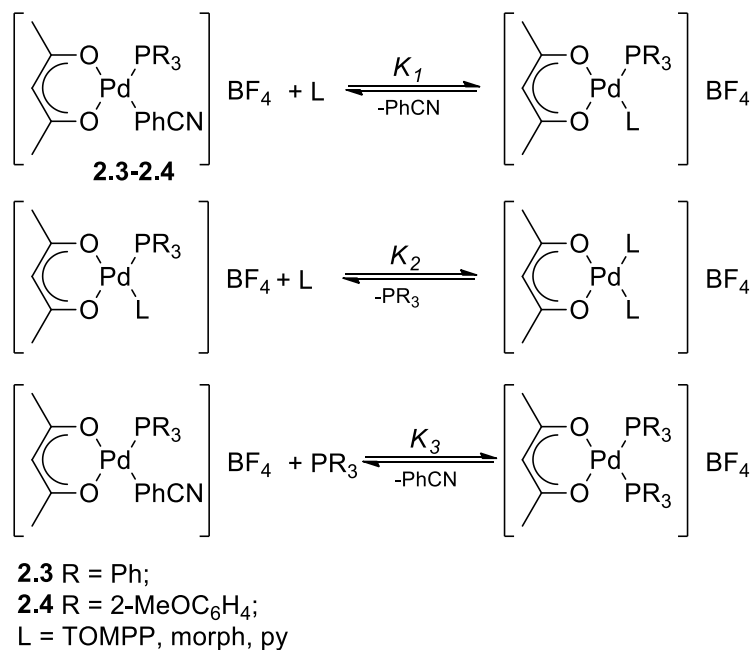


Рисунок 58 – Схема параллельных реакций лигандного замещения в системе [Pd(асас)(PR₃)(PhCN)]BF₄ + L

В частности, взаимодействие **2.3** с пиридином (Py) в основном приводит к образованию [Pd(асас)(PPh₃)(Py)]BF₄ (82% в смеси продуктов на основании данных спектров ¹H и ³¹P ЯМР).

Два других комплекса в осадке представляли собой $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{Py})_2]\text{BF}_4$ (**2.6**) и $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**2.7**), соотношение этих комплексов по данным спектров ^1H ЯМР составляет приблизительно 1:1. Следует отметить, что для точного отнесения данных спектров ЯМР в связи с отсутствием литературных данных был получен новый комплекс **2.6**. Схема синтеза, которого представлена на рисунке 59. Комплекс **2.6** был полностью охарактеризован методами ^1H , ^{19}F и ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, а также методом элементного анализа.

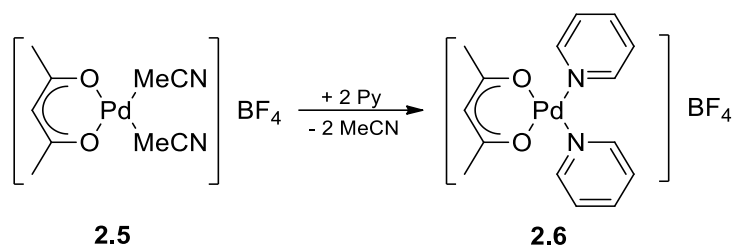


Рисунок 59 – Схема синтеза **2.6**

При взаимодействии **2.3** с лигандом ТОМРР, замещение лигандов, проходит с более высокой степенью превращения. Так на основании данных ЯМР ^1H и ^{31}P это взаимодействие дает смесь продуктов, показанных на рисунке 60.

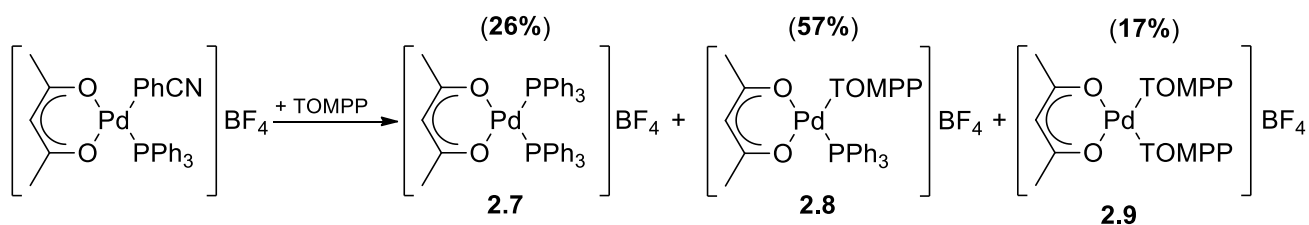


Рисунок 60 – Схема взаимодействия **2.3** с ТОМРР

В свою очередь, при взаимодействии **2.3** с морфолином, методом ЯМР было установлено, что содержание целевого продукта состава $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PPh}_3)(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})]\text{BF}_4$ составляет всего 3% (по данным ^1H ЯМР). Другими продуктами реакции являются: $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})_2]\text{BF}_4$ (57%) $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (34%) и $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (менее 3%, по данным ^{31}P ЯМР). В ^1H ЯМР спектре осадка, полученного при взаимодействии **2.3** и 1 экв. морфолина (рисунок 61) наблюдаются четыре характерных мультиплета, характеризующих CH_2 -группы координированного морфолина. Таким образом, при координации с палладием фиксируется одна конформация морфолина (кресло). Все химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для морфолиновых и асас-лигандов хорошо согласуются с опубликованным ранее ^1H ЯМР спектром $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})_2]\text{BF}_4$ [32]. Образование смеси комплексов в этом случае также

подтверждается данными ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Об этом свидетельствует появление триплетов (расщепление от двух атомов Р лигандов PPh_3) и синглетов от ацетилацетонатного лиганда (δ , м.д.: 186.35 (т, $^3J = 1.7$ Гц) и 186.80 (с) от карбонила; 26.25 (т, $^4J = 5.4$ Гц) и 26.12 (с) от метила). Полученные три синглета в ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектре полученного осадка при 26,3, 35,4 и 38,2 м.д. можно отнести к $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O})]\text{BF}_4$, **2.7** и $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n][\text{BF}_4]_2$. Отнесение хим. сдвигов для комплексов **2.7** и $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n][\text{BF}_4]_2$ ($n=1-4$) сделано на основании литературных данных [30, 153, 154].

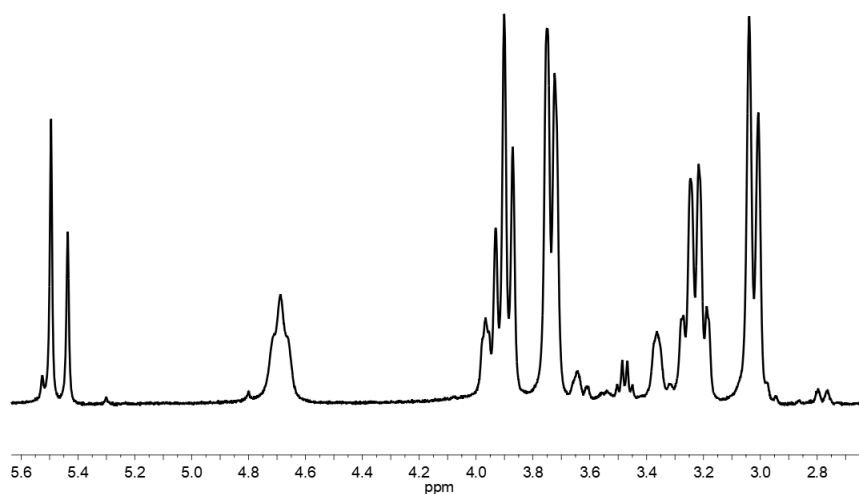


Рисунок 61 – Фрагмент ^1H ЯМР спектра продуктов реакции между **2.3** и 1 экв. морфолина

Несмотря на то, что в литературе [155] сообщалось об образовании комплексов состава $\text{ArPdX}(\text{PPh}_3)(\text{амин})$ (X – галогенид) при замещении одного фосфинового лиганда амином в *транс*- $\text{ArPdX}(\text{PPh}_3)_2$, замещение формально «второго» фосфинового лиганда было неожиданным. Вероятно, наблюдаемая в случае взаимодействия **2.3** с морфолином более высокая степень диспропорционирования целевого разнолигандного комплекса может быть связана с дополнительной стабилизацией *бис*-морфолинового комплекса состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]\text{BF}_4$ за счет взаимодействий между тетрафтороборатом и координированным вторичным амином типа $\text{F}_3\text{BF}\dots\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O}$. О наличии коротких контактов типа $\text{F}_3\text{BF}\dots\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O}$ в молекулярной структуре комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]\text{BF}_4$ по данным РСА сообщалось ранее в работе [32]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что необходимо учитывать образование *бис*-аминовых комплексов палладия в реакциях, где амин берется в большом избытке по отношению к Pd [3, 5, 122, 156–159].

Реакция **2.4** с пиридином в основном приводит к образованию $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{ТОМРР})(\text{Py})]\text{BF}_4$ (95% в смеси, на основании данных ^1H ЯМР). Данный комплекс был охарактеризован ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР. Взаимодействие с морфолином не привело к образованию желаемого продукта, т.к. в спектрах ЯМР ^1H не наблюдались резонансы от ацетилацетонатной группы, однако наблюдались только мультиплеты в диапазоне 2,7–4,1 и 6,4–7,7 м.д., которые не давали дополнительной полезной информации из-за сильного уширения сигналов. Взаимодействие комплекса **2.4** с 1 экв. NHEt_2 привело к аналогичным результатам, но спектры ^1H и ^{13}C ЯМР характеризовались большей информативностью. ЯМР ^1H δ 7,5–6,7 (м), 3,51 (с, 6H), 3,26 (с, 3H), 3,06 (кв, $J=7,1$ Гц, 4H), 1,28 (т, $J=7,2$ Гц, 6H); ЯМР ^{13}C : δ 161,88, 160,52, 134,67, 134,54, 133,59, 121,34, 121,21, 112,46, 112,39, 56,17, 55,45, 44,09, 11,66; данные элементного анализа рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{PPd}$: С 48,61; Н 5,06; N 2,27; найдено: С 49,84; Н 5,32; N 2,04. На основании полученных данных ЯМР можно выдвинуть предположение, что взаимодействие **2.4** с диэтиламином приводит к образованию мостиковых амидных комплексов (рисунок 62). Однако, выделить предполагаемые амиды в виде чистых соединений не удалось.

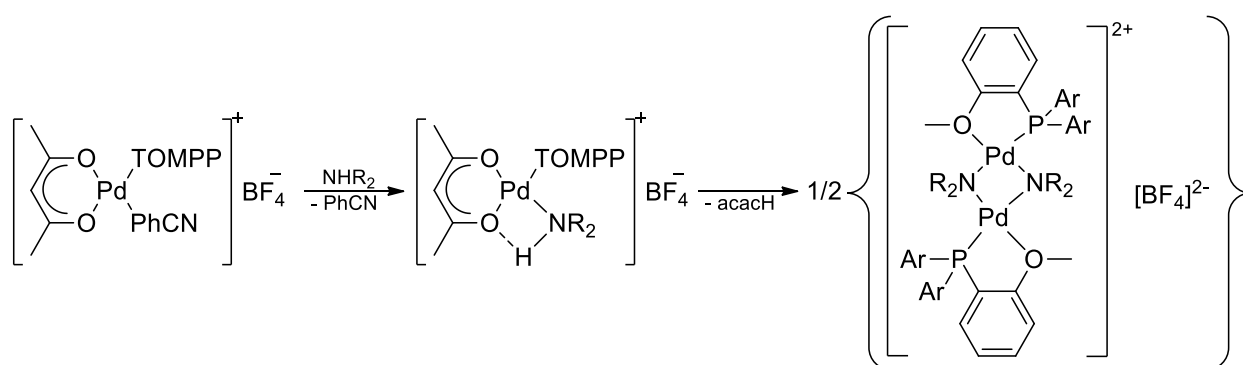


Рисунок 62 – Вероятный маршрут взаимодействия **2.4** с NHR_2 (NHR_2 = диэтиламин, морфолин, $\text{Ar} = 2\text{-OMeC}_6\text{H}_4$)

В подразделе 2.1 были представлены результаты по изучению возможной получения разнолигандных комплексов общей формулы $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ (L^1 = азот- или фосфорсодержащие лиганды, $\text{L}^2 = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}$). Получены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии комплексы состава $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^1\text{C})(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, (где $\text{L}^1 = \text{PhCN}$, $\text{L}^2 = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}$; $\text{L}^3 = \text{Py}, \text{PhCN}, \text{CD}_3\text{CN}$). Методом РСА охарактеризован комплекс $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^1\text{C})(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$. Исследовано взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламином, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила так и третичного фосфина типа L^2 . На основании экспериментальных данных высказано

предположение, что при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{ТОМРР})]\text{BF}_4$ с диэтиламинообразуется комплекс палладия с амидным фрагментом состава $[\text{Pd}(\mu\text{-NEt}_2)(\kappa^2\text{P},\text{O}-\text{ТОМРР})]_2[\text{BF}_4]_2$.

2.2 Синтез, строение и спектральные характеристики катионных бис-фосфиновых ацетилацетонатных комплексов палладия

Синтез *цис*-бис-фосфиновых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия проводился по реакции лигандного обмена в хлористом метиле путем взаимодействия $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (**2.5**) с 2 эквивалентами монодентатного фосфорорганического лиганда. Комплексы **2.10**, **2.11**, **2.13–2.16** (рисунок 63) были получены впервые. Также для целей сравнения каталитических свойств были получены уже известные комплексы **2.9**, **2.7**, **2.12** [10, 11, 30]. При этом комплекс **2.9** ранее не был детально охарактеризован методами мультядерной ЯМР-спектроскопии, которые представлены в экспериментальной части работы.

Обсуждаемые комплексные соединения (рисунок 63) были получены с высокими выходами (82-94%) и новые комплексы детально охарактеризованы физико-химическими методами анализа, такими как, ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

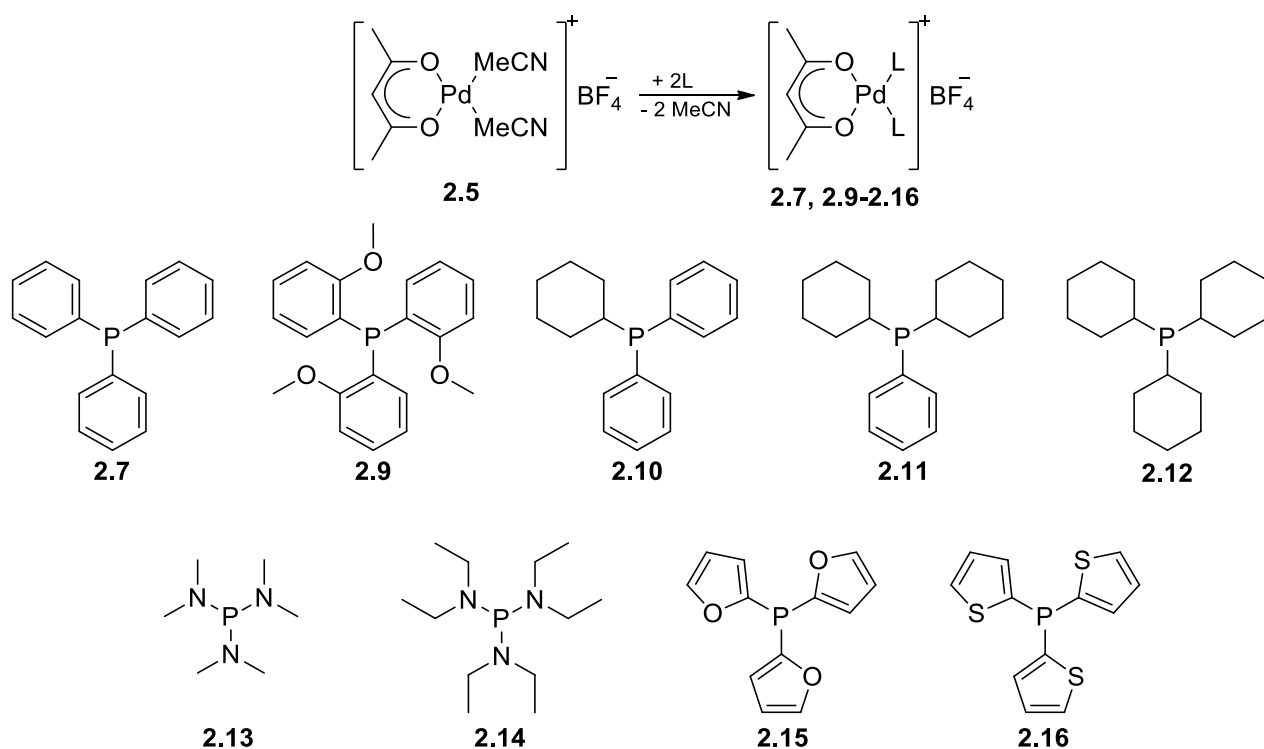


Рисунок 63 – Схема синтеза бис-фосфиновых комплексов палладия

Интересные результаты были получены при исследовании растворов образцов комплексов **2.10-2.16** методом ^{31}P ЯМР. В большинстве случаев координация фосфинов приводила к сдвигу сигналов в спектрах в слабое поле $\Delta(\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}})$ в диапазоне от 39,2 до 74,8 м.д. (таблица 5). Напротив, в комплексах **2.13** и **2.14** с лигандами $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ и $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ химические сдвиги на ядрах ^{31}P наблюдаются в более сильном поле (на 30 м.д) по сравнению с некоординированными лигандами. Такая же ситуация наблюдалась для комплексов платины с лигандами, имеющими электроотрицательные заместители [160]. Вероятно, этот эффект отражает увеличение электронной плотности на атомах фосфора за счет эффекта обратного донирования, что, по-видимому, связано с взаимодействием типа $p(\text{N})-\sigma^*(\text{P})$.

Таблица 5 – Химические сдвиги в ^{31}P ЯМР спектрах катионных комплексов палладия и фосфинов

Свободный лиганд	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, м.д	Комплекс	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, м.д	$\Delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ ($\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}$), м.д.
PPh_2Cu	-3,9[161]	2.10	35,8	39,7
PPhCu_2	2,7[161]	2.11	41,9	39,2
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	122,7[162]	2.13	90,8	-31,9
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	118,0[163]	2.14	93,7	-24,3
TfP	-75,2[164]	2.15	-18,3	56,9
TtP	-45,6[165]	2.16	3,8	49,4

Данные, полученные из спектров ^1H и ^{13}C ЯМР для комплексов **2.10, 2.11, 2.13-2.16** согласуются с данными для лигандов или соответствующих известных комплексов переходных металлов [161–164, 166–169]. В спектрах ^1H ЯМР для комплексов **2.10** и **2.11** наблюдаются сигналы от метильных групп ацетилацетонатного лиганда, при 2,02 и 2,04 м.д., соответственно. Такие значения химического сдвига характерны для ацетилацетоната, в котором метильные группы не экранированы током ароматических колец (см. [31, 32], а также данные для **2.13** и **2.14**), это косвенно указывает на расположение фенильных заместителей в растворе преимущественно внутри угла $\angle\text{P-Pd-P}$. Для комплексов **2.15** и **2.16** сигналы асас-метильных групп находятся при 1,83 и 1,74 м.д. в результате экранирования током фенильных колец (для сравнения, сигналы от этой же группы в комплексах $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{A}$ ($\text{A} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{ClO}_4$) характеризуются $\delta \approx 1.5$ м.д. [16, 30]). Для комплексов **2.13** и **2.14** было показано, что в растворе они существуют в двух изомерных формах. В частности, в спектре ^1H ЯМР **2.13** резонансы при $\delta = 2.76$ (д, $J = 9.6$ Гц, NCH_3) и 38.76 (вирт.т, $J = 3.8$ Гц, NCH_3) м.д. обусловлены основным изомером, а при $\delta = 2.80$ (вирт.т, $J = 5.1$ Гц, NCH_3) и 39.35 (вирт.т, $J = 3.8$ Гц, NCH_3) относятся к минорному изомеру. В $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре **2.13** наблюдаются синглет при $\delta = 90,81$ м.д. для

основного изомера и синглет $\delta = 85,04$ м.д. для минорного изомера с соотношением площадей сигналов 5:1.

Для соединений **2.10**, **2.11**, **2.14** и **2.15** были выращены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы для **2.10** и **2.11** были получены путем медленной диффузии смеси петролейного и диэтилового эфира в 1,2-дихлорэтановые растворы комплексов. Комплексы **2.10** и **2.11** содержат четырехкоординационный атом палладия (II) и некоординирующий анион $[\text{BF}_4]^-$. На рисунке 64 показана молекулярная структура комплекса $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ (**2.10**). Длины связей Pd-P (2.2835(8) Å и 2.2766(9) Å) для данного комплекса немного короче, чем наблюдаемые в *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]$: $l(\text{Pd-P}) = 2.3256(10)$ Å [170], однако в целом типичны для катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (II) [10, 11, 131, 135] (таблица 6).

Таблица 6 – Длины связей Pd–O и Pd–P в комплексах типа $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PR}_3)_2]\text{A}$

PR ₃ /A	$l(\text{Pd-O}), \text{Å}$	$l(\text{Pd-P}), \text{Å}$	Литература
PCyPh ₂ /BF ₄	2.050(2)–2.051(2)	2.2766(9)–2.2835(8)	[132]
PCy ₂ Ph/BF ₄	2.053(3)–2.068(3)	2.2805(13)–2.2927(13)	[132]
PCy ₃ /BF ₄	2.055(3)–2.058(3)	2.3042(10)–2.3238(9)	[11]
PPh ₃ /ClO ₄	2.022(7)–2.059(6)	2.259(2)–2.288(2)	[16]
PPh ₃ /BF ₄	2.034(2)–2.051(2)	2.2541(8)–2.2810(7)	[131]
P(<i>i</i> -Pr) ₃ /BF ₄	2.053(2)–2.062(1)	2.3050(4)–2.3072(3)	[130]

Комплекс **2.10** имеет геометрию искаженного плоского квадрата, валентные углы $\angle \text{O2-Pd1-O1}$, $\angle \text{P2-Pd1-P1}$, $\angle \text{O1-Pd1-P2}$ и $\angle \text{O1-Pd1-P1}$ равны 89.97(10)°, 98.97(3)°, 89.23(8)° и 170.25(8)°, соответственно. Среднее расстояние связи P-C (циклогексильная группа), равное 1.845 Å немного больше, чем расстояние связи для фенильных групп, где $l(\text{P-C}) = 1.814$ Å. Циклогексильное кольцо имеет конформацию кресла. Анализ длин связей и углов аниона показал искажение тетраэдрической геометрии, например, $l(\text{B1-Fi}) = 1.305\dots 1.376$ Å. Кроме того, в кристаллографической упаковке **2.10** наблюдаются короткие контакты между атомами фтора $[\text{BF}_4]^-$ и водорода фенильных колец дифенилциклогексильного лиганда (F...HC, 2.5 Å), что предположительно обусловлено слабыми взаимодействиями типа CН...F. Подобные короткие контакты наблюдались во всех полученных монокристаллах, которые в рамках диссертационного исследования и подробнее рассмотрены ниже по тексту работы на примере других соединений.

61

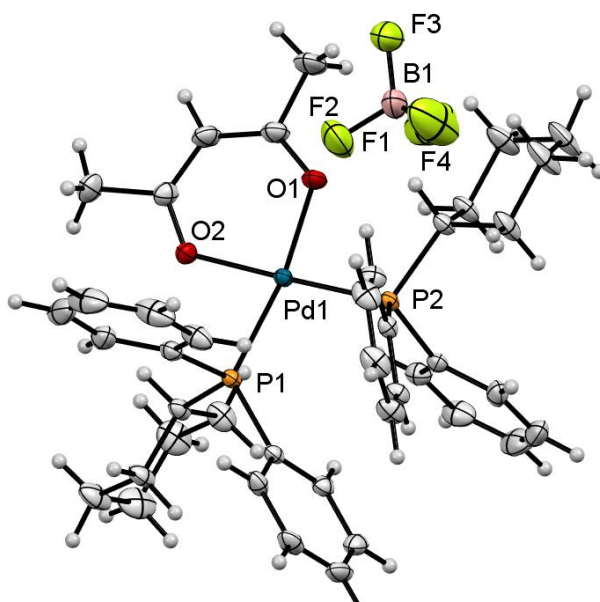


Рисунок 64 – Молекулярная структура комплекса **2.10** $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

Результаты рентгеноструктурного анализа для комплекса **2.11** показаны на рисунке 65. Основные структурные особенности являются близкими с **2.10**. Структура **2.11** представляет собой четырехкоординационный комплекс палладия (II) с двумя фосфинами (PPh_2Cy_2) и одним ацетилацетонатным лигандом, которые координированы с палладиевым центром. Комплекс имеет искаженную плоскочватратную геометрию, на что указывают валентные углы $\angle\text{O2-Pd1-O1}$, $\angle\text{P2-Pd1-P1}$, $\angle\text{O1-Pd1-P2}$ и $\angle\text{O1-Pd1-P1}$, равные $89.96(14)^\circ$, $102.94(5)^\circ$, $172.15(11)^\circ$ и $84.60(11)^\circ$, соответственно. При этом угол P2-Pd1-P1 больше, чем в комплексе **2.10** в основном за счет стерического объема дополнительных циклогексильных групп.

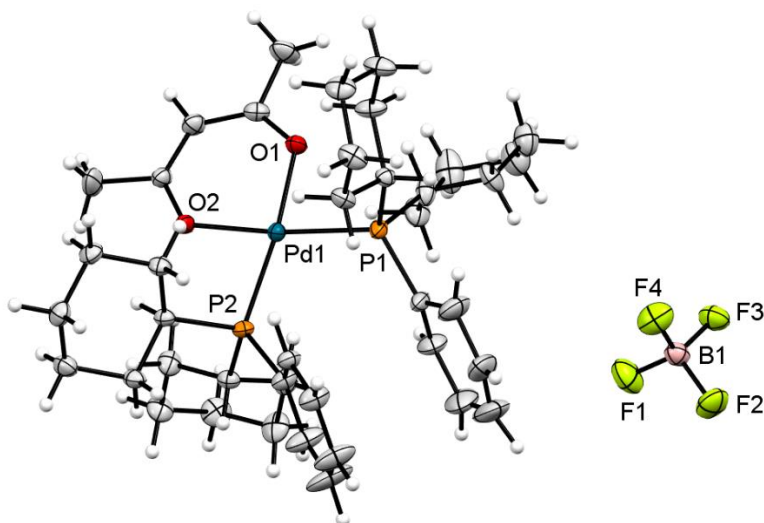


Рисунок 65 – Молекулярная структура комплекса **2.11** $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_2\text{Cy}_2)]\text{BF}_4$ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

Данные рентгеноструктурного анализа для комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ (**2.14**) показаны рисунке 66. Монокристалл для анализа был получен путем медленной диффузии диэтилового эфира в дихлорметановый раствор комплекса. Структура комплекса характеризуется значительным искажением плоской геометрии координационного полиэдра центрального атома: $\angle \text{P1-Pd1-P2} = 106.779(19)^\circ$, минимальный угол между плоскостями O1-Pd1-O2 и P1-Pd1-P2 составляет 17.52° , выходы атомов фосфора P1 и P2 из плоскости (C2–C3–C4) ацетилацетонатного лиганда равны 0.852 \AA и 0.366 \AA , соответственно. Для сравнения, в комплексе $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$ с относительно объемными трициклогексилфосфиновыми лигандами минимальный угол между плоскостями O1-Pd1-O2 и P1-Pd1-P2 не превышает 7.56° [12]. Длины связей Pd–O и Pd–P в **2.14** находятся в интервале $2.0702(18)$ – $2.0870(17)$ и $2.2917(5)$ – $2.3032(5) \text{ \AA}$ (таблица 7), соответственно. В целом обсуждаемые значения длин связей сходны с иными представителями комплексов семейства $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)_2]\text{A}$ (таблица 6) с объемными фосфорорганическими лигандами (например, $\text{PR}_3 = \text{P}(i\text{-Pr})_3$, PCy_3 , PCy_2Ph), а также не противоречат результатам теоретического квантово-химического расчета для катиона **2.14** в вакууме (таблица 7). Среднеквадратичное отклонение (СКО) положений атомов координационного полиэдра в модели и в молекулярной структуре по данным РСА составляет 0.0728 \AA . Расчет этого параметра с учетом всех атомов комплексного катиона дает СКО равное 0.4071 \AA , что главным образом обусловлено изменением геометрических параметров этильных заместителей при атоме азота.

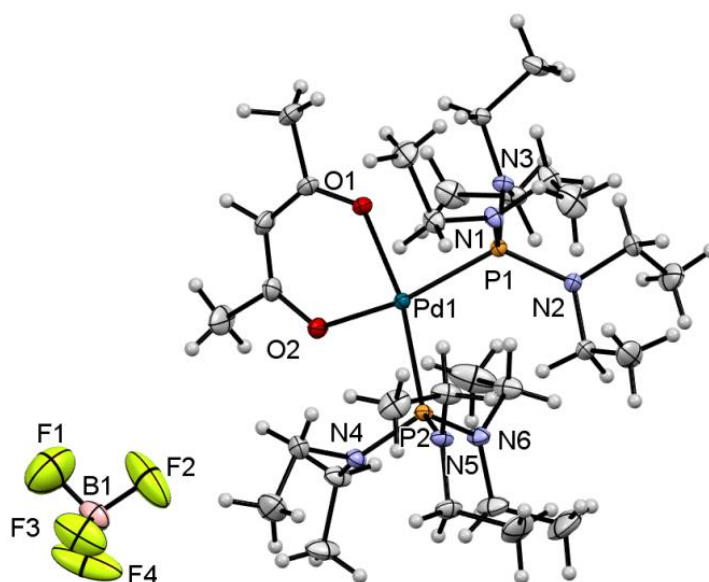


Рисунок 66 – Молекулярная структура комплекса **2.14** $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

Таблица 7 – Некоторые длины связей и валентные углы в комплексе **2.14** и в модели его катиона по данным расчетов в рамках DFT (BP86/def2-TZVP)

Параметр		Данные PCA	Данные DFT	Δ
Длина связи, Å	Pd1–P1	2.3032(5)	2.34402	0.0408
	Pd1–P2	2.2917(5)	2.33059	0.0389
	Pd1–O1	2.0870(17)	2.12736	0.0404
	Pd1–O2	2.0702(18)	2.11022	0.0400
Валентный угол, град	P1–Pd1–P2	106.779(19)	107.178	0.400
	O1–Pd1–O2	85.03(6)	87.816	2.786
	P1–Pd1–O1	82.82(5)	82.325	0.495
	P2–Pd1–O2	85.03(6)	84.132	0.898

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о стерической затрудненности лиганда $P(\text{NEt}_2)_3$. Как правило, для приближенной оценки стерического эффекта монодентатных фосфинов используется величина конического угла по Толману [171, 172]. В связи с отсутствием литературных данных по данному параметру для $P(\text{NEt}_2)_3$ мы провели количественную оценку стерического фактора, используя значение конического угла. Определение угла было проведено исходя из данных PCA для палладиевых комплексов, а также на основе данных DFT расчетов для моделей молекул $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$, аналогичных Толмановским (таблица 8). Для расчета конического угла лиганда (Θ) использовались значения половинных конических углов заместителей (θ_i). Последние можно определить из координат атомов в молекуле исходя из уравнения предложенного в [173]: $\theta_i = \alpha + \arcsin(r/d)$, а $\Theta = \frac{2}{3}\Sigma\theta_i$, где α равен максимальному углу между атомами фосфора, металла (Pd, Ni) и водорода в заместителе, d — расстояние от металла до соответствующего атома водорода, $r = 1,2 \text{ \AA}$ — Ван-дер-Ваальсовский радиус атома водорода (рисунок 67а). Для согласования с расчетами, первоначально предложенными Толманом [171, 172], расстояние никель–фосфор в $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$ было пересчитано до $l_T = 2.28 \text{ \AA}$ (рисунок 67 правый), используя известные из тригонометрии соотношения: $\alpha_T = \arctg[d \cdot \sin\alpha / (d \cdot \cos\alpha + l_T - l)]$, $d_T = d \cdot \sin\alpha / d \cdot \sin\alpha_T$, $\theta_{i,T} = \alpha_T + \arcsin(r/d_T)$, таким образом $\Theta_T = \frac{2}{3}\Sigma\theta_{i,T}$. Из полученных данных (таблица 8) следует, что лиганд $P(\text{NEt}_2)_3$ необходимо классифицировать как существенно стерически затрудненный.

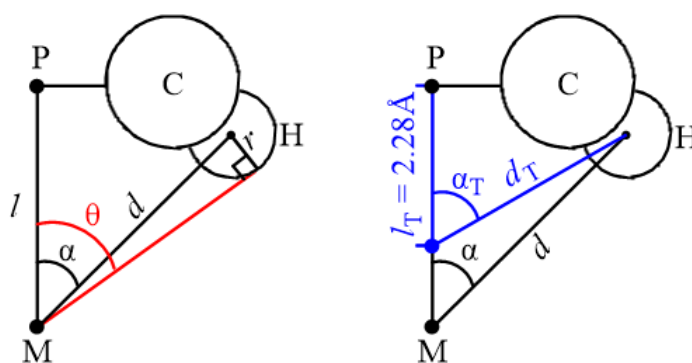


Рисунок 67 – Схема к определению Ван-дер-Ваальсовой поверхности для фосфиновых лигандов, поясняющая вычисление конического угла непосредственно из координат атомов в молекуле на основе кристаллографических или DFT данных

Таблица 8 – Вычисленные конические углы фосфорорганических лигандов в комплексах ($\Theta/^\circ$) по данным PCA и в $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$ ($\Theta_T/^\circ$) по данным DFT

	$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	PCy_3	PPh_3	PMe_3
Θ в $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$	168/181	159/163 ^a	149/153 ^a	126/126 ^b
$\Theta_{\text{ср.}}$ по данным [173]	—	$160 \pm 5^{\text{B}}$	$148 \pm 5^{\text{B}}$	$111 \pm 2^{\text{B}}$
Θ_T в $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$	170/175 ^b	164 ^b	150 ^b	114 ^b
Θ_T по Толману [74]	—	170 ± 2	145 ± 2	118 ± 2

^a Рассчитано на основе данных [11, 174]. ^b По данным DFT расчетов.

^B Среднее значение из данных PCA для ряда комплексных соединений с различными переходными металлами из работы [173].

При анализе структурных особенностей **2.14** по данным PCA было обнаружено, что пара лигандов $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ в координационной сфере палладия представлена двумя изомерами. В одном из изомеров $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ конфигурация двух атомов азота (N5, N6) соответствует плоско-тригональной, оставшийся атом азота (N4) характеризуется пирамидальной конфигурацией, в целом симметрия этого лиганда близка к C_s . Во втором аминокосфиновом лиганде при палладии все атомы азота имеют примерно плоскую конфигурацию («трипланарный» изомер). Следует отметить, что строение *трис*(диметиламино)фосфина (аналога $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$) долгое время было предметом дискуссии и детально исследовано методами электронографии, полуэмпирических и *ab initio* квантово-химических расчетов [175]. Согласно результатам расчетов [176, 177] обнаруживаются две конформации молекулы $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, характеризующиеся точечными группами симметрии C_s и C_3 . При этом более стабильной (на 7 ккал/моль) является конформация, в которой неподелённая электронная пара (НЭП) двух атомов азота групп NMe_2 , с уплощенной конфигурации (сумма валентных углов при азоте: 358°), ориентирована приблизительно ортогонально по отношению к НЭП атома фосфора («бипланарный» изомер, C_s). Третий фрагмент молекулы $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ имеет пирамидальную конфигурацию (сумма углов: 346°), в которой НЭП атома азота ориентирована антипараллельно [176, 177]. Аналогичная особенность

обнаружена нами в модельных расчетах в рамках теории функционала плотности (BP86/def2-TZVP) для молекулы $P(NEt_2)_3$. Для молекулы *tris*(диэтиламино)фосфина характерно наличие «три- и бипланарных» изомеров, причем последние в среднем на 4.2 ккал/моль стабильнее (рисунок 68). Интересно отметить, что для «трипланарного» изомера удалось локализовать только два конформера, один из которых характеризуется симметрией близкой к C_3 . В свою очередь, для «бипланарной» конфигурации $P(NEt_2)_3$ помимо структуры с симметрией близкой к C_S обнаруживаются другие конформеры, различающиеся положением метильного фрагмента.

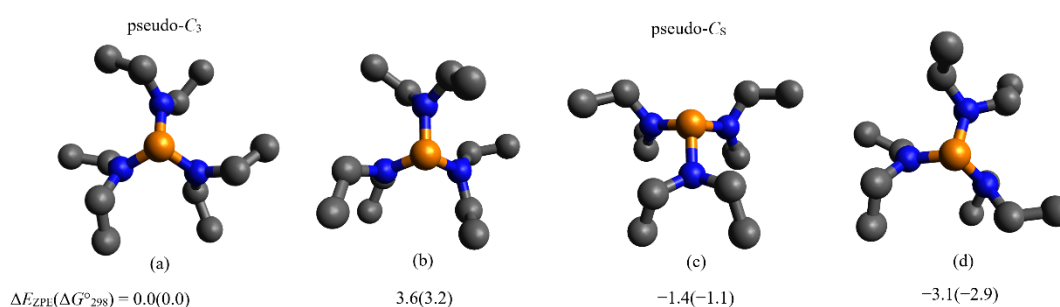


Рисунок 68 – Некоторые изомеры $P(NEt_2)_3$: (a), (b) «трипланарной» конфигурации; (c), (d) «бипланарной» конфигурации. Атомы водорода опущены для наглядности. Под графическим представлением молекул показаны значения их относительных энергий с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG°_{298} , ккал/моль) в газовой фазе.

При квантово-химическом расчете **2.14** можно отметить ряд структурных особенностей. Для моделирования использовалась стартовая геометрия комплексного катиона **2.14** из данных РСА с последующей оптимизацией геометрии в вакууме (**2.14**⁺). Также был произведен анализ других возможных изомеров комплексного катиона, полученных изменением валентных и двухгранных углов в фрагментах NEt_2 (таблица 9): **2.14.1** — с двумя «бипланарными» лигандами, **2.14.2** — с одним лигандом симметрии псевдо- C_S и одним симметрии псевдо- C_3 , **2.14.3** — с двумя лигандами симметрии псевдо- C_3 , **2.14.4** — с двумя лигандами симметрии псевдо- C_S . В отличие от некоординированного $P(NEt_2)_3$ по результатам DFT расчетов комплексный катион с «бипланарной» конфигурацией лигандов является энергетически невыгодным (таблица 9). Наиболее стабильным (на 12.2 ккал/моль) является изомер, отвечающий молекулярной структуре, совпадающей с данными РСА. В нем лиганд $P(NEt_2)_3$ из-за стерических затруднений находится в несколько искаженной «трипланарной» конфигурации. Любопытная особенность также наблюдается в структуре верхних занятых молекулярных орбиталей катиона **2.14**⁺. Так ВЗМО **2.14**⁺ отвечает частично делокализованной НЭП планарного атома азота (рисунок 69). Для ацетилацетонатных комплексов палладия обычно ВЗМО — это молекулярная орбиталь, характеризующая делокализованную π -связь ацетилацетонатного лиганда (см., например,

структуру верхних занятых МО для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (рисунок 69) или $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{bipy})]^+$ [22]). Можно ожидать, что такое изменение в структуре верхних занятых орбиталей 2.14^+ будет оказывать влияние на реакционную способность комплекса **2.14**.

Таблица 9 – Значения энергии для комплексного катиона $\{\text{Pd}(\text{acac})[\text{P}(\text{NEt}_2)_3]_2\}^+$ с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль), свободной энергии Гиббса (ΔG°_{298} , ккал/моль) в газовой фазе, суммы валентных углов при атоме азота ($\Sigma\text{N}(i),^\circ$) по результатам DFT-расчетов (BP86/def2-TZVP)

Молекула	ΔE_{ZPE}	ΔG°_{298}	$\Sigma\text{N}(1)$	$\Sigma\text{N}(2)$	$\Sigma\text{N}(3)$	$\Sigma\text{N}(4)$	$\Sigma\text{N}(5)$	$\Sigma\text{N}(6)$
<i>«Бипланарная» конфигурация:</i>								
2.14.1	0.0	0.0	358	341	355	355	338	358
<i>«Трипланарная» конфигурация:</i>								
2.14^a	—	—	360	358	358	351	360	359
2.14⁺	-12.2	-12.4	359	359	358	353	359	358
2.14.2	-9.8	-10.3	360	360	359	353	359	359
2.14.3	-8.4	-8.6	360	359	359	359	357	360
2.14.4	-8.9	-8.7	360	360	355	354	360	360

^a Геометрические параметры представлены по данным PCA

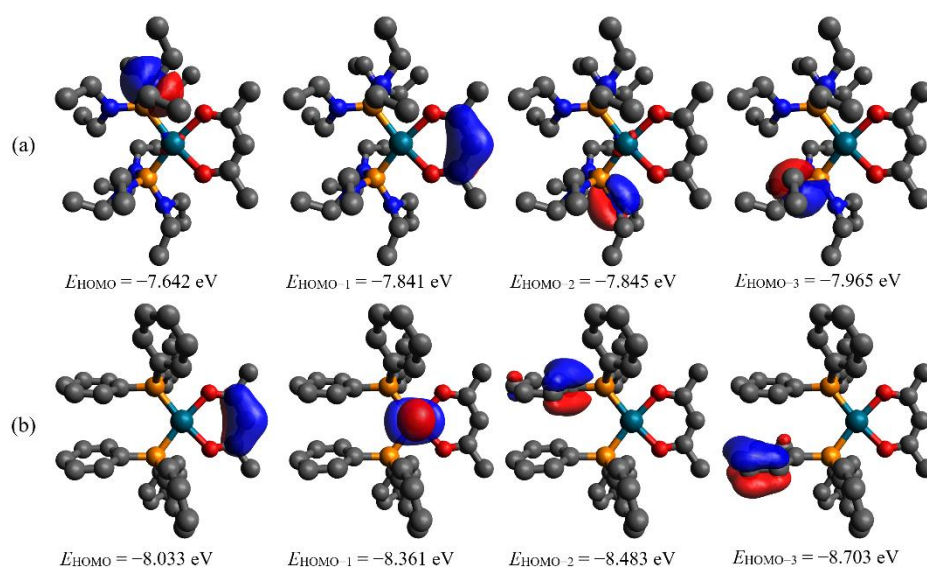


Рисунок 69 – Представления верхних занятых МО, локализованных по методу Пипека–Мезея [178] для: (a) $[\text{Pd}(\text{acac})\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]^+$, (b) $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Атомы водорода опущены для наглядности.

На рисунке 70 представлены спектр поглощения **2.14**, снятого с тонкой пленки образца, и рассчитанный спектр его комплексного катиона $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]^+$. Все рассчитанные частоты колебаний являются действительными, что свидетельствует о соответствии оптимизированной геометрии локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Как видно из представленных данных, расчет завышает частоты валентных колебаний C–N связей на 60-100 cm^{-1} , при этом полосы остальных колебаний занижены на 20-60 cm^{-1} . Тем не менее, между

рассматриваемыми спектрами наблюдается корреляция, поэтому рассчитанный спектр может быть использован для уточнения при отнесении полос в реальном спектре.

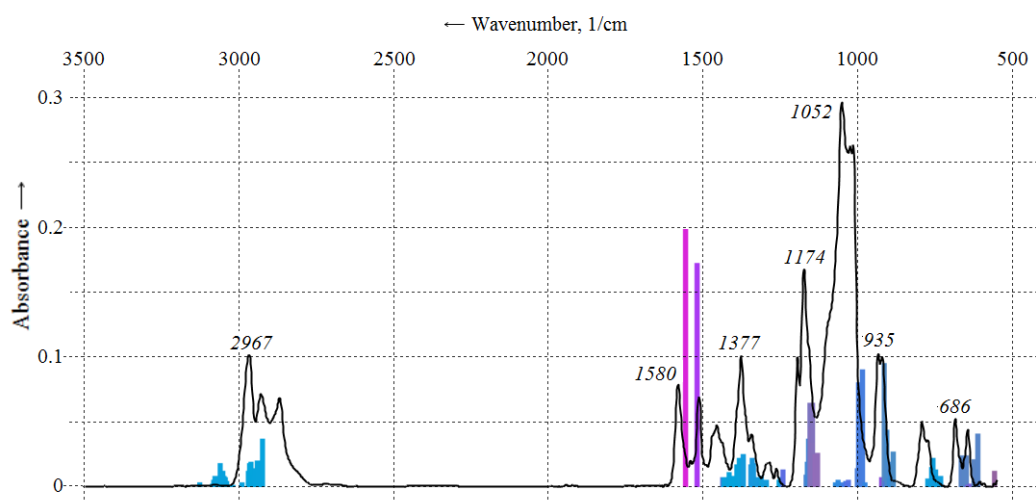


Рисунок 70 – Спектры поглощения: черный — спектр тонкой пленки комплекса **2.14**; цветной — рассчитанный методом DFT (BP86/def2-TZVP) спектр комплексного катиона

В ИК-спектрах комплекса **2.14** наблюдаются ряд интересных особенностей. Так, например, в спектре тонкой пленки **2.14** в области деформационных маятниковых колебаний -CH₂CH₃ фрагмента (полосы 793 и 772 см⁻¹), наблюдается плечо на 807 см⁻¹. Интересно отметить, что при съемке образца в вазелиновом масле, данное колебание в спектре проявляется более четкой полосой с таким же значением волнового числа. Понижение интенсивности полосы в спектре пленки **2.14**, по сравнению со спектром **2.14** в вазелиновом масле, может быть объяснено меньшим количеством вещества и частичной потерей кристалличности при выращивании пленки. При сравнении полученных спектров комплекса **2.14** со спектрами модельных соединений [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄ и PdCl₂[P(NEt₂)₃]₂, следует отметить, что в последних обсуждаемая полоса отсутствует. Дополнительно наблюдаемое увеличение ширины на полувысоте (рисунок 71) группы полос в области 825-750 см⁻¹ в спектрах данного комплекса ($l_{h/2} = 47$ см⁻¹) и PdCl₂[P(NEt₂)₃]₂ ($l_{h/2} = 31$ см⁻¹), однозначно подтверждает появление новой полосы, не относящейся ни к P(NEt₂)₃, ни к acac лигандам. Таким образом, данная полоса (807 см⁻¹) может быть отнесена к частично разрешенному в ИК симметричному колебанию $\nu_s(\text{B-F})$, проявляющемуся в спектре по причине нарушения симметрии окружения BF₄. Согласно данным рентгеноструктурного анализа длины связей B-F в анионе принимают значения от 1.285 до 1.333 Å. При этом для тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы фтора, наблюдается три угла 75.51°, образованных двумя гранями, два двугранных угла 67.28° и один — 70.95°, что демонстрирует отклонение его геометрии от геометрии правильного тетраэдра, в котором такие

углы все равны и принимают значения $\approx 70.53^\circ$. Такое нарушение симметрии аниона BF_4 обусловлено наличием коротких контактов в кристалле между атомами фтора и атомами водорода метильных и метиленовых групп $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ -лиганда. Аналогичные искажения геометрии аниона при взаимодействии с лигандом были отмечены ранее [32].

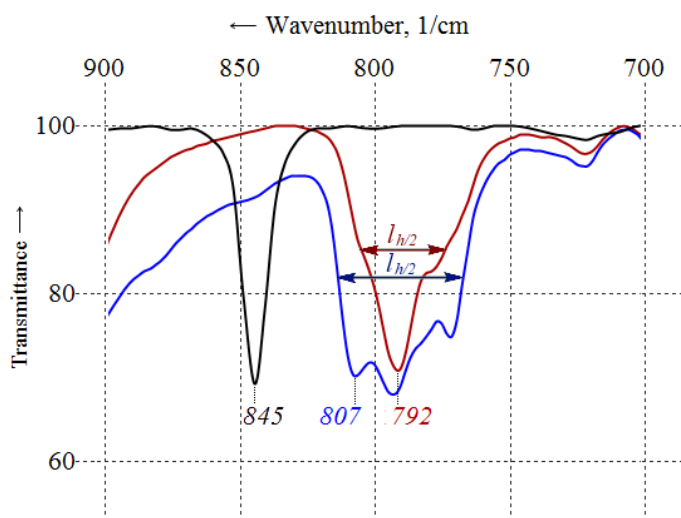


Рисунок 71 – ИК-спектры (вазелиновое масло, стекла NaCl) образцов в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$:
 черный — $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, красный — $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2$,
 синий — $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$.

Интересным наблюдением является существенное изменение интенсивностей полос симметричных и антисимметричных валентных колебаний $\text{C}\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}$ связей при координации $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ к палладию. Так, например, в спектре свободного фосфина наблюдаются интенсивная полоса 1193 см^{-1} , относящаяся к антисимметричным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$, и полоса меньшей интенсивности симметричных колебаний $\nu_{\text{s}}(\text{CNC}) = 1155\text{ см}^{-1}$, соотношение интенсивностей $\text{Int}_{\text{as}}/\text{Int}_{\text{s}} = 1.59$. В спектре **2.14** данные полосы немного смещаются по частоте $\nu_{\text{as}}(\text{CNC}) = 1195\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CNC}) = 1174\text{ см}^{-1}$, при этом наблюдается обратное соотношение интенсивностей $\text{Int}_{\text{as}}/\text{Int}_{\text{s}} = 0.71$. Данное наблюдение может быть объяснено изменением геометрии у атома азота при координации к палладию лиганда $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$. Как отмечалось ранее, по данным РСА в комплексе **2.14** пять диэтиламиновых фрагментов, связанных с атомом фосфора ($\text{C}\text{--}\text{N}(\text{P})\text{--}\text{C}$), имеют плоскую плоско-тригональную геометрию, антисимметричные колебания с участием которых частично компенсируют друг друга, поэтому в ИК-спектре **2.14** наблюдается снижение интенсивности данной полосы по сравнению со спектром фосфина. С другой стороны, симметричные колебания $\text{C}\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}$ связей в **2.14**, по всей видимости, приводят к более существенному изменению дипольного момента, чем обусловлено повышение интенсивности соответствующей полосы в колебательном спектре при координации фосфина к палладию.

В ИК-спектре образца, снятого в тонкой пленке, в области 620-705 см⁻¹ наблюдаются две уширенные полосы 684 и 645 см⁻¹, относящиеся соответственно к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей P–N с участием деформационных колебаний δ(NCC) диэтиламинового фрагмента. При съемке спектра комплекса **2.14** в вазелиновом масле наблюдается расщепление каждой из полос на две (689, 677 см⁻¹ и 655, 640 см⁻¹), что обусловлено наличием в твердой фазе нескольких конформационных изомеров с различным пространственным расположением углеводородных хвостов. Вырождение до двух уширенных полос в спектре тонкой пленки образца объясняется частичной потерей кристалличности при выращивании пленки.

Для комплекса Pd[(acac)(TFP)₂]BF₄ (TFP – *трис*(2-фурил)фосфин) (**2.15**) по данным РСА была определена кристаллическая структура (рисунок 72). Монокристалл для анализа был получен путем медленной диффузии диэтилового эфира в дихлорметановый раствор комплекса. Было установлено, что в **2.15** наблюдается небольшая стерическая загруженность координационной сферы палладия двумя молекулами лиганда, которая характеризуется валентным углом ∠P1–Pd1–P2 = 96.85(3)° и незначительным искажением плоской геометрии координационного полиэдра центрального атома: минимальный угол между плоскостями O2–Pd1–O1 и P2–Pd1–P1 составляет 2.82°, выход атома палладия из плоскости ацетилацетонатного лиганда не превышает 0.126 Å, а выходы атомов фосфора из плоскости β-дикетоната лежат в интервале 0.270–0.369 Å.

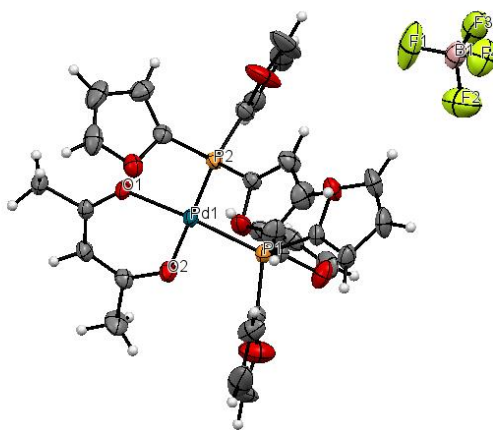


Рисунок 72 – Молекулярная структура комплекса **2.15** [Pd(acac)(TFP)₂]BF₄ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

Небольшой конический угол по Толману [171, 172, 179] для TFP проявляется также в значении ($\delta_{\text{Me}} = 1.83$ м.д.) химического сдвига сигнала от метильных групп ацетилацетонатного лиганда в спектре ^1H ЯМР, что обусловлено экранированием сигнала кольцевыми токами в ароматическом заместителе (сравн. для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ $\delta_{\text{Me}} = 2.19$ ($\text{L} = \text{CD}_3\text{CN}$), 1.50 ($\text{L} = \text{PPh}_3$), 1.30 ($\text{L} = \text{P}(o\text{-анизил})_3$) м.д. [30, 180]). Геометрические параметры **2.15** сходны с иными представителями комплексов семейства $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)_2]\text{A}$ [11, 16, 130, 132, 174]. Длины связей Pd–O и Pd–P находятся в интервале 2.027(2)–2.033(2) и 2.2406(8)–2.2500(8) Å, соответственно (таблица 10). Это согласуется с литературными данными (таблица 6) для близких ацетилацетонатных аналогов и для комплекса *цис*-Pd(TFP)Cl₂·0.5CH₂Cl₂ ($l(\text{Pd-P}) = 2.2406(8)$ –2.2500(8) Å [181]), а также с результатами теоретического квантово-химического расчета для катиона **2.15**⁺ в вакууме (таблица 10). Среднеквадратичное отклонение (СКО) положений атомов координационного полиэдра в модели и в молекулярной структуре по данным РСА составляет 0.0413 Å. Расчет этого параметра с учетом всех атомов комплексного катиона дает СКО равное 0.5077 Å, что главным образом обусловлено изменением геометрических параметров одного из фурильных заместителей фосфорорганического лиганда (сравн. $d(\text{P2-Pd1-P1-O8}) = 147.47^\circ$ по данным РСА и $d(\text{P2-Pd1-P1-O8}) = 130.71^\circ$ в модели).

Таблица 10 – Некоторые длины связей и валентные углы в комплексе **2.15** и в модели его катиона по данным расчетов в рамках DFT (BP86/def2-TZVP)

Параметры	Данные РСА	Данные DFT	Δ	
Длина связи, Å	Pd1–P1	2.2500(8)	2.28195	0.0319
	Pd1–P2	2.2406(8)	2.26925	0.0286
	Pd1–O1	2.027(2)	2.06243	0.0354
	Pd1–O2	2.033(2)	2.06692	0.0339
Валентный угол, град	P1–Pd1–P2	96.85(3)	96.273	0.577
	O1–Pd1–O2	91.82(9)	90.999	0.821
	P1–Pd1–O2	83.63(7)	85.607	1.977
	P2–Pd1–O1	87.68(6)	87.199	0.481

Анализ межатомных расстояний свидетельствует о наличии коротких контактов между атомами фтора тетрафтороборатного аниона и атомами водорода трис-2-фурилфосфиных лигандов ($l = 2.427 \dots 2.467$ Å, что меньше суммы соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов H и F (2.67 Å)). В свою очередь, анализ длин связей и углов иона $[\text{BF}_4]^-$ указывает на искажение его тетраэдрической геометрии (например, $l(\text{B1-Fi}) = 1.300(6) \dots 1.419(8)$ Å). Это можно объяснить наличием слабых водородных связей между атомами H ароматических заместителей и атомами фтора. В качестве аналогии: наличие водородных связей C–H...Cl в структуре *цис*-Pd(TFP)Cl₂·0.5CH₂Cl₂ предполагалось авторами [181] по данным РСА. С целью уточнения природы данных взаимодействий в **2.15** мы провели квантово-химические расчеты в

рамках теории функционала плотности (BP86/def2-TZVPP) и топологический анализ распределения электронной плотности по методу квантовой теории атомов в молекулах [182]. Ранее такой подход был успешно применен для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий в металлокомплексах [183–185]. Для расчета использовалась стартовая геометрия металлокомплекса **2.15** из данных PCA с последующей оптимизацией геометрии в вакууме или с учетом окружения полярного кристалла ($\epsilon=\infty$) в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (CPCM). Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, плотностей суммарной, потенциальной и лагранжиана кинетической энергий в критических точках связей (3, -1) (таблица 11), соответствующих взаимодействиям Н...F в **2.15** типичны для такого рода с контактов с участием атомов фтора [186, 187]. В частности, плотности суммарной энергии $H(\mathbf{r})$ в критических точках (3, -1) положительны, что характерно для Ван-дер-Ваальсовых связей (для ковалентных $H(\mathbf{r})$ — отрицательна). Оценка энергии этих взаимодействий в модели **2.15** варьируются в диапазоне 4.0–6.1 ккал/моль в вакууме и 1.6–3.1 ккал/моль с учетом окружения кристалла (таблица 11). Для определения типа связываний удобно использовать отношение $k=|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, которое согласно [188] позволяет классифицировать Ван-дер-Ваальсовые ($k=0\dots0.8$), водородные ($1\dots1.5$) и ковалентные (>2) связи, а также комплексы с переносом заряда или координационные связи ($1.0\dots1.8$). Значение индикатора $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 1$ (таблица 11) в критических точках связей (3, -1) соответствуют нековалентным взаимодействиям Н...F в **2.15**. Таким образом данные моделирования свидетельствуют о наличии слабых связей между атомами фтора тетрафтороборатного аниона и атомов водорода фурильного кольца лиганда в рассматриваемом металлокомплексе.

Таблица 11 – Значения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$), лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), плотности потенциальной энергии ($V(\mathbf{r})$), лагранжиана кинетической энергии ($G(\mathbf{r})$), суммарной плотности энергии ($H(\mathbf{r})$) и индикатора (не)ковалентных взаимодействий $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (ат. ед.) в критических точках связей (3, -1), соответствующих взаимодействиям СН...FB в модели **2.15** по результатам DFT-расчетов, длины данных контактов (l , Å) и их оценочные энергии (E , ккал/моль)

$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	E^a	E^b	l
в вакууме								
0.0179	0.0815	-0.0129	0.0167	0.0038	0.772	4.0	4.5	2.017
0.0245	0.0991	-0.0187	0.0217	0.0030	0.861	5.9	5.8	1.932
0.0251	0.1012	-0.0196	0.0224	0.0028	0.875	6.1	6.0	1.908
CPCM, $\epsilon=\infty$								
0.0089	0.0381	-0.0051	0.0073	0.0022	0.698	1.6	2.0	2.325
0.0141	0.0586	-0.0086	0.0116	0.0030	0.741	2.7	3.1	2.173
0.0142	0.0597	-0.0086	0.0117	0.0031	0.735	2.7	3.1	2.147

^a $E = -0.5V(\mathbf{r})$ [186, 189].

^b $E = 0.429G(\mathbf{r})$ [190].

Синтез комплексов **2.17-2.20** (рисунок 73) проводился реакцией **2.5** с 1 эквивалентом соответствующего фосфина в дихлорметане.

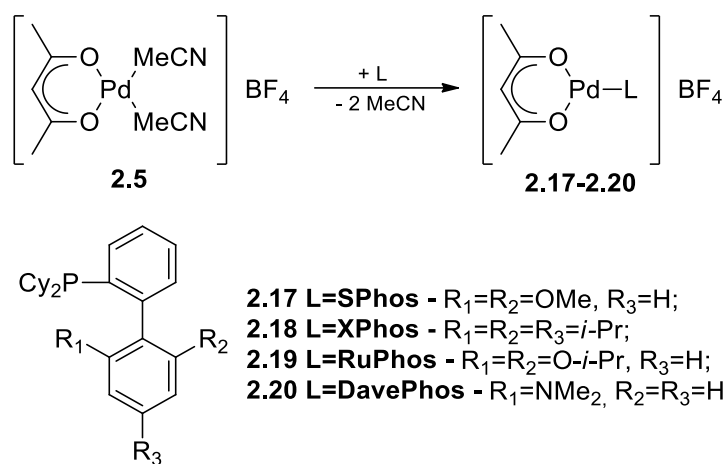


Рисунок 73 – Синтез монофосфиновых комплексов палладия

Комплексы **2.17-2.20** были получены с высокими выходами (79-92%) и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, такими как ¹H, ¹³C и ³¹P ЯМР-, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

Следует отметить, что для комплексов **2.17-2.19** в спектрах ¹H ЯМР (таблица 12, обозначения и нумерация атомов представлены на рисунке 74) наблюдаются характерные резонансы для «несимметричных» катионных ацетилацетонатных комплексов палладия [180], которые проявляются в области 1.7-2.1 м.д и относятся к метильным протонам ацетилацетонатного лиганда. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганды в данных комплексах имеют бидентантный характер связывания. Наблюдаемые различия химических сдвигов для данных комплексов обусловлены экранированием арильным заместителем дициклогексилбиарилового лиганда одной из групп метильных протонов ас-лиганда. Наибольшее экранирование наблюдается в комплексе **2.18** с триизопропилзамещенной арильной группой лиганда. Метинные протоны ацетилацетонатного лиганда практически во всех случаях представлены синглетом в области 5.2–5.6 м.д. Особенности, отмеченные по тексту ранее для несимметричных ацетилацетонатных комплексов палладия, отмечаются и в спектрах ¹³C ЯМР обсуждаемых металлокомплексных соединений **2.17-2.19** (таблица 13).

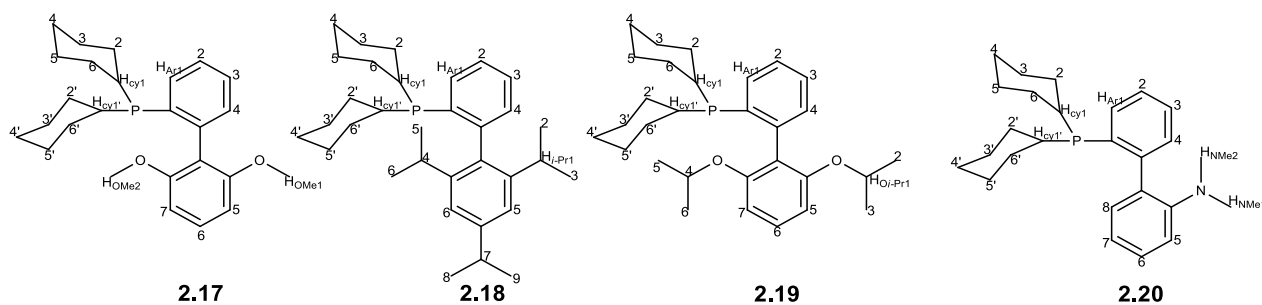


Рисунок 74 – Нумерация атомов в лигандах комплексов **2.17-2.20** при интерпретации спектров ^1H и ^{13}C ЯМР

Таблица 12 – Данные ^1H ЯМР для комплексов **2.17-2.20** (растворитель CDCl_3).

Комплекс	$\delta(^1\text{H})$, м.д.		
	асас		Phos лиганд
	CH	Me	
2.17	5.25 (с, 0.6H), 5.23 (с, 0.4H)	1.93 (с, 3H), 1.89 (с, 3H)	8.28 – 8.15 (м, 1H, H_{Ar6}), 7.62 – 7.40 (м, 3H, $\text{H}_{\text{Ar1-3}}$), 6.80 – 6.66 (м, 1H, H_{Ar4}), 6.57 – 6.47 (м, 2H, $\text{H}_{\text{Ar5,7}}$), 3.85 – 3.70 (два пика, 6H, $\text{H}_{\text{OMe1,2}}$), 2.27 – 2.16 (м, 2H, H_{Cyi}), 2.13 – 2.04 (м, 2H, H_{Cyi}), 1.85 – 1.62 (м, 9H, H_{Cyi}), 1.60 – 1.06 (м, 9H, H_{Cyi})
2.18	5.19 (с, 1H)	1.93 (с, 3H, H_{Me}), 1.74 (с, 3H, H_{Me}),	7.84 – 7.74 (м, 1H, H_{Ari}), 7.63 – 7.48 (м, 2H, H_{Ari}), 7.09 (с, 2H, H_{Ari}), 6.72 – 6.65 (м, 1H, H_{Ari}), 3.03 (дкв, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Гц, 1H, $(\text{CH}_3)\text{CH}$), 2.46 – 2.27 (м, 4H, $\text{H}_{\text{Cyi}}+(\text{CH}_3)\text{CH}$), 2.25 – 2.15 (м, 2H, H_{Cyi}), 2.11 – 1.99 (м, 2H, H_{Cyi}), 1.87 – 1.77 (м, 4H, H_{Cyi}), 1.70 – 1.56 (м, 6H, H_{Cyi}), 1.53 (д, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Гц, 6H, $(\text{CH}_3)\text{CH}$), 1.33 (д, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Гц, 6H, $(\text{CH}_3)\text{CH}$), 1.45 – 1.03 (м, 6H, H_{Cyi}), 0.90 (д, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Гц, 6H, $(\text{CH}_3)\text{CH}$).
2.19	5.32 (с, 1H)	2.01 (с, 3H), 1.97 (с, 3H)	8.27 (т, $J=8.5$ Гц, 1H, H_{Ar6}), 7.62-7.47 (м, 3H, $\text{H}_{\text{Ar1,2,3}}$), 6.75-6.68 (м, 1H, H_{Ar4}), 6.49 (д, $J=8.6$ Гц, 2H, $\text{H}_{\text{Ar5,7}}$), 4.69 (м, $J=6.1$ Гц, 2H, $\text{H}_{\text{CH-OiPri1,4}}$), 2.36-2.21 (м, 5H, H_{Cyi}), 1.85 (м, 10H, H_{Cyi}), 1.71-1.59 (м, 2H, H_{Cyi}), 1.53- 1.39 (м, 3H, H_{Cyi}), 1.3 (д, 6H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{-O-iPri}}$), 1.22-1.19 (м, 2H, H_{Cyi}), 1.05 (д, 6H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{-O-iPri}}$)
2.20	5.52 (ушир)	1.94 (ушир, 6H)	7.78-7.31 (ушир, 6H, H_{Ari}), 7.13-6.92 (ушир, 2H, H_{Ari}), 3.50-2.82 (ушир, 6H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{-NMe}_2}$), 2.49-2.04 (ушир, 6H, H_{Cyi}), 1.81-1.19 (ушир, 16H, H_{Cyi}).

Таблица 13 – Данные ^{13}C ЯМР для комплексов **2.17-2.19** (растворитель CDCl_3).

Комплекс	$\delta(^{13}\text{C}), \text{ м.д.}$			
	асас			Phos лиганд
	CO	CH	Me	
2.17	189.23 (д, $^3J_{(C,P)} = 3.3 \text{ Гц}$), 183.10 (с)	100.07 (с)	29.71 (д, $^4J_{(C,P)} = 7.4 \text{ Гц}$), 25.62 (д, $^4J_{(C,P)} = 3.2 \text{ Гц}$)	170.55 (с, $\text{C}_{\text{Ar}8,12}$), 147.77 (с, $\text{C}_{\text{Ar}2}$), 145.77-145.60 (м, $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 133.68 (с, $\text{C}_{\text{Ar}6}$), 133.20(с, $\text{C}_{\text{Ar}3}$), 132.71 (с, $\text{C}_{\text{Ar}10}$), 131.28 (с, $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 131.17 (с, $\text{C}_{\text{Ar}5}$), 128.67(д, $\text{C}_{\text{Ar}7}$), 105.03 (с, $\text{C}_{\text{Ar}9,11}$), 56.99 (с, $\text{C}_{\text{OMe}1,2}$), 35.69 и 35.43 (с, $\text{C}_{\text{Cy}1,\text{Cy}1'}$), 29.68 (с, $\text{C}_{\text{Cy}2,\text{Cy}2'}$), 28.32 и 28.11 (с, $\text{C}_{\text{Cy}6,\text{Cy}6'}$), 27.16(с, $\text{C}_{\text{Cy}3,\text{Cy}3'}$), 27.02(с, $\text{C}_{\text{Cy}5,\text{Cy}5'}$), 26.87 (с, $\text{C}_{\text{Cy}4,\text{Cy}4'}$),
2.18	189.11 (д, $^3J_{(C,P)} = 3.5 \text{ Гц}$, C_{CO}), 183.19 (с, C_{CO})	100.24 (с)	27.75 (д, $^4J_{(C,P)} = 7.6 \text{ Гц}$), 25.13 (д, $^4J_{(C,P)} = 3.5 \text{ Гц}$)	163.95 (с, $\text{C}_{\text{Ar}10}$), 158.25(с, $\text{C}_{\text{Ar}8,\text{r}12}$), 145.15 (д, $J_{(C,P)} = 16.9 \text{ Гц}$, $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 133.29 (с, $\text{C}_{\text{Ar}2}$), 132.91 (с) и 132.16 (д, $J_{(C,P)} = 14.4 \text{ Гц}$, $\text{C}_{\text{Ar}6}$), 131.90 (с, $\text{C}_{\text{Ar}3}$), 131.44 (с, $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 129.46 (д, $J_{(C,P)} = 6.9 \text{ Гц}$, $\text{C}_{\text{Ar}7}$), 124.83 (с, $\text{C}_{\text{Ar}9}$ и $\text{C}_{\text{Ar}11}$), 37.78(с, $\text{C}_{\text{iPr}1}$), 37.53($\text{C}_{\text{iPr}4}$), 34.60(с, $\text{C}_{\text{Cy}1,\text{Cy}1'}$), 32.85(с, $\text{C}_{\text{iPr}7}$), 29.07(с, $\text{C}_{\text{Cy}2,\text{Cy}2'}$), 28.82(вд, $\text{C}_{\text{Cy}6,\text{Cy}6'}$), 27.78 и 27.70 (с, $\text{C}_{\text{Cy}3,\text{Cy}3'}$), 27.31(с, $\text{C}_{\text{Cy}5,\text{Cy}5'}$), 27.20(вд, $\text{C}_{\text{CH}_3\text{-iPr}2,3}$), 27.09(с, $\text{C}_{\text{Cy}4,\text{Cy}4'}$), 25.71(с, $\text{C}_{\text{CH}_3\text{-iPr}5,6}$), 23.10 (с, $\text{C}_{\text{CH}_3\text{-iPr}8,9}$)
2.19	δ 189.03 (с, $^3J_{(C,P)} = 3.3 \text{ Гц}$), 183.32 (с)	99.85 (с)	29.71 (д, $^4J_{(C,P)} = 7.7 \text{ Гц}$), 25.50 (д, $^4J_{(C,P)} = 3.1 \text{ Гц}$)	171.44 (с, $\text{C}_{\text{Ar}8,12}$), 148.64 (с, $\text{C}_{\text{Ar}2}$), 147.14 (с, $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 133.56 (с, $\text{C}_{\text{Ar}6}$), 133.35 (с, $\text{C}_{\text{Ar}3}$), 131.08 (м, $\text{C}_{\text{Ar}4,5,10}$), 128.33 (м, $\text{C}_{\text{Ar}7}$), 105.58 (с, $\text{C}_{\text{Ar}9,11}$), 72.97 (с, $\text{C}_{\text{CH-OiPr}1,4}$), 35.79 и 35.52 (с, $\text{C}_{\text{Cy}1,\text{Cy}1'}$), 28.73 (с, $\text{C}_{\text{Cy}2,\text{Cy}2'}$), 28.59 (с, $\text{C}_{\text{Cy}6,\text{Cy}6'}$), 26.71 (м, $\text{C}_{\text{Cy}3,\text{Cy}3'}$, $\text{Cy}5,\text{Cy}5'$), 25.85 (с, $\text{C}_{\text{Cy}4,\text{Cy}4'}$), 21.55-21.45 (м, $\text{C}_{\text{CH}_3\text{-OiPr}2,3}$), 21.27-21.18 (м, $\text{C}_{\text{CH}_3\text{-OiPr}5,6}$).

Еще одной особенностью поведения в растворе (CDCl_3) для комплексов **2.17-2.20** является наличие различных изомерных форм. Наиболее наглядно это проявляется в спектре ЯМР ^1H для комплекса **2.17**, содержащего лиганд SPhos, который был снят сразу после растворения образца, наблюдается два сигнала на 5.23 и 5.25 м.д. от метиновых протонов ацетилацетонатной группы с соотношением площадей сигналов 3:2. При этом на следующий день в спектре появляется сигнал на 5.44 м.д. небольшой интенсивности. Дополнительно в спектре комплекса **2.17** появляется минорный сигнал от метокси-группы на 3.8 м.д. и наблюдается изменение интенсивности сигналов от *meta*- и *para*-протонов арильного заместителя (рисунок 75).

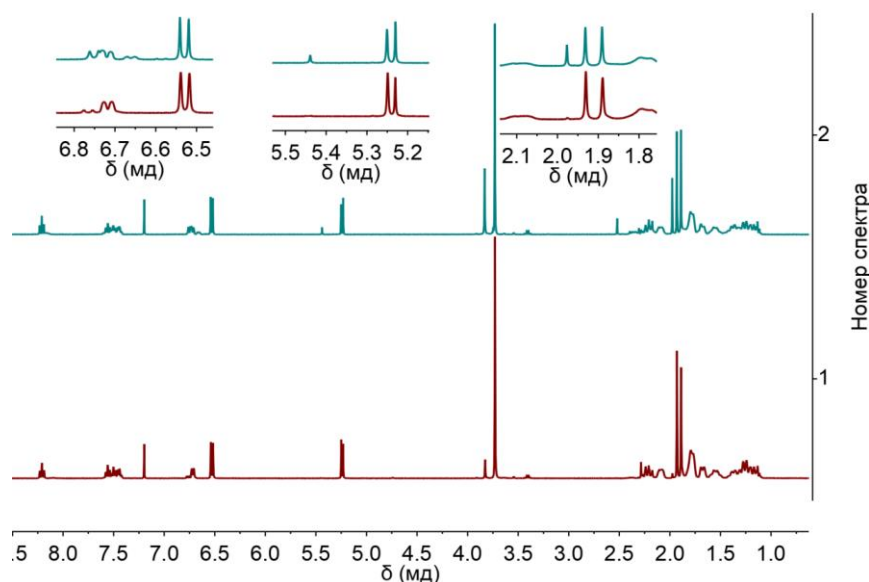


Рисунок 75 – ^1H ЯМР спектр комплекса **2.17** в CDCl_3 : (1) сразу после растворения, (2) на следующий день

В работе [191] были представлены результаты DFT-расчетов (B3LYP/6-31G_{C,H}/6-31G(d)_{P,Cl}/LANL2Z_{Pd}) для различных изомеров комплексов состава Pd(Cl)(Ph)(SPhos). Было показано, что *inco*-(2,6-диметоксифенил)- $\kappa^1\text{C}$ и метокси- $\kappa^1\text{O}$ -координированные формы связывания фосфорорганического лиганда SPhos практически не отличаются по значениям энергии Гиббса: $\Delta G_{298, \text{Г}}$ = 0 и $\Delta G_{298, \text{толуол}}$ = 0.8 ккал/моль. Сравн., для соотношения изомеров 3:2 можно рассчитать ΔG_{298} = -0.25 ккал/моль. В тоже время необходимо отметить, что расчеты B986/def2-TZVP_{C,H,O}/def2-TZVPP_{P,Pd} в хлороформе (CPCM) для аналогичных *inco*-(2,6-диметоксифенил)- $\kappa^1\text{C}$ и метокси- $\kappa^1\text{O}$ -координированных форм лиганда SPhos в катионе комплекса **2.17** указывают на преимущественное существование *inco*-координированного SPhos в растворе ($\Delta G_{298, \text{CHCl}_3}$ = -8.4 ккал/моль). Таким образом, наиболее вероятно различные сигналы от метиновых (асас) протонов в спектре ^1H ЯМР обусловлены наличием относительно устойчивых поворотных изомеров от циклогексильного заместителя при атоме фосфора.

В спектре ^1H ЯМР **2.19**, снятом сразу после растворения, не наблюдается сигналов, позволяющих различить изомеры (рисунок 76). Гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия ^1H - ^{13}C НМВС, а также данные ^1H , ^1H NOESY ЯМР для **2.19** соответствуют бидентатно связанной форме лиганда RuPhos: различно экранированные током фенильного кольца CH_3 -асас протоны коррелируют с сигналами карбонильных групп на 189 и 183 м.д. в ^{13}C ЯМР, а также с СН-протонами (рисунок 77). В спектре ^{13}C ЯМР комплекса **2.19** карбонильные группы проявляются двумя сигналами 189.03 для *транс*-углерода по отношению к атому фосфора и 183.32 м.д. для *цис*-углерода. Это подтверждается соответствующими значениями констант спин-

спинового взаимодействия (таблица 13). Метильные группы ацетилацетонатного фрагмента — 25.70 ($J_{C-P} = 3.1$ Гц) и 29.71 ($J_{C-P} = 7.7$ Гц) м.д., метиновая группа — синглет на 99.85 м.д.

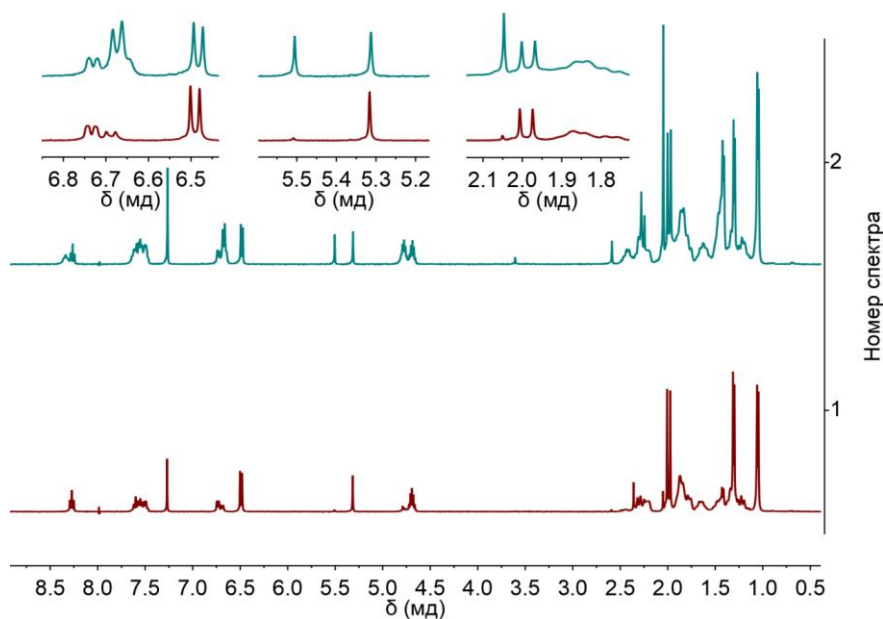


Рисунок 76 – ^1H ЯМР спектр комплекса **2.19** в CDCl_3 : (1) сразу после растворения, (2) на следующий день

Однако, в спектре ^1H ЯМР **2.19**, полученном на следующий день после растворения (рисунок 76), появляются сигналы от метиновой (5.5 м.д.) и метиленовой групп ацетилацетоната (2.05 м.д.), причем последний не разделяется на два сигнала (экранированный и неэкранированный кольцевыми токами биарильного заместителя). Также в спектре наблюдаются новые нерасщепленные (сравн., таблица 12) сигналы от изопропилокси-заместителя: дублет на 1.4 м.д. и гептет на 4.8 м.д. Это может свидетельствовать о диспропорционировании комплекса **2.19** в CDCl_3 на структурные фрагменты состава $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и $[\text{Pd}(\text{RuPhos})_2][\text{BF}_4]_2$, вызванном стерическими затруднениями объемного лиганда RuPhos (по данным [192] конические углы на расчетной DFT-моделях комплексов $\text{IrCl}_3(\text{CO})_2(\text{L})$ возрастают (164, 172, 202, 213°) в ряду лигандов (L) DavePhos, XPhos, SPhos, RuPhos).

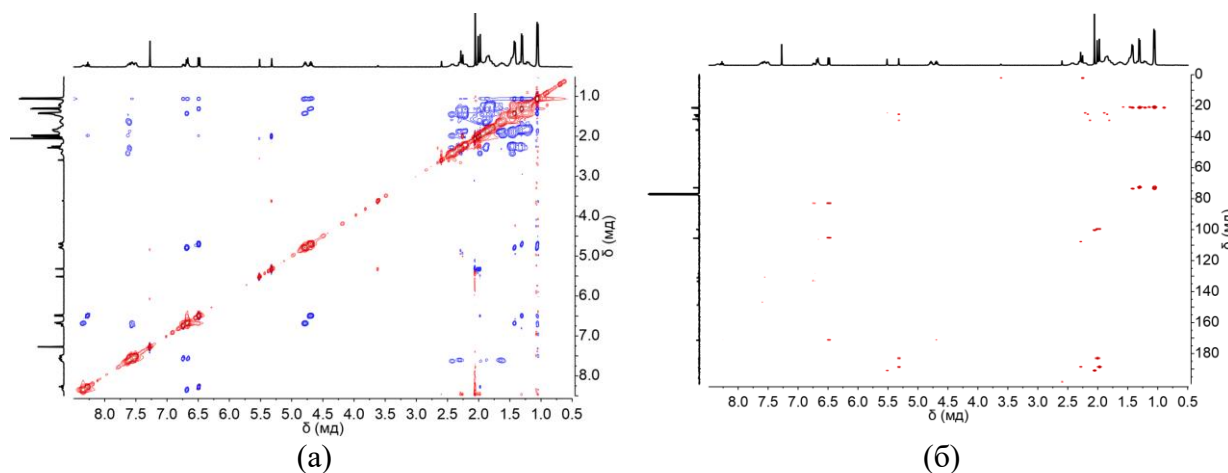


Рисунок 77 – ^1H - ^1H NOESY (а) и ^1H - ^{13}C HMBSC (б) ЯМР спектры комплекса **2.19** в CDCl_3

Необходимо отметить, что комплекс **2.20** в растворе в CDCl_3 неустойчив и в течение нескольких часов разлагается с образованием визуально наблюдаемого металлического палладия. Однако следует отметить некоторые особенности. В спектре ^1H ЯМР для комплекса **2.20** наблюдаются уширенные сигналы на всем диапазоне измерений. Это можно объяснить наличием динамического обмена между двумя изомерными структурами комплекса **2.20**, различающимися двумя видами связывания: через *ipso*-углерод арильного заместителя или атом азота аминной группы. Дополнительно динамический характер взаимодействий в растворе **2.20** подтверждается данными ^{31}P ЯМР спектроскопии. В спектре на ядрах фосфора наблюдается два основных существенно уширенных сигнала на 29 и 37 м.д. от двух основных изомеров комплекса **2.20**.

В подразделе 2.2 были представлены результаты по синтезу новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия. Получено и охарактеризовано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии семейство палладиевых комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}')]\text{BF}_4$ (где $\text{L} = \text{PCyPh}_2, \text{PCy}_2\text{Ph}, \text{TFP}, \text{TTP}, \text{P}(\text{NMe}_2)_3, \text{P}(\text{NEt}_2)_3$; $\text{L}' = \text{SPhos}, \text{XPhos}, \text{RuPhos}, \text{DavePhos}$). Методом РСА охарактеризованы комплексы состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$; структурные параметры для комплексов получены также квантово-химическим расчетом. Установлено, что кристаллической структуре $[\text{Pd}(\kappa^2\text{O}, \text{O}'\text{-acac})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ наблюдаются короткие контакты типа $\text{H}\cdots\text{F}$. Оценка энергии этих взаимодействий в модели $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ в рамках ТФП варьируются в диапазоне 4.0–6.1 ккал/моль в вакууме и 1.6–3.1 ккал/моль с учетом полярного окружения кристалла. На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках ТФП оценена стерическая затрудненность лиганда $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (конический угол по Толману составляет 170–175°).

2.3 Теломеризация 1,3-диенов с NH и OH нуклеофилами

В данном разделе представлены результаты испытаний каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламином, мирцена с диэтиламином и пирролидином.

2.3.1 Теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом

В таблице 14 представлены результаты влияния природы фосфорорганических лигандов в ряду комплексов состава $[Pd(acac)(L)_n]BF_4$ ($n=1,2$) на конверсию 1,3-бутадиена и селективность продуктов теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом.

Таблица 14 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[Pd(acac)(L)_n]BF_4$ ($n=1,2$) на конверсию 1,3-бутадиена и селективность продуктов теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом

№ ^a	Pd	L=	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Хемо, мол. % ^d	n/iso ^d	E/Z ^e
					ОСТ	3-MOD	1-MOD			
1	2.7	2PPh ₃	96,2	5800	16,3	6,1	77,6	83,7	13	12
2	2.10	2PPh ₂ Cy	96,7	5800	18,5	5,6	75,9	81,5	13	18
3	2.11	2PPhCy ₂	95,1	5700	15,8	5,8	78,3	84,1	13	55
4	2.12	2PCy ₃	0,1	5	95,3	0,2	4,5	4,8	18	9
5	2.13	2P(NMe ₂) ₃	0,3	20	97,3	0,0	2,7	2,7	—	11
6	2.14	2P(NEt ₂) ₃	0,1	10	71,8	1,6	26,7	28,2	17	10
7	2.15	2TFP	17,0	1000	6,1	4,3	89,5	93,9	21	12
8	2.16	2TTP	36,3	2200	6,6	4,9	88,6	93,4	18	10
9	2.9	2TOMPP	86,2	5200	1,8	3,8	94,4	98,2	25	39
10	2.17	SPhos	6,0	400	26,6	8,3	65,2	73,5	8	13
11	2.18	XPhos	0,1	5	48,1	9,1	42,7	51,9	5	8

^a Условия реакции: $n(Pd) = 6.5 \cdot 10^{-6}$ моль; $[BD]_0:[MeOH]_0:[Pd]_0 = 6000:6000:1$, $V_{дхм} = 0,5$ мл, $70^\circ C$, 2ч; ^b Конверсия бутадиена = $[2 \cdot (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH)] / [BD]_0 \cdot 100\%$;

^c TON = $[2 \cdot (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH)] / [Pd]_0$;

^d Хемоселективность = $(1-MOD + 3-MOD) / (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH) \cdot 100\%$;

^e Региоселективность = $(1-MOD) / (3-MOD)$;

^e Стереоселективность = $(транс-1-MOD) / (цис-1-MOD)$;

Наивысшие значения производительности ($TON=5200-5800$) были получены для каталитических систем на основе комплексов **2.7**, **2.9-2.11** (строки 1-3 и 9, таблицы 14). При этом, использование в качестве предшественника катализатора комплекса **2.9** позволяет достичь высоких значений селективности по теломерам (94,4%). При использовании системы на основе комплекса **2.11** были получены лучшие соотношения *транс*- и *цис*- 1-метокси-2,7-октадиена (98,2% *транс*-1-MOD). Не содержащие ароматических заместителей при атоме фосфора

фосфорорганического лиганда комплексы **2.12-2.14**, были малоактивны в теломеризации бутадиена с метанолом. Низкие значения конверсии в продукты реакции для комплексов с аминоксидными лигандами можно объяснить, образованием в реакционной смеси достаточно устойчивых мостиковых неактивных в катализе соединений. В свою очередь низкие значения конверсии каталитической системы с трициклогексилфосфиновым лигандом можно объяснить диссоциацией и окислением последнего в условиях опыта. Комплексные соединения, содержащие лиганды «Бухвальда», также показали невысокую каталитическую активность (строки 10 и 11, таблицы 14), однако структурно они отличаются, т.к. содержат один фосфорорганический лиганд в координационной сфере палладия. Для того, чтобы убедиться в этом, далее было принято решение провести каталитические испытания *in situ* $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ и 1 экв. PPh_3 (строка 1, таблицы 15), а также опыты, аналогичные № 10 и 11 таблицы 14, но с добавлением 1 экв. соответствующего фосфина (строки 2 и 3, таблицы 15). Из данных таблицы 15 следует, что для того чтобы получить высокоэффективные катализаторы теломеризации бутадиена с метанолом на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия необходимо использовать соотношение $[\text{P}]_0:[\text{Pd}]_0 \geq 2$.

Таблица 15 – Дополнительные экспериментальные данные теломеризации бутадиена с метанолом

№ ^a	L=	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Хемо. мол. ² %	n/iso ^d	E/Z ^e
				ОСТ	3-MOD	1-MOD			
1	$\text{PPh}_3^{\text{жс}}$	0,5	30	68,0	0,7	31,2	32,0	42	11
2	SPhos^3	14,3	900	3,4	7,7	88,9	96,6	12	14
3	XPhos^u	94,7	5700	16,0	7,8	76,2	84,0	10	24

^a Условия реакции:

$n(\text{Pd}) = 6.5 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{БД}]_0:[\text{MeOH}]_0:[\text{Pd}]_0 = 6000:6000:1$, $V_{\text{дхм}} = 0,5$ мл, 70°C , 2ч;

^b Конверсия бутадиена = $[2 \cdot (1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH})] / [\text{БД}]_0 \cdot 100\%$;

^c $\text{TON} = [2 \cdot (1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH})] / [\text{Pd}]_0$;

^e Хемоселективность = $(1\text{-MOD} + 3\text{-MOD}) / (1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH}) \cdot 100\%$;

^d Региоселективность = $(1\text{-MOD}) / (3\text{-MOD})$;

^e Стереоселективность = $(\text{транс-}1\text{-MOD}) / (\text{цис-}1\text{-MOD})$;

^{жс} Катализатор был сформирован *in situ* из $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4 + 1\text{PPh}_3$;

³ Опыт 10 табл 1 с добавлением 1 экв. SPhos ;

^u Опыт 11 табл 1 с добавлением 1 экв. XPhos .

Далее были проведены эксперименты с комплексными соединениям, для которых были получены интересные результаты по хемо- и региоселективности (**2.9** и **2.11**) (таблица 16). В таблице 16 представлены результаты каталитических испытаний комплексов **2.9** и **2.11** при различных условиях реакции, таких как температура, концентрация палладия и соотношение

[БД]₀:[Pd]₀. В большинстве случаев были обнаружены небольшие количества винилциклогексена в результате реакции Дильса — Альдера ($\geq 1\%$).

Для комплекса **2.11** при 50°C (строка 1, таблицы 16), были получены высокие значения селективности по продукту 1-MOD (89,0%) при производительности катализатора $TON=21200$. Однако при уменьшении концентрации комплекса наблюдалось существенное снижение конверсии (строка 2 и 3, таблицы 16). Ранее в литературе сообщалось [73, 87], что при низкой концентрации метанола в реакционной смеси наблюдается увеличение каталитической активности систем на основе соединений палладия с триарилфосфиновыми лигандами. Поэтому были проведены эксперименты при молярном отношении бутадиена к метанолу равном 2 к 1. При снижении молярного отношения метанола к бутадиену наблюдается существенный рост каталитической активности и селективности с $TON=4400$ до $TON=38500$ (строки 3 и 6, таблицы 16). Наивысшие значения по количеству оборотов катализатора составляли до 59950 (строка 5, таблицы 16) при концентрации палладия 0,0017 мол. %. При увеличении температуры проведения реакции до 90°C наблюдалось снижение значений конверсии и селективности по продукту 1-MOD. Примечательно, что в присутствии **2.9** были получены наилучшие значения соотношения *n-iso*-теломеров ($>27:1$) и хемоселективности (98%), однако TON не превышало 20200.

Таблица 16 – Влияние концентрации катализатора и температуры на конверсию и селективность бутадиена в продукты реакции теломеризации бутадиена с метанолом

№ ^a	Pd	[БД] ₀ / [Pd] ₀	Т, °С	Конверсия, % ^b	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Хемо, мол. ^e %	<i>n/iso</i> _δ	E/Z ^e
						ОСТ	3-MOD	1-MOD			
1	2.11	24000	50	88,5	21200	5,9	5,3	88,8	94,1	17	109
2	2.11	48000	50	38,0	18200	4,7	5,2	89,1	94,3	17	87
3	2.11	96000	70	4,6	4400	9,7	4,9	71,2	76,1	14	25
4 ^{жс}	2.11	960000	70	7,7	74000	0,1	0,4	0,7	1,1	2	16
5 ^з	2.11	60000	70	99,9	59950	23,8	5,2	71,0	76,2	14	46
6 ^з	2.11	96000	70	40,1	38500	25,1	5,1	67,6	72,7	13	35
7	2.11	48000	90	64,1	30800	28,3	5,3	62,1	67,4	12	32
8	2.9	48000	70	24,1	11600	7,6	2,9	84,1	87,0	29	22
9	2.9	96000	70	11,0	10600	10,1	3,1	86,8	89,9	28	19
10 ^з	2.9	96000	70	21,0	20200	9,2	3,0	81,4	84,4	27	19

^a Условия реакции: $n(\text{БД}) = 78$ ммоль, $[\text{MeOH}]_0:[\text{БД}]_0 = 1$, $V_{\text{ДХМ}} = 0.5$ мл, 16 ч;

^b Конверсия бутадиена = $[2 \cdot (1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH})]/[\text{БД}]_0 \cdot 100\%$;

^c $TON = [2 \cdot (1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH})]/[\text{Pd}]_0$;

^e Хемоселективность = $(1\text{-MOD} + 3\text{-MOD})/(1\text{-MOD} + 3\text{-MOD} + \text{ОСТ} + \text{VCH}) \cdot 100\%$;

^δ Региоселективность = $(1\text{-MOD})/(3\text{-MOD})$;

^e Стереоселективность = $(\text{транс-1-MOD})/(\text{цис-1-MOD})$; ^{жс} 160 ч; ^з $[\text{MeOH}]_0/[\text{Pd}]_0 = 48 \times 10^3$.

2.3.2 Теломеризация изопрена с метанолом

Анализе литературных данных [193] показал, что для протекания теломеризации изопрена с метанолом необходимо наличие основания, таких как метилат натрия (NaOMe) или гидроксид натрия (NaOH). При этом точного ответа на вопрос о количестве добавок сокатализатора нет. Однако при полном его отсутствии в реакционной смеси наблюдается образование ди- и олигомеров изопрена [193], а не теломеров. С одной стороны, в литературе сообщается [36], что для протекания реакции необходимо всего лишь наличие 2-3 мольных частей NaOMe по отношению к палладию. Но в тоже время, группой Беллера были получены относительно высокоактивные катализаторы при молярном отношении NaOMe к палладиевому комплексу 500 и более [109].

Таким образом на первом этапе испытаний реакции теломеризации изопрена с метанолом в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия было проведено исследование влияния количества метоксида натрия на выход продуктов теломеризации. В качестве предшественника был использован комплекс $[Pd(acac)(PPh_3)_2]BF_4$. Результаты каталитических испытаний приведены на рисунке 78.

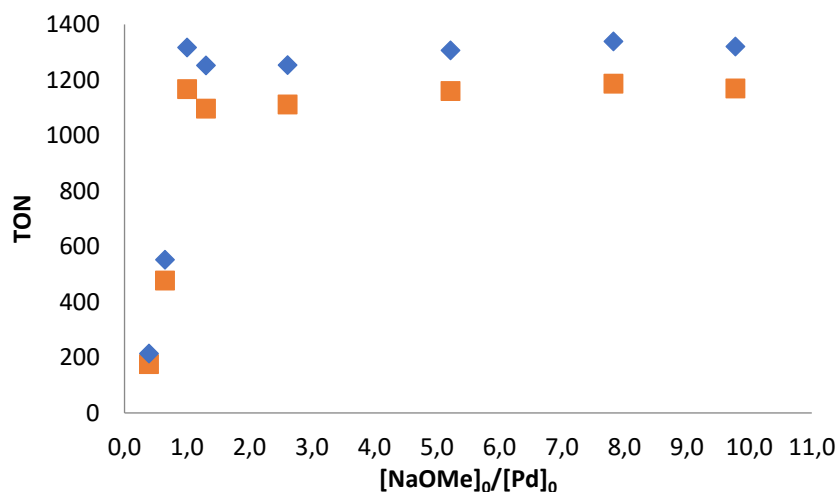


Рисунок 78 – Зависимость числа оборотов от количества сокатализатора NaOMe (верхними точками (◆) показано суммарное значение TON по димерам и теломерам; нижними точками (■) — TON по теломерам). Условия реакции: $n(Pd)=6,25 \cdot 10^{-6}$ моль, $[Pd]_0:[Изопрен]_0:[MeOH]_0=1:1400:3000$; $V_{\Sigma}=1,64$ мл; $25^{\circ}C$, 72 ч

Исходя из данных рисунка 78, при увеличении соотношения NaOMe/Pd от 0 до 1 конверсия в продукты резко возрастает и приближается к 90 %, далее кривая выходит на «плато». Процесс теломеризации сопровождается протеканием побочных процессов ди- и

олигомеризации изопрена. При этом селективность реакции в пользу теломеров возрастает с увеличением отношения $[\text{NaOMe}]_0:[\text{Pd}]_0$ до 1 части, при дальнейшем увеличении количества NaOMe соотношение теломеров и димеров в продуктах реакции почти не изменяется. Соотношение между изомерными продуктами теломеризации остается практически постоянным во всех экспериментах за исключением случая когда $[\text{NaOMe}]_0:[\text{Pd}]_0 = 0$.

В таблице 17 представлены результаты каталитических испытаний катионных ацетилацетонатных бис-фосфиновых комплексов палладия.

Таблица 17 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ на конверсию изопрена и селективность продуктов теломеризации изопрена с метанолом

№ ^a	Pd	L =	Конверсия ^b , %	TON ^e	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^{жс} , %			
					Д ^c	Т ^d	О ^e	T1	T2	T3	T4
1	2.7	PPh ₃	91,6	1282	9,6	84,2	6,2	6,1	69,7	12,0	12,2
2	2.10	PPh ₂ Cy	87,8	1230	9,6	83,2	7,2	4,2	72,6	15,3	7,8
3	2.11	PPhCy ₂	83,0	1163	12,3	82,7	5,0	1,3	70,6	22,2	5,8
4	2.12	PCy ₃	21,7	305	29,7	70,3	0,0	0,9	65,9	29,6	3,6
5	2.13	P(NMe ₂) ₃	8,2	115	21,6	78,4	0,0	2,3	52,2	43,6	2,0
6	2.14	P(NEt ₂) ₃	33,6	470	38,6	60,7	0,7	0,7	64,7	33,0	1,5
7	2.15	TfP	19,7	275	16,3	83,7	0,0	4,7	68,5	6,8	20,0
8	2.16	TtP	67,9	950	14,7	80,7	4,6	5,4	62,1	7,7	24,8

^a Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Pd}]_0: [\text{Изопрен}]_0: [\text{NaOMe}]_0: [\text{MeOH}]_0 = 1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 25°C, 72 ч. ^b Конверсия изопрена = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Изопрен}]_0 \cdot 100\%$,

^c $\text{TON} = [2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Pd}]_0$, ^d Д – продукты димеризации,

^e Т – продукты теломеризации, ^e О – продукты олигомеризации,

^{жс} T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Из данных таблицы 17 видно, что полученные данные о каталитической активности для систем на основе комплексов **2.7**, **2.10** и **2.11** (строки 1-3, таблицы 17) аналогичны с результатами, полученными при теломеризации бутадиена с метанолом (см. таблицу 14). При этом замена фенильного фрагмента на циклогексильный приводит к снижению значений конверсии изопрена в продукты реакции (напр., 83% (для PPh₂Cy) и 21,7 % (для PCy₃)), а также изменению селективности среди изомеров теломеров (строки 1-4, таблицы 17). При исследовании комплексов с аминоксифиновыми лигандами следует отметить, что при использовании комплекса с P(NEt₂)₃ лигандом, наблюдается увеличение содержания продуктов димеризации изопрена до 38,6% (строка 6 таблицы 17), что является самым высоким для всех испытанных бис-фосфиновых комплексов. При замене всех арильных фрагментов при атоме фосфора на гетероароматические (фурил (**2.15**) и тиенил (**2.16**)) процентное содержание теломера 4 возрастает до 20-24,8%.

Интересные результаты были получены при использовании лигандов «Бухвальда» (таблица 18). В ряду исследуемых систем на основе комплексов **2.17-2.21**, комплекс с лигандом XPhos не проявил активность в данной реакции (строка 2, таблицы 18). Вероятно, для того чтобы получить активные катализаторы теломеризации изопрена с метанолом необходимо наличие функциональных групп в дифенильном фрагменте лиганда. Комплекс **2.20** с лигандом DavePhos дает высокую селективность в сторону образования продукта T2 (82,4%) (строка 4, таблицы 18). В случае объемного лиганда RuPhos (строка 3, таблицы 18) наблюдается увеличение содержания в смеси продуктов ди- и олигомеризации изопрена.

Таблица 18 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})]\text{BF}_4$ на конверсию изопрена и селективность теломеризации изопрена с метанолом

№ ^a	Pd	L =	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^ж , %			
					Д ^e	Т ^d	О ^e	T1	T2	T3	T4
1	2.17	SPhos	67,1	940	17,2	76,2	6,6	0,9	57,9	37,5	3,7
2	2.18	XPhos	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	2.19	RuPhos	73,7	1031	27,7	60,6	11,7	1,0	62,9	31,7	4,4
4	2.20	DavePhos	73,1	1022	21,4	69,8	8,8	1,2	82,4	11,1	5,3

^a Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Pd}]_0: [\text{Изопрен}]_0: [\text{NaOMe}]_0: [\text{MeOH}]_0 = 1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 25°C , 72 ч. ^b Конверсия изопрена = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Изопрен}]_0 \cdot 100\%$,

^c $\text{TON} = [2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Pd}]_0$, ^e Д – продукты димеризации,

^d Т – продукты теломеризации, ^e О – продукты олигомеризации,

^ж T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Снижение количества PPh_3 в координационной сфере палладия в условиях реакции теломеризации изопрена до 1 приводит к небольшому падению конверсии изопрена (строки 1 и 2, таблицы 19). При использовании более основного и объемного лиганда TOMPP наблюдается увеличение содержания теломера T3 в реакционной смеси (строки 3-5, таблицы 19).

Таблица 19 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов типа $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{L})(\text{L}')]\text{BF}_4$ на конверсию изопрена и селективность теломеризации изопрена с метанолом

№ ^а	Pd	L, L' =	Конверсия ^б , %	TON ^в	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^{жс} , %			
					Д ^д	Т ^е	О ^е	T1	T2	T3	T4
1	2.7	PPh ₃	91,6	1282	9,6	84,2	6,2	6,1	69,7	12,0	12,2
2	2.3	PPh ₃ , PhCN	79,4	1111	9,8	86,0	4,2	6,6	69,3	12,1	12,0
3	2.4	ТОМРР, PhCN	79,7	1116	6,4	89,5	4,1	0,2	32,7	64,4	2,7
4	2.8	ТОМРР, PPh ₃	80,8	1130	7,0	88,6	4,4	0,7	37,4	57,8	4,1
5	2.9	ТОМРР	93,6	1310	6,9	88,0	5,1	0,4	36,9	59,6	3,1

^а Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Pd}]_0: [\text{Изопрен}]_0: [\text{NaOMe}]_0: [\text{MeOH}]_0 = 1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 25°C , 72 ч. ^б Конверсия изопрена = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Изопрен}]_0 \cdot 100\%$,

^в $\text{TON} = [2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Pd}]_0$, ^д Д – продукты димеризации,

^е Т – продукты теломеризации, ^е О – продукты олигомеризации,

^{жс} T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Помимо этого, было исследовано влияние количества фосфинового лиганда на конверсию изопрена в продукты теломеризации при формировании комплексов с PPh₃ *in situ*. В качестве исходного комплекса был использован $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, к которому добавляли различное количество трифенилфосфина. Как видно из представленных данных на рисунке 79 при увеличении мольного отношения PPh₃/Pd до 2 частей наблюдается существенное увеличение производительности каталитических систем до $\text{TON} = 1100$. Однако, при дальнейшем увеличении количества трифенилфосфина наблюдается снижение TON до 60.

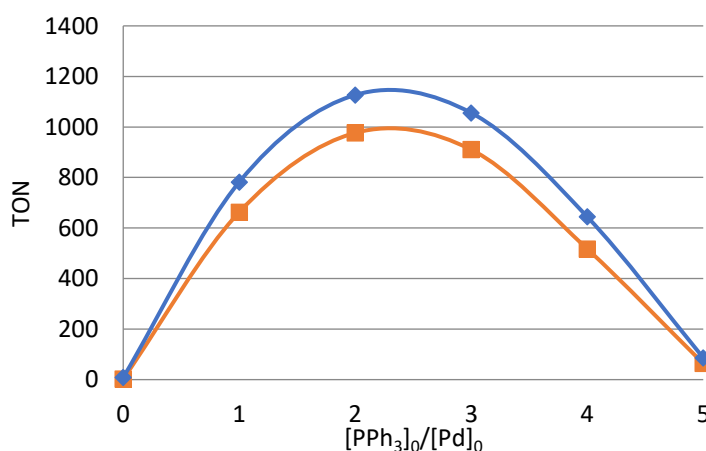


Рисунок 79 – Зависимость числа оборотов от количества трифенилфосфина. (верхними точками показано суммарное значение TON по димерам и теломерам; нижними точками — TON по теломерам). Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Pd}]_0: [\text{Изопрен}]_0: [\text{NaOMe}]_0: [\text{MeOH}]_0 = 1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 25°C , 72 ч.

Также были проведены эксперименты по влиянию температуры реакции на конверсию и селективность реакции теломеризации изопрена с метанолом (таблица 20). При увеличении температуры реакции с 25°C до 90°C происходит рост конверсии изопрена в продукты реакции с 1,8% до 51,9% ($t=3$ ч). При дальнейшем увеличении температуры реакции до 110°C происходит снижение производительности катализатора. Вероятно, это происходит, из-за его низкой термической стабильности, что подтверждается визуально наблюдаемым образованием металлического палладия. Наивысшие значения селективности по теломерам (77,1%) были получены при 50°C.

Таблица 20 – Влияние температуры реакции на конверсию и селективность реакции теломеризации изопрена с метанолом

№ ^a	Т, °С	Конверсия ^b , %	TON ^e	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^ж , %			
				Д ^c	Т ^d	О ^e	T1	T2	T3	T4
1	25	1,8	25	79,8	20,2	0	9,0	68,9	14,5	7,6
2	50	14,4	201	22,9	77,1	0	8,1	67,7	8,9	15,3
3	70	43,6	611	29,3	64,9	5,8	6,3	59,1	8,0	26,7
4	90	51,9	727	32,6	58,5	8,9	5,3	53,9	7,9	32,9
5	110	18,9	256	44,9	50,3	4,8	6,1	48,9	7,9	37,0

^a Условия реакции: $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, $n(\text{Pd})=6,25 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[\text{Pd}]_0:[\text{Изопрен}]_0:[\text{NaOMe}]_0:[\text{MeOH}]_0=1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma}=1,64$ мл; 3 ч.

^b Конверсия изопрена = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}]/[\text{Изопрен}]_0 \cdot 100\%$, ^eTON = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}]/[\text{Pd}]_0$,

^c Д – продукты димеризации, ^d Т – продукты теломеризации,

^e О – продукты олигомеризации, ^ж T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Результаты по варьированию концентрации метанола в смеси приведены в таблице 21. В литературе описаны примеры по изучению влияния концентрации метанола на селективность процесса теломеризации в разных растворителях, однако полярность этих растворителей существенно отличалась от метанола [194]. В качестве растворителя нами был выбран близкий по полярности к метанолу ацетонитрил ($\epsilon_{\text{MeCN}}=36,2$; $\epsilon_{\text{MeOH}}=32,6$).

Таблица 21 – Влияние количества метанола на селективность и конверсию изопрена в продукты теломеризации

MeOH/Pd ^a	Конверсия ^b , %	Состав продуктов реакции, %			Селективность по теломерам ^e , %			
		Д ^c	Т ^c	О ^d	T1	T2	T3	T4
700	0,6	67,7	33,3	—	0,0	49,5	0,0	50,5
1050	2,5	44	56	—	8,2	57,1	0,0	34,7
1400	5,6	28,6	71,3	0,1	8,9	62,7	4,0	24,4
1750	8,1	23,1	76,5	0,4	9,3	66,8	5,6	18,4
2100	27,6	13,0	84,0	3,0	8,9	67,6	7,8	15,7
2450	40,5	10,1	84,9	5,0	8,5	68,4	9,6	13,5

^a Условия реакции: [Pd(acac)(PPh₃)₂]BF₄, n(Pd)= 6,25·10⁻⁶ моль;

[Pd]₀: [Изопрен]₀: [NaOMe]₀ = 1:1400:5; V_Σ = 1,64 мл; 25°C, 27 ч.

^b Конверсия изопрена = [2·Д+2·Т+3·О]/[Изопрен]₀·100%,

^c Д – продукты димеризации, ^c Т – продукты теломеризации,

^d О – продукты олигомеризации, ^e T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Как видно из данных, представленных в таблице 21, с увеличением концентрации метанола конверсия изопрена в продукты резко возрастает. При молярном отношении метанола к палладию равном 700 реакция практически не протекает, при увеличении этого отношения до 1400 и 1750 наблюдается рост конверсии до 5-8%. Дальнейшее увеличение концентрации метанола в реакционной смеси увеличивает конверсию изопрена еще приблизительно на 20%. При молярном отношении MeOH/Pd = 2450 (т.е. количество метанола в 3,5 раза больше необходимого по стехиометрии) наблюдается наивысшее значение конверсии 40,5%. Следует отметить, что при увеличении концентрации метанола в 3,5 раза соотношение теломер/димер возрастает в 11 раз с 0,5 (строка 1, таблицы 21) до 5,5 (строка 6, таблицы 21).

2.3.3 Теломеризация изопрена с диэтиламино

В данном подразделе представлены результаты по исследованию влияния природы фосфорорганического лиганда в катионных ацетилацетонатных комплексов палладия на число оборотов катализатора, хемо- и региоселективность реакции теломеризации изопрена с диэтиламино.

Среди испытанных соединений, которые представлены в таблице 22, системы на основе комплексов **2.7**, **2.10** и **2.11** проявили практически одинаковую активность (строки 1-3, таблицы 22). Комплексы **2.12–2.16** демонстрируют низкую каталитическую активность (строки 4-8, таблицы 22).

Таблица 22 – Влияние природы лиганда в ряду комплексов состава $[Pd(acac)(L)_2]BF_4$ на конверсию изопрена и селективность теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^a	Pd	L=	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^e , %			
					A ^z	T ^o	T1	T2	T3	T4
1	2.7	PPh ₃	66,9	134	16,9	83,1	50,8	23,6	15,7	9,9
2	2.10	PPh ₂ Cy	66,5	133	19,7	80,3	51,6	26,1	14,3	7,9
3	2.11	PPhCy ₂	70,1	140	7,8	92,2	61,1	17,6	17,8	3,5
4	2.12	PCy ₃	1,7	4	17,9	82,1	99,9	0,0	0,0	0,0
5	2.13	P(NMe ₂) ₃	0,0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	2.14	P(NEt ₂) ₃	7,4	15	7,2	92,8	61,7	0	38,3	0,0
7	2.15	TFP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	2.16	TTP	0,7	1,4	31,2	68,8	99,9	0,0	0,0	0,0

^a Условия реакции: $n(Pd) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль; [Изопрен]₀: [Pd]₀ = 200:1; 0.5 мл Изопрена, 0.5 мл HNEt₂, 0.5 мл MeOH, V_Σ = 1.5 мл, 25°C, 20 ч.

^b Конверсия изопрена = $(A + 2 \cdot T) / [\text{изопрен}]_0 \cdot 100\%$, ^c TON = $[A + 2 \cdot T] / [Pd]_0$,

^z A – продукты гидроаминирования, ^o T – продукты теломеризации,

^e T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

При использовании лигандов «Бухвальда» были получены любопытные результаты (таблица 23). Среди протестированных соединений для комплексов **2.17-2.19** наблюдаются высокие значения селективности по теломерам от 92,3% до 99,9% (строки 1-3, таблицы 23). Однако, для комплекса с лигандом DavePhos селективность по теломерам составляет 73% (строка 4 таблицы 23). Конверсия изопрена в продукты реакции для данных комплексов не превышает 15%, кроме комплекса **2.19** с объемным лигандом RuPhos, для которого она достигает 72,9% (строка 3, таблицы 23) при высокой селективности по теломерам (до 96,9%).

Таблица 23 – Влияние природы лиганда в ряду комплексов состава $[Pd(acac)(L)]BF_4$ на конверсию изопрена и селективность теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^a	Pd	L=	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^e , %			
					A ^z	T ^o	T1	T2	T3	T4
1	2.17	SPhos	3,1	6	0,0	99,9	99,9	0,0	0,0	0,0
2	2.18	XPhos	14,6	29	7,7	92,3	61,2	13,7	25,1	0,0
3	2.19	RuPhos	72,9	146	3,1	96,9	67,1	19,0	11,4	2,5
4	2.20	DavePhos	10,2	20	27	73	71,3	17,1	11,6	0,0

^a Условия реакции: $n(Pd) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль; [Изопрен]₀: [Pd]₀ = 200:1; 0.5 мл Изопрена, 0.5 мл HNEt₂, 0.5 мл MeOH, V_Σ = 1.5 мл, 25°C, 20 ч.

^b Конверсия изопрена = $(A + 2 \cdot T) / [\text{изопрен}]_0 \cdot 100\%$, ^c TON = $[A + 2 \cdot T] / [Pd]_0$,

^z A – продукты гидроаминирования, ^o T – продукты теломеризации,

^e T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Для разнолигандных комплексов **2.3**, **2.4**, **2.8** при снижении отношения трифенилфосфина к палладию, в координационной сфере металла, в отличие от случая теломеризации изопрена с метанолом, наблюдается увеличение конверсии изопрена в продукты реакции (строки 1 и 2, таблицы 24). Использование более объемного и основного лиганда ТОМРР приводит к увеличению селективности по продуктам теломеризации изопрена с диэтиламино до 99,2% (строка 5, таблицы 24).

Таблица 24 – Влияние природы лиганда в ряду комплексов типа $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})(\text{L}')]\text{BF}_4$ на конверсию изопрена и селективность теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^a	Pd	L,L' =	Конверсия ^b , %	TON ^e	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^e , %			
					A ^c	T ^d	T1	T2	T3	T4
1	2.7	PPh ₃	66,9	134	16,9	83,1	50,8	23,6	15,7	9,9
2	2.3	PPh ₃ ,PhCN	82,1	162	9,0	91,0	51,5	21,5	16,4	10,6
3	2.4	ТОМРР,PhCN	34,0	68	0,8	99,2	61,4	24,9	12,0	1,6
4	2.8	ТОМРР, PPh ₃	73,1	146	21,8	78,2	56,4	20,1	16,5	7,1
5	2.9	ТОМРР	70,5	141	3,7	96,3	62,9	24,4	9	3,7

^a Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль; $[\text{Изопрен}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 200 : 1$; 0.5 мл Изопрена, 0.5 мл HNEt₂, 0.5 мл MeOH, $V_{\Sigma} = 1.5$ мл, 25°C, 20 ч.

^b Конверсия изопрена = $(A + 2 \cdot T) / [\text{изопрен}]_0 \cdot 100\%$, ^e TON = $(A + 2 \cdot T) / [\text{Pd}]_0$,

^c A – продукты гидроаминирования, ^d T – продукты теломеризации,

^e T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Были также проведены исследования влияния природы растворителя и сокатализатора на конверсию, хемо- и региоселективность теломеризации изопрена с диэтиламино на комплексе **2.7** (таблица 25). При увеличении длины углеводородной цепи в молекуле спирта, использованного в качестве растворителя, от Me до *n*-Pr наблюдается незначительное снижение конверсии изопрена (строки 3-5, таблицы 25). Низкие значения конверсии изопрена в продукты реакции, при использовании *i*-PrOH, *n*-BuOH и *t*-BuOH в качестве растворителя, можно объяснить плохой растворимостью исходного комплексного соединения.

Таблица 25 – Влияние природы растворителя и сокатализатора на конверсию, хемо и региоселективность реакции теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^a	Растворитель	Конверсия ^б , %	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^д , %			
			A ^в	T ^г	T1	T2	T3	T4
1	MeOH ^е	80,8	20,5	79,5	47,7	44,1	6,3	1,9
2	MeOH ^{жс}	76,9	30,0	70,0	46,1	45,4	6,6	2,0
3	MeOH	89,7	1,3	98,7	63,2	20,5	10,9	5,4
4	EtOH	84,5	11,3	88,7	47,1	27,0	16,0	10,0
5	<i>n</i> -PrOH	62,1	4,9	95,1	46,9	19,2	20,1	13,8
6	<i>i</i> -PrOH	3,3	0,0	99,9	62,6	0,0	37,4	0,0
7	<i>n</i> -BuOH	5,1	0,0	99,9	64,0	0,0	36,0	0,0
8	<i>t</i> -BuOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

^a Условия реакции: [Pd(асас)(PPh₃)₂]BF₄, n(Pd) = 2.5·10⁻⁵ моль,

[Pd]₀:[Изопрен]₀:[NHEt₂]₀=1:200:200, V(p-ль) = 2 мл, V_Σ = 3 мл, T = 25°C, 24 ч.

^б Конверсия изопрена = (A+2·T)/[Изопрен]₀·100%, ^в A – продукты гидроаминирования,

^г T – продукты теломеризации, ^д T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания). ^е [Pd]₀:[AcOH]₀=20, ^{жс} [Pd]₀:[BF₃·OEt₂]₀=20.

Интересные результаты были получены при использовании эфирата трифторида бора и уксусной кислоты в качестве сокатализатора (строки 1 и 2, таблицы 25). Использование 20 экв. BF₃·OEt₂ по отношению к палладию приводит к незначительному снижению конверсии изопрена и увеличению содержания продуктов гидроаминирования с 1,3 до 30,0%. Помимо этого, наблюдается снижение процентного содержания продукта T1 (строка 3, таблицы 25). Добавки уксусной кислоты также приводят к увеличению селективности по продуктам гидроаминирования изопрена с диэтиламино до 20,5% (строка 2, таблицы 25). При увеличении отношения [AcOH]₀:[Pd]₀ с 0 до 80 наблюдается увеличение содержания продуктов гидроаминирования от 4,3% до 51,3% (строки 1-6, таблицы 26). При этом конверсия изопрена в продукты реакции падает всего на 14%. При дальнейшем увеличении добавок уксусной кислоты до 200 мольных частей наблюдается подавление каталитической активности. Такие результаты можно объяснить тем, что вероятно в реакционной смеси отсутствует свободный диэтиламин, который способен вступать в реакцию теломеризации и гидроаминирования изопрена с диэтиламино. Отдельными экспериментами было установлено, что синтезированная четвертичная аммонийная соль уксусной кислоты и диэтиламина не участвует в реакции теломеризации изопрена с диэтиламино.

Таблица 26 – Влияние добавок уксусной кислоты на селективность продуктов реакции теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^а	Pd:AcOH	Конверсия ^б , %	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^д , %			
			A ^в	T ^г	T1	T2	T3	T4
1	0	88,2	4,3	95,7	61,7	22,4	12,2	3,7
2	5	83,2	7,4	92,6	53,3	35,8	9,2	1,7
3	10	87,4	15,0	85,0	50,6	39,1	8,5	1,8
4	20	84,7	18,5	81,5	47,5	43,0	7,9	1,6
5	40	83,7	22,6	77,4	44,6	47,3	7,2	0,9
6	80	74,5	51,3	48,7	41,8	48,8	9,4	0,0
7	120	67,0	49,1	50,9	40,4	50,9	8,7	0,0
8	160	46,8	41,6	58,4	39,9	49,4	10,7	0,0
9	200	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

^а Условия реакции: [Pd(acac)(PPh₃)₂]BF₄, n(Pd) = 2.5·10⁻⁵ моль,

[Pd]₀: [Изопрен]₀: [NHEt₂]₀ = 1:200:200, растворитель = MeOH, V_Σ = 3 мл, T = 25°C, 24 ч.

^б Конверсия изопрена = (A+2·T)/[изопрен]₀·100%, ^в A – продукты гидроаминирования,

^г T – продукты теломеризации, ^д T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

2.3.4 Теломеризация мирцена с диэтиламино

Для проведения испытаний каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в реакции теломеризации мирцена с диэтиламино были выбраны условия близкие к условиям описанным в работе Бэра с сооторами [122]. В данной работе авторы получили наилучшие результаты для каталитической системы на основе дикатионного комплекса палладия состава [Pd(MeCN)₄][BF₄]₂ в сочетании с трифенилфосфином и эфиром трифторида бора.

На первом этапе в качестве исходного комплекса был испытан катионный комплекс палладия состава [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄ в сочетании с трифенилфосфином и эфиром трифторида бора. Данные по варьированию начальных условий представлены в таблице 27. Было установлено, что при использовании ДМФА в качестве растворителя, в процессе охлаждения реакционной смеси наблюдается ее расслоение (на две фазы). При этом верхний слой состоит из продуктов реакции, а исходные вещества с катализатором находятся в основном в растворителе. Таким образом, использование этого растворителя позволяет довольно легко отделить продукты реакции от исходных веществ.

Таблица 27 – Тестовые испытания по теломеризации мирцена с диэтиламином

Растворитель*	V, мл	T, °C	Конверсия, %	Выход теломеров, %	Состав продуктов реакции, %		
					А	Д	T _Σ
ДМФА	6	100	96,8	80,0	0,8	16,6	82,6
ДМФА	6	90	88,1	66,6	0,5	23,8	75,7
ДМФА	1	90	94,9	76,8	2,4	16,7	80,9
-	-	90	61,0	55,9	3,8	4,7	91,5

*Условия реакции: $n([\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

[Мирцен]₀: [NHEt₂]₀: [BF₃·OEt₂]₀: [PPh₃]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:50:4:1; 4 ч.

Порядок смешивания: Pd+PPh₃+Мирцен+NHEt₂+ BF₃·OEt₂.

А – продукты гидроаминирования, Д – продукты димеризации, T_Σ – продукты теломеризации.

Конверсия мирцена = $A+D+T_{\Sigma}/[\text{Pd}]_0 \cdot 100\%$.

Как видно из представленных в таблице 27 данных при снижении температуры на 10°C конверсия мирцена уменьшается на 8%. При этом наблюдается увеличение содержания продуктов димеризации, это снижает выход продуктов теломеризации. Однако состав теломеров (т.е. соотношение между теломерами) практически не изменяется. Уменьшение количества растворителя с 6 мл до 1 мл приводит к увеличению выхода целевых продуктов на 10%.

Далее были проведены исследования по варьированию состава каталитической системы. Результаты по влиянию количества добавок трифенилфосфина представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Влияние отношения PPh₃:Pd на конверсию мирцена в продукты теломеризации

[PPh ₃] ₀ : [Pd] ₀ *	Конверсия, %	Выход теломеров, %	Состав продуктов реакции, %		
			А	Д	T _Σ
4	98,7	77,7	5,1	16,2	78,7
3	86,1	69,3	3,6	15,9	80,5
2	86,6	69,5	1,6	18,1	80,3
1	17,8	10,8	0,6	38,8	60,6

*Условия реакции: $n([\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

[Мирцен]₀: [NHEt₂]₀: [BF₃·OEt₂]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:50:1; 1 мл ДМФА; 90°C; 4 ч.

Порядок смешивания: Pd+PPh₃+Мирцен+NHEt₂+ BF₃·OEt₂.

Полученные данные свидетельствуют о том, что для протекания реакции теломеризации мирцена с диэтиламином рекомендуется использовать от 2 до 4 частей трифенилфосфина по отношению к палладиевому комплексу. При снижении количества фосфина от 4 до 2 частей выход теломеров незначительно снижается на 7-8%, при этом селективность по теломерам и количественный состав их практически не изменяется. При использовании 1 части PPh₃ конверсия мирцена и выход теломеров резко падают по сравнению с остальными экспериментами. Такое сильное расхождение в активности используемых каталитических систем можно объяснить формированием *in situ* активного в катализе комплекса палладия, содержащего в своем составе, предположительно, две части трифенилфосфинового лиганда. Поскольку в

реакционной смеси содержится диен и амин, конкурирующие за координационное место при палладии, то при избытке PPh_3 (3-4 части) возрастает вероятность образования бис-фосфиновых комплексов.

На следующем этапе были проведены эксперименты по варьированию начального молярного отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$, результаты представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Зависимость конверсии мирцена в продукты теломеризации от начального молярного отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$ и времени реакции

$[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 : [\text{Pd}]_0^*$	t, ч	Конверсия, %	Выход теломеров, %	Состав продуктов реакции, %		
				А	Д	T_Σ
5	4	6,5	5,3	0,2	18,2	81,6
10	4	29,1	24,2	0,4	16,4	83,2
25	4	50,7	44,0	0,8	12,4	86,8
50	4	82,3	65,7	1,1	19,1	79,8
50	3	73,2	57,9	0,9	20,0	79,1
50	2	42,7	32,8	1,0	22,1	76,9
50	1	16,6	11,6	1,2	29,3	69,7

*Условия реакции: $n([\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[\text{Мирцен}]_0 : [\text{NHEt}_2]_0 : [\text{PPh}_3]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000 : 1000 : 2 : 1$; 1 мл ДМФА; 90°C; 4 ч.

Порядок смешивания: $\text{Pd} + \text{PPh}_3 + \text{Мирцен} + \text{NHEt}_2 + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Из данных в таблице 29 следует, что с увеличением количества эфирата трифторида бора от 5 до 50 частей увеличивается выход теломеров с 5% до 65 %. При выполнении экспериментов наблюдалось, что на конверсию мирцена в продукты оказывает влияние порядок смешивания реагентов. Так, например, добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ к раствору комплекса Pd и фосфина до загрузки субстратов снижает выход теломеров с 65,7% до 15,4% ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd} = 50$, 4 ч). Кроме того, на воспроизводимость экспериментов влияют и интервалы времени между добавлением компонентов каталитической системы. Например, при выдерживании некоторого времени раствора комплекса палладия с трифенилфосфином (примерно 5 мин) с последующей загрузкой остальных реагентов наблюдаются лучшие результаты по конверсии мирцена в продукты реакции. Для того, чтобы нивелировать данный эффект в качестве исходного комплекса был использован $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, имеющий в координационной сфере палладия два фосфиновых лиганда. Дальнейшее исследование влияния $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$ было проведено на этой каталитической системе, результаты представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Зависимость конверсии мирцена в продукты теломеризации от отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$

$[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 : [\text{Pd}]_0^*$	Выход теломеров, %	Состав продуктов реакции, %		
		А	Д	Σ
5	5,6	0,4	31,7	68,1
10	24,9	0,4	15,0	84,6
25	46,5	0,7	20,6	78,9
50	69,2	1,6	18,3	80,4
65	73,5	1,7	19,4	79,3
109	70,0	2,1	22,6	75,8
125	64,0	2,2	26,9	71,5
326	49,5	3,9	29,1	68,2
500	33,3	5,4	33,4	63,2

*Условия реакции: $n([\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;
 $[\text{Мирцен}]_0 : [\text{NHEt}_2]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000 : 1000 : 1$; 1 мл ДМФА; 90°C; 4 ч.
 Порядок смешивания: Pd+Мирцен+NH₂Et+ BF₃·OEt₂.

Из данных таблицы 30 следует, что изменение количества эфирата трифторида бора влияет не только на выход по теломерам, но и на состав продуктов. Так с увеличением отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$ с 5 до 500 частей наблюдается увеличение количества продуктов гидроаминирования в ~13 раз, а количество продуктов димеризации постепенно уменьшается с увеличением количества $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ по отношению к Pd до 65 частей, а затем снова возрастает. А при увеличении отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$ с 109 до 500 частей, наблюдается медленное снижение выхода теломеров до 40%. Таким образом, для получения наивысшей конверсии рекомендуется использовать соотношение $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$ в диапазоне от 50 до 110 частей.

Следует отметить, что при варьировании природы палладиевого прекурсора эксперименты с диэтиламиноном характеризуются довольно широким разбросом результатов при воспроизведении опытов, что затрудняет их надежную интерпретацию. Лучшая воспроизводимость наблюдалась при замене диэтиламина на более основной пирролидин. Результаты представлены в следующем подразделе.

2.3.5 Теломеризация мирцена с пирролидином

На первом этапе были проведены эксперименты в присутствии каталитической системы $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, а также «холостые» опыты без катализатора (таблица 31) в условиях близких к теломеризации мирцена с диэтиламиноном.

Таблица 31 – Тестовые испытания по теломеризации мирцена с пирролидином в присутствии каталитической системы $[Pd(acac)(PPh_3)_2]BF_4/nBF_3 \cdot OEt_2$

n(Pd)/Э ^{а,б}	n(BF ₃ ·OEt ₂)/Э	Конверсия ^в , %	Выход T _Σ ^з , %	Соотношение ^д изомеров, %			
				T1	T2	T3	T4
1	0	33,9	28,1	30,0	9,6	33,6	26,8
1	65	57,6	32,8	20,9	4,9	62,2	12,0
0	0	1,2	0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	65	2,6	0	0,0	0,0	0,0	0,0

^аУсловия реакции: [Мирцен]₀: [Пирролидин]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:1; V(ДМФА) = 1 мл, время реакции 4 ч, 90 °С. ^б Эквивалент = $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

^в Конверсия мирцена = $([A] + 2 \cdot [Д] + 2 \cdot [T_{\Sigma}]) / [Мирцен]_0$,

^з T_Σ – продукты теломеризации, $[T_{\Sigma}] = [T1] + [T2] + [T3] + [T4]$.

^д T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

По результатам анализа реакционной смеси методом хромато-масс спектрометрии было зафиксировано образование *N*-формилпирролидина из диметилформаида и пирролидина по схеме, представленной на рисунке 80. В качестве побочного продукта такой реакции наблюдается образование диметиламина, который также идентифицируется в реакционной смеси. При этом, последний также вступает в реакцию теломеризации с мирценом, с образованием четырех изомерных продуктов.

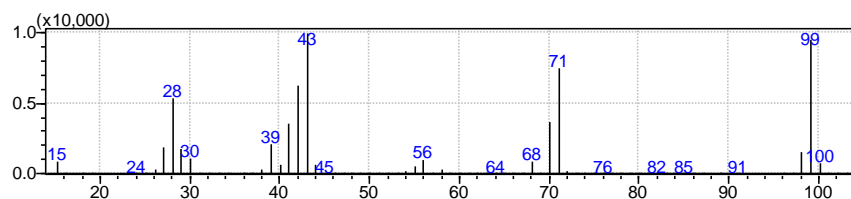
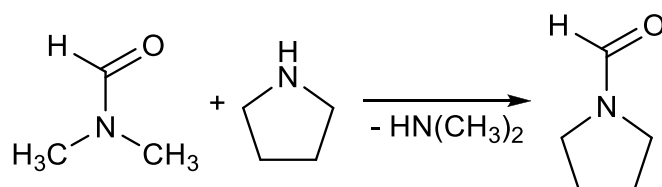


Рисунок 80 – Схема взаимодействия ДМФА с пирролидином и масс-спектр *N*-формилпирролидина

Таким образом, при проведении теломеризации мирцена с пирролидином в ДМФА протекает две параллельные реакции теломеризации: одна с пирролидином, а вторая с диметиламином. Это объясняет данные таблицы 31, где селективность по продуктам теломеризации с пирролидином кажется низкой.

Далее были проведены эксперименты по варьированию соотношения компонентов каталитической системы, в частности $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0/[\text{Pd}]_0$ (рисунок 81), и изменению лигандного окружения палладия в комплексе-прекурсоре.

Согласно представленным на рисунке 81 данным зависимость конверсии мирцена от мольного соотношения $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0/[\text{Pd}]_0$ имеет вид кривой насыщения, при этом с ростом концентрации $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ возрастает конверсия мирцена в продукты теломеризации как с пирролидином, так и с диметиламином. Сравнивая результаты, полученные для каталитических систем без добавок сокатализатора и при добавлении 130 эквивалентов $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, конверсия мирцена в продукты теломеризации с пирролидином возрастает не более чем на 15%, а прирост по продуктам реакции теломеризации с диметиламином достигает 30%. Кроме того, при соотношении $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0/[\text{Pd}]_0$ свыше 80 конверсия мирцена в теломеры с пирролидином принимает постоянное значение, а конверсия в продукты теломеризации с диметиламином продолжает расти. С учетом того факта, что в отсутствие эфирата трифторида бора продукты теломеризации с диметиламином образуются в малых количествах, можно предположить, что сокатализатор не только влияет на увеличение скорости реакции теломеризации, но и способствует образованию диметиламина из ДМФА и пирролидина. Тем не менее, данные условия хорошо подходят для оценки влияния природы лигандного окружения при палладии на конверсию субстрата и селективность каталитической системы в реакциях теломеризации мирцена с диметиламином и пирролидином.

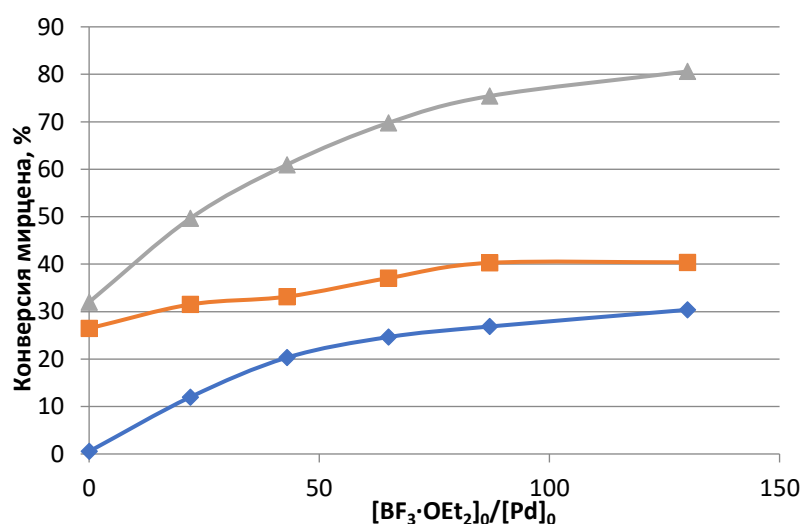


Рисунок 81 – Влияние соотношения $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0/[\{\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2\}\text{BF}_4]_0$ на конверсию мирцена в продукты: (синий цвет, ◆) – теломеризации мирцена с диметиламином, (оранжевый цвет, ■) – теломеризации мирцена с пирролидином, (серый цвет, ▲) – гидроаминирования, димеризации и теломеризации (суммарно). Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Мирцен}]_0: [\text{Пирролидин}]_0: [\text{Pd}]_0 = 2000:1000:1$; $V_{(\text{ДМФА})} = 1$ мл, 4 ч, $T = 90$ °С.

Любопытно, что (в отличие от результатов теломеризации изопрена или 1,3-бутадиена) в ряду каталитических систем на основе комплексов **2.10-2.12** наблюдается увеличение конверсии, при этом селективность по продуктам реакции практически не изменяется (строки 2-4, таблицы 32). При этом каталитическая система на основе комплекса **2.1** (с трифенилфосфиновым лигандом) в теломеризации с пирролидином позволяет получать с высокой селективностью продукт ТЗ (строка 1, таблицы 32). Комплексы **2.13-2.15** (с аминокосфиновыми лигандами и TFP) в качестве предшественников катализатора демонстрируют близкие значения селективности внутри продуктов теломеризации мирцена с пирролидином (строки 5-7, таблицы 32). Замена фенильных колец при фосфоре на тиенильные, приводит к значительному снижению конверсии мирцена до 3,4% (строка 8, таблицы 32), а также увеличению доли продуктов димеризации мирцена (38,5%).

Таблица 32 – Влияние состава каталитических систем $[Pd(acac)(L)_2]BF_4 / n BF_3 \cdot OEt_2$ на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином

№ ^а	Pd	L =	Конверсия ^б , %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение ^{жс} изомеров, %				
				А ^в	Д ^в	Т	Т1	Т2	Т3	Т4	
1	2.7	PPh ₃	70,0	1,0	7,0	Та _Σ ^д	33,3	1,0	67,0	15,0	17,0
						Тп _Σ ^е	63,0	8,0	3,0	82,0	7,0
2	2.10	PCyPh ₂	42,4	2,0	11,6	Та _Σ	31,0	48,8	17,6	5,3	28,3
						Тп _Σ	55,4	21,7	33,4	23,4	21,5
3	2.11	PCy ₂ Ph	48,9	1,5	11,8	Та _Σ	31,7	45,6	20,5	5,6	28,3
						Тп _Σ	55,0	21,6	31,0	25,9	21,5
4	2.12	PCy ₃	55,9	1,4	13,0	Та _Σ	30,3	38,0	26,3	6,5	29,2
						Тп _Σ	55,3	24,3	25,0	31,4	19,3
5	2.13	P(NMe ₂) ₃	39,1	2,0	10,7	Та _Σ	28,0	53,0	15,0	4,0	28,0
						Тп _Σ	59,3	22,3	36,1	20,5	21,1
6	2.14	P(NEt ₂) ₃	30,4	0,0	21,0	Та _Σ	33,7	52,8	16,0	3,3	27,9
						Тп _Σ	45,2	23,8	34,7	23,2	18,3
7	2.15	TFP	30,6	0,9	12,9	Та _Σ	21,6	15,1	52,9	14,0	18,0
						Тп _Σ	64,6	30,3	7,2	55,0	7,5
8	2.15	TTP	3,4	5,2	38,5	Та _Σ	6,9	32,5	40,0	10,9	16,6
						Тп _Σ	49,4	34,3	6,6	49,2	9,9

^аУсловия реакции: $n(Pd) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; [Мирцен]₀: [Пирролидин]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:1; [BF₃·OEt₂]₀/[Pd]₀ = 43, V(ДМФА) = 1 мл, время реакции 4 ч, 90 °С.

^бКонверсия мирцена = $([A] + 2 \cdot [D] + 2 \cdot [T_{\Sigma}]) / [Мирцен]_0$, ^вА – продукты гидроаминирования,

^дД – продукты димеризации, ^дТа_Σ – продукты теломеризации с диметиламином,

^еТп_Σ – продукты теломеризации с пирролидином, ^{жс}Т1, Т2, Т3, Т4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Наивысшие результаты по конверсии в реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином среди всех испытанных систем, проявила система на основе комплекса **2.9**

(строка 4, таблицы 33). Значения конверсии мирцена для данного комплекса составляют 92,8 %. В случае разнолигандного комплекса **2.4** в координационной сфере, которого находит 1 экв. лиганда ТОМРР наблюдается снижение конверсии до 58,3 % (строка 2, таблицы 33). Напротив, при использовании комплекса **2.3** изменение отношения Pd:P=1 наоборот приводит к незначительному росту производительности (строка 1, таблицы 33). Замена бензонитрила на трифенилфосфин (**2.8**) не дает существенных изменений в каталитической активности (строка 3, таблицы 33). В ряду каталитических систем образованных из комплексов **2.17-2.19** с лигандами «Бухвальда» значения конверсии мирцена в продукты реакции не превышает 40% (строки 1-3, таблицы 33). Напротив, комплекс с лигандом DavePhos (строка 4, таблицы 33) демонстрирует хорошие результаты каталитических испытаний.

Таблица 33 – Влияние состава каталитических систем $[Pd(acac)(L)_n(L')_m]BF_4/n BF_3 \cdot OEt_2$ ($n=1, m=0,1$) на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином

№ ^a	Pd	L,L' =	Конверсия ^b , %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение ^{жс} изомеров, %				
				A ^e	D ^e	Г	T1	T2	T3	T4	
1	2.3	PPh ₃ , PhCN	64,6	0,0	10,3	Ta _Σ ^o	37,1	1,5	64,1	15,6	18,8
						Tп _Σ ^e	52,5	13,3	1,5	78,5	6,7
2	2.4	ТОМРР, PhCN	58,3	0,0	22,5	Ta _Σ ^o	26,0	23,8	31,9	8,5	35,8
						Tп _Σ ^e	51,5	34,3	7,5	36,0	22,2
3	2.8	ТОМРР, PPh ₃	62,5	0,7	19,0	Ta _Σ ^o	22,4	19,9	36,2	11,6	32,2
						Tп _Σ ^e	57,9	30,8	6,0	40,3	22,9
4	2.9	ТОМРР	92,8	1,0	19,9	Ta _Σ	26,9	21,6	30,8	9,1	38,5
						Tп _Σ	52,2	39,1	13,2	44,7	3,0
5	2.17	SPhos	32,6	2,4	12,4	Ta _Σ	30,1	54,5	13,9	4,6	27,0
						Tп _Σ	55,1	23,2	36,5	20,4	19,9
6	2.18	XPhos	37,0	2,2	11,2	Ta _Σ	29,5	55,0	14,1	3,9	27,0
						Tп _Σ	57,1	21,9	37,4	19,9	20,8
7	2.19	RuPhos	34,2	4,4	17,2	Ta _Σ	33,6	51,1	18,3	3,2	27,4
						Tп _Σ	44,8	28,6	28,9	23,5	19,0
8	2.20	DavePhos	65,2	0,5	11,3	Ta _Σ	42,6	7,7	50,0	12,1	30,3
						Tп _Σ	45,6	15,4	5,9	62,9	15,8

^aУсловия реакции: n(Pd) = 7,5 · 10⁻⁶ моль; [Мирцен]₀: [Пирролидин]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:1; [BF₃·OEt₂]₀: [Pd]₀ = 43, V(ДМФА) = 1 мл, время реакции 4 ч, 90 °С.

^bКонверсия мирцена = ([A]+2·[D]+2·[T_Σ]) / [Мирцен]₀, ^eA – продукты аминирования,

^eD – продукты димеризации, ^oTa_Σ – продукты теломеризации с диметиламином,

^eTп_Σ – продукты теломеризации с пирролидином, ^{жс}T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Далее были проведены эксперименты по теломеризации мирцена с пирролидином без использования каких-либо растворителей (таблица 34). В качестве предшественника катализатора были выбраны такие системы, для которых в предыдущей серии экспериментов

были получены наиболее интересные результаты. Отсутствие надежной корреляции в значениях конверсии с природой фосфорорганических лигандов при палладии может быть объяснено различной растворимостью катионных комплексов палладия в малополярном мирцене.

Таблица 34 – Влияние состава каталитических систем $[Pd(acac)(L)_n(L')_m]BF_4 / n BF_3 \cdot OEt_2$ ($n=1, m=0,1$) на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином

№ ^a	Pd	L,L'= ^b	Конверсия ^b , %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение ^e изомеров, %			
				A ^c	D ^c	T _Σ ^d	T1	T2	T3	T4
1	2.3	PPh ₃ ,PhCN	29,7	7,1	3,1	89,8	5,6	2,8	88,3	3,3
2	2.7	PPh ₃	66,0	5,4	1,9	92,7	6,6	3,4	84,9	5,1
3	2.9	ТОМРР	64,6	11,2	2,4	86,4	26,2	7,0	43,7	23,1
4	2.12	РСу ₃	32,7	7,0	7,4	85,6	15,0	7,0	71,0	7,0
5	2.13	P(NMe ₂) ₃	36,2	8,4	6,7	84,9	21,5	31,7	20,9	25,9
6	2.15	TFP	4,0	7,2	46,0	46,8	23,0	6,7	62,3	8,0
7	2.20	DavePhos	67,8	11,7	7,2	81,0	21,9	5,2	65,7	7,2

^aУсловия реакции: $n(Pd) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; [Мирцен]₀: [Пирролидин]₀: [Pd]₀ = 2000:1000:1, [BF₃·OEt₂]₀/[Pd]₀ = 65, время реакции 4 ч, 90 °С.

^bКонверсия мирцена = $([A]+2 \cdot [D]+2 \cdot [T_{\Sigma}]) / [Мирцен]_0$, ^cA – продукты аминирования, ^dD – продукты димеризации, ^eT_Σ – продукты теломеризации мирцена с пирролидином, [T_Σ] = [T1]+[T2]+[T3]+[T4]. ^eT1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Анализируя полученные данные, можно отметить, что при проведении реакции без растворителя формально конверсия мирцена в продукты реакции снижается по сравнению с активностью тех же систем в реакциях с растворителем, кроме комплексов **2.7** и **2.20**. В тоже время, в данном процессе отсутствует побочный процесс теломеризации с диметиламином. Таким образом, предложенные катализаторы могут быть эффективно использованы для получения теломеров мирцена с пирролидином.

В подразделе 2.3 были представлены результаты по изучению каталитических свойств систем на основе комплексов $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L^1)(L^2)]BF_4$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L^3)_2]BF_4$ и $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L)]BF_4$ (где $L^1 = PhCN$, $L^2 = PPh_3$, ТОМРР; $L^3 = PPh_3$, РСуPh₂, РСу₂Ph, РСу₃, ТОМРР, TFP, ТТР, P(NMe₂)₃, P(NEt₂)₃; L = SPhos, XPhos, RuPhos, DavePhos) для реакций теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламином, мирцена с пирролидином. Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L)_2]BF_4$ (L = PPh₃, ТОМРР, РСуPh₂, РСу₂Ph). Найдены условия, позволяющие превращать 1,3-бутадиен с конверсией 99.9% и TON до 59950 при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71 %(мольн.) под действием $[Pd(acac)(PCy_2Ph)_2]BF_4$. Установлено, что для получения

эффективных катализаторов теломеризации изопрена с метанолом и мирцена с пирролидином (диэтиламином) необходимо применять добавки сокатализаторов — метилата натрия или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, соответственно. Показана зависимость числа оборотов катализатора, хемо- и региоселективности каталитических систем от природы лигандного окружения и субстрата. Наиболее производительные катализаторы были получены при использовании комплексов палладия, координированных фосфорорганическими соединениями, содержащими как минимум один ароматический заместитель при атоме фосфора лиганда. Обнаружено, что в случае теломеризации 1,3-бутадиена или изопрена с метанолом при участии комплексов Pd со стерически нагруженными и основными лигандами (PCy_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{NEt}_2)_2$, DavePhos, RuPhos) существенно возрастает содержание продуктов, образующихся по направлению димеризации 1,3-диенов (например, в присутствии системы состава $[\text{Pd}(\text{acac})\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4/5\text{NaOMe}$ при теломеризации изопрена с метанолом образуется до 38.6% димеров в смеси продуктов). Установлено, что применение добавок кислот ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и CH_3COOH) в качестве сокатализаторов для теломеризации изопрена с диэтиламином приводит к снижению селективности по теломерам и образованию продуктов гидроаминирования изопрена в реакционной смеси (до 51.3%). Показано, что в индивидуальном виде комплекс $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{RuPhos})]\text{BF}_4$ позволяет получать теломеры изопрена с диэтиламином с селективностью в 96,9% при $\text{TON} = 146$. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации с мирценом; предложен способ получения теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/65\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = \text{DavePhos}$; $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3$, TOMPP) с TON до 1300 при селективности по теломерам до 93%.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Очистка растворителей, реагентов, непредельных соединений и газов

Аргон [195] очищали от влаги и кислорода последовательным пропусканием через колонки, заполненные пятиокисью фосфора, гранулированной щелочью, молекулярными ситами СаА и порошком меди, нагретым до 200°C.

Ацетилацетон [195] отделяли от технического ацетилацетона фракционной разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения 132°C.

Ацетонитрил [195] перемешивали над гидридом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию с температурой кипения 82°C.

Бензол [195] очищали от примесей серосодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушили над пятиокисью фосфора, затем перегоняли над металлическим натрием в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$). Хранили в бутылках над натрием.

Бензонитрил [195] кипятили в атмосфере аргона над гидридом кальция с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 190,7^\circ\text{C}$).

Бутадиен (1,3-бутадиен) использовали коммерческий, компании Abcr (степень чистоты 95%).

n-Бутиловый спирт (*n*-бутанол, бутанол-1) [195] кипятили над свежепрокаленным оксидом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию 117°C. Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Трет-бутиловый спирт (*трет*-бутанол) [195] кипятили над свежепрокаленным оксидом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию 82°C с последующей перекристаллизацией. Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Гексан [195] очищали от примесей серосодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушили над пятиокисью фосфора, затем перегоняли над металлическим натрием в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 68^\circ\text{C}$). Хранили в бутылках над натрием.

Дихлорметан (1,1-дихлорметан, хлористый метилен) [195] кипятили над гидридом кальция в течение 5-7 часов, с последующей перегонкой в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 39^\circ\text{C}$). Хранили в бутылках над цеолитами 3Å.

Дихлорэтан (1,2-дихлорэтан) [195] кипятили над гидридом кальция в течение 5-7 часов, с последующей перегонкой в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 83^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над цеолитами 3Å.

Диэтиламин (*N,N*-диэтиламин) [195] кипятили над металлическим натрием в течение дня, с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 56^{\circ}\text{C}$). Хранили в ампулах при -15°C .

ДМФА (*N,N*-Диметилформамид) использовали коммерческий, компании AppliChem Panreac для ИК, УФ и ВЭЖХ.

ДМСО (диметилсульфоксид) использовали коммерческий, компании Вектон (хч).

Диэтиловый эфир [195] хранили над NaOH в течение двух недель. Кипятили над металлическим натрием в присутствии бензофенона в течение 2-4 часов, с последующей перегонкой в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 35^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над натрием.

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) [195] кипятили в атмосфере аргона над гидридом кальция с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 34^{\circ}\text{C}$), хранили в ампулах при -15°C .

Мирцен (β -мирцен, 7-метил-3-метилен-1,6-октадиен) [195] перемешивали над гидридом кальция в течение суток, с последующей перегонкой (10 мм.рт.ст., $T_{\text{кип}} = 48^{\circ}\text{C}$), хранили в ампулах при -15°C .

Метанол [195] кипятили над гидридом кальция в течение 5 часов, с последующей перегонкой в атмосфере аргона ($T_{\text{кип}} = 64^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3 Å.

Морфолин [195] перемешивали в течение суток над металлическим натрием, с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 56^{\circ}\text{C}$). Хранили в ампулах при -15°C .

Пиридин [195] кипятили над гидроксидом натрия в течение часа, с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 115^{\circ}\text{C}$). Хранили в ампулах при -15°C .

Пирролидин [195] перемешивали над гидридом кальция в течение суток, с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 87^{\circ}\text{C}$), хранили в ампулах при -15°C .

Пентан [195] кипятили над металлическим натрием в течение суток, с последующей перегонкой ($T_{\text{кип}} = 36^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

n-пропиловый спирт (*n*-пропанол, пропанол-1) [195] кипятили над свежепрокаленным оксидом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию 97°C . Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Изо-пропиловый спирт (*изо*-пропанол, пропанол-2) [195] кипятили над свежепрокаленным оксидом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию 82°C . Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Толуол [195] очищали от примесей серосодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушили над пятиокисью фосфора, затем

перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 110^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над натрием.

Этиловый спирт (этанол) [195] кипятили над свежепрокаленным оксидом кальция в течение суток, затем отгоняли, собирая фракцию 78°C . Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Эфират трифторида бора перегоняли в атмосфере аргона над гидридом кальция, собирая фракцию с температурой кипения 124°C перед каждым опытом.

3.2 Синтез реагентов

3.2.1 Получение раствора метилата натрия, MeONa [195]

В приемник, предварительно прогретый при 150°C и остуженный в токе аргона внесли навеску 0.058 г (0.00252 моль) Na и растворили в 10 мл метанола. Полученный раствор NaOMe в метаноле хранили в ампулах при -15°C .

3.2.2 Синтез ацетата диэтиламмония $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{Et}_2)^+]$ [196]

Синтез данного соединения проводили по адаптированной из работы [196] методике. Грушевидную колбу на 100 мл, предварительно прогретую при 150°C и охлажденную в токе аргона, поместили в водяную баню ($T=25^{\circ}\text{C}$). В колбу влили 4,4 мл ледяной уксусной кислоты, затем небольшими порциями добавляли 8 мл диэтиламина. Оставили перемешиваться в течение 3 часов. Образовавшийся белый осадок сушили в вакууме в течение 8 часов (0.4 мм.рт.ст, 25°C). Выход 65,3% (6,69 г). Данные ^1H ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , 40°C): δ 9.2 (с, 2H), 2.95 (м, 3H), 1.97 (с, 3H), 1.3 (т, 6H).

3.3 Синтез комплексов палладия

3.3.1 Синтез бис-ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$

Готовили два раствора:

1. К раствору 2,924 г KOH в 60 мл воды добавляли 5,076 мл асacH, полученную смесь нагревали до 45°C .

2. К раствору 3,532 г KCl в 200 мл воды добавляли 4 г PdCl₂, нагревали до 45°C до полного растворения коричневого осадка.

Нагретые растворы сливали вместе. Выпавший желтый осадок, отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли дистиллированной водой и высушили в вакууме (водоструйном насосе) в течение 2-3 ч (18 мм.рт.ст, 25°C), перекристаллизовали из горячего ацетона и сушили в вакууме в течение 8 часов (0,4 мм.рт.ст, 25°C). Выход 83%.

3.3.2 Синтез бис(ацетилацетонато)трифенилфосфин палладия, [Pd(κ^2O, O' -acac)(κ^1C -acac)(PPh₃)] (2.1), из Pd(acac)₂ [106, 134]

Синтез данного комплексного соединения был частично адаптирован к условиям описанными Баба с соавторами [106] и Чилдресса с соавторами [134]. В колбу, предварительно прогретую при 150°C и охлажденную в токе аргона (данная процедура подготовки посуды проводилась для синтеза всех приведенных по тексту ниже комплексных соединений палладия), поместили навески 544 мг (1.79 ммоль) Pd(acac)₂ и 480 мг (1.83 ммоль) PPh₃ и 20 мл *n*-гексана. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч в атмосфере аргона. Образовавшийся желтый порошок отфильтровали и дважды промыли *n*-гексаном (2×10 мл), сушили в вакууме в течение 8 часов (0.4 мм.рт.ст, 25°C). Выход 71% (725 мг).

3.3.3 Синтез бис(ацетилацетонато)трис(орто-метоксифенил)фосфин палладия [Pd(κ^2O, O' -acac)(κ^1C -acac)(κ^1P -ТОМРР)] (2.2) из Pd(acac)₂

Навески 390 мг (1.28 ммоль) Pd(acac)₂ и 452 мг (1.28 ммоль) ТОМРР растворили в 10 мл CH₂Cl₂. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем концентрировали в вакууме до объема 5 мл. Высаживали диэтиловым эфиром (20 мл), образовавшийся порошок желтого цвета, отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×10 мл). Полученное соединение сушили в вакууме в течение 8 часов (0,4 мм.рт.ст, 25°C). Выход 91% (764 мг). Найдено % С, 59.75; Н, 5.27 для C₃₁H₃₅O₇PPd. Данные ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C, Спиновая система 1 (S1), спиновая система 2 (S2), спиновая система 3 (S3)) δ 7.64 (ушир., 3H, перекрывание H_{Ar6(S1)}/H_{Ar6(S2)}/H_{Ar6(S3)}), 7.45 (т, ³J_(HAr3, HAr4) = 7.8, ³J_(HAr5, HAr4) = 7.8 Гц), 3H, перекрывание, H_{Ar4(S1)}/H_{Ar4(S2)}/H_{Ar4(S3)}), 6.99 (т, ³J_(HAr4, HAr5) = 7.2, ³J_(HAr6, HAr5) = 7.2 Гц), 3H, перекрывание, H_{Ar5(S1)}/H_{Ar5(S2)}/H_{Ar5(S3)}), 6.87 (дд, ³J_(HAr4, HAr3) = 8.0, ⁴J_(P, HAr3) = 4.6 Гц), 3H, перекрывание, H_{Ar3(S1)}/H_{Ar3(S2)}/H_{Ar3(S3)}), 5.30 (с, 0.1H, H_{1(S1)}, acac), 5.23 (с, 0.2H, H_{1(S2)}, acac), 5.17 (с, 0.7H, H_{1(S3)}, acac), 3.87 (м, 0.3H, перекрывание, H_{2(S1)}/H_{2(S2)}, γ -acac), 3.74 (д, ³J_(P, H2) = 5.6 Hz, 0.7H,

$H_{2(S3)}$, γ -асас), 3.57 (с, 0.7H, $H_{OMe(S1)}$), 3.54 (s, 1.8H, $H_{OMe(S2)}$), 3.50 (с, 6.5H, $H_{OMe(S3)}$), 2.50 (с, 0.2H, $H_{Me3(S1)}/H_{Me4(S1)}/H_{Me3(S2)}/H_{Me4(S2)}$), 2.36 (с, 0.2H, перекрывание, $H_{Me3(S1)}/H_{Me4(S1)}/H_{Me3(S2)}/H_{Me4(S2)}$), 2.25 (с, 0.3H, перекрывание, $H_{Me3(S1)}/H_{Me4(S1)}/H_{Me3(S2)}/H_{Me4(S2)}$), 2.21 (с, 4.5H, $H_{Me3(S3)}/H_{Me4(S3)}$), 2.08 (с, 0.1H, $H_{Me1(S1)}$), 2.05 (с, 0.6H, $H_{Me3(S1)}/H_{Me4(S1)}/H_{Me3(S2)}/H_{Me4(S2)}$), 2.03 (с, 0.7H, $H_{Me1(S2)}$), 1.99 (с, 2.1H, H_{Me1}), 1.61 (с, 0.2H, $H_{Me2(S1)}$), 1.51 (с, 0.7H, $H_{Me2(S2)}$), 1.34 (с, 2.1H, $H_{Me2(S3)}$). Данные $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР для $^1H,^{13}C$ НМВС ЯМР спектры (101 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 207.42, 202.45, 191.41, 187.17, 185.87, 184.42, 161.75, 160.90, 120.67, 117.02, 111.21, 100.74, 99.39, 55.63, 47.09, 31.52, 28.47, 27.27, 26.22, 25.26. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, 25°C, Спинсистема 1 (S1), Спинсистема 2 (S2), Спинсистема 3 (S3)): δ 25.70 (с, 0.1P, S1), 20.06 (с, 0.2P, S2), 13.78 (с, 0.7P, S3). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, cm^{-1}): (κ^2O,O' -асас)-группа: 1560 $\nu(C^{\equiv}O$ и $C^{\equiv}C$); 1514 $\nu(C^{\equiv}C$ и $C^{\equiv}O$); 1344 $\delta_s(C-H$ от CH_3); 1277 $\nu_s(C-CH_3)$ и деформация хелатного цикла; 1195 $\delta(C-H$ для CH) и деформация хелатного цикла; 1014 деформация хелатного цикла и $\delta(C-CH_3)$; 934 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформация хелатного цикла; 776 $\delta(C-H$ от CH , вне плоскостные); 689 деформация хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$. (κ^1C -асас)-группы: 1668 и 1656 $\nu(C=O)$; 1344 $\delta_s(C-H$ от CH_3); 1222 $\nu_s(C-CH_3)$; 1186 $\delta(C-H$ от CH); 1156 $\nu_{as}(C-C(O))$; 844 $\nu_{as}(C-CH_3)$; 786 $\delta(-C(O)-CH_3)$. (ТОМРР)-группы: 3061 $\nu(C-H$ от Ar); 1580, 1576 и 1430 $\nu(C=C$ от Ar) и деформация кольца; 1473 (плечо) $\delta_{as}(C-H$ от $O-CH_3$); 1387 $\delta_s(C-H$ от $O-CH_3$); 1291 $\delta_{as}(C-H$ от Ar , плоскостные); 1247 $\nu(C_{Ar}-O-C$, квази ν_{as}) и $\delta_{as}(C-H$ от Ar , плоскостные); 1178 $\delta(C-H$ от $O-CH_3$); 1164 $\nu(C_{Ar}-O-C$, квази ν_s); 1135 $\delta_s(C-H$ от Ar , плоскостные); 1072 и 1020 $\nu(O-CH_3)$ и деформация кольца; 1043 и 799 деформация кольца; 950 и 863 $\delta(C-H$ от Ar , вне плоскостные); 747 $\delta(C-H$, характеристичные для *орто*-замещенных Ar).

3.3.4 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бензонитрил)(трифенилфосфин)палладия тетрафторобората $[Pd(acac)(PhCN)(PPh_3)]BF_4$ (**2.3**) из $[Pd(\kappa^2O,O'-acac)(\kappa^1C-acac)(PPh_3)]$

К навеске 1.134 г (2.00 ммоль) $Pd(acac)_2 \cdot PPh_3$ добавили 0.62 мл бензонитрила (6.00 ммоль, предварительно перегнанный перед синтезом) и растворили в 40 мл бензола. Далее к образовавшемуся раствору в течение часа прикапывали 0.49 мл (4.00 ммоль) $BF_3 \cdot OEt_2$. При этом наблюдалось образование осадка желтого цвета, который перемешивали в течение 2-3 часов ($T=25^\circ C$). После отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×10 мл). Полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме в течение 4 часов (0,4 мм.рт.ст, $25^\circ C$). Выход 84% (1.235 г). Найдено, % С, 54.90; Н, 4.19; N, 2.09. Для $C_{30}H_{27}BF_4NO_2PPd$. Вычислено, % С, 54.78; Н, 4.14; N, 2.13. Данные 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): δ 7.8–7.3 (м, H_{Ari}/H_{Phi}), 5.58 (с, 1H, H_i), 2.19(с, 3H, H_{Me1}), 1.75 (с, 3H, H_{Me2}). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 188.99 (д, $^3J_{(P,C2)} = 3.3$ Гц, C_2), 184.17 (с, C_4), 136.11 (с, C_{Ph4}), 134.32 (д, $^2J_{(P,C_{Ar2}/C_{Ar6})} = 10.8$ Гц, C_{Ar2}/C_{Ar6}), 133.34 (с, C_{Ph3}/C_{Ph5}),

133.03 (д, $^4J_{(P,CAr4)} = 2.5$ Гц, C_{Ar4}), 129.87 (с, C_{Ph2}/C_{Ph6}), 129.56 (д, $^3J_{(P,CAr3/CAr5)} = 11.8$ Гц, C_{Ar3}/C_{Ar5}), 124.88 (д, $^4J_{(P,CAr1)} = 57.6$ Гц, C_{Ar1}), 123.18 (с, C_{CN}), 107.54 (с, C_{Ph1}), 101.35 (с, C_3), 26.76 (д, $^4J_{(P,C1)} = 8.8$ Гц, C_1), 25.68 (д, $^4J_{(P,C5)} = 3.1$ Гц, C_5). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , $25^\circ C$) δ 188.58 (д, $^3J_{(P,C2)} = 3.5$ Гц, C_2), 184.06 (д, $^3J_{(P,C4)} = 1.5$ Гц, C_4), 133.93 (д, $^2J_{(P,CAr2/CAr6)} = 10.8$ Гц, C_{Ar2}/C_{Ar6}), 132.68 (с, C_{Ph4}), 132.28 (д, $^4J_{(P,CAr4)} = 3.1$ Гц, C_{Ar4}), 131.80 (с, C_{Ph2}/C_{Ph6}), 128.92 (с, перекрывающий, C_{Ph3}/C_{Ph5}), 128.80 128.86 (д, $^3J_{(P,CAr3/CAr5)} = 11.5$ Гц, C_{Ar3}/C_{Ar5}), 124.79 (д, $^4J_{(P,CAr1)} = 57.7$ Гц, C_{Ar1}), 118.38 (с, C_{CN}), 111.62 (с, C_{Ph1}), 100.27 (с, C_3), 25.45 (д, $^4J_{(P,C1)} = 8.9$ Гц, C_1), 24.37 (д, $^4J_{(P,C5)} = 3.6$ Гц, C_5). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 28.88 (с). ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ -154.24, -154.29 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ^{10}V и ^{11}V соответственно). ИК (вазелиновое масло, стекла $NaCl$, cm^{-1}): 1564 $\nu(C^{=O}$ и $C^{=C}$); 1523 $\nu(C^{=C}$ и $C^{=O}$); 1364 $\delta_s(C-H$ от CH_3); 1278 $\nu_s(C-CH_3)$ и деформация хелатного цикла; 1163 $\delta(C-H$ от $CH)$ и деформация хелатного цикла; 1006 деформация хелатного цикла и $\delta(C-CH_3)$; 938 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформация хелатного цикла; 758 $\delta(C-H$ от CH , вне плоскостные); 682 деформация хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$. $(PhCN)$ -группа: 3102 и 3066 $\nu(C-H$ от Ph); 2270 $\nu(C\equiv N)$; 1594, 1585, 1495 и 1449 $\nu(C=C$ от Ph) и деформации кольца; 1297, 1187 $\delta(C-H$ от Ph , плоскостные); 1200 $\nu(C_{Ar}-CN)$; 1087 деформации кольца; 997, 980, 943, 851, 754, 695 $\delta(C-H$ от Ph , вне плоскостные). (PPh_3) -группа: 3102 и 3066 $\nu(C-H$ от Ph); 1564, 1482, 1440 $\nu(C=C$ от Ph) и деформации кольца; 1317, 1179, 1100 $\delta(C-H$ от Ph , плоскостные); 1087, 1047, 1024 деформации кольца, 928, 864, 805, 754, 744, 715, 704, 695 $\delta(C-H$ от Ph , вне плоскостные). (BF_4) -группа: 1094, 1056, 1033 $\nu(B-F)$.

3.3.5 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O, O')(бензонитрил)(трис(орто-метоксифенил)фосфин)палладия тетрафторобората

$[Pd(acac)(PhCN)(TOMPP)]BF_4 \cdot 0.5C_7H_8$ (**2.4**) из $[Pd(\kappa^2O, O'-acac)(\kappa^1C-acac)(\kappa^1P-TOMPP)]$

К навеске 527 мг (0.80 ммоль) $Pd(acac)_2 \cdot TOMPP$ добавили 0.25 мл бензонитрила (2.40 ммоль, предварительно перегнанный перед синтезом) и растворили в 60 мл бензола. Далее к образовавшемуся раствору в течение часа добавляли 0.20 мл (1.60 ммоль) $VF_3 \cdot OEt_2$. При добавлении $VF_3 \cdot OEt_2$ наблюдалось образование маслообразного осадка желтого цвета, который декантировали и промыли толуолом (2×10 мл) и диэтиловым эфиром (10 мл). Образовавшийся желтый порошок сушили на вакууме (0,4 мм.рт.ст, $25^\circ C$) в течение 8 часов. С помощью 1H ЯМР было установлено, что полученный $[Pd(acac)(PhCN)(TOMPP)]BF_4$ в виде желтого порошка содержал толуол в качестве аддукта (приблизительно 6%) и следы (<2%) Et_2O . Выход 87% (523 мг). В 1H ЯМР спектре наблюдались 4 сигнала, обусловленные обмену между CD_3CN , примесями воды в CD_3CN и $PhCN$. Найдено, %: C, 54.91; H, 4.55; N, 1.64 для $C_{36.5}H_{37}BF_4NO_5PPd$. Вычислено:

C, 55.22; H, 4.70; N, 1.76. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 7.8–7.4 (м, 11.5H, $\text{H}_{\text{Ar}/\text{H}_{\text{Phi}}}$), 7.3–7.0 (м, 8H, $\text{H}_{\text{Ar}/\text{H}_{\text{Phi}}}$), 5.52 (с, 1H, H_1), 3.72 (с, 1.2H, H_{OMe}), 3.63 (с, 7.8H, H_{OMe}), 2.33 (с, 1.5H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), 2.18 (с, 1.2H, $\text{H}_{\text{Me1}/\text{H}_{\text{Me2}}}$), 2.06 (с, 2.4H, H_{Me1}), 1.58 (с, 2.4H, H_{Me2}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 188.62 (д, $^3J_{(P,C2)} = 3.5$ Гц, C_2), 184.42 (д, $^3J_{(P,C4)} = 1.6$ Гц, C_4), 160.54 (д, $^2J_{(P,C_{Ar2})} = 2.6$ Гц, C_{Ar2} , основной изомер), 160.38 (д, $^2J_{(P,C_{Ar2})} = 2.6$ Гц, C_{Ar2} , не основной изомер), 160.05 (д, $^2J_{(P,C_{Ar2})} = 2.4$ Гц, C_{Ar2} , не основной изомер), 137.87 (с, C_{PhMe}), 135.26 (д, $^2J_{(P,C_{Ar6})} = 8.7$ Гц, C_{Ar6}), 134.16 (д, $^4J_{(P,C_{Ar4})} = 2.4$ Гц, C_{Ar4}), 133.05 (с, C_{Ph4}), 132.15 (с, $\text{C}_{Ph2}/\text{C}_{Ph6}$), 129.26 (с, $\text{C}_{Ph3}/\text{C}_{Ph5}$), 128.89 (с, C_{PhMe}), 128.19 (с, C_{PhMe}), 125.23 (с, C_{PhMe}), 121.60 (д, $^3J_{(P,C_{Ar5})} = 12.7$ Гц, C_{Ar5} , не основной изомер), 120.93 (д, $^3J_{(P,C_{Ar5})} = 12.0$ Гц, C_{Ar5} , основной изомер), 120.63 (д, $^3J_{(P,C_{Ar5})} = 12.4$ Гц, C_{Ar5} , не основной изомер), 118.75 (с, C_{CN}), 113.05 (д, $^1J_{(P,C_{Ar1})} = 65.0$ Гц, C_{Ar1} , основной изомер, перекрывающиеся пики), 111.98 (с, перекрывание, C_{Ph1}), 111.94 (д, перекрывание, $^3J_{(P,C_{Ar3})} = 5.6$ Гц, C_{Ar3}), 100.14 (с, C_3), 55.89 (с, C_{OMe} , не основной изомер), 55.46 (с, C_{OMe} , основной изомер), 25.87 (д, $^4J_{(P,C1)} = 9.0$ Гц, C_1), 24.83 (д, $^4J_{(P,C5)} = 3.9$ Гц, C_5), 20.44 (с, C_{PhMe}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 16.67 (с, 0.14P), 11.97 (с, 0.86P). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl , cm^{-1}): (κ^2O, O' -асас)-группа: 1566 $\nu(\text{C}\equiv\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{C})$; 1515 $\nu(\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{O})$; 1282 $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформация хелатного цикла; 1180 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH})$ и деформация хелатного цикла; 1018 деформация хелатного цикла и $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$; 936 $\nu_{as}(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформация хелатного цикла; 766 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH , вне плоскостные); 688 деформация хелатного цикла и $\nu_s(\text{Pd}-\text{O})$. (PhCN)-группа: 3067 $\nu(\text{C}-\text{H}$ от Ph); 2281 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1592 (плечо), 1586, 1495 и 1434 $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ph) и деформации кольца; 1282, 1137 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от Ph, плоскостные); 1203 $\nu(\text{C}_{Ar}-\text{CN})$; 1073 деформации кольца; 936, 860, 738, 697 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от Ph, вне плоскостные). (ТОМРР)-группа: 3067 $\nu(\text{C}-\text{H}$ от Ar); 1586, 1572 и 1434 $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ar) и деформации кольца; 1474 (плечо) $\delta_{as}(\text{C}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{CH}_3$); 1387 (плечо) $\delta_s(\text{C}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{CH}_3$); 1282 $\delta_{as}(\text{C}-\text{H}$ от Ar, плоскостные); 1247 $\nu(\text{C}_{Ar}-\text{O}-\text{C}$, квази $\nu_{as})$ и $\delta_{as}(\text{C}-\text{H}$ от Ar, плоскостные); 1180 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{CH}_3$); 1167 $\nu(\text{C}_{Ar}-\text{O}-\text{C}$, квази $\nu_s)$; 1137 $\delta_s(\text{C}-\text{H}$ от Ar, плоскостные); 1073 $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ и деформации кольца; 799 деформации кольца; 936 и 860 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от Ar, вне плоскостные); 761 $\delta(\text{C}-\text{H})$, характеристические для *орто*-замещенных Ar). (BF_4)-группа: 1098, 1061, 1039 $\nu(\text{B}-\text{F})$. Толуол (C_7H_8) был обнаружен, как слабое плечо при 1604 cm^{-1} .

3.3.6 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O, O')бис(ацетонитрил)палладия тетрафторбората

$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (**2.5**) из $\text{Pd}(\text{acac})_2$ [31]

К навеске 0,75 г (2,46 ммоль) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ добавили 100 мл бензола и оставили перемешиваться до полного растворения осадка. К образовавшемуся раствору оранжевого цвета прилили 0,65 мл ацетонитрила, после небольшими порциями в течение часа добавляли 0,65 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. При добавлении $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ наблюдалось образование осадка оранжевого цвета, который

отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Полученный оранжевый порошок сушили в вакууме (0,4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход: 0,87 г (95%).

3.3.7 Синтез (ацетилацетонато-κ²O,O')бис(дейтероацетонитрил)палладия тетрафторбората [Pd(асас)(CD₃CN)₂]BF₄ из Pd(асас)₂

Навеску 160 мг (2.10 ммоль) Pd(асас)₂ растворили в 30 мл толуола. К образовавшемуся раствору оранжевого цвета прилили 0,12 мл дейтероацетонитрила, после небольшими порциями добавляли 0.13 мл VF₃·OEt₂. При добавлении VF₃·OEt₂ наблюдалось образование осадка желтого цвета. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре, затем охладили до -18°C на 30 минут. Полученный порошок желтого цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После сушили в вакууме в течение 8 часов (0.4 мм.рт.ст, 25°C). Выход 87% (173 мг). Найдено, %: С, 28.24; N, 7.08 для C₉H₇D₆BF₄N₂O₂Pd. Вычислено, %: С, 28.41; N, 7.36. ¹H ЯМР (400.1 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 5.77 (с, 1H, H₁), 2.19 (с, 6H, H_{Me1,2}). ¹³C{¹H} ЯМР (100.7 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 186.13(с, C₂/C₄), 100.87(с, C₃), 22.77 (с, C₁/C₅). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, см⁻¹): (κ²O,O'-асас)-группа: 1581 ν(C[≡]O и C[≡]C); 1558 комбинированная группа; 1524 ν(C[≡]C и C[≡]O); 1361 δ_s(C–H от CH₃); 1284 ν_s(C–CH₃) и деформация хелатного цикла; 1205 δ(C–H от CH) и деформация хелатного цикла; 1016 деформация хелатного цикла и δ(C–CH₃); 943 ν_{ас}(C–CH₃) и деформации хелатного цикла; 663 деформация хелатного цикла и ν_s(Pd–O); 655 π(CH₃–C(O)[≡]C). (CD₃CN)-группа: 3274, 3190, 3101 комбинированная группа; 2327 ν_s(C≡N); 2322 ν_{ас}(C≡N); 2262, 2252 ν_{ас}(C–D); 2111 ν_s(C–D); 1652 сочетание ν(C–C) и δ(CD₃, маятниковые); 1205 сочетание δ(CD₃, маятниковые) и δ(C–C≡N, изгиб); 1113 и 1046 δ(C–D); 873 δ(CD₃, маятниковые); 845 и 838 (плечо) ν(C–C). (BF₄)-группа: 1094 (плечо), 1067, 1035 ν(B–F).

3.3.8 Синтез (ацетилацетонато-κ²O,O')бис(бензонитрил)палладия тетрафторбората [Pd(асас)(PhCN)₂]BF₄·0.5C₇H₈ из Pd(асас)₂

Навеску 500 мг (1.63 ммоль) Pd(асас)₂ растворили в 40 мл толуола. К образовавшемуся раствору оранжевого цвета прилили 0.34 мл бензонитрила (6.00 ммоль, предварительно перегнанный перед синтезом), после в течение часа по каплям добавляли 0.41 мл (3.26 ммоль) VF₃·OEt₂. При добавлении VF₃·OEt₂ наблюдалось образование маслообразного осадка желтого цвета, который отфильтровали и промыли толуолом (2×10 мл) и диэтиловым эфиром (10 мл). Полученный порошок оранжевого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Полученный [Pd(асас)(PhCN)₂]BF₄ в виде желтого порошка содержал толуол в качестве аддукта.

Выход 752 мг. Найдено, %: С, 48.06; Н, 3.71; N, 4.91 для $C_{22.5}H_{21}BF_4N_2O_2Pd$. Рассчитано, %: 48.62; Н, 3.89; N, 5.14. В спектре 1H ЯМР были обнаружены 7 сигналов, которые обусловлены обменом между CD_3CN , примесями воды в CD_3CN и $PhCN$. 1H ЯМР (400.1 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 7.80–7.73 (м, 2H, $H_{Ph2,6}$), 7.73–7.67 (м, 1H, H_{Ph4}), 7.61–7.52 (м, 2H, $H_{Ph3,5}$), 7.31–7.13 (м, 2.5H, $CH_3C_6H_5$) 5.77 (с, 1H, H_1), 2.35 (с, 1.5H, $CH_3C_6H_5$), 2.11 (с, 6H, $H_{Me1,2}$). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 187.60 (с, $C_{2,4}$), 138.90 (с, C_{PhMe}), 134.02 (с, C_{Ph4}), 133.16 (с, C_{Ph2}/C_{Ph6}), 130.27 (с, C_{Ph3}/C_{Ph5}), 129.90 (с, C_{PhMe}), 129.20 (с, C_{PhMe}), 126.24 (с, C_{PhMe}), 119.73 (с, C_{CN}), 113.04 (с, C_{Ph1}), 102.36 (с, C_3), 24.26 (с, $C_{1,5}$), 21.42 (с, C_{PhMe}). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, cm^{-1}): (κ^2O, O' -асас)-группа: 1575 $\nu(C^{\equiv}O$ и $C^{\equiv}C)$; 1527 $\nu(C^{\equiv}C$ и $C^{\equiv}O)$; 1361 $\delta_s(C-H$ от $CH_3)$; 1276 $\nu_s(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 1172 $\delta(C-H$ от $CH)$ и деформации хелатного цикла; 1014 и 930 деформации хелатного цикла и $\delta(C-CH_3)$; 943 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 768 $\delta(C-H$ от CH , вне плоскостные); 685 деформации хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$. (PhCN)-группа: 3102 и 3065 $\nu(C-H$ от Ph); 2298 $\nu(C\equiv N)$; 1597, 1560, 1489 и 1450 (плечо) $\nu(C=C$ от Ph) и деформации кольца; 1284 и 1185 $\delta(C-H$ от Ph, плоскостные); 1202 $\nu(C_{Ar}-CN)$; 813 деформации кольца; 997, 880, 760 и 679 $\delta(C-H$ от Ph, вне плоскостные). (BF₄)-группа: 1098, 1056, 1038 $\nu(B-F)$. (C₇H₈)-группа: 3102 и 3065 $\nu(C-H$ от Ph); 1607, 1550 и 1496 (плечо) $\nu(C=C$ и Ph) и деформации кольца; 1256, 1230 и 1180 $\delta(C-H$ от Ph, плоскостные); 813 деформации кольца; 727 и 679 $\delta(C-H$ от Ph, вне плоскостные).

3.3.9 Взаимодействие (ацетилацетонато- κ^2O, O')(бензонтрил)(трифенилфосфин)палладия тетрафторбората $[Pd(асас)(PhCN)(PPh_3)]BF_4$ (**2.3**) с пиридином

Раствор $[Pd(асас)(PhCN)(PPh_3)]BF_4$ (329 мг, 0.50 ммоль) и пиридина (40 мкл, 0.50 ммоль) в 15 мл CH_2Cl_2 перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный желтый раствор упарили в вакууме до 5 мл. При добавлении диэтилового эфира (20 мл) в течение 5 мин наблюдалось образование порошка лимонно-желтого цвета, который отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×15 мл). После полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход 287 мг. Найдено, %: С, 54.42; Н, 4.03; N, 2.14 для $C_{28}H_{27}BF_4NO_2PPd$; Рассчитано, %: С, 53.07; Н, 4.29; N, 2.21. Спинсистема 1: $[Pd(асас)(PPh_3)(Py)]BF_4$ (82% в смеси, на основании 1H ЯМР). 1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 8.42 – 8.32 (м, 2H, $H_{Py1,5}$), 7.81–7.75 (м, 1H, H_{Py3}), 7.67–7.56 (м, 9H, $H_{Ar1,3,5}$), 7.48–7.43 (м, 6H, $H_{Ar2,4}$), 7.24–7.14 (м, 2H, $H_{Py2,4}$), 5.67 (д, $^5J_{(P, H1)} = 0.5$ Гц, 1H, H_1), 2.01 (с, 3H, H_{Me1}), 1.75 (с, 3H, H_{Me2}). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) δ 189.78 (д, $^3J_{(P, C2)} = 3.1$ Гц, C_2), 186.05 (д, $^3J_{(P, C4)} = 0.9$ Гц, C_4), 153.11 (д, $^3J_{(P, CPy1,5)} = 1.1$ Гц, $C_{Py1,5}$), 140.89 (с, C_{Py3}), 135.01 (д, $^2J_{(P, CAr2,6)} = 10.9$ Гц, $C_{Ar2,6}$), 133.18 (д, $^4J_{(P, CAr4)} = 3.1$ Гц, C_{Ar4}), 130.09 (д, $^3J_{(P, CAr3,5)} = 11.5$ Гц, $C_{Ar3,5}$), 127.39 (с, $C_{Py2,4}$), 126.67 (д, $^1J_{(P, CAr1)} = 55.7$ Гц, C_{Ar1}), 101.64 (с, C_3), 26.90 (д, $^4J_{(P, C1)} = 8.1$ Гц, C_1), 26.20 (д, $^4J_{(P, C5)} =$

2.6 Гц, C₅). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 26.21 (с). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ -152.01, -152.07 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ¹⁰B и ¹¹B соответственно). Спинсистема2: [Pd(асас)(Py)₂]BF₄ (9% в смеси, на основании данных ¹H ЯМР). ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 8.50–8.44 (м, 2H), 8.10–8.00 (м, 1H), 7.73–7.69 (м, 2H), 5.72 (с, 1H), 2.06 (с, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CD₃CN, 25°C) δ 188.52 (с, C_{2,4}), 152.68 (с, C_{Py1,5}), 141.61 (с, C_{Py3}), 127.45 (с, C_{Py2,4}), 101.64 (с, C₃), 26.49 (с, C_{1,5}). Спинсистема3: [Pd(асас)(PPh₃)₂]BF₄ (9% в смеси, на основании данных ¹H ЯМР). ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 7.43–7.39 (м, 15H), 7.35–7.27 (м, 15H), 5.53 (т, 1H), 1.52 (с, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 187.44 (с, C_{2,4}), 135.45 (с, C_{Ar2,6}), 132.99 (с, C_{Ar4}), 129.75 (C_{Ar3,4}), 101.64 (с, C₃), 25.64 (с, C_{1,5}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 34.87 (с).

3.3.10 Синтез (ацетилацетонато-κ²O, O')бис(пиридин)палладия тетрафторбората [Pd(асас)(Py)₂]BF₄ (2.6) из [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄

Навеску 494 мг (132 ммоль) [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄ добавляли небольшими порциями к раствору пиридина (209 мг, 2.64 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный желтый раствор упаривали на вакууме до 2 мл, и высаживали диэтиловым эфиром (10 мл). Образовавшийся желтый порошок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После сушили на вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход: 419 мг (70%). Найдено, %: С, 40.28; Н, 3.84; N, 5.92 для C₁₅H₁₇BF₄N₂O₂Pd. Рассчитано, %: С, 39.99; Н, 3.80. ¹H ЯМР (400 МГц, (CD₃)₂CO, 25°C): δ 8.80 – 8.73 (м, 4H, H_{Py1,5}), 8.25 – 8.16 (м, 2H, H_{Py3}), 7.75 – 7.66 (м, 4H, H_{Py2,4}), 5.80 (с, 1H, H₁), 2.09 (с, 6H, H_{Me1,2}). ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 187.05 (С, C_{2/4}), 151.54 (с, C_{Py1,5}), 140.36 (с, C_{Py3}), 126.28 (с, C_{Py2,3}), 101.14 (с, C₃), 24.25 (с, C_{1/5}). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, (CD₃)₂CO, 25°C): δ -151.89, -151.94 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ¹⁰B и ¹¹B соответственно). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, см⁻¹): (κ²O, O'-асас)-группа: 1551 ν(C[≡]O и C[≡]C); 1524 ν(C[≡]C и C[≡]O); 1458 (плечо) δ_{ас}(C–H от CH₃); 1364 δ_s(C–H от CH₃); 1277 ν_s(C–CH₃) и деформации хелатного цикла; 1159 δ(C–H from CH) и деформации хелатного цикла; 1014 деформации хелатного цикла и δ(C–CH₃); 948 ν_{ас}(C–CH₃) и деформации хелатного цикла; 770 δ(C–H от CH, вне плоскостные); 699 деформации хелатного цикла и ν_s(Pd–O). (Py)-группа: 3117, 3107, 3093, 2724 обертоны (1558, 1554, 1547, 1364); 3071 и 3052 ν(C–H); 1607, 1575, 1558, 1554, 1547, 1487, 1451, 1437 ν(C=N и C=C) и деформации кольца; 1539 обертоны 767; 1370 комбинированная группа; 1355, 1284, 1263, 1240 и 1215 δ(C–H, плоскостные) и кольцевые группы; 1043 и 1021 кольцевые группы; 987, 879, 825, 805, 767, 722 и 695 δ(C–H, вне плоскостные). (BF₄)-группа: 1098, 1055, 1036 ν(B–F).

3.3.11 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O, O')бис(трифенилфосфин) палладия тетрафторбората $[Pd(acac)(PPh_3)_2]BF_4$ (**2.7**) из $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ [10]

Навеску 0.75 г (2.78 ммоль) PPh_3 растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . После к образовавшемуся раствору небольшими порциями добавляли 0,52 г (1,39 ммоль) $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$. Перемешивали в течение 1ч при комнатной температуре. Полученный желтый раствор концентрировали в вакууме до 2-3 мл и высадили диэтиловым эфиром (10 мл). Образовавшийся порошок желтого цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Поученный осадок сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, $25^\circ C$) в течение 8 ч. Выход: 1,06 г (93%).

3.3.12 Взаимодействие (ацетилацетонато- κ^2O, O')(бензонитрил)(трифенилфосфин)палладия тетрафторбората $[Pd(acac)(PhCN)(PPh_3)]BF_4$ (**2.3**) с *трис*(орто-метоксифенил)фосфином (ТОМРР)

Раствор $[Pd(acac)(PhCN)(PPh_3)]BF_4$ (239 мг, 0.36 ммоль) и ТОМРР (128 мг, 0.36 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный желтый раствор концентрировали в вакууме до 5 мл. При добавлении диэтилового эфира (20 мл) в течение 5 мин наблюдалось образование порошка лимонно-желтого цвета, который отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×10 мл). Поученный осадок сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, $25^\circ C$) в течение 8 ч. Выход 300 мг. Результаты химического анализа: С, 52.13; Н, 4.13. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$, Спинсистема1 (S1): $[Pd(acac)(PPh_3)(ТОМРР)]BF_4$ (57% в смеси, на основании данных 1H ЯМР), Спинсистема2 (S2): $[Pd(acac)(PPh_3)_2]BF_4$ (26% в смеси), Спинсистема3 (S3): $[Pd(acac)(ТОМРР)_2]BF_4$ (17% в смеси): δ 7.7–6.5 (ушир., 27H, перекрывающие, H_{Ar}), 5.42 (с, 0.3H, $H_{1(S2)}$, асac), 5.26 (с, 0.6H, $H_{1(S2)}$, асac), 5.17 (с, 0.2H, $H_{1(S3)}$, асac), 3.7–3.0 (ушир., 9H, перекрывающий, H_{OMe}), 1.51 (с, 3.2H, $H_{Me1,2(S2)}/H_{Me2(S1)}$), 1.41 (с, 1.7H, $H_{Me1(S1)}$), 1.31 (с, 1.1H, $H_{Me1,2(S3)}$), $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 186.45, 185.31, 160.51, 134.44, 134.38, 134.33, 134.26, 133.77, 132.29, 131.67, 131.65, 129.22, 129.06, 129.00, 128.95, 128.53, 128.53, 128.41, 128.41, 127.67, 127.67, 127.12, 127.12, 126.64, 126.48, 126.48, 126.20, 126.20, 126.19, 125.91, 125.91, 125.75, 120.81, 120.70, 111.68, 100.82, 100.03, 55.48, 26.38, 26.3. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 35.43 (с, 0.27P, S2), 33.9 (ушир., 0.28P, S1), 19.5 (ушир.), 17.4 (ушир., S3). ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ -154.84 -154.89 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ^{10}B и ^{11}B соответственно).

3.3.13 Взаимодействие (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бензонитрил)(трифенилфосфин)палладия тетрафторбората [Pd(асас)(PhCN)(PPh₃)]BF₄ (**2.3**) с морфолином

Желтый раствор [Pd(асас)(PhCN)(PPh₃)]BF₄ (267 мг, 0.41 ммоль) и морфолина (35 мкл, 0.41 ммоль) в 20 мл CH₂Cl₂ перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Образовавшийся оранжевый раствор концентрировали в вакууме до 5 мл. При добавлении диэтилового эфира (50 мл) и *n*-гексана (10 мл), привело к образованию оранжевого осадка, который был отфильтрован и промыт диэтиловым эфиром (3×15 мл). Полученный порошок оранжевого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 171 мг. Данные элементного анализа: С, 40.22; Н, 6.05; N, 4.25. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C, Спинсистема1 (S1): [Pd(асас)(HNC₄H₈O)₂]]BF₄ (57% в смеси, на основании данных ¹Н ЯМР), Спинсистема2 (S2): [Pd(асас)(PPh₃)₂]]BF₄ (34% в смеси), Спинсистема3 (S3): [Pd(асас)(PPh₃)(HNC₄H₈O)]]BF₄ (3% в смеси, На основании данных ¹Н ЯМР и ³¹Р ЯМР): δ 7.9–7.3 (ушир., перекрывание, H_{Ar(S3)}/H_{Ar(S2)}), 5.53 (с, не основной компонент, H_{1(S3)}, асас), 5.49 (с, 0.6Н, H_{1(S1)}, асас), 5.34 (с, 0.4Н, H_{1(S2)}, асас), 4.69 (дд, ушир., перекрывание, *J* = 9.5 Гц, 1.2Н, H^а/H^а, NH в морфолине), 3.90 (т(д), ушир., перекрывание, *J* = 11.7 Гц, H^а,β-CH₂ в морфолине), 3.74 (д(д), ушир., перекрывание, *J* = 9.7 Гц, 2.4Н, H^е,β-CH₂ в морфолине), 3.23 (кв(д), ушир., перекрывание, *J* = 11.0, 2.4Н, H^а,α-CH₂ в морфолине), 3.02 (д., перекрывание, ушир., *J* = 12.7 Гц, 2.4Н, H^е,α-CH₂ в морфолине), 2.16 (с, H_{Me2(S3)}), 2.06 (с, H_{Me1,2(S1)}), 1.71 (с, H_{Me1(S3)}), 1.52 (с, H_{Me1,2(S2)}). ¹³С{¹Н} ЯМР (101 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 186.80 (с, C_{2,4(S1)}), 186.35 (т, ³*J*_(P,C) = 1.7 Гц, C_{2,4(S2)}), 132.28 (т, *J*_(P,CAr2,6) = 5.6 Гц, C_{Ar2,6(S2)}), 133.20 (с, C_{Ar4(S2)}), 128.9 (т, *J*_(P,CAr3,5) = 5.7 Гц, C_{Ar3,5(S2)}), 126.6–125.5 (м, C_{Ar1(S2)}), 101.70 (с, C_{3(S1)}), 100.71 (с, C_{3(S2)}), 66.50 (с, β-CH₂ в морфолине), 49.82(с, α-CH₂ в морфолине), 26.25 (т, *J*_(P,C) = 5.4 Гц, C_{1,5(S2)}), 26.12 (с, C_{1,5(S1)}). ³¹Р{¹Н} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 38.15 (с, 0.08P, [Pd(PPh₃)_n][BF₄]₂), 35.44 (с, 0.88P, S2), 26.25 (с, 0.04P, S3).

3.3.14 Взаимодействие (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бензонитрил)(трис(орто-метоксифенил)фосфин)палладия тетрафторбората [Pd(асас)(PhCN)(ТОМРР)]BF₄ (**2.4**) с пиридином

Желтый раствор [Pd(асас)(ТОМРР)(PhCN)]BF₄ (186 мг, 0.25 ммоль) и пиридина (20 мкл, 0.25 ммоль) в 20 мл CH₂Cl₂ перемешивали в течение трех часов при комнатной температуре. Образовавшийся желтый раствор концентрировали в вакууме до 5 мл. Высадили диэтиловым эфиром (20 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×10 мл). Полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч.

Выход 147 мг. Найдено, %: С, 50.36; Н, 4.26; N, 1.52 для $C_{31}H_{33}BF_4NO_5PPd$. Рассчитано, %: С, 51.44; Н, 4.60; N, 1.94. $[Pd(acac)(TOMPP)(Py)]BF_4$ (>95% в смеси, на основании данных 1H ЯМР). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 8.45 – 8.35 (м, 2H, $H_{Py1,5}$), 7.85–7.70 (м, 1H, H_{Py3}), 7.65–7.30 (м, 6H, H_{Ari}), 7.25–7.16 (м, 2H, $H_{Py2,4}$), 7.15–6.65 (м, 6H, H_{Ari}), 5.35 (с, 0.7H, H_1), 5.23 (с, 0.3H, H_1), 3.77 (с, 0.1H, H_{OMe}) 3.57 (с, 1.3H, H_{OMe}), 3.42 (с, 7.4H, H_{OMe}), 2.23 (с, 0.2H, H_{Me1}/H_{Me2}), 2.20(с, 0.2H, H_{Me1}/H_{Me2}), 2.12 (с, 0.3H, H_{Me1}/H_{Me2}),), 2.00 (с, 0.6H, H_{Me1}/H_{Me2}), 1.96(с, 2.3H, H_{Me1}), 1.45 (с, 2.3H, H_{Me2}). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, 25°C) δ 188.33 (д, $^3J_{(P,C2)} = 3.2$ Гц, C_2), 184.86 (с), 160.36 (д, $^2J_{(P,CAr2)} = 2.4$ Гц, C_{Ar2} , основной комплекс), 160.11 (д, $^2J_{(P,CAr2)} = 2.4$ Гц, C_{Ar2} , не основной компонент), 151.60 (д, $^3J_{(P,C_{Py1,5})} = 1.3$ Гц, $C_{Py1,5}$), 139.52 (с, C_{Py3}), 135.86 (ушир., C_{Ar6}), 134.67 (д, $^4J_{(P,C_{Ar4})} = 2.0$ Гц, C_{Ar4} , не основной компонент), 133.93 (д, $^4J_{(P,C_{Ar4})} = 2.0$ Hz, C_{Ar4} , основной компонент), 126.14 (с, $C_{Py2,3}$, не основной компонент) 125.37 (с, $C_{Py2,3}$, основной компонент), 121.51 (д, $^3J_{(P,C_{Ar5})} = 12.3$ Hz, C_{Ar5} , не основной компонент), 121.14 (д, $^3J_{(P,C_{Ar5})} = 12.1$ Гц, C_{Ar5} , основной компонент), 113.05 (д, $^1J_{(P,C_{Ar1})} = 66.0$ Гц, C_{Ar1}), 112.15 (д, $^3J_{(P,C_{Ar3})} = 5.1$ Гц, C_{Ar3} , не основной компонент), 111.62 (д, $^3J_{(P,C_{Ar3})} = 5.1$ Гц, C_{Ar3} , основной компонент), 100.73 (с, C_3), 55.88 (с, C_{OMe} , не основной компонент), 55.71 (с, C_{OMe} , основной компонент), 26.96 (д, $^4J_{(P,C1)} = 8.5$ Гц, C_1), 25.79 (д, $^4J_{(P,C5)} = 2.6$ Гц, C_5). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 14.24 (с).

3.3.15 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бис(трис(орто-метоксифенил)фосфин))палладия тетрафторбората $[Pd(acac)(TOMPP)_2]BF_4$ (**2.9**) из $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$

Навеску 465 мг (1.34 ммоль) трис(орто-метоксифенил)фосфина (TOMPP) растворили в 10 мл дихлорметана. К образовавшемуся раствору добавили 250 мг (0.67 ммоль) $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$. Полученный желтый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. После концентрировали в вакууме до 3-4 мл и высадили диэтиловым эфиром (20мл). Образовавшийся желтый осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×15 мл). Полученный порошок желтого цвета сушили на вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 94% (625 мг). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 7.5–6.7 (ушир, 24H, H_{Ari}), 5.16 (с, 1H, H_1), 3.6–3.0 (ушир, 18H, H_{OMe}), 1.30 (с, 6H, H_{Me1}/H_{Me2}). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 18–16 (br). ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ –154.89, –154.94 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ^{10}V и ^{11}V соответственно). ИК (вазелиновое масло, стекла $NaCl$, cm^{-1}): (κ^2O,O' -acac)-группа: 1570 $\nu(C=O$ и $C=C)$; 1514 $\nu(C=C$ и $C=O)$; 1278 $\nu_s(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 1178 $\delta(C-H$ от $CH)$ и деформации хелатного цикла; 1016 деформации хелатного цикла и $\delta(C-CH_3)$; 938 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 688 деформации хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$. (TOMPP)-группа: 3061 $\nu(C-H$ от

Ar); 1586, 1573, 1560 и 1432 $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ar) и деформации кольца; 1476 (плечо) $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{CH}_3$); 1248 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}$, квази ν_{as}) и $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}$ от Ar, плоскостные); 1178 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{CH}_3$); 1165 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}$, квази ν_{s}); 1134 $\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}$ от Ar, плоскостные); 1073 $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ и деформации кольца; 1045 (плечо) и 799 деформации кольца; 850, 732, 728 и 723 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от Ar, вне плоскостные); 747 $\delta(\text{C}-\text{H}$, характеристичные для *орто*-фрагмента Ar). (BF₄)-группа: 1095, 1055, 1036 $\nu(\text{B}-\text{F})$.

3.3.16 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(*бис*(дифенилциклогексилфосфин)) палладия тетрафторобората [Pd(acac)(PPh₂Cy)₂]BF₄ (**2.10**) из [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄

Навеску 0.2147 г (0.800 ммоль) PCyPh₂ растворили в 10 мл CH₂Cl₂. К полученному раствору добавили 0.1497 г (0.400 ммоль). [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄. Образовавшийся желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали на вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Полученный осадок лимонного цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 90,6% (300 мг). При помощи диффузии паров смеси петролейного и диэтилового эфиров (1:1 по объему) в раствор комплекса **2.10** в 1,2-дихлорэтате были получены желтые кристаллы, пригодные для монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Найдено, %: С, 58.17; Н, 6.00 для C₄₁H₄₉BF₄O₂P₂Pd. Рассчитано, %: С, 59.40; Н, 5.96. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): 7.63 – 7.55 (м, 4H, H_{Phi}), 7.40 – 7.13 (м, 16H, H_{Phi}), 5.64 (с, 1H, H_{acac}), 2.74 – 2.59 (м, 2H, H_{Cyi}), 2.02 (с, 6H, H_{Me}), 1.91 – 1.79 (м, 4H, H_{Cyi}), 1.75 – 1.65 (м, 4H, H_{Cyi}), 1.65 – 1.54 (м, 2H, H_{Cyi}), 1.29 – 1.12 (м, 4H, H_{Cyi}), 1.11 – 0.82 (м, 6H, H_{Cyi}). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, 25°C) δ 186.69 (с, C_{CO-acac}), 133.74 (наблюдается как виртуальный триплет (вт) из-за виртуальной связи [197, 198], $J = 5.0$ Гц, C_{Ph,ortho}), 132.39 (с, C_{Ph,para}), 129.08 (вт, $J = 5.3$ Гц, C_{Ph,meta}), 124.42 (д, ¹J_(P,Cipso) = 51.9 Гц), 101.10 (с, C_{CH-acac}), 35.99 – 35.54 (м, C_{Cyi}), 29.21 (с, C_{Cyi}), 27.51 – 27.29 (м, C_{Cyi}), 27.26 – 27.00 (м, C_{Cyi}), 25.70 (с, C_{Me}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 35.78 (с). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, см⁻¹): (ацетилацетонатная- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)-группа: 1570 $\nu(\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C})$; 1516 $\nu(\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O})$; 1282 (плечо) и 1274 (плечо) $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформации хелатного цикла; 1196 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH, плоскостные) и деформации хелатного цикла; 1004 деформации хелатного цикла и $\delta(\text{C}-\text{CH}_3, \text{маятниковые})$; 938 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформации хелатного цикла; 843 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH, вне плоскостные); 668 деформации хелатного цикла и $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{O})$; 665 $\pi(\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{C})$; 604 деформации хелатного цикла. (PCyPh₂)-группа: 3068, 3047, 3033 $\nu(\text{C}-\text{H}$ от CH, Ph); 1589, 1550, 1482, 1438, 1432 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$ и деформации фенильного кольца; 1448 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ для CH₂, ножничные); 1344, 1340 (плечо), 1329, 1314, 1300, 1289, 1269, 1252, 1208 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH₂, Cy, веерные); 1321 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH₂, Cy, веерные) и $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH, Cy); 1190, 1165, 1160 (плечо), 1119, 1113, 1085, 1077, 1062 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от

CH₂, Cy, крутильные); 1185, 1178, 1101 δ(C–H, Ph, плоскостные); 1049 ν(C–C, Cy) и деформации циклогексильного кольца и δ(C–H от CH₂, Cy, крутильные); 1027 ν_s(C=C, Ph) и деформации кольца; 998 ν(C–C, Cy) и ν_s(C=C, Ph), от деформации циклогексильных и фенильных колец; 974, 918, 892, 885, 850 δ(C–H от CH₂, Cy, маятниковые); 933, 888 δ(C–H, Ph, вне плоскостные); 858, 806 деформации фенильного кольца; 816 δ(C–H от CH₂, Cy, маятниковые) и деформации циклогексильного кольца; 743, 721, 695 δ(C–H, Ph, вне плоскостные); 752 ν_{as}(P–C_{Ar}, Ph); 705 ν_s(P–C_{Ar}, Ph); 687 ν(P–C, Cy); 655, 651, 648, 644, 639, 635, 631, 630, 622, 615, 609, 607 деформации циклогексильных и фенильных колец. (BF₄)-группа: 1093, 1054, 1035 ν_{as}(B–F); 782 частично разрешены в ИК полосах симметричные колебания ν_s(B–F), которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения.

3.3.17 Синтез (ацетилацетонато-κ²O, O')(бис(дициклогексилфенилфосфин))палладия тетрафторбората [Pd(acac)(PCy₂Ph)₂]BF₄ (**2.11**) из [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄

Навеску 0.2195 г (0.800 ммоль) PCy₂Ph растворили в 10 мл CH₂Cl₂. К образовавшемуся раствору добавили 0.1497 г (0.400 ммоль) [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Образовавшийся осадок лимонного цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 82.0% (276 мг). При помощи диффузии паров смеси петролейного и диэтилового эфиров (1:1 по объему) в раствор комплекса **2.11** в 1,2-дихлорэтате были получены желтые кристаллы, пригодные для монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Найдено, %: С, 57.89; Н, 7.14 для C₄₁H₆₁BF₄O₂P₂Pd. Рассчитано, %: С, С, 58.55; Н, 7.31. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 7.47 (т, J = 7.6 Гц, 2H, H_{Phi}), 7.32 (т, J = 7.7 Гц, 4H, H_{Phi}), 7.14 (м, 4H, H_{Phi}), 5.64 (с, 1H, H_{acac}), 2.43 – 2.28 (м, 4H, H_{Cyi}), 2.12 – 1.95 (м, 4H, H_{Cyi}), 2.04 (с, 6H, H_{Me}), 1.94 – 1.67 (м, 18H, H_{Cyi}), 1.55 – 1.10 (м, 18H, H_{Cyi}). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, 25°C) δ 186.12 (с, C_{CO-acac}), 132.36 (вт, J = 4.1 Гц, C_{Ph,ortho}), 131.95 (с, C_{Ph,para}), 129.08 (вт, J = 4.9 Гц, C_{Ph,meta}), 123.65 (д, ¹J_(P,Cipso) = 47.4 Гц), 100.83 (с, C_{CH-acac}), 34.53 – 33.84 (м, C_{Cyi}), 30.60 – 29.94 (м, C_{Cyi}), 27.90 – 27.46 (м, C_{Cyi}), 27.27 – 27.00 (м, C_{Cyi}), 25.84 (с, C_{Me}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 41.95 (с). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, см⁻¹): (ацетилацетонато-κ²O, O')-группа: 1571 ν(C[≡]O и C[≡]C) и ν_{as}(C=C, Ph от PPhCy₂); 1525 ν(C[≡]C и C[≡]O); 1281 (плечо) и 1273 (плечо) ν_s(C–CH₃) и деформации хелатного цикла; 1197 δ(C–H от CH, плоскостные) и деформации хелатного цикла; 1006 (плечо) деформации хелатного цикла и δ(C–CH₃, маятниковые); 938 ν_{as}(C–CH₃) и деформации хелатного цикла; 840 δ(C–H от CH, вне плоскостные); 668 деформации хелатного цикла и ν_s(Pd–O); 663 π(CH₃–C(O)[≡]C); 602

деформации хелатного цикла. (PCy₂Ph)-группа: 3084, 3067, 3042 ν (C–H от CH, Ph); 1550, 1485 (плечо), 1436 ν_{as} (C=C, Ph) и деформации фенильного кольца; 1449 (плечо) δ (C–H от CH₂, ножничные); 1350, 1342, 1330, 1316, 1307, 1293, 1269, 1264, 1211, 1204 (плечо) δ (C–H от CH₂, Cy, веерные); 1189, 1170, 1122 (плечо), 1115, 1085, 1072, 1038 δ (C–H от CH₂, Cy, крутильные); 1181, 1162, 1154, 1099 δ (C–H, Ph, плоскостные); 1051 ν (C–C, Cy) и деформации циклогексильного кольца и δ (C–H от CH₂, Cy, крутильные); 1026 ν_s (C=C, Ph) и деформации кольца; 998 ν (C–C, Cy) и ν_s (C=C, Ph), от деформаций фенильных и циклогексильных колец; 981, 914, 892, 851 δ (C–H от CH₂, Cy, маятниковые); 932, 920, 887 δ (C–H, Ph, вне плоскостные); 859, 806 деформации фенильного кольца; 817 δ (C–H от CH₂, Cy, маятниковые) и деформации циклогексильного кольца; 735, 692 δ (C–H, Ph, вне плоскостные); 748 ν (P–C_{Ar}, Ph); 723 ν_{as} (P–C, Cy); 705 ν_s (P–C, Cy); 660, 653, 650, 646, 642, 638, 633, 631, 629, 625, 622, 616, 610, 607 деформации фенильных и циклогексильных колец. (BF₄)-группы: 1093, 1054, 1033 ν_{as} (B–F).

3.3.18 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O, O')(бис(трициклогексилфосфин))палладия тетрафторобората [Pd(асас)(PCy₃)₂]BF₄ (**2.12**) из [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄ [11]

Навеску 0.402 г PCy₃ растворили в 20 мл CH₂Cl₂. К образовавшемуся раствору добавили 0.244 г (0.65 ммоль). [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Образовавшийся осадок лимонного цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов Выход: 92% (0.467 г).

3.3.19 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O, O')(бис(трис(диметиламинофосфин))палладия тетрафторобората [Pd(асас)(P(NMe₂)₃)₂]BF₄ (**2.13**) из [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄

0.16 мл (0.800 ммоль) P(NMe₂)₃ растворили в 10 мл CH₂Cl₂. К образовавшемуся раствору небольшими порциями добавляли 0.1497 г (0.400 ммоль) [Pd(асас)(MeCN)₂]BF₄. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Образовавшийся осадок лимонного цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход 88.0% (218 мг). Найдено, %: С, 32.41; Н, 6.77; N, 13.15 для C₁₇H₄₃BF₄N₆O₂P₂Pd. Рассчитано, %: С, 33.00; Н, 7.00; N, 13.58. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 5.51 (с, 0.3H, H_{асас}),

5.48 (с, 0.7H, $H_{\text{асас}}$), 2.80 (вт, $J = 5.1$ Гц, 6H, NCH_3), 2.76 (д, ${}^2J_{(P,H)} = 9.6$ Гц, 30H, NCH_3), 2.05 (с, 1H, $H_{\text{Ме}}$), 1.99 (с, 5H, $H_{\text{Ме}}$). ${}^{13}\text{C}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) δ 187.45 (с, $\text{C}_{\text{CO-асас}}$), 100.69 (с, $\text{C}_{\text{CH-асас}}$), 39.35 (вт, сл, $J = 3.8$ Гц, NCH_3), 38.76 (вт, $J = 3.8$ Гц, NCH_3), 26.30 (вт, $J = 5.7$ Гц, $\text{C}_{\text{Ме}}$). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 90.81 (с), 85.04 (с, слабое). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl , cm^{-1}): (ацетилацетонато- κ^2O,O')-группа: 1582 $\nu(\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C})$; 1520 $\nu(\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O})$; 1185 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH , плоскостные) и деформации хелатного цикла, и $\nu_s(\text{C}-\text{N}-\text{C}$ от $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$); 998 деформации хелатного цикла и $\delta(\text{C}-\text{CH}_3$, маятниковое) и $\nu_{\text{ас}}(\text{P}-\text{N}$ от $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$); 934 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформации хелатного цикла; 820 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH , вне плоскостные); 673 деформации хелатного цикла и $\nu_s(\text{Pd}-\text{O})$; 665 $\pi(\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{C})$. $(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)$ -группа: 2817, 2805 $\nu(\text{C}-\text{H}$ от $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1298 (плечо) $\delta_s(\text{C}-\text{H}$ от $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, плоскостные); 1280 и 1268 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{N}-\text{C}$ от $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), перекрывание $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3$ от асас) и деформации хелатного асас -цикла; 1185 $\nu_s(\text{C}-\text{N}-\text{C}$ от $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) и $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH от асас) и деформации хелатного асас -цикла; 1160 и 1141 (плечо) $\nu_s(\text{C}-\text{N}-\text{C}$ от $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1065 (плечо) $\delta(\text{N}-\text{CH}_3$, маятниковое); 998 $\nu_{\text{ас}}(\text{P}-\text{N})$ и деформации хелатного асас -цикла и $\delta(\text{C}-\text{CH}_3$, от асас); 972, 957 $\nu_{\text{ас}}(\text{P}-\text{N})$; 717 $\nu_s(\text{P}-\text{N})$; 734, 703 $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ и $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$; 652 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{H})$ и $\delta(\text{P}-\text{N}-\text{C})$. (BF_4) -группа: 1095, 1052, 1035 $\nu_{\text{ас}}(\text{B}-\text{F})$; 788 и 779 частично разрешены в ИК полосах симметричные колебания $\nu_s(\text{B}-\text{F})$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения.

3.3.20 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бис(трис(диэтиламино)фосфин))палладия тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ (**2.14**) из $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$

0.23 мл (0.800 ммоль) $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору небольшими порциями добавляли 0.1497 г (0.400 ммоль) $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали на вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Образовавшийся осадок лимонного цвета отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). После полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход 83.6% (263 мг). Найдено, %: С, 44.05; Н, 8.54; N, 9.45 для $\text{C}_{29}\text{H}_{67}\text{BF}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$. Рассчитано, %: С, 44.25; Н, 8.58; N, 10.68. Кристаллы пригодные для РСА были получены парофазной диффузией диэтилового эфира в раствор **2.14** в дихлорметане. Данные ${}^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): 5.45 (с, 1H, H, ацетилацетонат), 3.6 – 2.8 (м, 24H, NCH_2CH_3), 1.98 (с, 6H, CH_3 , ацетилацетонат), 1.24 (т, слаб. инт., $J = 7.1$ Гц, 3H, NCH_2CH_3), 1.16 (т, $J = 7.1$ Hz, 33H, NCH_2CH_3). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): δ 99.56 (с, слаб. инт., 0.1P), 93.69 (с, 0.9P). ИК (тонкая пленка, стекла KBr , cm^{-1}): 2967 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{H}$ от CH_3); 2928 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{H}$ от CH_2); 2884 (плечо) $\nu_s(\text{C}-\text{H}$ от CH_3); 2868 $\nu_s(\text{C}-\text{H}$ от CH_2); 1580 $\nu(\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ от асас); 1514 $\nu(\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в асас); 1472 (плечо) $\delta(\text{CCH}$, ножничные от CH_2); 1456 $\delta_{\text{ас}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от NCH_2CH_3) и $\delta(\text{CCH}$, ножничные от CH_2);

1440 (плечо) $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от асас) и $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH от асас, плоскостные); 1377 $\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от NCH_2CH_3); 1362 (плечо) $\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от асас); 1343 $\delta(\text{CCH}$, веерные от CH_2); 1294 $\delta(\text{CCH}$, веерные от CH_2) и $\delta(\text{CCH}$, крутильные от CH_2); 1286 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от асас) и деформации асас-хелатного цикла; 1263 $\delta(\text{CCH}$, крутильные от CH_2); 1195 $\nu_{\text{as}}(\text{CNC}$ от плоско-тригональных PNEt_2); 1174 $\nu_{\text{s}}(\text{CNC}$ от плоско-тригональных PNEt_2); 1158 (плечо) $\nu_{\text{s}}(\text{CNC}$ от пирамидального PNEt_2); 1094, 1052, 1025 $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{F})$ перекрывающие $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{N}$ с участием CNC от PNEt_2); 1015 $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{N}$ с участием CNC от PNEt_2); 955 (оч. слаб.) $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3$ от асас) и деформации хелатного цикла; 935 $\nu_{\text{as}}(\text{NPN}$ с участием $\text{N}-\text{C}$ от $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$); 922 $\nu_{\text{s}}(\text{NPN}$ с участием $\text{N}-\text{C}$ от $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$); 807 (плечо) $\nu_{\text{s}}(\text{B}-\text{F})$; 792 $\delta(\text{CCH}$ от CH_2 , маятниковые); 775 $\delta(\text{C}-\text{CH}_3$, маятниковые) и $\delta(\text{CCH}$ от CH_2 , маятниковые); 686 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{N}$ с участием $\delta(\text{NCC})$ от $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$), перекрывающие деформации хелатного асас-цикла и $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{O})$; 645 $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{N}$ с участием $\delta(\text{NCC})$ от $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$).

3.3.21 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(бис(трис(2-фурил)фосфин)палладия тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ (**2.15**) (TFP-трис(2-фурил)фосфин) из $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$

Навеску 0.200 мг (0.800 ммоль) TFP растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору добавили 0.1497 г (0.400 ммоль) $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. После концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). При добавлении диэтилового эфира, наблюдалось образование желтого маслянистого осадка, который растворили в толуоле (10 мл). Реакционную смесь охладили до -18°C в течение 24ч. Отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход 92.4% (279 мг).

3.3.22 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(бис(трис(2-фурил)фосфин) палладия тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ (**2.15**) (TFP-трис(2-фурил)фосфин) из $\text{Pd}(\text{асас})_2$

Навески 0.200 мг (0.656 ммоль) $\text{Pd}(\text{асас})_2$ и 305 мг (1.31 ммоль) TFP растворили в 30 мл толуола. К образовавшемуся раствору небольшими порциями добавляли 1.62 мл 10 % об. раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.31 ммоль) в CH_2Cl_2 . Охлаждение смеси в течение 10 ч при -18°C приводило к образованию маслообразного осадка оранжевого цвета, который был декантирован и дважды промыт диэтиловым эфиром (2×15 мл). Полученный порошок желтого цвета сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 16 часов. Выход 91% (450 мг). Кристаллы пригодные для РСА были

получены парофазной диффузией диэтилового эфира в раствор **2.14** в дихлорметане. Найдено, %: С, 46.69; Н, 3.20 для $C_{29}H_{25}BF_4O_8P_2Pd$. Рассчитано, %: С, 46.03; Н, 3.33. Данные 1H ЯМР (400 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.98 (с, 6H, H₅, фурил), 7.19 (д, $J = 3.6$ Гц, 6H, H₃, фурил), 6.67 (с, 6H, H₄, фурил), 5.69 (с, 1H, H, ацетилацетонат), 1.83 (s, 6H, H_{ме}, ацетилацетонат). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): $\delta -18.63$. ИК-спектр (тонкая пленка, NaCl, ν , cm^{-1}): комплексный катион: 3151, 3134 $\nu(C-H$ в TFP); 3186 $\nu(C-H$ в TFP) и $\nu(C-H$ от СН в асас); 2964 $\nu_{as}(C-H$ от CH_3 в асас); 2926 и 2815 (слабые) $\nu_s(C-H$ от CH_3 в асас); 1558 (плечо) $\nu(C=O$ и $C=C$ в асас); 1551 $\nu(C=C=O$ в TFP) и деформации фурильного кольца; 1520 $\nu(C=C$ и $C=O$ в асас); 1448 $\nu(C=C$ в TFP) и $\delta_{as}(CCH$ от $C-CH_3$ в асас), а также и деформации фурильного кольца; 1369 $\nu(C=C$ в TFP) и $\delta_s(CCH$ от $C-CH_3$ в асас), а также и деформации фурильного кольца; 1283 (плечо) и 1273 $\nu_s(C-CH_3$ в асас) и деформации асас-хелатного цикла; 1262, 1218, 1167 и 1066 (плечо) $\delta(CCH$ в TFP, плоскостные) и деформации фурильного кольца; 1199 $\delta(CCH$ от СН в асас, плоскостные) и деформации асас-хелатного цикла; 1132 $\nu(C-O-C$ в TFP, квази ν_{as}), сопровождающиеся деформациями фурильного кольца и $\delta(CCH$ в TFP, плоскостные); 1011 $\nu(C-O-C$ в TFP, квази ν_{as}), сопровождающиеся деформациями фурильного кольца и $\delta(CCH$ в TFP, плоскостные); 938 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформации асас-хелатного цикла; 911 и 883 деформации фурильного кольца и $\delta(CCH$ в TFP, вне плоскостные); 838 $\delta(CCH$ в TFP, вне плоскостные) и $\delta(CCH$ от СН в асас, вне плоскостные); 762 $\delta(CCH$ в TFP, вне плоскостные) и $\nu(P-C)$; 687 деформации асас-хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$; 644 $\delta(CCH$ в TFP, вне плоскостные) и деформации фурильного кольца; 625 деформации асас-хелатного цикла; 589 деформации фурильного кольца. Анион $(BF_4)^-$: 1092 (плечо), 1056, 1038 $\nu_{as}(B-F)$; полоса симметричного колебания $\nu_s(B-F)$, проявляющаяся в спектре по причине нарушения симметрии BF_4 около 780 см^{-1} [12], перекрывается сильной полосой вне плоскостных колебаний $\delta(CCH)$ от фурильных колец на 762 см^{-1} .

3.3.23 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(бис(трис(2-тиенил)фосфин)палладия тетрафторобората $[Pd(асас)(ТТР)_2]BF_4$ (**2.16**) (ТТР-трис(2-тиенил)фосфин) из $[Pd(асас)(MeCN)_2]BF_4$

3.2 мл раствора в 1,2-дихлорэтаноле (0.411 ммоль) ТТР растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору добавили 0.0770 г (0.206 ммоль) $[Pd(асас)(MeCN)_2]BF_4$. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. Далее его концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (10мл). Высаживание диэтиловым эфиром привело к образованию маслообразного осадка, который отфильтровали и сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение часа. После промыли толуолом (2×10 мл) и диэтиловым эфиром (1×10 мл). Сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 часов. Выход

83.5%(146 мг). Найдено, %: С, 40.86; Н, 3.02 для $C_{29}H_{25}BF_4O_2P_2PdS_6$. Рассчитано, %: С, 40.83; Н, 2.95. 1H ЯМР (400 МГц, Ацетон- d_6 , 25°C) δ 8.12 – 8.05 (м, 6H, H_{th5}), 7.64 – 7.56 (м, 6H, H_{th3}), 7.28 – 7.22 (м, 6H, H_{fu4}), 5.67 (с, 1H, H_{acac}), 1.74 (с, 6H, H_{Me}). ^{13}C ЯМР (101 МГц, Ацетон- d_6 , 25°C) δ 186.96 (с, $C_{CO-acac}$), 139.73 (вт, $J = 6.5$ Гц, C_{th5}), 136.79 (с, C_{th4}), 128.99 (вт, $J = 7.0$ Гц, C_{th3}), 127.21 (д, $J = 70.5$ Гц, C_{th2}), 25.41 (вт, $^4J_{(P,C)} = 5.5$ Гц, C_{Me}). ^{19}F ЯМР (376 МГц, Ацетон- d_6 , 25°C): δ –151.25, –151.30 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ^{10}B и ^{11}B). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, Ацетон- d_6 , 25°C): δ 3.83 (с). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, cm^{-1}): (ацетилацетонато- κ^2O,O')-группа: 1563 $\nu(C\equiv O$ и $C\equiv C)$; 1519 $\nu(C\equiv C$ и $C\equiv O)$; 1282 (плечо) и 1272 $\nu_s(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 1200 $\delta(C-H$ от CH , плоскостные) и деформации хелатного цикла; 1011 деформации хелатного цикла и $\delta(C-CH_3$, маятниковые) и деформации тиенильного кольца; 937 $\nu_{as}(C-CH_3)$ и деформации хелатного цикла; 845 (плечо) $\delta(C-H$ от CH , вне плоскостные); 684 деформации хелатного цикла и $\nu_s(Pd-O)$; 668 $\pi(CH_3-C(O)\equiv C)$; 602 деформации хелатного цикла. ГТР-группа: 3107, 3092, 3077 $\nu(C-H$ от тиенила); 1494 и 1401 $\nu(C=C$ от тиенила) и деформации кольца; 1332 $\delta(C-H$ от тиенила, алооскостные); 1226 (плечо), 1218 и 1110 (плечо) $\delta(C-H$ от тиенила, плоскостные) и деформации кольца; 1011 деформации кольца и $\delta(C-H$ от тиенила, плоскостные) и деформации асас-хелатного цикла; 914 $\delta(C-H$ от тиенила, вне плоскостные); 854 $\nu(C-S-C$, квази ν_{as}) с деформации кольца и $\delta(C-H$ от тиенила, вне плоскостные); 806 $\nu(C-S-C$, квази ν_s) с деформации кольца и $\delta(C-H$ от тиенила, вне плоскостные); 743, 698 $\delta(C-H$ от тиенила, вне плоскостные); 734 $\delta(C-H$ от тиенила, вне плоскостные) и $\nu(C-S)$ с $\nu(P-C)$; 721 $\nu(P-C)$ с $\nu(C-S)$, 665, 648, 641, 637, 621, 618, 611, 596, 587 деформации кольца; 572 деформации кольца с $\nu(C-S-C)$. (BF_4) -группа: 1100, 1052, 1036 $\nu_{as}(B-F)$.

3.3.24 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил) палладия тетрафторобората $[Pd(acac)(SPhos)]BF_4$ (**2.17**) (SPhos - 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил) из $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$

Навеску 0.1693 г (0.400 ммоль) SPhos растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору небольшими порциями добавляли 0.1497 г (0.400 ммоль). $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$. Полученный оранжевый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. Далее его концентрировали в вакууме до 2 мл, высадили смесью диэтилового и петролейного эфиров (16 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 97,3% (274 мг). Найдено, %: С, 51.57; Н, 5.98 для $C_{31}H_{42}BF_4O_4PPd$. Рассчитано, %: С, 52.97; Н, 6.02. На рисунке 82 представлена нумерация атомов при интерпретации ЯМР 1H (а) и ^{13}C (б).

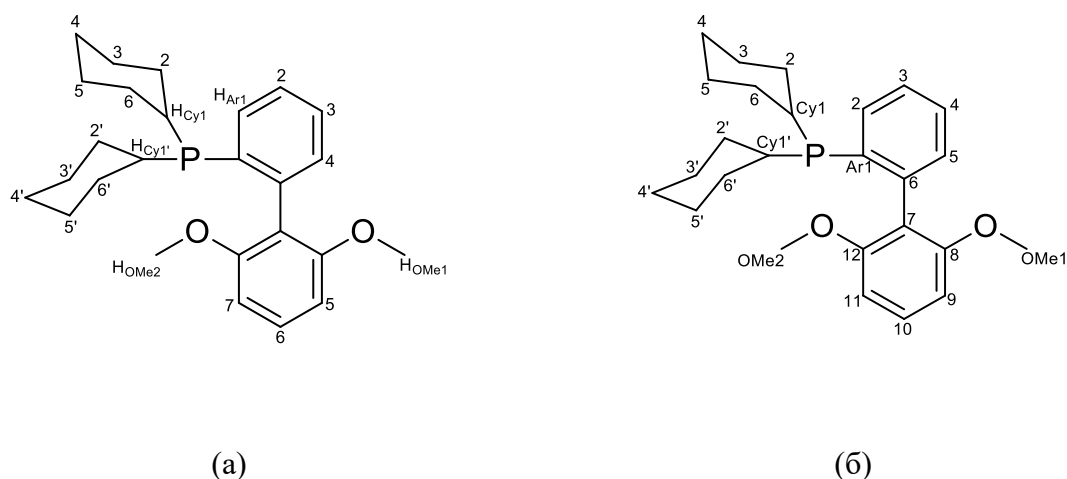


Рисунок 82 – Нумерация атомов при интерпретации ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) для комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ (**2.17**)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 8.28 – 8.15 (м, 1H, H_{Ar6}), 7.62 – 7.40 (м, 3H, $\text{H}_{\text{Ar1-3}}$), 6.80 – 6.66 (м, 1H, H_{Ar4}), 6.57 – 6.47 (м, 2H, $\text{H}_{\text{Ar5,7}}$), 5.26 – 5.22 (два пика, 1H, H_{acac}), 3.85 – 3.70 (два пика, 6H, $\text{H}_{\text{OMe1,2}}$), 2.27 – 2.16 (м, 2H, H_{Cy1}), 2.13 – 2.04 (м, 2H, H_{Cy1}), 1.93 (с, 3H, $\text{H}_{\text{acac-Me}}$), 1.89 (с, 3H, $\text{H}_{\text{acac-Me}}$), 1.85 – 1.62 (м, 9H, H_{Cy1}), 1.60 – 1.06 (м, 9H, H_{Cy1}). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) δ 189.23 (д, $^3J(\text{C,P}) = 3.5$ Гц, $\text{C}_{\text{CO-acac}}$), 183.10 (с, $\text{C}_{\text{CO-acac}}$), 170.55 (с, $\text{C}_{\text{Ar8,12}}$), 147.77 (с, C_{Ar2}), 145.77–145.60 (м, C_{Ar1}), 133.68 (с, C_{Ar6}), 133.20 (с, C_{Ar3}), 132.71 (с, C_{Ar10}), 131.28 (с, C_{Ar4}), 131.17 (с, C_{Ar5}), 128.67 (д, C_{Ar7}), 105.03 (с, $\text{C}_{\text{Ar9,11}}$), 100.07 (с, $\text{C}_{\text{CH-acac}}$), 56.99 (с, $\text{C}_{\text{OMe1,2}}$), 35.69 и 35.43 (с, $\text{C}_{\text{Cy1,Cy1'}}$), 29.68 (д, $J = 7.7$ Гц, $\text{C}_{\text{Cy2,Cy2'}}$), 28.32 и 28.11 (с, $\text{C}_{\text{Cy6,Cy6'}}$), 27.16 (с, $\text{C}_{\text{Cy3,Cy3'}}$), 27.02 (с, $\text{C}_{\text{Cy5,Cy5'}}$), 26.87 (с, $\text{C}_{\text{Cy4,Cy4'}}$), 25.79 (с, $\text{C}_{\text{CH3-acac}}$), 25.60 (д, $\text{C}_{\text{CH3-acac}}$) ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ –153.94, –154.03 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ^{10}B и ^{11}B). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 66.20 (с). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl , cm^{-1}): (ацетилацетонато- κ^2O,O')-группа: 1573 $\nu(\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C})$; 1509 $\nu(\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O})$; 1273 (плечо) и 1281 (плечо) $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформации хелатного цикла; 1183 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH , плоскостные) и деформации хелатного цикла; 1012 деформации хелатного цикла и $\delta(\text{C}-\text{CH}_3$, маятниковые); 958 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ и деформации хелатного цикла; 841 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH , вне плоскостные); 668 деформации хелатного цикла и $\nu_s(\text{Pd}-\text{O})$; 663 $\pi(\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{C})$; 604 деформации хелатного цикла. (SPhos)-группа: 3095, 3071, 3034 $\nu(\text{C}-\text{H}$ от CH , Ar); 1592, 1576, 1559, 1550, 1487, 1437 (плечо), 1416 $\delta_s(\text{O}-\text{CH}_3)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$, Ar) и деформации арильного кольца; 1449 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2 , ножничные); 1341, 1337, 1330, 1296, 1208 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2 , Су, веерные); 1258 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CAr})$; 1189 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$, Ar, плоскостные) и $\delta(\text{O}-\text{CH}_3$, маятниковые); 1172, 1115 (плечо), 1110 (плечо) $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2 , Су, крутильные); 1161 $\delta(\text{C}-\text{H}$, Ar, плоскостные); 1140 $\delta(\text{O}-\text{CH}_3$, маятниковые); 1057 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CAr})$ и $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2 , Су, крутильные) вместе с $\nu(\text{C}-\text{C}$, Су) и

деформацией циклогексильного кольца; 1002 $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{Cy})$ и $\nu_s(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, с деформацией циклогексильных и арильных колец; 989, 917, 896, 892, 886, 869 $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2, Cy , маятниковые); 934 $\delta(\text{C}-\text{H}, \text{Ar}$, вне плоскостные) и $\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2, Cy , маятниковые); 824, 767 (плечо) деформация арильных колец; 821 деформация циклогексильных колец; 778, 765, 757, 753, 746, $\delta(\text{C}-\text{H}, \text{Ar}$, вне плоскостные); 760 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}, \text{Ar})$; 737 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{C}, \text{Cy})$; 725 $\nu_s(\text{P}-\text{C}, \text{Cy})$; 699, 695, 690, 686, 684, 681, 677, 674, 657, 655, 649, 645, 642, 638, 636, 632, 628, 623, 620, 613, 606 деформации циклогексильных и арильных колец. (BF_4) -группа: 1097, 1053, 1036 $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{F})$.

3.3.25 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил)палладия тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ (**2.18**) (XPhos - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил) из $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$

Навеску 0.1966 г (0.400 ммоль) XPhos растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору добавили 0.1497 г (0.400 ммоль). $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$. Полученный желтый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. Раствор концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (15 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 87,7 % (270 мг). Найдено, %: С, 58.84; Н, 7.54 для $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PPd}$. Рассчитано, %: С, 59.35; Н, 7.34. На рисунке 83 представлена нумерация атомов при интерпретации ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б).

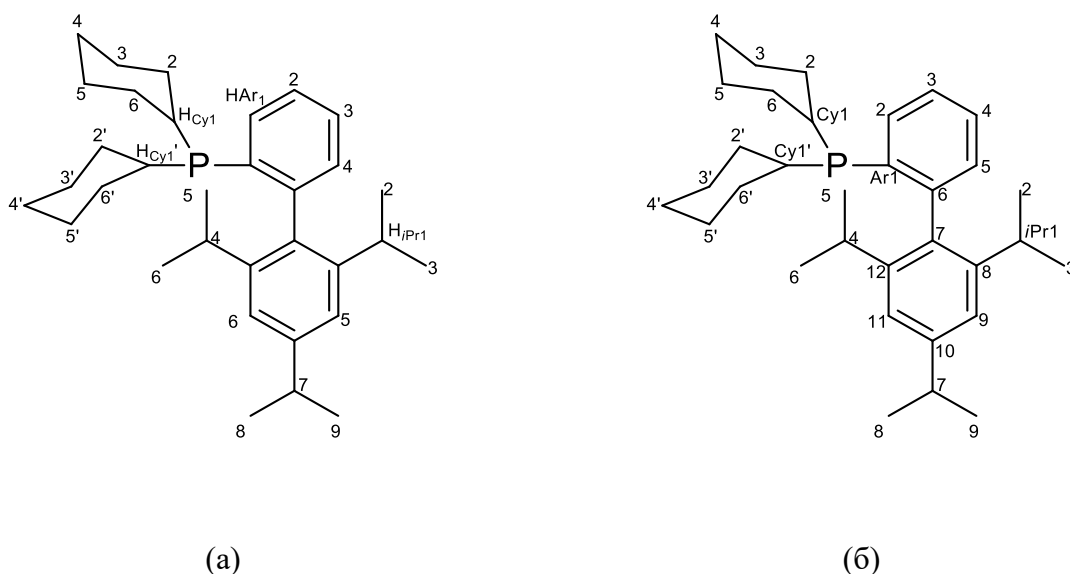


Рисунок 83 – Нумерация атомов при интерпретации ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) для комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ (**2.18**)

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 7.84 – 7.74 (м, 1H, H_{Ar1}), 7.63 – 7.48 (м, 2H, H_{Ar1}), 7.09 (с, 2H, H_{Ar1}), 6.72 – 6.65 (м, 1H, H_{Ar1}), 5.19 (с, 1H, H_{acac}), 3.03 (дкв, ³J_(H,H) = 6.7 Гц, 1H, (CH₃)CH), 2.46 – 2.27 (м, 4H, H_{Cy1}+(CH₃)CH), 2.25 – 2.15 (м, 2H, H_{Cy1}), 2.11 – 1.99 (м, 2H, H_{Cy1}), 1.93 (с, 3H, H_{Me}), 1.87 – 1.77 (м, 4H, H_{Cy1}), 1.74 (с, 3H, H_{Me}), 1.70 – 1.56 (м, 6H, H_{Cy1}), 1.53 (д, ³J_(H,H) = 6.8 Гц, 6H, (CH₃)CH), 1.33 (д, ³J_(H,H) = 6.9 Гц, 6H, (CH₃)CH), 1.45 – 1.03 (м, 6H, H_{Cy1}), 0.90 (д, ³J_(H,H) = 6.7 Гц, 6H, (CH₃)CH). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, 25°C) δ 189.11 (д, ³J_(C,P) = 3.5 Гц, C_{CO-acac}), 183.19 (с, C_{CO-acac}), 163.95 (с, C_{Ar10}), 158.25 (с, C_{Ar8,r12}), 145.15 (д, J_(C,P) = 16.9 Гц, C_{Ar1}), 133.29 (с, C_{Ar2}), 132.91 (с) и 132.16 (д, J_(C,P) = 14.4 Гц, C_{Ar6}), 131.90 (с, C_{Ar3}), 131.44 (с, C_{Ar4}), 129.46 (д, J_(C,P) = 6.9 Гц, C_{Ar7}), 124.83 (с, C_{Ar9} и C_{Ar11}), 100.24 (с, C_{CH-acac}), 37.78 (с, C_{iPr1}), 37.53 (C_{iPr4}), 34.60 (с, C_{Cy1,Cy1'}), 32.85 (с, C_{iPr7}), 29.07 (с, C_{Cy2,Cy2'}), 28.82 (вд, C_{Cy6,Cy6'}), 27.78 и 27.70 (с, C_{Cy3,Cy3'}), 27.31 (с, C_{Cy5,Cy5'}), 27.20 (вд, C_{CH3-iPr2,3}), 27.09 (с, C_{Cy4,Cy4'}), 25.71 (с, C_{CH3-iPr5,6}), 25.49 (с, C_{CH3-acac}), 25.17 (с, C_{CH3-acac}), 23.10 (с, C_{CH3-iPr8,9}). ¹⁹F ЯМР (376 ЯМР, CDCl₃, 25°C): δ –154.32, –154.37 (соотношение интенсивности примерно 20:80, соответствующее естественному содержанию ¹⁰B и ¹¹B). ³¹P{¹H} NMR (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 61.43 (с). ИК (вазелиновое масло, стекла NaCl, см⁻¹): (ацетилацетонато-κ²O,O')-группа: 1564 ν(C[≡]O и C[≡]C); 1514 ν(C[≡]C и C[≡]O); 1270 ν_s(C–CH₃) и деформация хелатного цикла и ν_s(C–CH₃, *i*-Pr от XPhos); 1193 δ(C–H от CH, плоскостные) и деформация хелатного цикла; 1007 деформация хелатного цикла и δ(C–CH₃, маятниковые) и δ(C–CH₃, маятниковые, *i*-Pr от XPhos); 938 ν_{as}(C–CH₃) и деформация хелатного цикла и ν_s(C–CH₃, *i*-Pr от XPhos); 843 δ(C–H от CH, вне плоскостные); 670 деформация хелатного цикла и ν_s(Pd–O); 663 π(CH₃–C(O)[≡]C); 602 деформация хелатного цикла. (XPhos)-группа: 3056, 3045 ν(C–H от CH, Ar); 1604, 1571, 1540, 1490, 1422 (плечо), 1419 (плечо) ν_{as}(C=C, Ar) и деформация арильного кольца; 1447 (плечо) δ(C–H от CH₂, ножничные); 1356 δ(C–CH₃, *i*-Pr); 1326, 1316, 1303, 1296, 1248, 1242, 1228 δ(C–H от CH₂, Cy, веерные); 1213 ν(C–C от *i*-Pr) и δ(C–H от CH₂, Cy, веерные); 1183, 1162, 1136, 1115, 1087 δ(C–H от CH₂, Cy, крутильные); 1176, 1153 δ(C–H, Ar, плоскостные); 1047 ν(C–C, Cy) и деформация циклогексильного кольца и δ(C–H от CH₂, Cy, крутильные); 1028 ν_s(C=C, Ar) и деформации кольца; 1002 ν(C–C, Cy) и ν_s(C=C, Ar), с деформациями циклогексильных и арильных колец; 995, 905, 895, 889, 880, 853 δ(C–H от CH₂, Cy, маятниковые); 931, 920 δ(C–H, Ar, вне плоскостные) и δ(C–H от CH₂, Cy, маятниковые); 874 δ(C–H, Ar, вне плоскостные); 822, 797 деформация арильного кольца; 840, 816 деформация циклогексильного кольца; 772, 754 δ(C–H, Ar, вне плоскостные); 746 ν(P–C_{Ar}, Ar); 732 ν_{as}(P–C, Cy); 722 ν_s(P–C, Cy); 710, 707, 702, 693, 688, 684, 681, 677, 659, 656, 652, 648, 642, 638, 630, 622, 616, 613, 608 деформации арильных и циклогексильных колец. (BF₄)-группа: 1091, 1051, 1034 ν_{as}(B–F).

3.3.26 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропилоксибифенил)палладия тетрафторобората [Pd(acac)(RuPhos)]BF₄ (**2.19**) (RuPhos - 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропилоксибифенил) из [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄

Навеску 0.123 г (0.264 ммоль) RuPhos растворили в 10 мл CH₂Cl₂. К образовавшемуся раствору добавили 0.0987 г (0.264 ммоль). [Pd(acac)(MeCN)₂]BF₄. Полученный оранжевый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. Раствор концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (20 мл). Образовавшийся терракотовый осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×12 мл). Сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 71,8 % (143.6 мг). На рисунке 84 представлена нумерация атомов при интерпретации ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б).

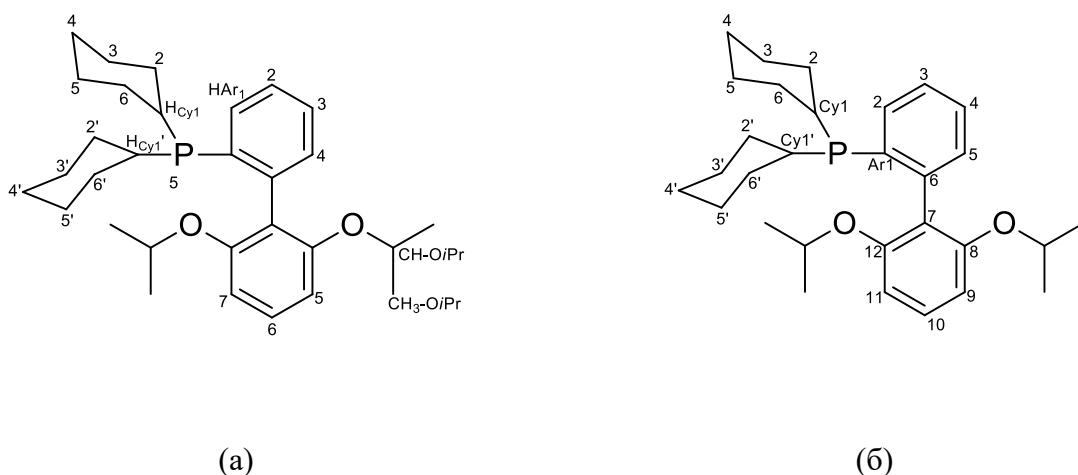


Рисунок 84 – Нумерация атомов при интерпретации ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б) для комплекса [Pd(acac)(RuPhos)]BF₄ (**2.19**)

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 8.27 (т, $J=8.5$ Гц, 1H, H_{Ar6}), 7.62-7.47 (м, 3H, H_{Ar1,2,3}), 6.75-6.68 (м, 1H, H_{Ar4}), 6.49 (д, $J=8.6$ Гц, 2H, H_{Ar5,7}), 5.32 (с, 1H, H_{CH-acac}), 4.69 (м, $J=6.1$ Гц, 2H, H_{CH-OiPr1,4}), 2.36-2.21 (м, 5H, H_{Cy*i*}), 2.01 (с, 3H, H_{CH₃-acac}), 1.97 (с, 3H, H_{CH₃-acac}), 1.85 (м, 10H, H_{Cy*i*}), 1.71-1.59 (м, 2H, H_{Cy*i*}), 1.53-1.39 (м, 3H, H_{Cy*i*}), 1.3 (д, 6H, H_{CH₃-O-iPr*i*}), 1.22-1.19 (м, 2H, H_{Cy*i*}), 1.05 (д, 6H, H_{CH₃-O-iPr*i*}). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 189.03 (с, *транс* по отношению к атому P, C_{CO-acac}), 183.32 (с, C_{CO-acac}), 171.44 (с, C_{Ar8,12}), 148.64 (с, C_{Ar2}), 147.14 (с, C_{Ar1}), 133.56 (с, C_{Ar6}), 133.35 (с, C_{Ar3}), 131.08 (м, C_{Ar4,5,10}), 128.33 (м, C_{Ar7}), 105.58 (с, C_{Ar9,11}), 99.85 (с, C_{CH-acac}), 72.97 (с, C_{CH-OiPr1,4}), 35.79 и 35.52 (с, C_{Cy1,Cy1'}), 28.73 (с, C_{Cy2,Cy2'}), 28.59 (с, C_{Cy6,Cy6'}), 26.71 (м, C_{Cy3,Cy3',Cy5,Cy5'}), 25.85 (с, C_{Cy4,Cy4'}), 25.71 (с, C_{CH₃-acac}), 25.67 (с, C_{CH₃-acac}), 21.55-21.45 (м, C_{CH₃-OiPr2,3}), 21.27-21.18 (м, C_{CH₃-OiPr5,6}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 64.46.

3.3.27 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил)палладия тетрафторобората $[Pd(acac)(DavePhos)]BF_4$ (**2.20**) (*DavePhos* - 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил) из $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$

Навеску 0.1092 г (0.292 ммоль) *DavePhos* растворили в 10 мл CH_2Cl_2 . К образовавшемуся раствору добавили 0.1148 г (0.292 ммоль). $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$. Полученный терракотовый раствор перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре. Раствор концентрировали в вакууме до 2 мл и высадили диэтиловым эфиром (20 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл). Сушили в вакууме (0.4 мм.рт.ст, 25°C) в течение 8 ч. Выход 80,5 % (160.9 мг). На рисунке 85 представлена нумерация атомов при интерпретации ЯМР 1H .

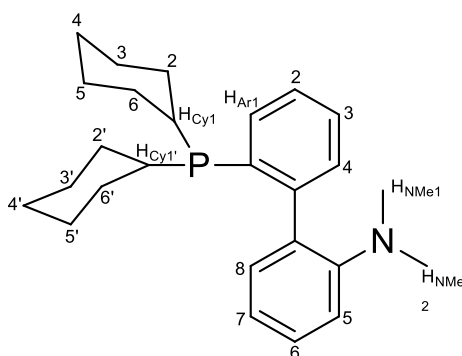


Рисунок 85 – Нумерация атомов при интерпретации ЯМР 1H для комплекса $[Pd(acac)(DavePhos)]BF_4$ (**2.20**)

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25°C, в спектре наблюдается уширение сигнала): δ 7.78-7.31 (ушир, 6H, H_{Ar1}), 7.13-6.92 (ушир, 2H, H_{Ar2}), 5.52 (ушир, $H_{CH-acac}$), 3.50-2.82 (ушир, 6H, $H_{CH_3-NMe_2}$), 2.49-2.04 (ушир, 6H, $H_{C_{y1}}$), 1.94 (ушир, 6H, H_{CH_3-acac}), 1.81-1.19 (ушир, 16H, $H_{C_{y2}}$). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 26.36 (ушир).

3.4 Методики проведения каталитических реакций

3.4.1 Теломеризация бутадиена с метанолом

Все реакции проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 20 мл, изготовленном по индивидуальному заказу. 1,3-Бутадиен конденсировали в реакторе при температуре жидкого

азота (волюмометрический контроль). После добавляли раствор катализатора, метанол и затем реакционную смесь термостатировали в течение необходимого времени. Реакцию останавливали с помощью бани со льдом. Теломеры бутадиена с метанолом были выделены из реакционной смеси при помощи вакуумной перегонки. Для смеси изомерных продуктов теломеризации определен коэффициент отклика пламенно-ионизационного детектора, который принимали независимым от структуры теломера

3.4.2 Теломеризация изопрена с метанолом

Вариант 1: при температуре 25°C: в стеклянный реактор, прогретый в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры в атмосфере аргона, добавляли навеску комплекса палладия, метанол, раствор метилата натрия в метаноле и изопрен. Реакционную смесь термостатировали (25°C) в течение необходимого времени. После окончания реакции в реакционную смесь вводили внутренний стандарт (бензол) и методом ГЖХ определяли, конверсию изопрена и состав продуктов реакции.

Вариант 2: при варьировании температуры реакции: в стеклянный реактор (высокого давления (10 атм)), прогретый в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры в атмосфере аргона, добавляли навеску комплекса палладия, метанол, раствор метилата натрия в метаноле и изопрен. Реакционную смесь термостатировали (от 25°C до 90°C) в течение необходимого времени. Реакцию останавливали с помощью бани со льдом и вводили внутренний стандарт (бензол) и методом ГЖХ определяли, конверсию изопрена и состав продуктов реакции.

Теломеры изопрена с метанолом были выделены из реакционной смеси вакуумной перегонкой. Для смеси изомерных продуктов теломеризации определен коэффициент отклика пламенно-ионизационного детектора, который принимали независимым от структуры теломера

3.4.3 Теломеризация изопрена с диэтиламином

Вариант 1: при температуре 25°C: в стеклянный реактор, прогретый в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры в атмосфере аргона, добавляли навеску комплекса палладия, метанол, воду, изопрен, диэтиламин, уксусную кислоту и затем реакционную смесь термостатировали в течение необходимого времени. После окончания реакции в реакционную смесь вводили внутренний стандарт (толуол) и методом ГЖХ определяли, конверсию изопрена и состав продуктов реакции.

Вариант 2: при температуре 70°C: в металлический реактор и в атмосфере аргона, добавляли навеску палладия, метанол, воду, изопрен и диэтиламин. Реакционную смесь термостатировали при 70°C в течение необходимого количества времени. После окончания реакции в реакционную смесь вводили внутренний стандарт (толуол) и методом ГЖХ определяли, конверсию изопрена и состав продуктов реакции.

Вариант 3: при варьировании температуры реакции: в стеклянный реактор (высокого давления (10 атм)), прогретый в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры в атмосфере аргона, добавляли навеску комплекса палладия, метанол, изопрен и диэтиламин. Реакционную смесь термостатировали в течение необходимого времени. После окончания реакции в реакционную смесь охлаждали холодной водой (льдом) и вводили внутренний стандарт (толуол) и методом ГЖХ определяли, конверсию изопрена и состав продуктов реакции.

Теломеры изопрена с диэтиламином выделяли путем экстракции смесью растворителей (пентан/ДМФА). Нижний слой, который состоял преимущественно из: ДМФА, палладия и небольшого количества продуктов реакции, экстрагировали от верхнего. Верхний слой (пентан, продукты реакции и небольшое количество ДМФА и палладия) отгоняли от пентана. Далее теломеры отогнали при помощи вакуумной перегонки, собирая фракцию при 110°C (10 мм.рт.ст). Для смеси изомерных продуктов теломеризации определен коэффициент ($k=1,22$, относительно толуола) отклика пламенно-ионизационного детектора, который принимали независимым от структуры теломера.

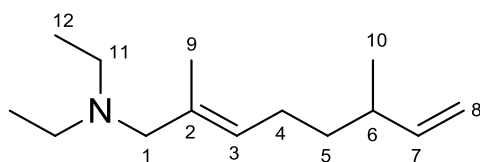
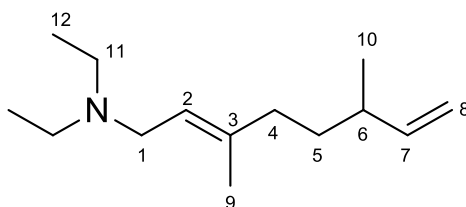
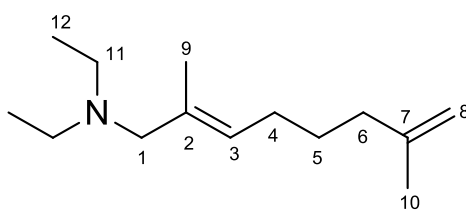


Рисунок 86 – *N,N*-диэтил-2,6-диметил-2,7-октадиенамин (Т1, хвост-голова)

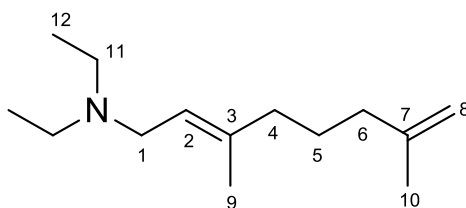
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.58–5.49 (м, 1H, H-7); 5.17–5.12 (м, 1H, H-3), 4.84–4.83 (м, 1H, H-8), 4.80–4.79 (м, 1H, H-8'), 2.73 (с, 2H, H-1), 2.30 (кв, $J=7.13$ Гц, 4H, H-11), 2.01–1.96 (м, 1H, H-6), 1.91–1.86 (м, 2H, H-4), 1.51–1.49 (м, 3H, H-9), 1.29–1.18 (м, 2H, H-5), 0.86 (д, $J=7.13$ Гц, 3H, H-10), 0.85 (т, $J=7.13$, 6H, H-12). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 144.25 (с, C-7), 133.62 (с, C-2), 126.79 (с, C-3), 112.42 (с, C-8), 62.16 (с, C-1), 46.6 (с, C-11), 37.31 (с, C-6), 36.49 (с, C-5), 25.38 (с, C-4), 19.98 (с, C-10), 14.71 (с, C-9), 11.72 (с, C-12).

Рисунок 87 – *N,N*-диэтил-3,6-диметил-2,7-октадиенамин (Т2, голова-голова)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.58–5.49 (м, 1H, H-7), 5.17–5.12 (м, 1H, H-2), 4.80–4.79 (м, 1H, H-8), 4.77–4.76 (м, 1H, H-8'), 2.94–2.91 (м, 2H, H-1), 2.38 (кв, $J=7.19$ Гц, 4H, H-11), 2.01–1.96 (м, 1H, H-6), 1.91–1.86 (м, 2H, H-4), 1.51–1.49 (м, 3H, H-9), 1.29–1.18 (м, 2H, H-5), 0.90 (т, $J=7.19$, 6H, H-12), 0.86 (д, $J=7.19$, 3H, H-10). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 144.25 (с, C-7), 137.21 (с, C-3), 121.92 (с, C-2), 112.42 (с, C-8), 50.44 (с, C-1), 46.6 (с, C-11), 37.2 (с, C-6), 36.49 (с, C-5), 19.98 (с, C-10), 16.09 (с, C-9), 11.72 (с, C-12).

Рисунок 88 – *N,N*-диэтил-2,7-диметил-2,7-октадиенамин (Т3, хвост-хвост)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.17–5.12 (м, 1H, H3), 4.57–4.55 (м, 1H, H-8/H-8'), 4.54–4.52 (м, 1H, H-8/H-8'), 2.74 (с, 2H, H-1), 2.31 (кв, $J=7.11$ Гц, 4H, H-11), 2.01–1.96 (м, 2H, H-4), 1.91–1.86 (м, 2H, H-6), 1.57 (ушир с, 3H, H-10), 1.45–1.35 (м, 2H, H-5), 0.86 (т, $J=7.11$ Гц, 6H, H-12). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 145.27 (с, C-7), 133.9 (с, C-2), 126.64 (с, C-3), 109.74 (с, C-8), 62.16 (с, C-1), 46.34 (с, C-11), 36.49 (с, C-6), 27.56 (с, C-5), 27.23 (с, C-4), 22.12 (с, C-10), 14.71 (с, C-9), 11.54 (с, C-12).

Рисунок 89 – *N,N*-диэтил-3,7-диметил-2,7-октадиенамин (Т4, голова-хвост)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.17–5.12 (м, 1H, H-2), 4.57–4.55 (м, 1H, H-8/H-8'), 4.54–4.52 (м, 1H, H-8/H-8'), 2.94–2.91 (м, 2H, H-1), 2.37 (кв, $J=7.20$ Гц, 4H, H-11), 1.91–1.86 (м, 4H, H-4 и H-6), 1.57 (ушир с, 3H, H-10), 1.45–1.35 (м, 2H, H-5), 0.91 (т, $J=7.20$, 6H, H-12). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 145.2 (с, C-7), 137.45 (с, C-3), 121.67 (с, C-2), 109.74 (с, C-8), 50.44 (с, C-1), 46.34 (с, C-11), 39.22 (с, C-6), 37.29 (с, C-4), 25.38 (с, C-5), 22.12 (с, C-10), 16.00 (с, C-9), 11.54 (с, C-12).

3.4.4 Теломеризация мирцена с диэтиламино

В металлический реактор при атмосфере аргона добавляли навеску палладия, ДМФА, трифенилфосфин, мирцен, диэтиламин и $\text{VF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Реакционную смесь термостатировали при 90°C в течение необходимого времени. После окончания реакции в реакционную смесь вводили внутренний стандарт (бензол) и методом ГЖХ определяли конверсию мирцена и состав продуктов реакции.

Теломеры мирцена с диэтиламино выделяли путем экстракции смесью растворителей (пентан/ДМФА). Нижний слой, который состоял преимущественно из: ДМФА, палладия и небольшого количества продуктов реакции, экстрагировали от верхнего. Верхний слой (пентан, продукты реакции и небольшое количество ДМФА и палладия) отгоняли от пентана. Далее теломеры были отогнаны при помощи вакуумной перегонки, собирая фракцию при 160°C (1 мм.рт.ст).

Для смеси изомерных продуктов теломеризации определен коэффициент ($k=1,25$, относительно бензола) отклика пламенно-ионизационного детектора, который принимали независимым от структуры теломера.

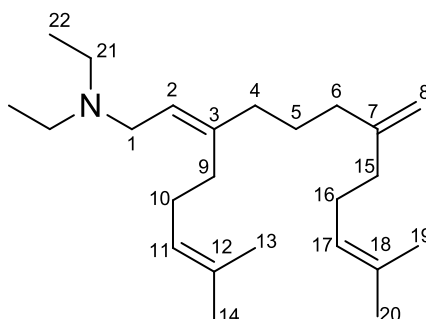


Рисунок 90 – Теломер Т1 мирцена с диэтиламино (голова-хвост, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: *N,N*-диэтил-11-метил-7-метилен-3-(4-метилпент-3-ен-1-ил)додека-2,10-диен-1-амин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.29-5.24 (м, 1H, H-2), 5.13-5.08 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.7 (с, 2H, H-8), 2.91-2.86 (м, 2H, H-1), 2.41 (кв, $J = 7.1$ Гц, 4H, H-21), 2.19 (м, 12H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.65 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.59 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.51-1.45 (м, 2H, H-5), 0.97 (т, $J = 7.3$ Гц, 6H, H-22).

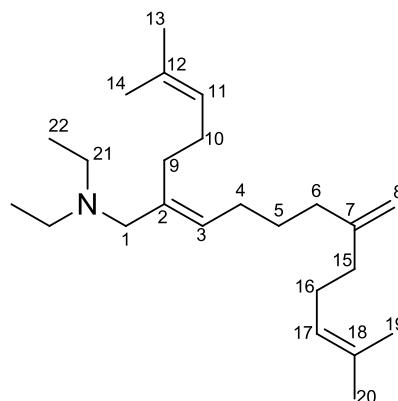


Рисунок 91 – Теломер Т2 мирцена с диэтиламино (хвост-хвост, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: *N,N*-диэтил-11-метил-7-метилен-2-(4-метилпент-3-1-ил)додека-2,10-диен-1-амин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.29-5.24 (м, 1H, H-3), 5.13-5.08 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.7 (с, 2H, H-8), 2.91-2.86 (м, 2H, H-1), 2.40 (кв, $J = 7.0$ Гц, 4H, H-21), 2.19-1.98 (м, 12H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.65 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.59 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.51-1.45 (м, 2H, H-5), 0.96 (т, $J = 7.14$ Гц, 6H, H-22).

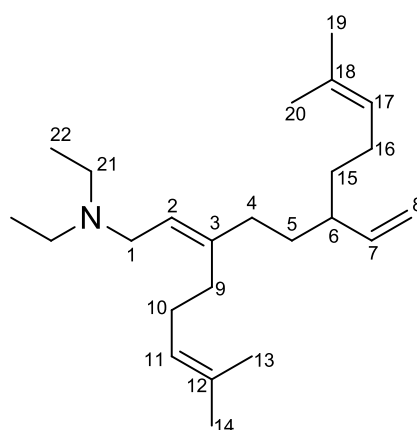


Рисунок 92 – Теломер Т3 мирцена с диэтиламино (голова-голова, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: *N,N*-диэтил-10-метил-3-(4-метилпент-3-ен-1-ил)-6-винилундека-2,9-диен-1-амин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.29-5.24 (м, 2H, H-3 и H-7), 5.13-5.08 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.7 (с, 2H, H-8), 2.91-2.86 (м, 2H, H-1), 2.49 (кв, $J = 7.3$ Гц, 4H, H-21), 2.19-1.98 (м, 11H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.65 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.59 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.51-1.45 (м, 2H, H-5), 1.02 (т, $J = 7.2$ Гц, 6H, H-22).

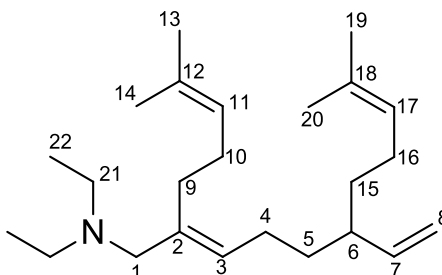


Рисунок 93 – Теломер Т4 мирцена с диэтиламино (хвост-голова, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: *N,N*-диэтил-10-метил-2-(4-метилпент-3-ен-1-ил)-6-винилундека-2,9-1-амин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.29-5.24 (м, 2H, H-3 и H-7), 5.13-5.08 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.7 (с, 2H, H-8), 2.91-2.86 (м, 2H, H-1), 2.49 (кв, $J = 7.0$ Гц, 4H, H-21), 2.19-1.98 (м, 11H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.65 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.59 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.51-1.45 (м, 2H, H-5), 1.01 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H, H-22).

3.4.5 Теломеризация мирцена с пирролидином

В стеклянный реактор с винтовой крышкой, предварительно прогретый и остуженный в токе аргона, добавляли навеску необходимого комплексного соединения палладия, ДМФА, внутренний стандарт (бензол), мирцен, пирролидин и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Реакционную смесь термостатировали при 90°C в течение необходимого количества времени. Методом ГЖХ определяли, конверсию мирцена и состав продуктов реакции.

Теломеры мирцена с пирролидином выделяли путем экстракции смесью растворителей (пентан/ДМФА). Нижний слой, который состоял преимущественно из: ДМФА, палладия и небольшого количества продуктов реакции, экстрагировали от верхнего. Верхний слой (пентан, продукты реакции и небольшое количество ДМФА и палладия) отгоняли от пентана. Далее теломеры отогнали при помощи вакуумной перегонки, собирая фракцию при 160°C (0,5 мм.рт.ст).

Для смеси изомерных продуктов теломеризации определен коэффициент ($k=1,55$, относительно бензола) отклика пламенно-ионизационного детектора, который принимали независимым от структуры теломера.

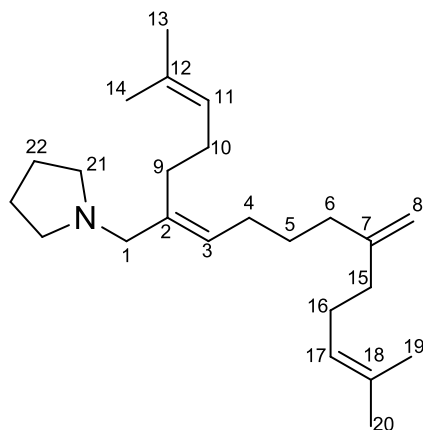


Рисунок 94 – Теломер Т1 мирцена с пирролидином (хвост-хвост, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: 1-(11-метил-7-метилен-2-(4-метилпент-3-ен-1-ил)додека-2,10-диен-1-ил)пирролидин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.27-5.17 (м, 1H, H-3), 5.08-4.96 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.64 (с, 2H, H-8), 3.03-2.86 (м, 2H, H-1), 2.44-2.31 (м, 4H, H-21), 2.04-1.96 (м, 12H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.7-1.62 (м, 4H, H-22), 1.59 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.53 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.47-1.38 (м, 2H, H-5).

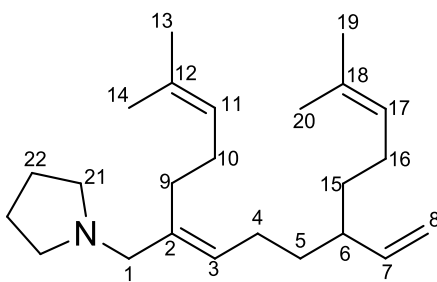


Рисунок 95 – Теломер Т2 мирцена с пирролидином (хвост-голова, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: 1-(10-метил-2-(4-метилпент-3-ен-1-ил)-6-винилундека-2,9-диен-1-ил)пирролидин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.27-5.17 (м, 2H, H-3 и H-7), 5.08-4.96 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.64 (с, 2H, H-8), 3.03-2.86 (м, 2H, H-1), 2.44-2.31 (м, 4H, H-21), 2.04-1.96 (м, 11H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.7-1.62 (м, 4H, H-22), 1.59 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.53 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.47-1.38 (м, 2H, H-5).

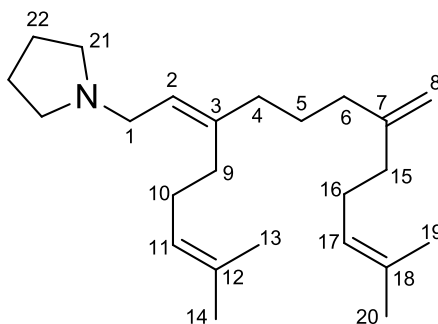


Рисунок 96 – Теломер Т3 мирцена с пирролидином (голова-хвост, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: 1-(11-метил-7-метилен-3-(4-метилпент-3-ен-1-ил)додека-2,10-диен-1-ил)пирролидин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.27-5.17 (м, 1H, H-2), 5.08-4.96 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.64 (с, 2H, H-8), 3.03-2.86 (м, 2H, H-1), 2.44-2.31 (м, 4H, H-21), 2.04-1.96 (м, 12H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.7-1.62 (м, 4H, H-22), 1.59 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.53 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.47-1.38 (м, 2H, H-5).

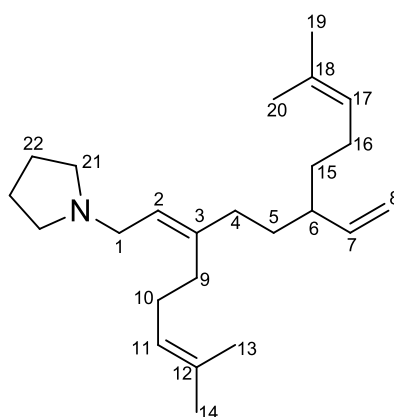


Рисунок 97 – Теломер Т4 мирцена с пирролидином (голова-голова, на рисунке представлена нумерация атомов при описании ЯМР спектров), номенклатурное наименование соединения: 1-(10-метил-3-(4-метилпент-3-ен-1-ил)-6-винилундека-2,9-диен-1-ил)пирролидин

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.27-5.17 (м, 2H, H-2 и H-7), 5.08-4.96 (м, 2H, H-11 и H-17), 4.64 (с, 2H, H-8), 3.03-2.86 (м, 2H, H-1), 2.44-2.31 (м, 4H, H-21), 2.04-1.96 (м, 11H, H-4, H-6, H-9, H-10, H-15, H-16), 1.7-1.62 (м, 4H, H-22), 1.59 (с, 6H, H-14 и H-20), 1.53 (с, 6H, H-13 и H-19), 1.47-1.38 (м, 2H, H-5).

3.5 Методика квантово-химических расчетов

Структуры исследованных соединений оптимизировали в рамках программного пакета ORCA (версии программного пакета 4.2.3 и 5.0.1) [199, 200] в приближении DFT-BP86 [201, 202] с использованием алгоритма RI (resolution of the identity approximation) [203] сочетании с базисным набором Карлсруэ [204, 205] def2-SVP (C, H, B, F, O), def2-TZVP и эффективным остовным потенциалом (ECP) для Pd [206]. Применимость функционала BP86 для предсказания структур соединений переходных металлов хорошо известна [207–212]. Локализацию занятых орбиталей, а также топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM [182] проводили с помощью программы Multiwfn [213].

3.6 Физико-химические методы анализа

Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии Shimadzu QP2010 Ultra³ (капиллярная колонка GSBP-5MS, ЦКП АО ИГУ). Количественный состав продуктов реакции определяли с помощью газо-жидкостного хроматографа Кристалл-5000, капиллярная колонка SGE BPX-5 (30 м × 0.53 мм × 1.0 мкм) или Optima WAX (30 м × 0.53 мм × 1.0 мкм) методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт – толуол, бензол).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker DPX-400»⁴ (ИрИХ СО РАН) или на спектрометре «Oxford X-Pulse»⁵ (ЦКП АО ИГУ). ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ-801⁶ (ЦКП АО ИГУ).

Дифракционные данные РСА для монокристаллов соединений **2.2** (CCDC №1971485), **2.10** (CCDC №1997355), **2.11** (CCDC №1997258), **2.14** (CCDC №2095171), **2.15** (CCDC №2080662) получены при 296 К на монокристалльном дифрактометре BRUKER D8 VENTURE⁷ с детектором PHOTON 100 CMOS с использованием монохроматического MoK α -излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (ИрИХ СО РАН). Структуры расшифрованы и уточнены прямыми методами с использованием программы SHELX [214]. Данные были скорректированы на эффекты поглощения с использованием метода мультисканирования (SADABS). Все неводородные атомы уточнены анизотропно с помощью SHELX [214]. Координаты атомов водорода рассчитаны из геометрических положений.

³ м.н.с Лагода Н.А., канд. хим. наук Ларина Е.В.

⁴ канд. хим. наук, Ушаков И.А.

⁵ д-р. хим. наук Суслов Д.С.

⁶ канд. хим. наук Быков М.В.

⁷ канд. хим. наук Бородина Т.Н.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и оптимизированы методы синтеза 16 новых ацетилацетонатных комплексов палладия. Получено и охарактеризовано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии семейство палладиевых комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^1\text{C})(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$ (где ТОМРР = *трис*(2-метокси)фенилфосфин; $\text{L}^1 = \text{PhCN}$, $\text{L}^2 = \text{PPh}_3$, ТОМРР; $\text{L}^3 = \text{PCyPh}_2$, PCy_2Ph , *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)фосфин, Py , PhCN , CD_3CN ; $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил).

2. Исследовано взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламино, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила так и третичного фосфина типа L^2 . На основании экспериментальных данных высказано предположение, что при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{ТОМРР})]\text{BF}_4$ с диэтиламино образуется комплекс палладия с амидным фрагментом состава $[\text{Pd}(\mu\text{-NEt}_2)(\kappa^2\text{P},\text{O}-\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$.

3. Методом РСА охарактеризованы комплексы состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^1\text{C})(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$ (где ТФР = *трис*(2-фурил)фосфин); структурные параметры для комплексов получены также квантово-химическим расчетом в приближении теории функционала плотности (ТФП). Установлено, что кристаллической структуре $[\text{Pd}(\kappa^2\text{O},\text{O}'-\text{acac})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ наблюдаются короткие контакты типа $\text{H}\cdots\text{F}$. Оценка энергии этих взаимодействий в модели $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ в рамках ТФП варьируются в диапазоне 4.0–6.1 ккал/моль в вакууме и 1.6–3.1 ккал/моль с учетом полярного окружения кристалла. На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках ТФП оценена стерическая затрудненность лиганда $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (конический угол по Толману составляет 170–175°).

4. Показано, что катионные ацетилацетонатные комплексы палладия состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ проявляют активность в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, ТОМРР, PCyPh_2 , PCy_2Ph). Найдены условия, позволяющие

превращать 1,3-бутадиен с конверсией 99.9% и *TON* до 59950 при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71 %(мольн.) под действием $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$.

5. Изучена теломеризация изопрена с метанолом и диэтиламинол при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфоорганическими лигандами различных классов состава $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации с мирценом; предложен способ получения теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{асас}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/m\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил (DavePhos); $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3$, ТОМРР) при $m = 65$ с конверсией 68% и *TON* до 1300 при селективности по теломерам до 93%.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1-MOD	—	1-метоксиокта-2,7-диен
3-MOD	—	3-метоксиокта-1,7-диен
BINAP	—	2,2'- <i>бис</i> (дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
bipy	—	2,2'-бипиридин
BF ₂ (acac)	—	ацетилацетонат дифторида бора
cod	—	1,5-циклооктадиен
DavePhos	—	2-дициклогексилфосфино-2'-(<i>N,N</i> -диметиламино)бифенил
dba	—	дибензалиденацетон
DFT	—	теория функционала плотности (ТФП)
Dipp	—	2,6-диизопропилфенил
Dippf	—	1,1'- <i>бис</i> (диизопропилфосфино)ферроцен
dpre	—	1,2- <i>бис</i> (дифенилфосфино)этан
dppf	—	1,1'- <i>бис</i> (диизопропилфосфино)ферроцен
dpph	—	1,6- <i>бис</i> (дифенилфосфино)гексан
dppp	—	1,3- <i>бис</i> (дифенилфосфино)пропан
dpppt	—	1,5- <i>бис</i> (дифенилфосфино)пентан
dppr	—	1,1'- <i>бис</i> (дифенилфосфино)рутеноцен
dvds	—	1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилсилоксан
НН	—	теломер по типу связывания голова к голове
HMBC	—	вид ЯМР эксперимента, позволяющий выявлять гетероядерные (например, ¹³ C и ¹ H) корреляции через несколько химических связей (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation)
НТ	—	теломер по типу связывания голова к хвосту
IMes	—	1,3-димезитилимидазол-2-илиден
IPr	—	1,3- <i>бис</i> (2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден
Ma	—	(<i>E,E,Z</i>)-1,6,11- <i>трис</i> [(2,4,6-триизопропилфенил)сульфонил]-1,6,11-триазапентадека-3,8,13-триен
Mes	—	2,4,6-триметилфенил, мезитил
MOD	—	метоксиоктадиен
morph	—	морфолин
NHC	—	N-гетероциклический карбен
NOESY	—	ЯМР спектроскопия по методу, основанному на ядерном эффекте Оверхаузера
ОСТ	—	1,3,7-октатриен
OTf	—	трифторметансульфонат
<i>o</i> -Tol	—	<i>орто</i> -толил
P(<i>i</i> -Pr) ₃	—	триизопропилфосфин
P(NEt ₂) ₃	—	<i>трис</i> (диэтиламино)фосфин
P(NMe ₂) ₃	—	<i>трис</i> (диметиламино)фосфин
P(<i>o</i> -Tol) ₃	—	<i>трис</i> (<i>орто</i> -толил)фосфин
P(<i>p</i> -Tol) ₃	—	<i>трис</i> (<i>пара</i> -толил)фосфин
PCy ₂ Ph	—	дициклогексилфенил фосфин
PCyPh ₂	—	дифенилциклогексил фосфин
PMe ₃	—	триметил фосфин
PnBu ₃	—	трибутил фосфин
PNP	—	2,6- <i>бис</i> ((дифенилфосфино)метил)пиридин
P [^] P	—	дифосфин
PR ₃	—	третичный фосфин
<i>p</i> -Tol	—	<i>пара</i> -толил

Py	—	пиридин
RO ⁻	—	алкооксид анион
RuPhos	—	2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил
S1	—	спиновая система 1
S2	—	спиновая система 2
S3	—	спиновая система 3
S [^] As	—	1-(тиометил)-2-(дифениларсино)этан
SIMes	—	1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден
SIPr	—	1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден
S [^] P	—	1-(тиометил)-2-(дифенилфосфино)этан
SPhos	—	2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил
TFE	—	2,2,2-трифторэтанол
TFP	—	<i>трис</i> (2-фурил)фосфин
TH	—	теломер по типу связывания хвост к голове
TOF	—	частота оборотов катализатора
TOMPP	—	<i>трис</i> (<i>орто</i> -метоксифенил)фосфин
TON	—	количество оборотов катализатора
TPPMS	—	3-(дифенилфосфино)бензолсульфонат натрия
TPPTS	—	3,3',3''-фосфанетриилтрис(бензолсульфоокислота)-тринатриевая соль
TT	—	теломер по типу связывания хвост к хвосту
TTMPP	—	<i>трис</i> (2,4,6-триметоксифенил) фосфин
TTP	—	трис(2-тиенил)фосфин
VCH	—	винилциклогексен
XPhos	—	2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил
А	—	продукты гидроаминирования
БД	—	Бутадиен
вд	—	виртуальный дублет
вирт.	—	виртуальный
вт	—	виртуальный триплет
ВЭЖХ	—	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХ	—	газовая хроматография
ГХ-МС	—	газовая хроматография с масс-спектроскопическим детектированием
д	—	Дублет
Д	—	продукты димеризации
дд	—	дублет дублетов
ДМФА	—	N,N-диметилформамид
ИКС	—	инфракрасная спектроскопия
кв	—	квартет
м	—	мультиплет
О	—	продукты олигомеризации
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
с	—	синглет
Т	—	продукты теломеризации
т	—	триплет
T1	—	теломер 1
T2	—	теломер 2
T3	—	теломер 3
T4	—	теломер 4
ТФП	—	теория функционала плотности (DFT)
ушир.	—	уширение
экв.	—	эквивалент
ЯМР	—	ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smutny, E.J. Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis. Reaction with nucleophiles and the synthesis of 1,3,7-octatriene / E.J. Smutny // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89, № 25. – P. 6793–6794. – DOI:10.1021/ja01001a089.
2. Takahashi, S. The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts / S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara // *Tetrahedron Lett.* – 1967. – Vol. 8, № 26. – P. 2451–2453. – DOI:10.1016/S0040-4039(00)90830-X.
3. Telomerization: Advances and Applications of a Versatile Reaction / A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48, № 20. – P. 3598–3614. – DOI:10.1002/anie.200804599.
4. Faßbach, T.A. The Telomerization of 1,3-Dienes – A Reaction Grows Up / T.A. Faßbach, A.J. Vorholt, W. Leitner // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 1153–1166. – DOI:10.1002/cctc.201801821.
5. Dzhemilev, U.M. Hydroamination of conjugated dienes catalyzed by transition metal complexes / U.M. Dzhemilev, G.A. Tolstikov, R.I. Khusnutdinov // *Russ. J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 45, № 7. – P. 957–987. – DOI:10.1134/S107042800907001X.
6. Efficient Bulky Phosphines for the Selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Methanol / M.J.-L. Tschan, E.J. García-Suárez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. van Leeuwen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, № 18. – P. 6463–6473. – DOI:10.1021/ja100521m.
7. Mesnager, J. Isolated-palladium complexes for catalyzed telomerization of butadiene with methanol in the presence of water / J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol. 694, № 16. – P. 2513–2518. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2009.04.012.
8. Industrially applied and relevant transformations of 1,3-butadiene using homogeneous catalysts / J. Yang, P. Wang, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller // *Ind. Chem. Mater.* – 2023. – Vol. 1, № 2. – P. 155–174. – DOI:10.1039/D3IM00009E.
9. Selective dimerization of styrene to 1,3-diphenylbutene-1 in the presence of [(acac)Pd(PAr₃)₂]BF₄/BF₃OEt₂ catalytic systems / D.S. Suslov, V.S. Tkach, M.V. Bykov, M.V. Belova // *Pet. Chem.* – 2011. – Vol. 51, № 3. – P. 157–163. – DOI:10.1134/S0965544111030157.
10. Palladium(II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and diphosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1,3-dienes with diethylamine / D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Belova, P.A. Abramov, V.S. Tkach // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 752. – P. 37–43. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2013.11.017.
11. Cationic acetylacetonate palladium complexes/boron trifluoride etherate catalyst systems for polymerization of 5-methoxycarbonylnorbornene / D.S. Suslov, M.V. Bykov, A.V. Kuzmin, P.A.

- Abramov, O.V. Kravchenko, M.V. Pakhomova, A.V. Rokhin, I.A. Ushakov, V.S. Tkach // *Catal. Commun.* – 2018. – Vol. 106. – P. 30–35. – DOI:10.1016/j.catcom.2017.12.010.
12. Polymerization of phenylacetylene by cationic acetylacetonate palladium complexes / D.S. Suslov, M.V. Pakhomova, M.V. Bykov, I.A. Ushakov, V.S. Tkach // *Catal. Commun.* – 2019. – Vol. 119. – P. 16–21. – DOI:10.1016/j.catcom.2018.10.010.
13. Synthesis, characterization, and application for addition polymerization of norbornene of novel acetylacetonate bis(anilines) palladium (II) complexes / D.S. Suslov, M.V. Bykov, P.A. Abramov, M.V. Pakhomova, I.A. Ushakov, V.K. Voronov, V.S. Tkach // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 66. – P. 1–4. – DOI:10.1016/j.inoche.2016.01.022.
14. Cationic acetylacetonate palladium complexes/boron trifluoride etherate catalyst systems for hydroamination of vinylarenes using arylamines / D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Pakhomova, P.A. Abramov, I.A. Ushakov, V.S. Tkach // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 94. – P. 69–72. – DOI:10.1016/j.catcom.2017.02.004.
15. Nucleophilic attack on coordinated imines: The synthesis of C-bonded acetylacetonates of palladium(II) and mechanistic insights / T. Birkle, A. Carbayo, J.V. Cuevas, G. García-Herbosa, A. Muñoz // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 2, № 13. – P. 2259–2266. – DOI:10.1002/ejic.201101434.
16. Isolation of a postulated intermediate in the Stille reaction. Synthesis of 2-arylaazoarylphosphonium salts via C-P coupling. Synthesis of acetone complexes of palladium(II). / J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini // *New J. Chem.* – 1996. – Vol. 20. – P. 345–356.
17. ³¹P NMR Spectroscopy as a Powerful Tool for the Determination of Enantiomeric Excess and Absolute Configurations of α -Amino Acids / J. Bravo, C. Cativiela, J.E. Chaves, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42, № 4. – P. 1006–1013. – DOI:10.1021/ic0204878.
18. Pd-(MOP) Chemistry: Novel Bonding Modes and Interesting Charge Distribution / P. Dotta, P.G.A. Kumar, P.S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato // *Organometallics.* – 2003. – Vol. 22, № 25. – P. 5345–5349. – DOI:10.1021/om030555d.
19. Mono- and di-nuclear palladium(II) complexes with bulky arsino(phosphino)methanes in different coordination modes / U. Schmidt, K. Ilg, C.D. Brandt, H. Werner // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – № 14. – P. 2815–2824. – DOI:10.1039/b202879b.
20. Bárta, O. The protonation state governs the coordination of phosphinoferrocene guanidines / O. Bárta, I. Císařová, P. Štěpnička // *Dalton Trans.* – 2021. – Vol. 50, № 41. – P. 14662–14671. – DOI:10.1039/D1DT02884G.
21. Synthesis and electrochemistry of nickel(II)porphyrins bearing external palladium(II) or platinum(II) complexes / H. Dekkiche, M.-A. Carvalho, C. Jeandon, L. Karmazin, C. Boudon, L.

- Ruhlmann, R. Ruppert // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. – 2021. – Vol. 25, № 10n12. – P. 1133–1142. – DOI:10.1142/S1088424621501066.
22. Feizi-Dehnayebi, M. A novel palladium(II) antitumor agent: Synthesis, characterization, DFT perspective, CT-DNA and BSA interaction studies via in-vitro and in-silico approaches / M. Feizi-Dehnayebi, E. Dehghanian, H. Mansouri-Torshizi // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2021. – Vol. 249. – P. 119215. – DOI:10.1016/j.saa.2020.119215.
23. Palladium(ii)-Acetylacetonato Complexes with Mesoionic Carbenes: Synthesis, Structures and Their Application in the Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction / L. Hettmanczyk, B. Schmid, S. Hohloch, B. Sarkar // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21, № 11. – P. 1561. – DOI:10.3390/molecules21111561.
24. Synthesis of Novel Palladium Complexes Containing β -Diketonate and NHC Ligands and their Catalytic Ability for Addition Polymerizations of the Functional Norbornenes / D.J. Lee, M. Kim, C.K. Kim, I.M. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 40, № 7. – P. 710–718. – DOI:10.1002/bkcs.11761.
25. Four Alkoxohexavanadate-Based Pd-Polyoxovanadates as Robust Heterogeneous Catalysts for Oxidation of Benzyl-Alkanes / J.-K. Li, X.-Q. Huang, S. Yang, H.-W. Ma, Y.-N. Chi, C.-W. Hu // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54, № 4. – P. 1454–1461. – DOI:10.1021/ic502447b.
26. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of $[M^II(acac)_2]$ Species into Three-Dimensional Networks / A.V. Rozhkov, A.S. Novikov, D.M. Ivanov, D.S. Bolotin, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18, № 6. – P. 3626–3636. – DOI:10.1021/acs.cgd.8b00408.
27. Expanding the Role of Dimeric Species: On-Cycle Involvement, Improved Stability, and Control of Stereo-Specificity. A Case Study of Atom-Economic Catalytic Hydrothiolation / L.T. Sahharova, J.V. Burykina, A.Yu. Kostyukovich, D.B. Eremin, D.A. Boiko, A.N. Fakhrutdinov, V.P. Ananikov // *ACS Catal.* – 2023. – Vol. 13, № 6. – P. 3591–3604. – DOI:10.1021/acscatal.2c06406.
28. $[Pd(IPr^*R)(acac)Cl]$: Efficient bulky Pd-NHC catalyst for Buchwald-Hartwig C-N cross-coupling reaction / X. Tian, J. Lin, S. Zou, J. Lv, Q. Huang, J. Zhu, S. Huang, Q. Wang // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 861. – P. 125–130. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2018.02.035.
29. $[Pd(NHC)(acac)Cl]$: Well-Defined, Air-Stable, and Readily Available Precatalysts for Suzuki and Buchwald–Hartwig Cross-coupling (Transamidation) of Amides and Esters by N–C/O–C Activation / T. Zhou, G. Li, S.P. Nolan, M. Szostak // *Org. Lett.* – 2019. – Vol. 21, № 9. – P. 3304–3309. – DOI:10.1021/acs.orglett.9b01053.
30. An effective route for the synthesis of cationic palladium complexes of general formula $[(Acac)PdL_1L_2]^+A^-$ / V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren, G.V. Ratovskii, A.V. Rohin, T.

- Felix, F.K. Schmidt // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693, № 12. – P. 2069–2073. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2007.12.019.
31. [Pd(acac)(MeCN)₂][BF₄]: air-tolerant, activator-free catalyst for alkene dimerization and polymerization / D.S. Suslov, M.V. Bykov, P.A. Abramov, M.V. Pahomova, I.A. Ushakov, V.K. Voronov, V.S. Tkach // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, № 126. – P. 104467–104471. – DOI:10.1039/C5RA24591E.
32. [Pd(acac)(L)₂][BF₄] (L = morpholine, diethylamine, dibutylamine, dioctylamine): Synthesis, structure and their catalytic activity / D.S. Suslov, M.V. Bykov, G.V. Ratovskii, P.A. Abramov, M.V. Pahomova, I.A. Ushakov, V.K. Voronov, V.S. Tkach // *J. Mol. Struct.* – 2017. – Vol. 1133. – P. 411–421. – DOI:10.1016/j.molstruc.2016.12.025.
33. Cationic palladium(II)–acetylacetonate complexes bearing α -diimine ligands as catalysts in norbornene polymerization / D.S. Suslov, M.V. Pahomova, P.A. Abramov, M.V. Bykov, V.S. Tkach // *Catal. Commun.* – 2015. – Vol. 67. – P. 11–15. – DOI:10.1016/j.catcom.2015.03.022.
34. Tkach, V.S. Application of BF₃OEt₂ as multifunctional component of active in the transformation of unsaturated hydrocarbons Pd(II) and Ni(0,I,II) based catalytic systems / V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren // *Boron: Compounds, Production and Application* / ed. G.L. Perkins. – New York : Nova Science Publishers, Inc., 2011 – P. 355–390. – ISBN: 978-1-61761-760-7.
35. Behr, A. Telomerization of Dienes by Homogeneous Transition Metal Catalysts / A. Behr // *Aspects of Homogeneous Catalysis: A Series of Advances : Aspects of Homogeneous Catalysis* / ed. R. Ugo. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1984 – P. 3–73. – ISBN: 978-94-009-6363-4.
36. Palladium-catalyzed asymmetric telomerization of isoprene. Preparation of optically active citronellol / M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – Vol. 232, № 1. – P. 89–98. – DOI:10.1016/S0022-328X(00)86853-9.
37. Leeuwen, P.W.N.M. van New processes for the selective production of 1-octene / P.W.N.M. van Leeuwen, N.D. Clément, M.J.-L. Tschan // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 255, № 13. – P. 1499–1517. – DOI:10.1016/j.ccr.2010.10.009.
38. Control of Chemo- and Regioselectivity in the Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol – Catalysis and Mechanism / F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 2000, № 8. – P. 1825–1832. – DOI:10.1002/1099-0682(200008)2000:8<1825::AID-EJIC1825>3.0.CO;2-5.
39. Пат. 5254782А США, МПК C07C41/06. Continuous process for the telomerization of conjugated dienes/ B.J. Schaart, H.L. Pelt, G.B. Jacobsen; заявитель и патентообладатель Dow Chemical Co — № US07768541; заявл. 21.12.1990; опублик. 19.10.1993. — [7 с.]. / B.J. Schaart, H.L. Pelt, G.B. Jacobsen; заявл. 21.12.1990.

40. Kelly, M. Kelly M. On Purpose Octene-1 by Dow's Butadiene Telomerization Process [Электронный ресурс] / M. Kelly. - IHS Chemical Process Economics Program, 2014. - URL: https://www.spglobal.com/pdf/RW2014-13-toc_214324110917062932.pdf (дата обращения: 24.08.2023).
41. Telomerization of 1,3-butadiene with alcohols catalyzed by homogeneous palladium(0) complexes in the presence of mono- and diphosphine ligands / F. Benvenuti, C. Carlini, M. Lami, M. Marchionna, R. Patrini, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1999. – Vol. 144, № 1. – P. 27–40. – DOI:10.1016/S1381-1169(98)00349-5.
42. Пат. EP 97944767A, МПК C07C29/36. Process for telomerizing dienes/ A. Tafesh, M. Beller, J. Krause; заявитель и патентообладатель: Celanese Sales Germany GmbH — №EP97944767A; заявл. 18.08.1997; опубл. 23.06.1999
43. Пат. EP 0542366B1, МПК C07B41/02. Process for the telomerization of conjugated alkadienes/ E. Drent; заявитель и патентообладатель: Shell Internationale Research Maatschappij BV — №EP92203452A; заявл. 10.11.1992; опубл. 25.02.1998. — [8 с.]. / E. Drent; заявл. 10.11.1992.
44. A Highly Efficient Catalyst for the Telomerization of 1,3-Dienes with Alcohols: First Synthesis of a Monocarbene-palladium(0)-Olefin Complex / R. Jackstell, M. Gómez Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41, № 6. – P. 986–989. – DOI:10.1002/1521-3773(20020315)41:6<986::AID-ANIE986>3.0.CO;2-M.
45. Пат. 20040242949A1 США, МПК B01J31/248. Process for the telomerization of a conjugated diene, catalyst and bidentate ligand useful therein/ E. Drenr, M. Eberhard, P. Pringle, R. Made; заявитель и патентообладатель: Shell Oil Company — №US34820501P; заявл. 01.07.2004; опубл. 02.12.2004. — [11 с.]. / E. Drent, M. Eberhard, P. Pringle, R. Made; заявл. 01.07.2004.
46. Base-free Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Carbohydrates and Sugar Alcohols / P.J.C. Hausoul, P.C.A. Bruijninx, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen // *ChemSusChem.* – 2009. – Vol. 2, № 9. – P. 855–858. – DOI:10.1002/cssc.200900115.
47. Facile Access to Key Reactive Intermediates in the Pd/PR₃-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene / P.J.C. Hausoul, A.N. Parvulescu, M. Lutz, A.L. Spek, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, R.J.M. Klein Gebbink // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, № 43. – P. 7972–7975. – DOI:10.1002/anie.201003090.
48. Highly Active Catalysts for the Telomerization of Crude Glycerol with 1,3-Butadiene / R. Palkovits, I. Nieddu, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen // *ChemSusChem.* – 2008. – Vol. 1, № 3. – P. 193–196. – DOI:10.1002/cssc.200700147.
49. Palladium-Based Telomerization of 1,3-Butadiene with Glycerol Using Methoxy-Functionalized Triphenylphosphine Ligands / R. Palkovits, I. Nieddu, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein

Gebbink, B.M. Weckhuysen // *Chem. – Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, № 29. – P. 8995–9005. – DOI:10.1002/chem.200800792.

50. Large P–P Distance Diphosphines and Their Monophosphine Analogues as Ligands in the Palladium-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene and Methanol / M.J.-L. Tschan, J.-M. López-Valbuena, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. van Leeuwen // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30, № 4. – P. 792–799. – DOI:10.1021/om100980m.

51. SPANphos: A C₂-Symmetric trans-Coordinating Diphosphane Ligand / Z. Freixa, M.S. Beentjes, G.D. Batema, C.B. Dieleman, G.P.F. van Strijdonck, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, J. Fraanje, K. Goubitz, P.W.N.M. van Leeuwen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42, № 11. – P. 1284–1287. – DOI:10.1002/anie.200390330.

52. An approach to bimetallic catalysts by ligand design / J.M. López-Valbuena, E.C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39, № 36. – P. 8560–8574. – DOI:10.1039/C0DT00011F.

53. Intermediates in the palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes. 2. Preparation and structure of (.eta.1,.eta.3-octadienediyl)palladium complexes / R. Benn, P.W. Jolly, R. Mynott, B. Raspe, G. Schenker, K.P. Schick, G. Schroth // *Organometallics*. – 1985. – Vol. 4, № 11. – P. 1945–1953. – DOI:10.1021/om00130a005.

54. Intermediates in the palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes. The reaction of (.eta.1,.eta.3-octadienediyl)palladium complexes with acidic substrates / P.W. Jolly, R. Mynott, B. Raspe, K.P. Schick // *Organometallics*. – 1986. – Vol. 5, № 3. – P. 473–481. – DOI:10.1021/om00134a014.

55. Klinkenberg, J.L. Sterically Encumbered and Poorly Electron-Donating Oxaphosphaadamantane Ligands for the Pd-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol / J.L. Klinkenberg, K.P. Lawry // *Org. Process Res. Dev.* – 2019. – Vol. 23, № 8. – P. 1654–1658. – DOI:10.1021/acs.oprd.9b00018.

56. General Routes to Alkyl Phosphatrioxadamantane Ligands / J.H. Downing, J. Floure, K. Heslop, M.F. Haddow, J. Hopewell, M. Lusi, H. Phetmung, A.G. Orpen, P.G. Pringle, R.I. Pugh, D. Zambrano-Williams // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27, № 13. – P. 3216–3224. – DOI:10.1021/om800141y.

57. Epstein, M. A Novel Phosphorus Heterocyclic System from the Reactions of Phosphine and Primary Phosphines with 2,4-Pentanedione / M. Epstein, S.A. Buckler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83, № 15. – P. 3279–3282. – DOI:10.1021/ja01476a024.

58. Clarke, M.L. Highly Regioselective Rhodium-Catalysed Hydroformylation of Unsaturated Esters: The First Practical Method for Quaternary Selective Carbonylation / M.L. Clarke, G.J. Roff // *Chem. – Eur. J.* – 2006. – Vol. 12, № 31. – P. 7978–7986. – DOI:10.1002/chem.200600914.

59. Phenylphosphatrioxa- adamantanes : bulky, robust, electron-poor ligands that give very efficient rhodium(i) hydroformylation catalysts / R. Angharad Baber, M. L. Clarke, K. M. Heslop, A. C. Marr, A. Guy Orpen, P. G. Pringle, A. Ward, D. E. Zambrano-Williams // Dalton Trans. – 2005. – Vol. 0, № 6. – P. 1079–1085. – DOI:10.1039/B418259F.
60. Пат. 7449607B2 США, МПК В01J31/2485. Process of preparing glycolaldehyde/ K.Q.A. Lenero, E. Drent, R.V. Ginkel, R.I. Pugh ; заявитель и патентообладатель: Shell Oil Company — № EP03257883 ; заявл. 15.12.2004 ; опубл. 11.11.2008. — [7 с.]. / K.Q.A. Leñero, E. Drent, R.V. Ginkel, R.I. Pugh ; заявл. 15.12.2004.
61. Heterogeneous palladium-catalyzed telomerization of myrcene with glycerol derivatives in supercritical carbon dioxide: a facile route to new building blocks / J.M. Lopes, Z. Petrovski, R. Bogel-Łukasik, E. Bogel-Łukasik // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, № 8. – P. 2013–2016. – DOI:10.1039/C1GC15313G.
62. I. Pugh, R. Tandem isomerisation–carbonylation catalysis: highly active palladium(ii) catalysts for the selective methoxycarbonylation of internal alkenes to linear esters / R. I. Pugh, E. Drent, P. G. Pringle // Chem. Commun. – 2001. – Vol. 0, № 16. – P. 1476–1477. – DOI:10.1039/B103754B.
63. A. Fuentes, J. Application of palladium (trioxo-adamantyl cage phosphine)chloride complexes as catalysts for the alkoxy carbonylation of styrene ; Pd catalysed tert-butoxycarbonylation of styrene / J. A. Fuentes, A.M. Z. Slawin, M. L. Clarke // Catal. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 715–718. – DOI:10.1039/C2CY00521B.
64. Cage Phosphinites: Ligands for Efficient Nickel-Catalyzed Hydrocyanation of 3-Pentenenitrile / I.S. Mikhel, M. Garland, J. Hopewell, S. Mastroianni, C.L. McMullin, A.G. Orpen, P.G. Pringle // Organometallics. – 2011. – Vol. 30, № 5. – P. 974–985. – DOI:10.1021/om101023e.
65. Amézquita-Valencia, M. PdI₂-Catalyzed Regioselective Cyclocarbonylation of 2-Allyl Phenols to Dihydrocoumarins / M. Amézquita-Valencia, H. Alper // Org. Lett. – 2014. – Vol. 16, № 22. – P. 5827–5829. – DOI:10.1021/ol5029157.
66. Awuah, E. Access to Flavones via a Microwave-Assisted, One-Pot Sonogashira–Carbonylation–Annulation Reaction / E. Awuah, A. Capretta // Org. Lett. – 2009. – Vol. 11, № 15. – P. 3210–3213. – DOI:10.1021/ol901043q.
67. Xu, T. Palladium-catalyzed aminocarbonylation of aryl iodides using aqueous ammonia / T. Xu, H. Alper // Tetrahedron Lett. – 2013. – Vol. 54, № 40. – P. 5496–5499. – DOI:10.1016/j.tetlet.2013.07.143.
68. Solid-phase Suzuki cross-coupling reactions using a phosphine ligand based on a phosphadamantane framework / S.A. Ohnmacht, T. Brenstrum, K.H. Bleicher, J. McNulty, A. Capretta // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45, № 29. – P. 5661–5663. – DOI:10.1016/j.tetlet.2004.05.110.

69. Phospha-adamantanes as ligands for organopalladium chemistry: aminations of aryl halides / D. Gerristma, T. Brenstrum, J. McNulty, A. Capretta // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45, № 45. – P. 8319–8321. – DOI:10.1016/j.tetlet.2004.09.067.
70. Phosphaadamantanes as Ligands for Palladium Catalyzed Cross-Coupling Chemistry: Library Synthesis, Characterization, and Screening in the Suzuki Coupling of Alkyl Halides and Tosylates Containing β -Hydrogens with Boronic Acids and Alkylboranes / T. Brenstrum, D.A. Gerristma, G.M. Adjabeng, C.S. Frampton, J. Britten, A.J. Robertson, J. McNulty, A. Capretta // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69, № 22. – P. 7635–7639. – DOI:10.1021/jo048875+.
71. Novel Class of Tertiary Phosphine Ligands Based on a Phospha-adamantane Framework and Use in the Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides under Mild Conditions / G. Adjabeng, T. Brenstrum, J. Wilson, C. Frampton, A. Robertson, J. Hillhouse, J. McNulty, A. Capretta // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5, № 6. – P. 953–955. – DOI:10.1021/ol0341647.
72. Palladium Complexes of 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,8-trioxa-6-phenyl-6-phosphaadamantane: Synthesis, Crystal Structure and Use in the Suzuki and Sonogashira Reactions and the α -Arylation of Ketones / G. Adjabeng, T. Brenstrum, C.S. Frampton, A.J. Robertson, J. Hillhouse, J. McNulty, A. Capretta // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69, № 15. – P. 5082–5086. – DOI:10.1021/jo049474x.
73. Palladium-catalyzed 1,3-butadiene telomerization with methanol. Improved catalyst performance using bis-o-methoxy substituted triarylphosphines / J.R. Briggs, H. Hagen, S. Julka, J.T. Patton // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696, № 8. – P. 1677–1686. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2011.02.007.
74. Tolman, C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis / C.A. Tolman // *Chem. Rev.* – 1977. – Vol. 77, № 3. – P. 313–348. – DOI:10.1021/cr60307a002.
75. Shaughnessy, K.H. Hydrophilic Ligands and Their Application in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions / K.H. Shaughnessy // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109, № 2. – P. 643–710. – DOI:10.1021/cr800403r.
76. Homogeneously Catalyzed 1,3-Diene Functionalization – A Success Story from Laboratory to Miniplant Scale / N. Herrmann, D. Vogelsang, A. Behr, T. Seidensticker // *ChemCatChem.* – 2018. – Vol. 10, № 23. – P. 5342–5365. – DOI:10.1002/cctc.201801362.
77. Homogeneous telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of palladium catalysts modified by hybrid chelate ligands / F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1999. – Vol. 140, № 2. – P. 139–155. – DOI:10.1016/S1381-1169(98)00234-9.

78. Zwitterionic phosphonium ligands: synthesis, characterization and application in telomerization of 1,3-butadiene / A. Pews-Davtyan, R. Jackstell, A. Spannenberg, M. Beller // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52, № 48. – P. 7568–7571. – DOI:10.1039/C6CC02747D.
79. 1,3-Butadiene telomerization with methanol catalyzed by heterogenized palladium(II) complexes anchored to polymer-bound bis(diphenylphosphino)methane moieties / F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1999. – Vol. 139, № 2. – P. 177–187. – DOI:10.1016/S1381-1169(98)00215-5.
80. Selective telomerization of butadiene with various nucleophiles catalyzed by polymer-bound palladium(0) complexes / K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol. 46, № 11. – P. 2356–2362. – DOI:10.1021/jo00324a029.
81. 1,3-butadiene telomerization with methanol catalyzed by heterogenized palladium complexes / F. Benvenuti, C. Carlini, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, M. Marchionna, R. Patrini // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1999. – Vol. 137, № 1. – P. 49–63. – DOI:10.1016/S1381-1169(98)00074-0.
82. Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids / J.E.L. Dullius, P.A.Z. Suarez, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17, № 5. – P. 815–819. – DOI:10.1021/om970982p.
83. Prinz, T. Two-Phase Catalysis: A Strategy for Avoiding Consecutive Reactions as Exemplified in the Telomerization of Butadiene and Ammonia / T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – Vol. 35, № 15. – P. 1708–1710. – DOI:10.1002/anie.199617081.
84. Palladium catalyzed telomerization of butadiene with water in a two phase system: drastic effect of the amine structure on the rate and selectivity / E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1995. – Vol. 97, № 1. – P. 29–33. – DOI:10.1016/1381-1169(94)00072-7.
85. 15-Membered macrocyclic triolefin: role in recovering active palladium catalyst for the telomerization of butadiene with methanol / B. Estrine, B. Blanco, S. Bouquillon, F. Hénin, M. Moreno-Mañas, J. Muzart, C. Pena, R. Pleixats // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. 42, № 40. – P. 7055–7057. – DOI:10.1016/S0040-4039(01)01464-2.
86. Recycling in telomerization of butadiene with methanol and phenol: Pd–KF/Al₂O₃ as an active heterogeneous catalyst system / B. Estrine, R. Soler, C. Damez, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart // *Green Chem.* – 2003. – Vol. 5, № 6. – P. 686–689. – DOI:10.1039/B311129F.
87. Efficient telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of in situ generated palladium(0)carbene complexes / R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2002. – Vol. 185, № 1. – P. 105–112. – DOI:10.1016/S1381-1169(02)00068-7.

88. An Industrially Viable Catalyst System for Palladium-Catalyzed Telomerizations of 1,3-Butadiene with Alcohols / R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M.S. Viciu, S.P. Nolan, M. Beller // *Chem. – Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, № 16. – P. 3891–3900. – DOI:10.1002/chem.200400182.
89. Behr, A. Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ethylene glycol in liquid single phase and biphasic systems: control of selectivity and catalyst recycling / A. Behr, M. Urschey // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2003. – Vol. 197, № 1. – P. 101–113. – DOI:10.1016/S1381-1169(02)00599-X.
90. Behr, A. Highly Selective Biphasic Telomerization of Butadiene with Glycols: Scope and Limitations / A. Behr, M. Urschey // *Adv. Synth. Catal.* – 2003. – Vol. 345, № 11. – P. 1242–1246. – DOI:10.1002/adsc.200303087.
91. Behr, A. Aqueous biphasic catalysis as a powerful tool for catalyst recycling in telomerization and hydrogenation chemistry / A. Behr, M. Urschey, V. A. Brehme // *Green Chem.* – 2003. – Vol. 5, № 2. – P. 198–204. – DOI:10.1039/B211815G.
92. Structure and Reactivity of “Unusual” N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts / H. Lebel, M.K. Janes, A.B. Charette, S.P. Nolan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 16. – P. 5046–5047. – DOI:10.1021/ja049759r.
93. Mixed N-heterocyclic carbene and phosphine palladium complexes for telomerization of butadiene with methanol / J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel // *Appl. Catal. Gen.* – 2009. – Vol. 368, № 1. – P. 22–28. – DOI:10.1016/j.apcata.2009.08.002.
94. Development of Palladium–Carbene Catalysts for Telomerization and Dimerization of 1,3-Dienes: From Basic Research to Industrial Applications / N.D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. Beller // *Chem. – Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, № 25. – P. 7408–7420. – DOI:10.1002/chem.200800858.
95. Activity of Palladium(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands in Solvent-Free Telomerization of 1,3-Butadiene with Methanol / M.A. Topchiy, S.A. Rzhnevskiy, L.I. Minaeva, A.F. Asachenko // *Pet. Chem.* – 2022. – Vol. 62, № 10. – P. 1235–1241. – DOI:10.1134/S0965544122100139.
96. Zakharkin, L.I. Facile synthesis of (\pm)-2,6-dimethyloctan-1-ol formate, the biologically active analog of the smaller flour beetle aggregation pheromone, from 1-allyloxy- and 1-benzyloxy-2,6-dimethyl-2,7-octadienes, the telomers of isoprene with allyl and benzyl alcohols / L.I. Zakharkin, V.V. Guseva, P.V. Petrovskii // *Russ. Chem. Bull.* – 1995. – Vol. 44, № 8. – P. 1479–1483. – DOI:10.1007/BF00714434.
97. Nunes, R.C. The unique behavior of the catalytic system Pd(OAc)₂/N-heterocyclic carbene on the telomerization of isoprene with methanol / R.C. Nunes, M.H. Araujo, E.N. dos Santos // *Catal. Commun.* – 2007. – Vol. 8, № 11. – P. 1798–1802. – DOI:10.1016/j.catcom.2007.01.033.

98. Gaube, W. Zur palladiumkatalysierten Isoprentelomerisierung in alkoholischen Medien und deren Folgereaktionen / W. Gaube, H. Stegemann // *J. Für Prakt. Chem.* – 1984. – Vol. 326, № 5. – P. 729–736. – DOI:10.1002/prac.19843260504.
99. Beger, J. Dienoligomerisierung. VIII. Palladiumkomplekxkatalysierte Dimerisierung und Telomerisierung von methylsubstituierten Butadienen im alkoholischen Medium / J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel // *J. Für Prakt. Chem.* – 1973. – Vol. 315, № 6. – P. 1077–1089. – DOI:10.1002/prac.19733150611.
100. Dzhemilev, U. New Modification of gabriel reaction in synthesis of primaryunsaturated amines / U. Dzhemilev, R. Fakhretdinov, R. Safuanova // *Russ. Chem. Bull.* – 1986.
101. Green, M. Oligomerisation and telomerisation of buta-1,3-diene catalysed by bis-(η -cyclo-octa-1,5-diene)-palladium and -platinum / M. Green, G. Scholes, F.G. A. Stone // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1978. – Vol. 0, № 4. – P. 309–314. – DOI:10.1039/DT9780000309.
102. Keim, W. Terpene amine synthesis via palladium-catalyzed isoprene telomerization with ammonia / W. Keim, M. Roeper // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol. 46, № 18. – P. 3702–3707. – DOI:10.1021/jo00331a024.
103. Röper, M. Cationic palladium complexes as highly active catalysts in the telomerization of isoprene with diethylamine / M. Röper, R. He, M. Schieren // *J. Mol. Catal.* – 1985. – Vol. 31, № 3. – P. 335–343. – DOI:10.1016/0304-5102(85)85116-6.
104. Zakharkin, L.I. Telomerization of isoprene with piperidine on complex palladium catalysts / L.I. Zakharkin, E.A. Petrushkina, L.S. Podvisotskaya // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* – 1983. – Vol. 32, № 4. – P. 805–809. – DOI:10.1007/BF00953482.
105. One-step synthesis of terpenols with polymer-attached palladium catalysts / J.-P. Bianchini, E.M. Gaydou, B. Waegell, A. Eisenbeis, W. Keim // *J. Mol. Catal.* – 1985. – Vol. 30, № 1. – P. 197–212. – DOI:10.1016/0304-5102(85)80027-4.
106. Baba, S. Reactions of Bis(acetylacetonato)palladium(II) with Triphenylphosphine and Nitrogen Bases / S. Baba, T. Ogura, S. Kawaguchi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – Vol. 47, № 3. – P. 665–668. – DOI:10.1246/bcsj.47.665.
107. Room temperature, solventless telomerization of isoprene with alcohols using (N-heterocyclic carbene)-palladium catalysts / I. Maluenda, M.-T. Chen, D. Guest, S.M. Roe, M. L. Turner, O. Navarro // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 1447–1451. – DOI:10.1039/C5CY00058K.
108. Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄ / R. Dorta, E.D. Stevens, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 8. – P. 2485–2495. – DOI:10.1021/ja0438821.

109. Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium–carbene catalysts / R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692, № 21. – P. 4737–4744. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2007.06.039.
110. Telomerisation of long-chain dienes with alcohols using Pd(IMes)(dvds) catalyst / L. Torrente-Murciano, A. Lapkin, D.J. Nielsen, I. Fallis, K.J. Cavell // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12, № 5. – P. 866–869. – DOI:10.1039/B921573E.
111. Development of a Highly Selective and Efficient Catalyst for 1,3-Butadiene Dimerization / S. Harkal, R. Jackstell, F. Nierlich, D. Ortmann, M. Beller // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7, № 4. – P. 541–544. – DOI:10.1021/ol048025g.
112. Dani, P. Telomerization of Isoprene and Methanol Assisted by Palladium-Chiral Phosphine and/or -Chiral Amine Complexes / P. Dani, J. Dupont, A. Monteiro // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 7. – P. 15–18. – DOI:10.5935/0103-5053.19960003.
113. (N-Heterocyclic Carbene)PdCl₂(TEA) Complexes: Studies on the Effect of the “Throw-Away” Ligand in Catalytic Activity / M.-T. Chen, D.A. Vicic, M.L. Turner, O. Navarro // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30, № 18. – P. 5052–5056. – DOI:10.1021/om200699p.
114. NHC Pd^{II} complexes for the solvent-free telomerisation of isoprene with methanol / S.A. Rzhevskiy, M.A. Topchiy, V.N. Bogachev, A.A. Ageshina, L.I. Minaeva, G.K. Sterligov, M.S. Nechaev, A.F. Asachenko // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Vol. 31, № 4. – P. 478–480. – DOI:10.1016/j.mencom.2021.07.013.
115. Solvent-free telomerization of isoprene with alcohols catalyzed by palladium(II) carbene complexes / M.A. Topchiy, A.A. Ageshina, S.A. Rzhevskiy, L.I. Minaeva, M.S. Nechaev, A.F. Asachenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2022. – Vol. 71, № 5. – P. 940–945. – DOI:10.1007/s11172-022-3494-2.
116. Maddock, S.M. Palladium-Catalyzed Head-to-Head Telomerization of Isoprene with Amines / S.M. Maddock, M.G. Finn // *Organometallics.* – 2000. – Vol. 19, № 14. – P. 2684–2689. – DOI:10.1021/om000286g.
117. Nickel(0)-Catalyzed Three-Component Connection Reaction of Dimethylzinc, 1,3-Dienes, and Carbonyl Compounds / M. Kimura, S. Matsuo, K. Shibata, Y. Tamaru // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38, № 22. – P. 3386–3388. – DOI:10.1002/(SICI)1521-3773(19991115)38:22<3386::AID-ANIE3386>3.0.CO;2-W.
118. Dunbar, K.R. Synthesis and properties of tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine and tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine oxide / K.R. Dunbar, S.C. Haefner // *Polyhedron.* – 1994. – Vol. 13, № 5. – P. 727–736. – DOI:10.1016/S0277-5387(00)81676-9.

119. Leca, F. 2-Pyridyl-2-phospholenes: New P,N ligands for the palladium-catalyzed isoprene telomerization / F. Leca, R. Réau // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 238, № 2. – P. 425–429. – DOI:10.1016/j.jcat.2006.01.010.
120. Regioselectivity Control in Pd-Catalyzed Telomerization of Isoprene Enabled by Solvent and Ligand Selection / J. Colavida, J.A. Lleberia, A. Salom-Català, A. Gual, A. Collado, E. Zangrando, J.M. Ricart, C. Godard, C. Claver, J.J. Carbó, S. Castillon // *ACS Catal.* – 2020. – Vol. 10, № 19. – P. 11458–11465. – DOI:10.1021/acscatal.0c02911.
121. Behr, A. Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review / A. Behr, L. Johnen // *ChemSusChem.* – 2009. – Vol. 2, № 12. – P. 1072–1095. – DOI:10.1002/cssc.200900186.
122. Behr, A. Telomerization of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems / A. Behr, L. Johnen, A.J. Vorholt // *ChemCatChem.* – 2010. – Vol. 2, № 10. – P. 1271–1277. – DOI:10.1002/cctc.201000116.
123. Bogdanović, B. Katalytische Synthese von Organolithium- und -magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden – Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher / B. Bogdanović // *Angew. Chem.* – 1985. – Vol. 97, № 4. – P. 253–264. – DOI:10.1002/ange.19850970405.
124. Rate of Formation and Characterization of Magnesium Anthracene / B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe // *Chem. Ber.* – 1984. – Vol. 117, № 4. – P. 1378–1392. – DOI:10.1002/cber.19841170410.
125. Octadienyl-bridged bimetallic complexes of palladium as intermediates in telomerization reactions of butadiene / A. Behr, G.V. Ilseemann, W. Keim, C. Krueger, Y.H. Tsay // *Organometallics.* – 1986. – Vol. 5, № 3. – P. 514–518. – DOI:10.1021/om00134a020.
126. Mechanistic study of palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene with methanol / C.-F. Huo, R. Jackstell, M. Beller, H. Jiao // *J. Mol. Model.* – 2010. – Vol. 16, № 3. – P. 431–436. – DOI:10.1007/s00894-009-0544-8.
127. Jabri, A. DFT Study of Pd(PMe₃)/NMe₃-Catalyzed Butadiene Telomerization of Methanol / A. Jabri, P.H.M. Budzelaar // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30, № 6. – P. 1374–1381. – DOI:10.1021/om1008617.
128. 1,6-Diene Complexes of Palladium(0) and Platinum(0): Highly Reactive Sources for the Naked Metals and [L–M⁰] Fragments / J. Krause, G. Cestarc, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 42. – P. 9807–9823. – DOI:10.1021/ja983939h.
129. Comparison between phosphine and NHC-modified Pd catalysts in the telomerization of butadiene with methanol – A kinetic study combined with model-based experimental analysis / L. Völkl, S. Recker, M. Niedermaier, S. Kiermaier, V. Strobel, D. Maschmeyer, D. Cole-Hamilton, W. Marquardt,

- P. Wasserscheid, M. Haumann // *J. Catal.* – 2015. – Vol. 329. – P. 547–559. – DOI:10.1016/j.jcat.2015.06.004.
130. Crystal structure of $[\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{acac})]\text{BF}_4$ / N.V. Kuratieva, V.S. Tkach, D.S. Suslov, M.V. Bykov, S.A. Gromilov // *J. Struct. Chem.* – 2011. – Vol. 52, № 4. – P. 813–815. – DOI:10.1134/S0022476611040263.
131. Synthesis and structure of (acetylacetonato- $\kappa^2\text{-O,O'}$)(bistriphenylphosphine)palladium tetrafluoroborate as a precursor of catalysts active in the conversion of unsaturated hydrocarbons / V.S. Tkach, D.S. Suslov, N.V. Kurat'eva, M.V. Bykov, M.V. Belova // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2011. – Vol. 37, № 10. – P. 752–756. – DOI:10.1134/S1070328411090119.
132. Cationic palladium(II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and aminophosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1,3-butadiene with methanol / D.S. Suslov, M.V. Bykov, Z.D. Abramov, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach // *J. Organomet. Chem.* – 2020. – Vol. 923. – P. 121413. – DOI:10.1016/j.jorganchem.2020.121413.
133. Okeya, S. Reactions of Bis(β -diketonato)palladium(II) and -platinum(II) with Tertiary Phosphines / S. Okeya, Y. Nakamura, S. Kawaguchi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – Vol. 54, № 11. – P. 3396–3408. – DOI:10.1246/bcsj.54.3396.
134. Childress, S.R. Synthesis and Spectroscopic Characterization of bis(Acetylacetonato)(Phosphine)Palladium(II) Complexes / S.R. Childress, R.A. Holwerda // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1992. – Vol. 22, № 1. – P. 57–64. – DOI:10.1080/15533179208020639.
135. Synthesis and crystal and molecular structure of acetylacetonatobis(triphenylphosphine)palladium tetrafluoroborate hydrate / A.A. Kashaev, V.S. Fundamenskii, A.V. Katkevich, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach, F.K. Shmidt // *Dokl. Chem.* – 2006. – Vol. 406, № 2. – P. 21–25. – DOI:10.1134/S0012500806020030.
136. $\text{M}(\text{CO})_6$ (M=Cr, Mo, W) derivatives of (o-anisyl)diphenylphosphine, bis(o-anisyl)phenylphosphine tris(o-anisyl)phosphine and (p-anisyl)bis(o-anisyl)phosphine / L. Hirsivaara, L. Guerricabeitia, M. Haukka, P. Suomalainen, R.H. Laitinen, T.A. Pakkanen, J. Pursiainen // *Inorganica Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 307, № 1. – P. 48–57. – DOI:10.1016/S0020-1693(00)00190-0.
137. Bott, R.C. Structural studies of two-coordinate complexes of tris(2-methoxyphenyl)phosphine and tris(4-methoxyphenyl)phosphine with gold(I) halides / R.C. Bott, P.C. Healy, G. Smith // *Polyhedron.* – 2007. – Vol. 26, № 12. – P. 2803–2809. – DOI:10.1016/j.poly.2007.01.014.
138. Mechanistic Study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene: Influence of Aromatic Solvents on Bis-Phosphine Complex Formation and Regioselectivity / P.J.C. Hausoul, M. Lutz, J.T.B.H. Jastrzebski, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, R.J.M. Klein Gebbink // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32, № 18. – P. 5047–5057. – DOI:10.1021/om400246a.

139. Restricted metal-arene and phosphorus-carbon bond rotation in (arene)Cr(CO)₂L complexes (L = PPh₃, P(o-tolyl)₃) / J.A.S. Howell, M.G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H.E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman // *Organometallics*. – 1993. – Vol. 12, № 5. – P. 1694–1701. – DOI:10.1021/om00029a030.
140. Tris(2-methoxyphenyl)phosphine / O.B. Shawkataly, M.A.A. Pankhi, I.A. Khan, C.S. Yeap, H.-K. Fun // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*. – 2009. – Vol. 65, № 7. – P. o1525–o1526. – DOI:10.1107/S1600536809020595.
141. Widenhoefer, R.A. Synthesis and Solution Structure of Palladium Tris(o-tolyl)phosphine Mono(amine) Complexes / R.A. Widenhoefer, H.A. Zhong, S.L. Buchwald // *Organometallics*. – 1996. – Vol. 15, № 12. – P. 2745–2754. – DOI:10.1021/om9509599.
142. Bis(Benzonitrile)Dichloro Complexes of Palladium and Platinum / G.K. Anderson, M. Lin, A. Sen, E. Gretz // *Inorganic Syntheses*. – , 1990. – Vol. 28 – P. 60–63.
143. N. Storhoff, B. Organonitrile complexes of transition metals / B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr. // *Coord. Chem. Rev.* – 1977. – Vol. 23, № 1. – P. 1–29. – DOI:10.1016/S0010-8545(00)80329-X.
144. Fawcett, W.R. Solvent-induced frequency shifts in the infrared spectrum of acetonitrile in organic solvents / W.R. Fawcett, G. Liu, T.E. Kessler // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 37. – P. 9293–9298. – DOI:10.1021/j100139a007.
145. Walton, R.A. The infra-red spectra of complexes of palladium (II) and platinum (II) halides with methyl phenyl cyanides / R.A. Walton // *Spectrochim. Acta*. – 1965. – Vol. 21, № 10. – P. 1795–1801. – DOI:10.1016/0371-1951(65)80091-1.
146. Wayland, B.B. Cationic and neutral chloride complexes of palladium(II) with the nonaqueous solvent donors acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and a series of amides. Mixed sulfur and oxygen coordination sites in a dimethyl sulfoxide complex / B.B. Wayland, R.F. Schramm // *Inorg. Chem.* – 1969. – Vol. 8, № 4. – P. 971–976. – DOI:10.1021/ic50074a050.
147. Palladium(II) complexes bearing ethylene-bridged S∩As and S∩P donor ligands: synthesis, crystal structure and reactivity towards the polymerization of norbornene / A.S. Abu-Surrah, K. Lappalainen, T. Repo, M. Klinga, M. Leskelä, H.A. Hodali // *Polyhedron*. – 2000. – Vol. 19, № 13. – P. 1601–1605. – DOI:10.1016/S0277-5387(00)00436-8.
148. Bermeshev, M.V. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties / M.V. Bermeshev, P.P. Chapala // *Prog. Polym. Sci.* – 2018. – Vol. 84. – P. 1–46. – DOI:10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003.
149. Suslov, D.S. Norbornene Addition Polymerization with Catalysts Based on Transition Metal Compounds: 2008–2018 / D.S. Suslov, M.V. Bykov, O.V. Kravchenko // *Polym. Sci. Ser. C*. – 2019. – Vol. 61, № 1. – DOI:10.1134/S181123821901017X.

150. Dimerization of styrene to 1,3-diphenyl-1-butene catalyzed by palladium–Lewis acid in ionic liquid / J. Peng, J. Li, H. Qiu, J. Jiang, K. Jiang, J. Mao, G. Lai // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2006. – Vol. 255, № 1. – P. 16–18. – DOI:10.1016/j.molcata.2006.03.058.
151. Highly efficient Pd(acac)₂/TFA catalyzed head-to-tail dimerization of vinylarenes at room temperature / H. Ma, Q. Sun, W. Li, J. Wang, Z. Zhang, Y. Yang, Z. Lei // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, № 14. – P. 1569–1573. – DOI:10.1016/j.tetlet.2011.01.056.
152. Palladium-Catalyzed/Lewis Acid-Promoted Alkene Dimerization and Cross-Coupling with Alcohols via C-H Bond Activation / Y.-J. Jiang, Y.-Q. Tu, E. Zhang, S.-Y. Zhang, K. Cao, L. Shi // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. – Vol. 350, № 4. – P. 552–556. – DOI:10.1002/adsc.200700439.
153. Jiang, Z. Tailored cationic palladium(II) compounds as catalysts for highly selective dimerization and polymerization of vinylic monomers: synthetic and mechanistic aspects / Z. Jiang, A. Sen // *Organometallics.* – 1993. – Vol. 12, № 4. – P. 1406–1415. – DOI:10.1021/om00028a066.
154. Metal and Boron Derivatives of Fluorinated Cyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds / D.V. Sevenard, O.G. Khomutov, N.S. Boltachova, V.I. Filyakova, V. Vogel, E. Lork, V.Y. Sosnovskikh, V.O. Iaroshenko, G.-V. Rösenthaller // *Z. Für Naturforschung B.* – 2009. – Vol. 64, № 5. – P. 541–550. – DOI:10.1515/znb-2009-0510.
155. Jutand, A. Formation of ArPdXL(amine) Complexes by Substitution of One Phosphane Ligand by an Amine in trans-ArPdX(PPh₃)₂ Complexes / A. Jutand, S. Négri, A. Principaud // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 2005, № 4. – P. 631–635. – DOI:10.1002/ejic.200400413.
156. Behr, A. Novel Palladium-Catalysed Hydroamination of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems / A. Behr, L. Johnen, N. Rentmeister // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – Vol. 352, № 11–12. – P. 2062–2072. – DOI:10.1002/adsc.201000283.
157. Pd-Catalyzed Telomerization of 1,3-Dienes with Multifunctional Renewable Substrates: Versatile Routes for the Valorization of Biomass-Derived Platform Molecules / P.C.A. Bruijninx, R. Jastrzebski, P.J.C. Hausoul, R.J.M.K. Gebbink, B.M. Weckhuysen // *Organometallics and Renewables : Topics in Organometallic Chemistry* / ed. M.A.R. Meier, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2012 – P. 45–101. – ISBN: 978-3-642-28288-1.
158. Banerjee, D. Palladium-catalysed regioselective hydroamination of 1,3-dienes: synthesis of allylic amines / D. Banerjee, K. Junge, M. Beller // *Org. Chem. Front.* – 2014. – Vol. 1, № 4. – P. 368–372. – DOI:10.1039/C4QO00023D.
159. Banerjee, D. A General Catalytic Hydroamidation of 1,3-Dienes: Atom-Efficient Synthesis of N-Allyl Heterocycles, Amides, and Sulfonamides / D. Banerjee, K. Junge, M. Beller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, № 6. – P. 1630–1635. – DOI:10.1002/anie.201308874.

160. Maulana, I. Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of Chiral P–Cl Functionalized Bisphosphino ortho-Carbaboranes / I. Maulana, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48, № 17. – P. 8638–8645. – DOI:10.1021/ic9011907.
161. Schraml, J. ³¹P and ¹³C NMR spectra of cyclohexylphenylphosphines, tricyclohexylphosphine and triphenylphosphine / J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta // *Magn. Reson. Chem.* – 1992. – Vol. 30, № 6. – P. 544–547. – DOI:10.1002/mrc.1260300615.
162. Arene–Ruthenium(II) Complexes Containing Inexpensive Tris(dimethylamino)phosphine: Highly Efficient Catalysts for the Selective Hydration of Nitriles into Amides / R. García-Álvarez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30, № 20. – P. 5442–5451. – DOI:10.1021/om2006563.
163. Gouesnard, J.-P. Etude par la résonance de l'azote 15 et du phosphore 31 de la liaison P–N dans des dérivés du phosphore trivalent; analyse statistique des données expérimentales / J.-P. Gouesnard, J. Dorie, G.J. Martin // *Can. J. Chem.* – 1980. – Vol. 58, № 13. – P. 1295–1304. – DOI:10.1139/v80-202.
164. Comparative Reactivity of Palladium(0) Complexes Generated in Situ in Mixtures of Triphenylphosphine or Tri-2-furylphosphine and Pd(dba)₂ / C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, H. Atmani, F. Khalil, F.O. Chahdi // *Organometallics.* – 1998. – Vol. 17, № 14. – P. 2958–2964. – DOI:10.1021/om971064u.
165. Monkowius, U. Ligand Properties of Tri(2-thienyl)- and Tri(2-furyl)phosphine and -arsine (2-C₄H₃E)₃P/As (E = O, S) in Gold(I) Complexes / U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur // *Z. Für Naturforschung B.* – 2003. – Vol. 58, № 8. – P. 751–758. – DOI:10.1515/znb-2003-0806.
166. Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure / T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 13. – P. 4685–4696. – DOI:10.1021/ja042491j.
167. Reactivity of tri(2-furyl)phosphine (PFu₃) with [Mn₂(CO)_{10–n}(NCMe)_n] (n=0–2): X-ray Structure of mer-[Mn(CO)₃(η¹-C₄H₃O)(PFu₃)₂] / S. Karmaker, S. Ghosh, S.E. Kabir, D.T. Haworth, S.V. Lindeman // *Inorganica Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 382. – P. 199–202. – DOI:10.1016/j.ica.2011.11.053.
168. Tris[tri(2-thienyl)phosphine]palladium as the catalyst precursor for thiophene-based Suzuki–Miyaura crosscoupling and polycondensation / W. Li, Y. Han, B. Li, C. Liu, Z. Bo // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* – 2008. – Vol. 46, № 13. – P. 4556–4563. – DOI:10.1002/pola.22792.
169. King, R.B. Complexes of Trivalent Phosphorus Derivatives. II. Metal Carbonyl Complexes of Tris(dimethylamino)-phosphine / R.B. King // *Inorg. Chem.* – 1963. – Vol. 2, № 5. – P. 936–944. – DOI:10.1021/ic50009a014.
170. Meij, A.M.M. trans-Di-chloro-bis-(cyclo-hexyl-di-phenyl-phosphine)-palladium(II) / A.M.M. Meij, A. Muller, A. Roodt // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* – 2003. – Vol. 59, № 1. – P. m44–m45. – DOI:10.1107/S1600536802022924.

171. Andersen, N.G. 2-Furyl Phosphines as Ligands for Transition-Metal-Mediated Organic Synthesis / N.G. Andersen, B.A. Keay // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, № 4. – P. 997–1030. – DOI:10.1021/cr000024o.
172. Otto, S. Steric effects induced by ferrocenyl in tertiary organophosphines: crystal structure of trans-chloromethylbis(ferrocenyldiphenylphosphine)palladium(II) benzene disolvate / S. Otto, A. Roodt, J. Smith // *Inorganica Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 303, № 2. – P. 295–299. – DOI:10.1016/S0020-1693(00)00041-4.
173. Müller, T. Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base / T. Müller, D.M. Mingos // *Transit. Met. Chem.* – 1995. – Vol. 20. – P. 533–539. – DOI:10.1007/BF00136415.
174. Synthesis and Structure of (Acetylacetonato-kappa(2)-O,O')(bistriphenylphosphine)palladium Tetrafluoroborate as a Precursor of Catalysts Active in the Conversion of Unsaturated Hydrocarbons / V.S. Tkach, D.S. Suslov, N. V. Kurat'eva, M. V. Bykov, M. V. Belova, N. V Kurat'Eva, M. V. Bykov, M. V. Belova // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2011. – Vol. 37, № 10. – P. 752–756. – DOI:10.1134/S1070328411090119.
175. Vereshchagina, Y.A. Theoretical conformational analysis of organophosphorus compounds / Y.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, V. V Zverev // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 74, № 4. – P. 297–315. – DOI:10.1070/RC2005v074n04ABEH000890.
176. Low Symmetry in P(NR₂)₃ Skeletons and Related Fragments: An Inherent Phenomenon / N.W. Mitzel, B.A. Smart, K.-H. Dreihäupl, D.W.H. Rankin, H. Schmidbaur // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 50. – P. 12673–12682. – DOI:10.1021/ja9621861.
177. The molecular structures of tris(dimethylamino)-phosphane, -arsane and -stibane, E(NMe₂)₃, E = P, As or Sb and Me = CH₃, by gas electron diffraction and ab initio molecular orbital calculations / P.E. Baskakova, A. V. Belyakov, T. Colacot, L.K. Krannich, A. Haaland, H.V. Volden, O. Swang // *J. Mol. Struct.* – 1998. – Vol. 445, № 1–3. – P. 311–317. – DOI:10.1016/S0022-2860(97)00434-1.
178. Pipek, J. A fast intrinsic localization procedure applicable for a b i n i t i o and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions / J. Pipek, P.G. Mezey // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90, № 9. – P. 4916–4926. – DOI:10.1063/1.456588.
179. Farina, V. Tri-2-furylphosphine / V. Farina // *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.* – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
180. [Pd(acac)(PR₃)(PhCN)][BF₄] and [Pd(acac)(S)₂][BF₄] (R = phenyl, 2-methoxyphenyl; S = benzonitrile, pyridine): Synthesis, characterization, reactivity and catalytic behavior. Crystal structure of Pd(κ²-O,O'-acac)(κ¹-C-acac)(P(2-MeOC₆H₄)₃) / D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Pakhomova, Z.D. Abramov, G.V. Ratovskii, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, V.S. Tkach // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1217. – P. 128425. – DOI:10.1016/j.molstruc.2020.128425.

181. Meijboom, R. *cis*-Dichlorobis(tri-2-furylphosphine)palladium(II) dichloromethane hemisolvate / R. Meijboom, A. Muller // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*. – 2006. – Vol. 62, № 10. – P. m2642–m2644. – DOI:10.1107/S1600536806036634.
182. Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91, № 5. – P. 893–928. – DOI:10.1021/cr00005a013.
183. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides / A.S. Novikov, D.M. Ivanov, M.S. Avdontceva, V.Yu. Kukushkin // *CrystEngComm*. – 2017. – Vol. 19, № 18. – P. 2517–2525. – DOI:10.1039/C7CE00346C.
184. Adonin, S.A. Crystal Structure of the Heteroligand Complex [(2-Br-5-MePy)₂CoCl₂] · (2-Br-5-MePy): Formation of Supramolecular Associates due to the Halogen Bond / S.A. Adonin, A.S. Novikov, V.P. Fedin // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2020. – Vol. 46, № 1. – P. 37–41. – DOI:10.1134/S1070328420010017.
185. Novikov, A.S. Non-Covalent Interactions in Coordination and Organometallic Chemistry / A.S. Novikov // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10, № 6. – P. 537. – DOI:10.3390/cryst10060537.
186. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems / E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117, № 12. – P. 5529–5542. – DOI:10.1063/1.1501133.
187. He, Q. Hydrogen Bonding Character Between the Glycine and BF₄⁻ / Q. He, J. Yang, X. Meng // *Chin. J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 22, № 5. – P. 517–522. – DOI:10.1088/1674-0068/22/05/517-522.
188. Nakanishi, W. Polar Coordinate Representation of $H_b(r_c)$ versus $(\hbar^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c)$ at BCP in AIM Analysis: Classification and Evaluation of Weak to Strong Interactions / W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – Vol. 113, № 37. – P. jp903622a. – DOI:10.1021/jp903622a.
189. Espinosa, E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285, № 3–4. – P. 170–173. – DOI:10.1016/S0009-2614(98)00036-0.
190. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / M. V. Vener, A.N. Egorova, A. V. Churakov, V.G. Tsirelson // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 29. – P. 2303–2309. – DOI:10.1002/jcc.23062.
191. Barder, T.E. Structural Insights into Active Catalyst Structures and Oxidative Addition to (Biaryl)phosphine–Palladium Complexes via Density Functional Theory and Experimental Studies / T.E. Barder, M.R. Biscoe, S.L. Buchwald // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26, № 9. – P. 2183–2192. – DOI:10.1021/om0701017.

192. Jover, J. Computational assessment on the Tolman cone angles for P-ligands / J. Jover, J. Cirera // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48, № 40. – P. 15036–15048. – DOI:10.1039/c9dt02876e.
193. Zakharkin, L.I. Dimerization of isoprene in methanol using palladium complexes / L.I. Zakharkin, S.A. Babich // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. – 1976. – Vol. 25, № 9. – P. 1967–1968. – DOI:10.1007/BF00921735.
194. Heldt, N. Solvent dependence of the palladium catalyzed telomerization of isoprene with methanol / N. Heldt, K. Lühder, W. Gaube // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – Vol. 54, № 2. – P. 239–245. – DOI:10.1007/BF02071014.
195. Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition) [Электронный ресурс] / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. - Butterworth-Heinemann, 2017. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012805457450015X> (дата обращения: 03.10.2023).
196. Temperature effect on the molecular interactions between two ammonium ionic liquids and dimethylsulfoxide / V. Govinda, P. Attri, P. Venkatesu, P. Venkateswarlu // J. Mol. Liq. – 2011. – Vol. 164, № 3. – P. 218–225. – DOI:10.1016/j.molliq.2011.09.019.
197. Palladium(0)-Alkene Bis(triarylphosphine) Complexes as Catalyst Precursors for the Methoxycarbonylation of Styrene / J.J.M. de Pater, D.S. Tromp, D.M. Tooke, A.L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, C.J. Elsevier // Organometallics. – 2005. – Vol. 24, № 26. – P. 6411–6419. – DOI:10.1021/om0506419.
198. Klosin, J. Bis(triphenylphosphine)palladium Cycloheptadienylium Tetrafluoroborate: A Palladium Complex of Tropyne / J. Klosin, K.A. Abboud, W.M. Jones // Organometallics. – 1996. – Vol. 15, № 10. – P. 2465–2468. – DOI:10.1021/om9600396.
199. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // J. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 152, № 22. – P. 224108. – DOI:10.1063/5.0004608.
200. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 73–78. – DOI:10.1002/wcms.81.
201. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys Rev A. – 1988. – Vol. 38. – P. 3098–3100.
202. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // Phys Rev B. – 1986. – Vol. 33. – P. 8822–8824.
203. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials / K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs // Chem Phys Lett. – 1995. – Vol. 242. – P. 652–660.
204. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. / F. Weigend // Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP. – 2006. – Vol. 8, № 9. – P. 1057–1065. – DOI:10.1039/b515623h.

205. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP. – 2005. – Vol. 7, № 18. – P. 3297–3305. – DOI:10.1039/b508541a.
206. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *Theor. Chim. Acta.* – 1990. – Vol. 77, № 2. – P. 123–141. – DOI:10.1007/BF01114537.
207. Bühl, M. Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory / M. Bühl, H. Kabrede // *J Chem Theory Comput.* – 2006. – Vol. 2. – P. 1282–1290. – DOI:10.1021/ct6001187.
208. Geometries of Third-Row Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory / M. Bühl, C. Reimann, D.A. Pantazis, T. Bredow, F. Neese // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – Vol. 4, № 9. – P. 1449–1459. – DOI:10.1021/ct800172j.
209. Cramer, C.J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. / C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, № 46. – P. 10757–10816. – DOI:10.1039/b907148b.
210. Geometries of Second-Row Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory / M. Waller, H. Braun, N. Hojdis, M. Bühl // *J Chem Theory Comput.* – 2007. – Vol. 3. – P. 2234–2242.
211. Polar Copolymerization by a Palladium–Diimine-Based Catalyst. Influence of the Catalyst Charge and Polar Substituent on Catalyst Poisoning and Polymerization Activity. A Density Functional Theory Study / M.J. Szabo, R.F. Jordan, A. Michalak, W.E. Piers, T. Weiss, S.-Y. Yang, T. Ziegler // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23, № 23. – P. 5565–5572. – DOI:10.1021/om049485g.
212. Tobisch, S. Catalytic Oligomerization of Ethylene to Higher Linear α -Olefins Promoted by the Cationic Group 4 $[(\eta^5\text{-Cp}-(\text{CMe}_2\text{-bridge})\text{-Ph})\text{M}^{\text{II}}(\text{ethylene})_2]^+$ (M = Ti, Zr, Hf) Active Catalysts: A Density Functional Investigation of the Influence of the Metal on the / S. Tobisch, T. Ziegler // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 29. – P. 9059–9071. – DOI:10.1021/ja0488611.
213. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 5. – P. 580–592. – DOI:10.1002/jcc.22885.
214. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 71, № 1. – P. 3–8. – DOI:10.1107/S2053229614024218.