

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

На правах рукописи



Орлов Тимур Сергеевич

**Катионные циклопентадиенильные комплексы палладия(II) с
фосфорорганическими лигандами: синтез, строение и каталитические свойства в
реакциях полимеризации и теломеризации ненасыщенных углеводородов**

1.4.4 Физическая химия

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

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

Иркутск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Циклопентадиенильные комплексы палладия: синтез, структура и каталитические свойства (Литературный обзор)	11
1.1 Нейтральные комплексы палладия	11
1.1.1 Комплексы с фосфорорганическими лигандами	18
1.2 Катионные комплексы палладия	20
1.2.1 Катионные комплексы с моноолефиновыми лигандами	21
1.2.2 Катионные комплексы со связью Pd-P, Pd-As, Pd-Sb	22
1.3 Димерные комплексы Pd(I) с Cp-лигандом	24
1.4 Инденильные комплексы палладия	28
1.5 Палладиевые комплексы с лигандами производных циклопентадиена	42
2 Обсуждение результатов	47
2.1 Синтез, структура и спектральные характеристики моно- и дифосфиновых катионных циклопентадиенильных комплексов	47
2.1.1 Синтез и спектральная характеристика	47
2.1.2 Молекулярные структуры по данным РСА и квантово-химический анализ	53
2.1.3 Границы применимости метода и структурная характеристика исходных ацетилацетонатных комплексов с биарилфосфинами	64
2.2 QTAIM-анализ топологии электронной плотности в моноядерных циклопентадиенильных комплексах Pd(II)	70
2.2.1 Валидация расчетного протокола	71
2.2.2 Классификация структур	74
2.2.3 Геометрические предикторы	77
2.2.4 Топологический анализ	78
2.3 Полимеризация мономеров норборненового ряда	81
2.3.1 Полимеризация норборнена	83
2.3.2 (Co)полимеризация производных норборнена	88
2.3.3 Термическая активация циклопентадиенильных комплексов в реакции полимеризации норборнена и дициклопентадина	95
2.3.4 Гипотеза формирования катализатора	97
2.4 Полимеризация фенилацетилена	101
2.5 Теломеризация бутадиена с метанолом	105
3 Экспериментальная часть	111

3.1	Очистка растворителей, реагентов, непредельных соединений и газов	111
3.2	Синтез комплексов палладия	112
3.2.1	Синтез ацетилацетонатных комплексов палладия	112
3.2.2	Синтез катионных циклопентадиенильных комплексов палладия	116
3.3	Синтез мономеров и реагентов	125
3.4	Методики проведения квантово-химических расчетов и выбор структур для анализа	126
3.5	Физико-химические методы анализа	128
3.6	Методики проведения каталитических экспериментов	129
3.6.1	(Co)полимеризация диенов норборненового ряда	129
3.6.2	Полимеризация фенилацетилена	131
3.6.3	Теломеризация бутадиена с метанолом	132
	Заключение	133
	Список сокращений	137
	Список литературы	139

Введение

Синтез ферроцена в 1951 году Кили и Пуасоном [1] одновременно с Миллером, Тебботом и Тремейном [2] и расшифровка его структуры в 1952 году [3, 4] Фишером, Вудвордом и Уилкинсоном проложили дорогу к исследованию обширного класса соединений — циклопентадиенильных (**Ср**) комплексов переходных металлов.

Актуальность темы исследования. Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов занимают важное место в современной металлоорганической химии и катализе благодаря уникальному сочетанию электронных, стерических и структурных свойств циклопентадиенильного лиганда. В отличие от полусэндвичевых комплексов титана и циркония, где η^5 -циклопентадиенильный лиганд выступает в роли «лиганда-зрителя», для палладия его координация носит более динамичный характер, сближая эти соединения с аллильными системами. Особый интерес представляют катионные комплексы, обладающие повышенной электрофильностью металлического центра, что создает предпосылки для активации ненасыщенных субстратов в мягких условиях. Разработка новых, более доступных и безопасных методов синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия, исследование их структурных особенностей и природы связывания, а также каталитических свойств в реакциях аддитивной полимеризации циклоолефинов ряда норборнена, фенилацетиленов и теломеризации бутадиена является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. Несмотря на известное применение нейтральных циклопентадиенильных комплексов палладия, их катионные аналоги остаются малоизученными. Литературные методы синтеза таких соединений характеризуются многостадийностью, использованием токсичного циклопентадиенилталлия или солей серебра, а также низкой воспроизводимостью. Каталитическая активность циклопентадиенильных комплексов палладия изучена лишь для нейтральных производных, главным образом в реакциях кросс-сочетания. В полимеризации норборнена такие нейтральные комплексы также находили применение — исключительно в присутствии сокатализаторов, например, метилалюмоксана (МАО) или перфторированных арилборатов состава $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (ТТРВ), генерирующих активные катионные комплексы палладия *in situ* [5, 6]. Что касается изолированных катионных Ср-комплексов палладия, то автору не известно ни одного исследования их каталитической активности в реакциях полимеризации ненасыщенных углеводородов и теломеризации диенов.

Более того, влияние лигандного окружения на каталитические свойства этих соединений систематически не изучалось.

Целью работы является синтез, установление строения катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами и определение их каталитических свойств в реакциях полимеризации и теломеризации ненасыщенных углеводородов.

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

1 Развитие методов синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия состава $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L}')]\text{BF}_4$, где L = фосфорорганические лиганды из классов алкиларилфосфинов, гетероарилфосфинов, L' = фосфорорганические лиганды из класса алкиларилдифосфинов.

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

3 Тестирование каталитических систем на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в гомо- и сополимеризации норборнена (**НБ**), 5-фенилнорборнена (**ФНБ**), 5-метоксикарбонилнорборнена (**НБЭ**), дициклопентадиена (**ДЦПД**); полимеризации фенилацетилена (**ФА**); теломеризации 1,3-бутадиена (**БД**) с метанолом.

Научная новизна работы. Синтезировано 11 новых катионных циклопентадиенильных комплексов палладия по оригинальному маршруту взаимодействием $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ или $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L}')]\text{BF}_4$ с циклопентадиеном в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС, элементного анализа комплексы состава: $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L}')]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L}')_n][\text{BF}_4]_n$ (где L = PPh_3 (трифенилфосфин), PCyPh_2 (дифенилциклогексилфосфин), $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ (*трис*(пара-толил)фосфин), ТОМРР (*трис*(орто-метоксифенил)фосфин), TFR (*трис*(2-фурил)фосфин), TTR (*трис*(2-тиенил)фосфин); L' = dppf (1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен), dppr (1,3-бис(дифенилфосфино)пропан), dppb (1,4-бис(дифенилфосфино)бутан), dpppent (1,5-бис(дифенилфосфино)пентан); $n = 2,3$: dpphex (1,6-бис(дифенилфосфино)гексан). Доказана структура комплексов $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFR})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppr})]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppb})]\text{BF}_4$, методами РСА, ЯМР-спектроскопии и квантово-химических

расчетов в приближении метода теории функционала плотности (DFT). Показано, что в кристаллической структуре циклопентадиенильный лиганд занимает положение, близкое к перпендикулярному плоскости P–Pd–P, а его конформация зависит от природы фосфорорганического лиганда. На основе систематических квантово-химических расчётов показано, что для синтезированных катионных комплексов Pd(II) эффективная гаптичность циклопентадиенильного лиганда, определённая по числу критических точек связи Pd–C в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM), не превышает 3, тогда как традиционная геометрическая интерпретация указывает на η^5 -тип связывания. Обнаружена каталитическая активность продуктов превращения синтезированных комплексов палладия в трёх типах реакций: в гомо- и сополимеризации норборнена и его производных (5-метоксикарбонилнорборнен, 5-фенилнорборнен) в присутствии кислот Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3), в полимеризации фенилацетилена, в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Предложен способ аддитивной полимеризации дициклопентадиена и его сополимеризации с норборненом под действием $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ без добавления сокатализаторов. Сформулирована гипотеза активации каталитических систем: термическая или электрофильно-индуцированная перегруппировка η^5 -Cp-лиганда в η^1 -форму, приводящая к освобождению координационного места для связывания субстрата.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, а также каталитических свойствах новых катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорсодержащими лигандами из классов триарилфосфинов, алкиларилфосфинов, бис(диарилфосфино)алканов, гетероарилфосфинов. На основе QTAIM-анализа установлено, что для катионных циклопентадиенильных комплексов Pd(II) эффективная гаптичность¹ Cp-лиганда не превышает 3, в отличие от формальной геометрической η^5 -координации. Обнаруженная склонность циклопентадиенила к понижению гаптичности указывает на возможность термической или электрофильно-индуцированной активации связи Pd–C в циклопентадиенильных комплексах палладия через механизм проскальзывания кольца ($\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$), освобождающий координационное место для связывания субстрата. Этот эффект может лежать в основе каталитической активности Cp-комплексов палладия. Разработаны каталитические

¹Термин «гаптичность» или «гаптность» (с англ. hapticity) представляет собой топологическое описание, характеризующее число соседних атомов лиганда, связанных с центральным атомом металла. Гаптичность указывается в виде верхнего индекса после греческой буквы η [7].

системы на основе синтезированных комплексов для реакций аддитивной полимеризации норборнена и его производных, полимеризации фенилацетилена, теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Определены условия получения полинорборнена для каталитической системы $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ с производительностью до $\text{TON} = 188800$. В теломеризации бутадиена комплекс $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ обеспечивает TON до 43 100 и селективность по теломерам 82 %. В полимеризации фенилацетилена комплекс $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ показал активность до $8,9 \cdot 10^3$ г полимера/(моль Pd·ч). Предложен способ получения гомо- и сополимеров норборнена и дициклопентадиена в присутствии $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, без использования сокатализаторов с конверсией от 69 до 99%. Разработанные синтетические подходы и методики могут служить основой для получения катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с другими фосфорорганическими лигандами. Полученные фундаментальные данные о каталитических свойствах систем на основе синтезированных катионных циклопентадиенильных комплексов палладия представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых эффективных катализаторов для реакций полимеризации ненасыщенных углеводородов (включая производные норборнена и фенилацетилена), а также теломеризации диенов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает разработку и оптимизацию методик синтеза и выделения катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами, выращивание монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для выполнения физико-химических анализов, а также изучение каталитических свойств систем на основе полученных комплексов. Для характеристики полученных соединений был использован комплекс физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементный анализ, электроспрей-масс-спектрометрия (ЭСИ-МС), инфракрасная (ИК) спектроскопия, газовая хроматография (ГХ), в том числе с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для установления равновесной геометрии и электронной структуры комплексных соединений, а также интерпретации структурных и спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) и топологический анализ в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM). Квантово-химические расчёты проводились с применением комбинированного подхода PBE0-D3/def2-TZVP// r^2 SCAN-3c/def2-mTZVPP, согласно которому оптимизация геометрий структур и расчёт

колебательных поправок проводились в композитном методе r^2 SCAN-3c/def2-mTZVPP, включающего дисперсионную поправку D4 и геометрическую поправку на суперпозицию базисных наборов (gCP); волновые функции были получены в серии одноточечных расчетов на уровне PBE0/def2-TZVP. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определены методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и вискозиметрии, термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Положения, выносимые на защиту.

1. Метод получения катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с моно- и бидентатными фосфорорганическими лигандами.
2. Результаты изучения строения и структурных особенностей синтезированных комплексов по данным РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов, включая установленное расхождение между формальной геометрической и эффективной топологической (по QTAIM) гаптичностью циклопентадиенильного лиганда.
3. Каталитические свойства систем на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в реакциях аддитивной гомо- и сополимеризации норборнена и его производных, полимеризации фенилацетилена, теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом.

Личный вклад автора. Автором совместно с научным руководителем поставлены цель и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Все ключевые экспериментальные данные по синтезу и катализу получены автором лично либо при его непосредственном участии. Автором самостоятельно синтезированы катионные циклопентадиенильные комплексы палладия, разработаны методики их синтеза, подобраны условия выращивания монокристаллических образцов для РСА, выполнены каталитические эксперименты, подготовлены входные файлы для квантово-химических расчетов. На начальном этапе разработка общего подхода к синтезу проводилась при участии к.х.н. М.В. Быкова и к.х.н. М.В. Пахомовой. Эксперименты по полимеризации фенилацетилена проведены совместно с к.х.н. М.В. Пахомовой, теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом — совместно с к.х.н. М.В. Быковым и к.х.н. З.Д. Абрамовым. Диссертант самостоятельно проводил подготовку образцов для спектральных методов анализа. Подготовка материалов для публикации осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Рентгеноструктурный анализ проведён д.х.н. П.Н. Абрамовым (ИНХ им. А.В.

Николаева СО РАН) и к.х.н. Т.Н. Бородиной (ФИЦ ИрИХ СО РАН). Эксперименты ЯМР выполнены к.х.н. И.А. Ушаковым (ФИЦ ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН) и диссертантом. ИК-спектроскопия выполнена к.х.н. М.В. Быковым, к.х.н. М.В. Пахомовой и диссертантом. ГХ-МС проведена к.х.н. Е.В. Лариной (ИГУ). ЭСИ-МС эксперимент выполнен к.х.н. А.В. Кузьминым (ЛИН СО РАН), данные ТГА/ДСК получены к.х.н. М.В. Пензиков (ИГУ), ВЭЖХ и УФ-спектроскопия выполнены диссертантом. Интерпретация результатов квантово-химических расчетов проведена совместно с научным руководителем д.х.н. Д.С. Сусловым.

Апробация работы. Полученные в ходе диссертационной работы результаты были представлены на международных и российских конференциях: VII школе молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». (Красноярск, 2023), международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева ТИУ (Тюмень, 2023), XVIII международной конференции «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024), XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков ННГУ (Нижний Новгород, 2025).

Публикации. Результаты работы были представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК (категория K1) и индексируемых в Web of Science, а также в тезисах докладов на 4 российских и международных конференциях. По результатам исследований получен 1 патент РФ.

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, ВЭЖХ, УФ, газо-жидкостная хроматография, 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, использованием современных квантово-химических методов расчета, их логической согласованностью. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что подтверждает их достоверность и признание научным сообществом.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка использованной литературы и приложений; общий объем

составляет 209 страниц машинописного текста, включающий 58 рисунков, 22 таблицы, список цитируемой литературы из 316 наименований и 2 приложения.

Тема диссертационной работы является частью научного направления ФГБОУ ВО «ИГУ» «Развитие научных основ синтеза металлокомплексных и наноразмерных катализаторов селективного превращения ненасыщенных соединений на примере кросс-сочетания, гидрирования, полимеризации и присоединения», выполняемом при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2024-0004. Отдельные экспериментальные результаты, вошедшие в диссертацию, получены при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00862) в рамках работы научного коллектива под руководством д.х.н. Д.С. Сулова, что позволило создать необходимые условия для проведения исследований.

1 Циклопентадиенильные комплексы палладия: синтез, структура и каталитические свойства (Литературный обзор)

В обзоре рассмотрены методы синтеза и каталитические свойства циклопентадиенильных комплексов палладия, включая нейтральные и катионные производные, димерные комплексы Pd(I), а также инденильные аналоги и комплексы с замещёнными Cp-лигандами.

Хотя существует несколько различных способов синтеза циклопентадиенильных комплексов переходных металлов [8], для соединений палладия в научной и патентной литературе встречаются два метода: а) реакция трансметаллирования, б) депротонирование циклопентадиена (CpH). При использовании первого метода происходит обмен галогена при палладии на лиганд либо анион (при Na, Tl) циклопентадиена. При депротонировании циклопентадиена происходит отщепление протона с образованием координирующегося аниона циклопентадиена.

1.1 Нейтральные комплексы палладия

Наиболее раннее (1959 г.) упоминание синтеза полусэндвичевого циклопентадиенильного комплекса палладия представлено в работе Смидта и Джиры [9] по маршруту депротонирования циклопентадиена. Реакцию проводили между водным раствором PdCl₂ и циклопентадиеном с получением темно-коричневого осадка.² На основании данных ИК-спектроскопии, обнаруженного диамагнетизма и известного на тот момент поведения соединений палладия авторы предположили структуру с четырехкоординированным Pd(II) формулы Pd(Cl)(Cp). Использование PdBr₂ в качестве прекурсора привело к соединению, чей ИК-спектр похож на спектр предыдущего соединения, из чего авторы [9] сделали вывод, что получен бромсодержащий аналог состава Pd(Br)(Cp).

Логичным продолжением развития химии полусэндвичевых комплексов палладия стал синтез 18-электронного аллильного циклопентадиенильного комплекса. Практически одновременно Шау [10] и Маккеланом с соавторами [11] с помощью реакции трансметаллирования получили нейтральный комплекс [Pd(аллил)(Cp)] в виде красных игл путем взаимодействия димера аллилпалладийхлорида с циклопентадиенилом натрия [10] или лития [11]. Хотя вещество достаточно стабильно при комнатной температуре, оно постепенно

² К сожалению, автору диссертации не удалось воспроизвести опыт в лабораторных условиях.

разлагается с образованием черного твердого вещества [12], длительное хранение возможно при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере [13].

Обработка обсуждаемого комплекса соляной кислотой приводит к исходному хлоридному димеру (рисунок 1). Аналогичные реакции протекают и с другими органическими и минеральными кислотами, но для выделения аллилпаладиевых галогенидов необходим избыток хлоридов щелочных металлов. Кислоты Льюиса также расщепляют циклопентадиенильный комплекс, использование хлорида алюминия приводит к исходному димерному комплексу [14].

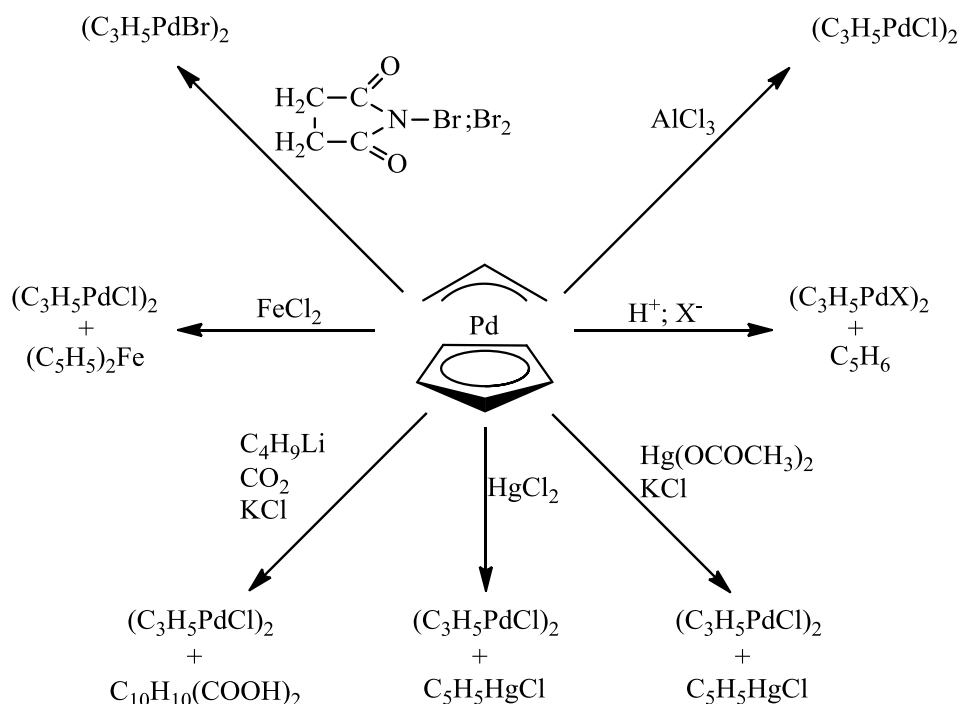


Рисунок 1 – Химические свойства $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ по данным [14]

Поведение циклопентадиенилаллилпалладия в условиях реакции трансметаллирования с переносом Cp также было представлено в работе [14] (см. рисунок 1). Взаимодействием $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ с ацетатом ртути в метаноле при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. при добавлении избытка хлорида калия были выделены аллилпалладийхлорид и циклопентадиенилртутихлорид. Быстрая реакция наблюдается и с метанольным раствором хлорида ртути, который не является меркурирующим агентом; таким образом, вместо реакции металлизации сначала происходит атака связи $\text{Pd}-\text{Cp}$. В случае взаимодействия с FeCl_2 образуется исходный димерный аллилпалладийхлорид и ферроцен. Интересные результаты были получены при действии *n*-бутиллития. При обработке раствора комплекса в смеси эфир-ТГФ *n*-бутиллитием, реакция протекала мгновенно при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. После

добавления к реакционному раствору твердого CO_2 и избытка KCl удалось выделить аллилпалладийхлорид и димер циклопентадиенилкарбоновой кислоты. В отсутствие KCl образуются только металлический палладий и смолистые продукты. Результаты авторов [14] показывают, что из двух органических фрагментов, связанных с палладием в условиях, описанных выше, циклопентадиенильный фрагмент удерживается менее прочно. Этот факт объясняется сильным электроноакцепторным эффектом и высокой поляризуемостью атома палладия. В связи с чем, по мнению авторов [14], в полярных растворителях происходит нарушение сэндвичевой структуры и образование плоскочватратной конфигурации, в результате чего Cp -кольцо оказывается менее прочно связано, чем аллильное.

Основания Льюиса (L) вытесняют π -связанные лиганды в обсуждаемом комплексе и его ближайших аналогах (с 2-метилаллильным и 2-хлораллильным лигандами) [15]; при молярном соотношении комплекс : основание Льюиса = 1 : 4 образуется комплекс состава PdL_4 . Однако при взаимодействии циклопентадиенил-2-метилаллилпалладия с основаниями Льюиса ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) в молярном соотношении 1:1 образуются биядерные комплексы состава $[\text{Pd}(\mu\text{-2-метилаллил})_{0.5}(\mu\text{-циклопентадиенил})_{0.5}(\text{PR}_3)]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_5 , OCH_3), в которых два атома палладия «зажаты» между циклопентадиенильной и метилаллильной группой [15]. Несколько позднее в работах Стилле, Морганна и Кинга [16, 17] была показана возможность получения циклопентадиенильных комплексов палладия с хелатирующим лигандом на основе метоксипроизводного дициклопентадиена по реакции трансметаллирования между циклопентадиенилом натрия [17] или таллия [16] и димером состава $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)\text{PdCl}]_2$ (рисунок 2).

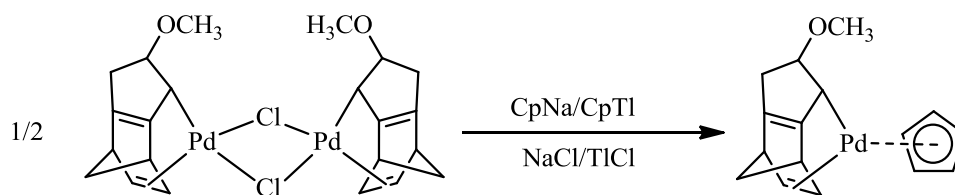


Рисунок 2 – Схема получения циклопентадиенил(3а,4,7,7а-тетрагидро-экзо-6-метокси-эндо-4,7-метаноинден-эндо-5σ,2π) палладия(II)

В научной литературе существует довольно большой пласт информации о $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ (относительно остальных циклопентадиенильных комплексов), где показана возможность использования этого прекатализатора в обширном спектре реакций с различными субстратами и реагентами. Каталитические системы на

основе обсуждаемого комплекса демонстрируют активность в синтетических превращениях, где другие Pd-реагенты не были эффективными [18].

В частности, $[Pd(аллил)(Cp)]$ в комбинации с фосфорсодержащими лигандами даёт *in situ* активные частицы, катализирующие реакцию декарбоксилирования с циклизацией. Например, описаны взаимодействия γ -метилен- δ -валеролактонов с нитронами [19], имидами [20], изоцианидами [21], изоцианатами [22], азиридинами [23], акрилатами [24], 1,1-дицианоциклопропаном (в зависимости от условий циклоприсоединение может протекать как с декарбоксилированием [4+3], так и без него [6+3]) [25], а также с 3-нитроиндолами [26]. Производные 4-винил-1,3-диоксолан-2-она с иминосульфатными производными дают *N*-конденсированные 1,3-оксазолидины [27]. При взаимодействии 4-винил-1,3-диоксолан-2-онов с *N*-сульфонилтриазолами в присутствии $[Pd(аллил)(Cp)]$ и $Rh_2(esp)_2$ образуются девятичленные продукты [6 + 3] циклоприсоединения [28] ($esp = \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -тетраметил-1,3-бензолдипропионовая кислота). Декарбоксилированию с внутримолекулярной циклизацией подвергаются α -ацилоксикетоны [29].

В основном все реакции проходят при комнатной температуре с загрузками $[Pd(аллил)(Cp)]$ в количестве 5 мол. % и фосфорсодержащих лигандов — 10 мол. %, типичное время реакции — 24 ч, а максимальная производительность катализатора составляет $TON = 20$.

Таким образом, каталитические системы на основе $[Pd(аллил)(Cp)]$ и фосфорсодержащих лигандов катализируют реакции образования циклов. Некоторые примеры представлены в таблице А.1 (см. Приложение А).

Помимо реакций циклизации $[Pd(аллил)(Cp)]$ катализирует также реакции присоединения. В частности, комбинация обсуждаемого комплекса с фосфорорганическими лигандами обеспечивает региоселективное присоединение активированных субстратов к олефинам, алкинам и алленам [30–32]. Известны примеры аллилирования с использованием аллиловых спиртов [33–35], бензилирования [36]; кроме того каталитические системы на основе $[Pd(аллил)(Cp)]$ позволяют проводить реакции раскрытия азиридинового цикла [37, 38].

Каталитическая активность этих систем обусловлена образованием частиц $Pd(0)$. Данную тенденцию можно рассмотреть на примере реакции кросс-сочетания Судзуки — Мияуры. В общем случае арилгалогенид ArX ($X = Cl, Br, I$) каталитически реагирует с арилбороновыми частицами $[Ar'BY_3]^-$ ($Y =$ галогенид, алкоксид и др.) [39]. Наиболее широко распространенный каталитический цикл

(рисунок 3) обычно включает окислительное присоединение ArX к так называемым гомолептическим бисфосфиновым соединениям $\text{Pd}(0)$ состава PdL_2 (L = третичные фосфины), с последующими стадиями трансметаллирования и восстановительного элиминирования.

Методом ЯМР-спектроскопии авторы [39] зафиксировали образование комплексов $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Pd}([\text{PMe}(t\text{-Bu})_2]_2)$, $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$, после добавления соответствующих фосфинов к раствору $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ через промежуточное димерное соединение состава $\text{Pd}_2(\text{аллил})(\text{Cp})(\text{PR})_2$ (рисунок 4). Причем при избытке фосфина соединения $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Pd}([\text{PMe}(t\text{-Bu})_2]_2)$ могут присоединять дополнительный лиганд, что приводит к менее активным в кросс-сочетании соединениям состава PdL_3 , находящимся в равновесии с исходными частицами типа PdL_2 . К сожалению, бисфосфиновые комплексы чрезвычайно чувствительны к воздуху и, следовательно, их трудно синтезировать и хранить; описанный подход позволяет получать каталитически активные частицы *in situ*.

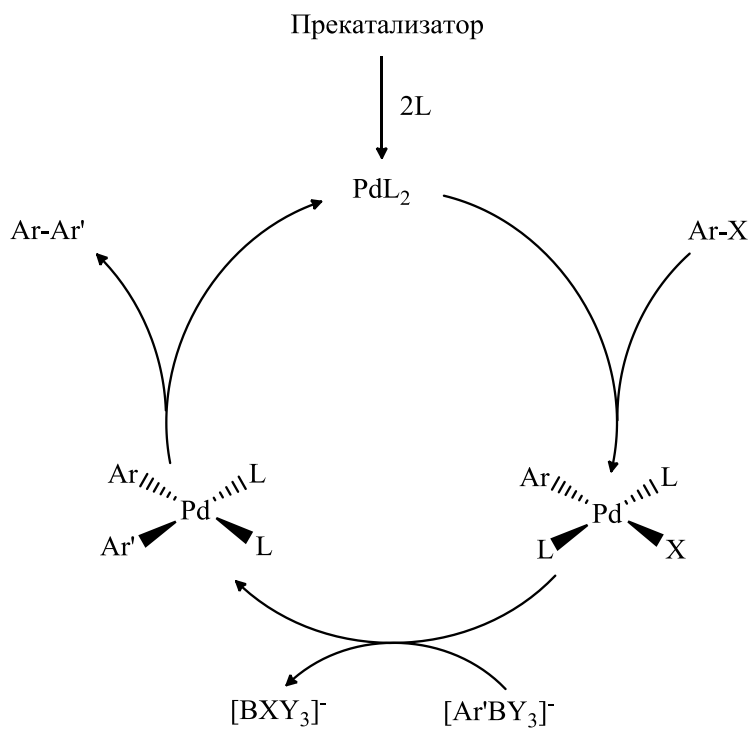


Рисунок 3 – Типичная схема каталитического цикла реакции кросс-сочетания Судзуки — Мияуры [39]

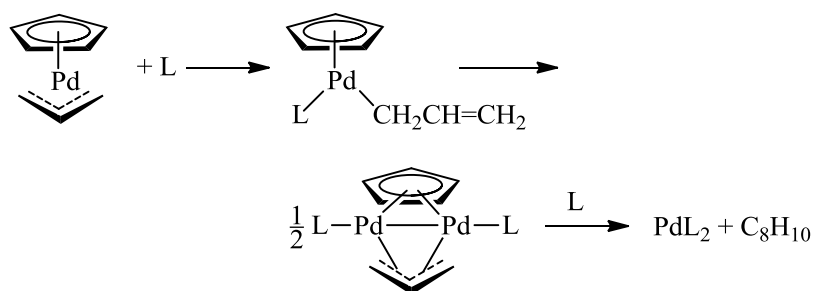


Рисунок 4 – Образование частиц PdL_2 из $(\text{Cp})\text{Pd}(\text{аллил})$ [39]

Хотя в работе Шау (см. ссылки на с. 11) сообщалось, что $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ стабилен на воздухе в течение нескольких дней при комнатной температуре, авторы [40] заметили, что хранение при комнатной температуре может привести к образованию черного металлического палладия за один-два дня. Помимо этого, данное соединение очень летуче, и попытки удалить из него растворители при пониженном давлении часто приводят к появлению значительных количеств данного соединения в конденсате. Поэтому они распространили способ синтеза Шау на аллильные производные. По методике представленной в [41] трансметаллированием $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-I-Ph-C}_3\text{H}_4)]_2$ и NaCp был синтезирован более устойчивый $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-I-Ph-C}_3\text{H}_4)$, который легче получать и хранить, чем аллильный аналог. Кроме того, обнаружено, что он часто быстрее превращается в соединения палладия(0), чем (циклопентадиенил)аллилпалладий [40]. Наличие фенильного заместителя делает это соединение менее летучим, а также повышает его термодинамическую стабильность; оно может находиться на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней. Его растворы в дейтеротолуоле стабильны при комнатной температуре на воздухе в течение не менее 24 ч.

С помощью ЯМР-спектроскопии авторы [40] детектировали образование PdL_2 ($\text{L} = \text{PCy}_3$, $\text{PMe}(t\text{-Bu})_2$, PBu_3), PdL_3 ($\text{L} = \text{PPh}_3$) и смеси частиц PdL_{2-4} (для $\text{L} = \text{PMePh}_2$) после добавления 2 эквивалентов, соответствующих монодентантных фосфинов к обсуждаемому фенилаллильному комплексу. С бидентантными фосфинами (dppe , dppr и dppf) реакция протекает аналогично: при добавлении как 1, так и 2 эквивалентов фосфина образуются комплексы состава PdL_2 . Также показано, что йодбензол окислительно присоединяется ко всем обсуждаемым бисфосфиновым частицам. Для бидентантных лигандов реакции окислительного присоединения протекали относительно медленно.

На основе генерируемых этим методом *in situ* частиц $\text{Pd}(0)$ были разработаны эффективные каталитические системы для ряда реакций кросс-сочетания. Так в работе [42] продемонстрировано, что каталитическая система

$\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)/\text{XPhos}$ гораздо более эффективна для серии реакций аминирования Бухвальда — Хартвига, чем более традиционная каталитическая система $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{XPhos}$ (dba = дибензилиденацетон).

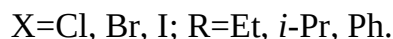
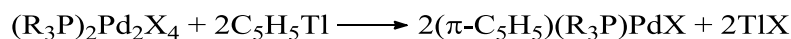
Научная группа Бэрда [43] продемонстрировала возможность использования $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)$ в качестве основы каталитической системы для реакции Сонгаширы. Продemonстрировано, что прекатализатор $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)/2\text{PPh}_3$ является более эффективным, чем обычно используемые $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/4\text{PPh}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, и $\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3$. Более того, оказалось, что эта система, в отличие от остальных, активна даже без использования сокатализатора CuI , хотя, как и ожидается, такая система показывает более низкую активность. Использование $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ увеличивало активность каталитических систем, но тенденция не изменилась: $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)$ показывал наибольшую активность при использовании в качестве прекатализатора.

Каталитическая система $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)/2\text{P}(t\text{-Bu})_3$ также демонстрирует каталитическую активность в реакции Мицороки — Хека [44]. При анализе реакционного профиля из [44] можно сделать вывод, что обсуждаемая система демонстрирует более высокую каталитическую активность по сравнению с $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Так этот циклопентадиенильный комплекс в реакции бромбензола с метилакрилатом при 80 °C в ДМФА за 45 минут показывает лучшую конверсию (~90%), чем указанные выше прекатализаторы (<5%). Лучшая каталитическая активность наблюдается и при варьировании субстратов (например, хлорбензол + метилакрилат или бромбензол + стирол). Помимо циклопентадиенильных соединений с аллильными лигандами есть пример использования $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{cinnamyl})]$ (cinnamyl = циннамил) в качестве прекурсора в реакции асимметричного [5+2]-циклоприсоединения винилэтиленкарбонатов и циклических иминов [45]. Реакции протекают в мягких условиях (30 °C), а производительность циннамильного комплекса выше, чем у $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ ($\text{TON} = 4$ и 12 соответственно).

В неполярных растворителях, таких как толуол, CpPd -комплексы в присутствии соответствующих активаторов (бор- и алюминийорганических соединений) способны инициировать аддитивную полимеризацию норборнена с высоким выходом. Например, каталитическая система $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ обеспечивает чрезвычайно высокую производительность ($\text{TON} = 186000$) и активность ($105120 \text{ кг}_{\text{полимера}}/\text{моль}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ч}$) при комнатной температуре [5]. В то же время данная каталитическая система не подходит для работы в присутствии замещенных норборненов с эфирной группой.

1.1.1 Комплексы с фосфорорганическими лигандами

Синтез цикlopentadiенильных комплексов с фосфорорганическими лигандами во многом аналогичен получению описанных выше соединений. Кроссу и Уорлду с соавторами [46] удалось получить ряд соединений с триэтил-, триизопропил- и трифенилфосфиновыми лигандами при использовании различных галогенсодержащих предшественников с соответствующими лигандами, через реакцию трансметаллирования с цикlopentadiенилом таллия:



Строение было подтверждено методом ^1H -ЯМР: химические сдвиги цикlopentadiенильных протонов во всех соединениях находятся в интервале 4.2-4.6 м.д. и проявляются в виде дублета (в результате взаимодействия с атомом фосфора) или триплета для $[Pd(Cp)(Et_3P)_2]Br$, который получился случайно после перекристаллизации $Pd(Br)(Cp)(Et_3P)$ из смеси дихлорметан–диэтиловый эфир.

Позднее ряд фосфорорганических цикlopentadiенильных комплексов был расширен Вернером с соавторами в работе [47]. Через димерный прекурсор с мостиковым ацетатным лигандом по реакции трансметаллирования с цикlopentadiенилом таллия был получен комплекс с двумя цикlopentadiенильными фрагментами (рисунок 5).

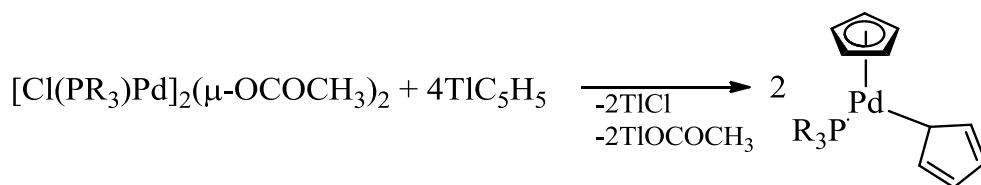


Рисунок 5 – Синтез $Pd(Cp)_2(PR_3)$, где $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2, PPh_3, Pet_3, i-PPr_3, PCy_3$

В масс-спектрах (электронная ионизация) этих соединений наблюдается молекулярный ион с относительно высокой интенсивностью, а также ион $PdPR_3^+$ как наиболее интенсивный осколок. Это позволяет предположить, что разрыв связей во фрагменте $Pd-Cp$ происходит легче, чем в $Pd-PR_3$. В спектре ^1H ЯМР при комнатной температуре не наблюдается различия между двумя цикlopentadiенильными фрагментами — наблюдается синглет для 10 протонов обоих колец. При медленном охлаждении раствора комплекса в дейтеротолуоле сигнал уширяется, пока при температуре коалесценции ($-29^\circ C$) практически не сливается с фоном. При дальнейшем охлаждении проявляются 2 сигнала равной интенсивности, причём сигнал, сдвинутый в слабое поле, относится к протонам

η^1 -связанного лиганда, а более сильнополюсный — к η^5 . Данные особенности являются типичными для комплексов подобной структуры. Так значительно позднее в работе [48] авторы получили аналог с *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом состава $\text{Pd}(\text{Cp})_2(\text{IPr})$ (IPr = 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиден). Сигнал цикlopентадиенильных групп в ^1H ЯМР представлял собой широкий резонанс при 5.24 м.д., который разделился на два сигнала при охлаждении до -40°C , что позволило сделать вывод о наличии η^1 - и η^5 -связанных лигандов. Это же подтверждается данными рентгеновской кристаллографии [48]: в кристаллическом состоянии соединения $\text{Pd}(\text{Cp})_2(\text{IPr})$ одно из цикlopентадиенильных колец однозначно η^5 -связано с атомом палладия. При этом имеется искажение Cp-кольца, одна из связей Pd-C несколько короче остальных четырех и выходит из плоскости, проведенную через них. Второе же кольцо, напротив, демонстрирует η^1 -связывание и плоскую структуру лиганда, а расстояния связей C-C соответствуют распределению, ожидаемому для диеновой системы. По всей видимости комплексы такого типа стремятся к формально 18-электронной структуре.

Также возможен синтез комплексов с фосфорорганическими лигандами через реакцию депротонирования цикlopентадиена и метилциклопентадиена. Грушин с коллегами [49] использовали димерные гидроксидные комплексы $[\text{Pd}(\mu\text{-OH})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]_2$ и $[\text{Pd}(\text{PCu}_3)(\mu\text{-OH})(\text{Ph})]_2$ для взаимодействия их с CpH и $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$. В результате реакции цикlopентадиена или его метильного производного с гидроксидной группой при палладии происходит образование мооядерных (метил-)циклопентадиенилов палладия(II). По данным РСА кристалла $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)$ наблюдается укорочение одной из связей Pd-C, однако кольцо остаётся практически плоским.

Биядерные комплексы палладия(II), содержащие два мостиковых галогенных лиганда (Cl или Br), — $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Pd}(\text{X}_5\text{C}_6)_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ и $[(\text{X}_5\text{C}_6)(\text{L})\text{Pd}(\mu\text{-Y})_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{X}_5)(\text{L})]$ (где X = F, Cl; Y = Cl, Br; L = CNBu^t, PPh₃, PMe₂Ph, PEt₃, AsPh₃, SbPh₃) — в реакции трансметаллирования с цикlopентадиенилталлием (CpTl) [6], образуют соответствующие устойчивые на воздухе псевдотригональные η^5 -циклопентадиенилпалладиевые комплексы: $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ (где X = F, Cl) и $\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{C}_6\text{X}_5)(\text{L})$ (где: X = F, L = CNBu^t, PPh₃, PMe₂Ph, PEt₃, AsPh₃, SbPh₃; X = Cl, L = PMe₂Ph, PEt₃). При использовании тетрафенилциклопентадиенилталлия (C₅Ph₄HTl) или пентабензилциклопентадиенилталлия C₅Bn₅Tl (где Bn = CH₂Ph) синтезированы устойчивые на воздухе полусэндвичевые комплексы:

$\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{H})$, $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{Bn}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)$. Для некоторых соединений молекулярные структуры были подтверждены рентгеноструктурным анализом [6].

Комплексы $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)$ и $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})$ активны в аддитивной полимеризации норборнена (НБ) при активации MAO [6]. Гомополимеризацию норборнена с использованием каталитических систем $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)/\text{MAO}$ и $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})/\text{MAO}$ проводили при различных условиях: молярном соотношении MAO:норборнен:Pd — 100:100:1 и 50:500:1; времени полимеризации — 0,5 мин, 1 мин, 2 мин и 5 мин; температуре — 22 °C и 40 °C. Активность полимеризации варьировалась в диапазоне от $3,17 \cdot 10^5$ ГПНБ/(моль_{Pd}·ч) до $2,07 \cdot 10^6$ ГПНБ/(моль_{Pd}·ч), что является довольно высоким результатом.

Эти каталитические системы [6] также активны в гомополимеризации 5-этилиден-2-норборнена и сополимеризации НБ с 5-винил-2-норборненом или с 5-этилиден-2-норборненом с активностью более 10^6 ГПНБ/(моль_{Pd}·ч).

Активность системы $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)/\text{MAO}$ выше, чем $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})/\text{MAO}$, в гомополимеризации НБ. Однако ситуация меняется при добавлении олефин-замещённых 5-винил-2-норборнена или 5-этилиден-2-норборнена. В этом случае более прочно связанный лиганд PPh_3 в соединении по сравнению с AsPh_3 может конкурировать с олефиновой функциональной группой замещённого норборнена и влиять на скорость внедрения двойной связи в цикл. В результате система $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)/\text{MAO}$ демонстрирует практически равную активность как в гомополимеризации норборнена так и 5-этилиден-2-норборнена [6].

1.2 Катионные комплексы палладия

Наиболее ранний известный способ синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия, описанный Мэйтлисом и Геймсом [50, 51], также протекает по реакции трансметаллирования и представлен на рисунке 6.

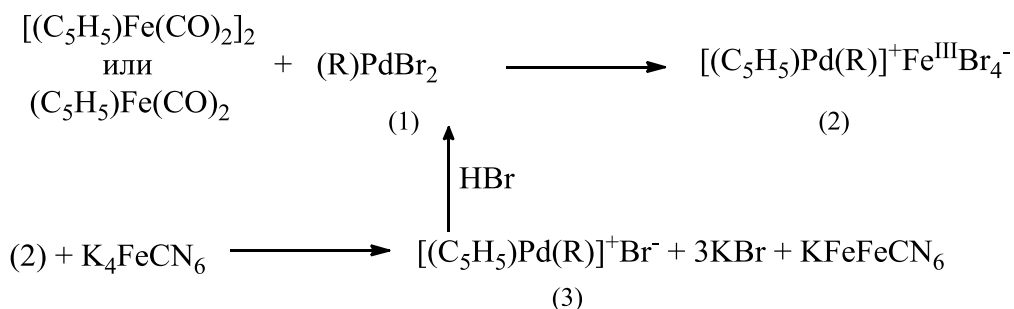


Рисунок 6 – Способ синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов из работ [50, 51] (где R=Ph₄C₄, 1,5-COD)

По схеме на рисунке выше бромсодержащий палладиевый комплекс с олефиновым лигандом реагирует с циклопентадиенильным карбонильным комплексом железа, в результате образуется тетрабромфератные циклопентадиенильные олефиновые комплексы палладия. Эти комплексы стабильны на воздухе, однако являются парамагнитными. Обработка гексацианоферратом(II) калия даёт катионные диамагнитные комплексы вида $[Pd(Cp)(R)]^+ Br^-$. С точки зрения химических свойств таких соединений в работах [50, 51] было показано, что при взаимодействии с HBr происходит протонирование циклопентадиенильного лиганда, в результате чего образуется исходный бромсодержащий палладиевый комплекс с олефиновым лигандом.

В литературе [52, 53] описана более интересная идея синтеза катионного циклопентадиенильного комплекса с лигандом 1,5-COD (рисунок 7). Она заключается в синтезе нейтральных циклопентадиенильных комплексов с производными циклооктадиена из хлоридных димерных комплексов трансметаллированием с CrTl с последующей атакой электрофилом. В результате элиминирования образуется 1,5-циклооктадиен, и нейтральный комплекс превращается в катионный.

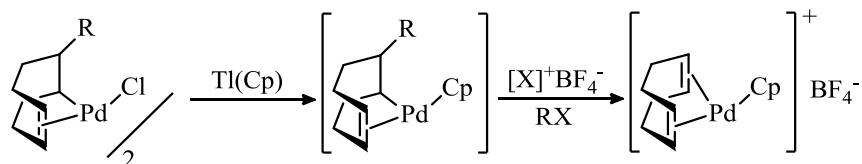


Рисунок 7 – Схема синтеза катионного циклопентадиенильного комплекса с лигандом 1,5-COD (где R=-OH [52], -OMe [53], -асас [53]; [X]=H⁺ [52], Ph₃C⁺ [53])

1.2.1 Катионные комплексы с моноолефиновыми лигандами

Куросаве с соавторами удалось получить обширный ряд [54, 55] циклопентадиенильных комплексов с одним фосфорорганическим и одним

олефиновыми лигандами, которые оказались неожиданно стабильными как в твёрдом виде, так и в растворе, в отличие от большинства известных ранее моноолефиновых комплексов Pd(II), где связь с олефином обычно более лабильна. Авторы объясняют это образованием 18-электронной структуры полученных комплексов. Способ получения таких комплексов отличается от обсуждаемых ранее и основан на осаждении бромид-иона солью серебра. Из нейтральных $[\text{Pd}(\text{Br})(\eta^5\text{-Cp})(\text{PR}_3)]$ в присутствии Ag^+ и енильного олефина (или CO) образуются катионные комплексы, например $[\text{Pd}(\text{CO})(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)]^+\text{ClO}_4^-$.

Анализ ^1H -ЯМР показывает, что скорость обмена между свободным олефином и комплексом в растворе весьма низкая, что говорит о стабильности данных комплексов, при этом вращение олефина вокруг связи Pd-C очень быстрое, для этиленового комплекса сигнал протонов лишь немного уширяется даже при -80°C , тогда как для платинового аналога уже при -60°C наблюдаются отдельные мультиплеты. Координированные олефины подвержены нуклеофильной атаке. Таким образом из комплекса с этиленовым лигандом удалось получить нейтральные комплексы $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_3)$ (где $\text{Y}=\text{CH}_2(\text{COMe})_2$, OMe, O-*i*-Pr), причем атака нуклеофила идет в *транс*-положение.

1.2.2 Катионные комплексы со связью Pd-P, Pd-As, Pd-Sb

Первые катионные циклопентадиенильные комплексы палладия с лигандами подгруппы фосфора были получены Робертсом с соавторами по маршруту депротонирования циклопентадиена. Добавление к ацетоновой суспензии хлоридного димерного комплекса типа PdCl_2L_2 2 эквивалентов гексафторфосфата серебра в ацетоне приводит к осаждению хлорида серебра и замещению хлор-анионов молекулами ацетона (рисунок 8). В полученные жёлтые растворы ацетоновых комплексов добавляют циклопентадиен, который теряет протон и замещает ацетон в координационной сфере палладия. Из окрашенных растворов циклопентадиенильные комплексы осаждают диэтиловым эфиром. Использование AgNO_3 в качестве осадителя хлорид-ионов с последующим добавлением циклопентадиена и гексафторфосфата аммония NH_4PF_6 также приводит к обсуждаемым продуктам [56]; авторам [57] удалось получить $[\text{Pd}(\eta^5\text{Cp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{ClO}_4$ при использовании перхлората серебра.

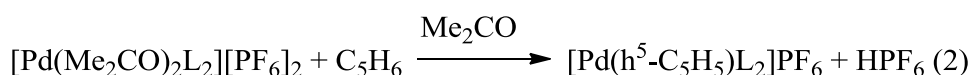
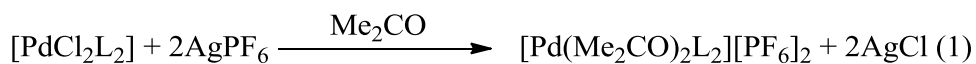


Рисунок 8 – Схема синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов по [56]. Цис- или *транс*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, L = PMe₂Ph, PPh₃, AsMe₂Ph, AsPh₃, SbPh₃ или L₂ = (SS)-, (RR,SS)-, (RS)-*o*-C₆H₄(AsMePh)₂ или (SS)-, (RR,SS), (RS)-C₆H₄-*o*-(AsMePh)₂

Позднее был описан и синтез комплексов с *dppe* [58]. Аналогично методу Робертса к прекурсор $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ добавляют нитрат серебра в смеси растворителей вода–метанол (1:1) для связывания хлорид-ионов, а затем циклопентадиен и избыток соли KPF₆. В результате осаждаются розовые кристаллы $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$, однако этот путь характеризуется низким выходом (ок. 16%).

Синтез хелатных дифосфиновых комплексов аналогичен получению других циклопентадиенильных соединений палладия. В работе [59] синтез проводили через реакцию трансметаллирования с использованием циклопентадиенила таллия, добавляя его к трифлатному комплексу палладия $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})_2(\text{P}^\wedge\text{P})]$ (где P[^]P – *dpmm*, *dppe*, *dprr*). В результате образуется η^5 -катионный комплекс состава $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{OTf}$ с выходами от 83%. Изучение взаимодействия $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{dppe})]\text{OTf}$ с PEt₃ дало неожиданные результаты: реакционный путь зависит от выбранного растворителя. В CDCl₃ происходит замещение Cp с образованием катиона $[\text{PdCl}(\text{PEt}_3)(\text{dppe})]^+$, а в дейтероацетоне наблюдается противоположный результат – сохранение циклопентадиенильного кольца при палладии и замещение дифосфина на два PEt₃. Стоит отметить, что аналогичный циклопентадиенильный комплекс с лигандом *dppe*, но с трифлатным анионом был случайно синтезирован в работе [60] трансметаллированием циркониевого комплекса $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{Cl})(\eta^5\text{-Cp})_2]$ с палладиевым комплексом $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ в присутствии трифлата серебра (AgCF₃SO₃).

Также случайным образом Гусевым с сотр. [61] был получен аквакомплекс $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{OEt})_2\text{-}\kappa^2\text{P,P'}\}_2\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OTf}$, который при попытке вырастить кристалл приводит к гексаядерному циклопентадиенилпалладиевому комплексу (рисунок 9).

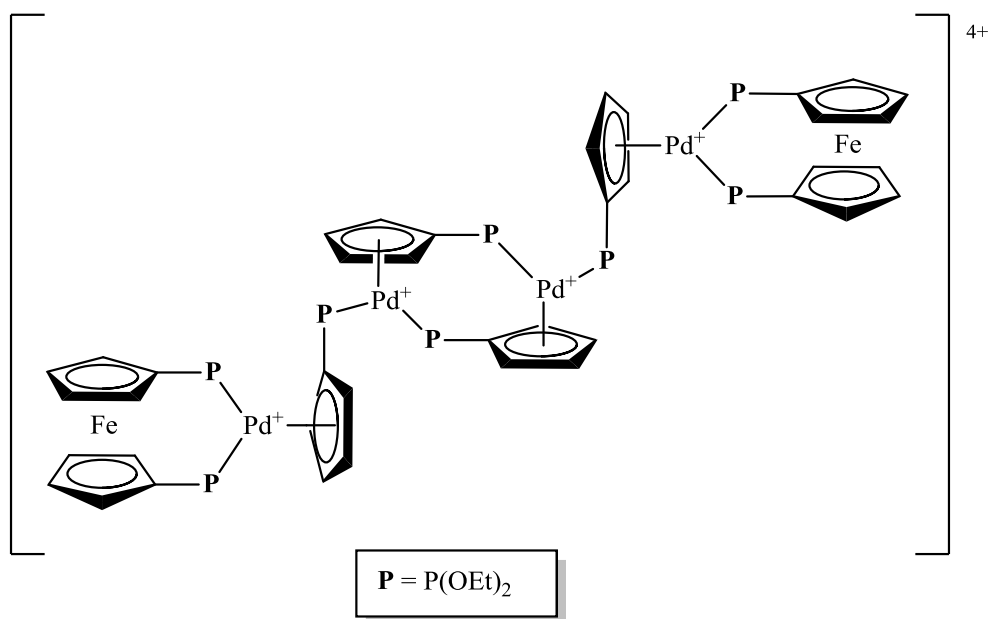
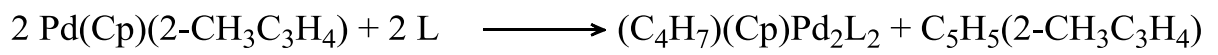


Рисунок 9 – Схема строения катиона $[\text{Fe}\{\eta^5:\kappa^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{Pd}\{\mu\text{-}\eta^5:\kappa^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{OEt})_2\}\text{Pd}\{\mu\text{-}\eta^5:\kappa^1\text{-(EtO)}_2\text{PC}_5\text{H}_4\}]_2^{4+}$ по данным рентгеноструктурного анализа [61]

1.3 Димерные комплексы Pd(I) с Cp-лигандом

Димерные комплексы палладия могут быть получены (как отмечалось ранее на с. 16) взаимодействием нейтральных аллильных цикlopentadiенильных комплексов с фосфорорганическими лигандами. Вернеру с коллегами [15] удалось выделить комплексы состава $\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{Cp})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$). Аналогичные комплексы подобного состава $\text{Pd}_2(\text{аллил})(\text{Cp})\text{L}_2$ детектировались с помощью ЯМР-спектроскопии в системе состава $\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})/\text{L}$ как результат реакции:



Кристаллическая структура $(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{Cp})\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$ демонстрирует наличие связи Pd-Pd (2.679 Å) и практически линейную геометрию фрагмента P-Pd-Pd-P (угол P-Pd-Pd = 176.6°). Плоскости Cp и C_4H_7 параллельны друг другу и координированы к обоим атомам палладия, образуя структуру типа «сэндвич».

Нейтральные цикlopentadiенильные комплексы палладия(II) типа $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PR}_3)\text{X}$ могут также давать димерные комплексы палладия(I) с цикlopentadiенильной группой реагируя с различными восстановителями, что было показано в работе Фелькина и Тёрнера [62]:



Наилучшие результаты достигаются при использовании LiAlH_4 или $\text{LiAlH}(\text{O-}t\text{-Bu})_3$ в качестве восстановителей, поскольку при этом обеспечиваются высокие выходы чистых продуктов. Восстановление металлическим магнием или амальгамой натрия было трудно контролировать. Это давало различные количества исходного соединения, димера и металлического палладия, в зависимости от времени реакции и условий. Обсуждаемые комплексы типа $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-X})]$ относительно устойчивы и медленно разлагаются даже в инертной атмосфере с выделением металлического палладия [62].

На примере бромсодержащих димерных комплексов также были изучены [62] химические свойства таких кластеров (рисунок 10). Реакция эквивалентных количеств комплексов с сероуглеродом (CS_2) в дейтеробензоле приводит к образованию мономерных комплексов и металлического палладия. Реакция с тиофенолятом таллия (TlSPh) в дейтеробензоле приводит к замене брома на тиофенолятный мостик. В свою очередь $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Br})]$ реагирует с (аллил) MgBr в тетрагидрофуране, теряя цикlopentadiенильную группу, с образованием мостикового аллильного димерного комплекса. Реакция с избытком (аллил) MgBr при 25 °C не приводит к потере атома брома. Это контрастирует с поведением комплекса $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2(\mu\text{-Br})]$, который реагируя с аллилмагниибромидом в молярном соотношении 1:1 образует смесь из исходного соединения и диаллильного комплекса, а при использовании двукратного избытка магниорганического соединения образуется $[\text{Pd}_2(\mu\text{-аллил})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$.

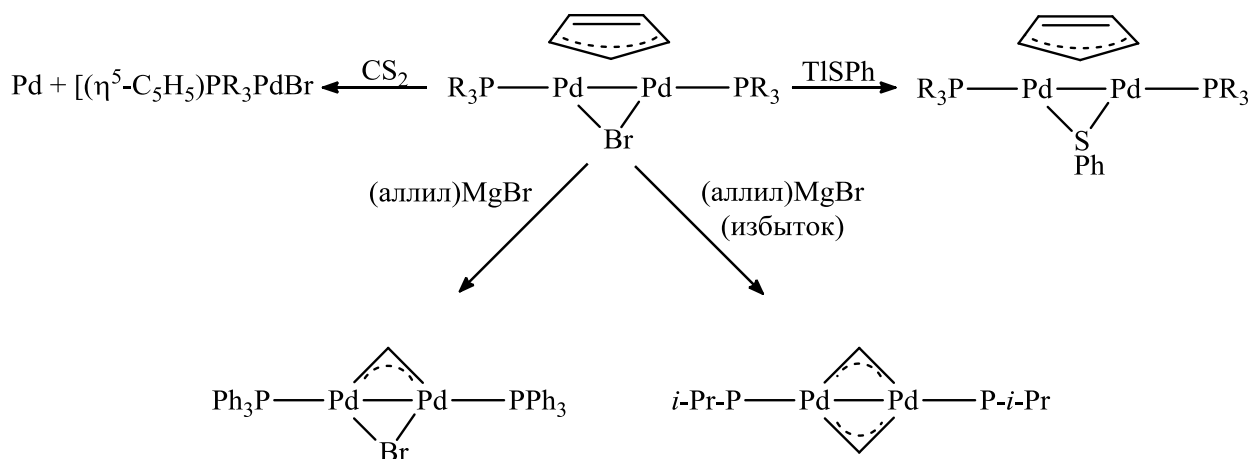


Рисунок 10 – Химические свойства [62] комплексов $\text{Pd}_2(\text{Cp})(\text{PR}_3)_2\text{Br}$, где $\text{R} = \text{Ph}, i\text{-Pr}$

Для получения *бис*-циклопентадиенильных димерных комплексов Хельмут Вернер с коллегами [63] решили использовать метод Фелькина и Тёрнера. Используя более сильный восстановитель, они намеревались удалить второй галогенид-ион и заменить его циклопентадиенильным лигандом. С галогенидными комплексами состава $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PR}_3)(\text{Cl})$ этот план реализовать не удалось. Однако, когда авторы подействовали сплавом натрия и калия ($\text{NaK}_{2.8}$) на комплексы с более лабильными ацетатными лигандами $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PR}_3)(\text{OAc})$, получаемыми *in situ* из $[\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}]_2(\mu\text{-OAc})_2$ и CpTl (рисунок 11), удалось выделить искомые дивалентные соединения с выходами 40–60%. Также авторы [63] нашли еще более удобный метод получения *бис*-циклопентадиенильных димерных комплексов, действуя на ацетатные комплексы 4-кратным избытком циклопентадиенила таллия (рисунок 11). В ходе реакции образуется промежуточный интермедиат, который теряет один из циклопентадиенильных радикалов и димеризуется, выход димерных комплексов достигает 90%.

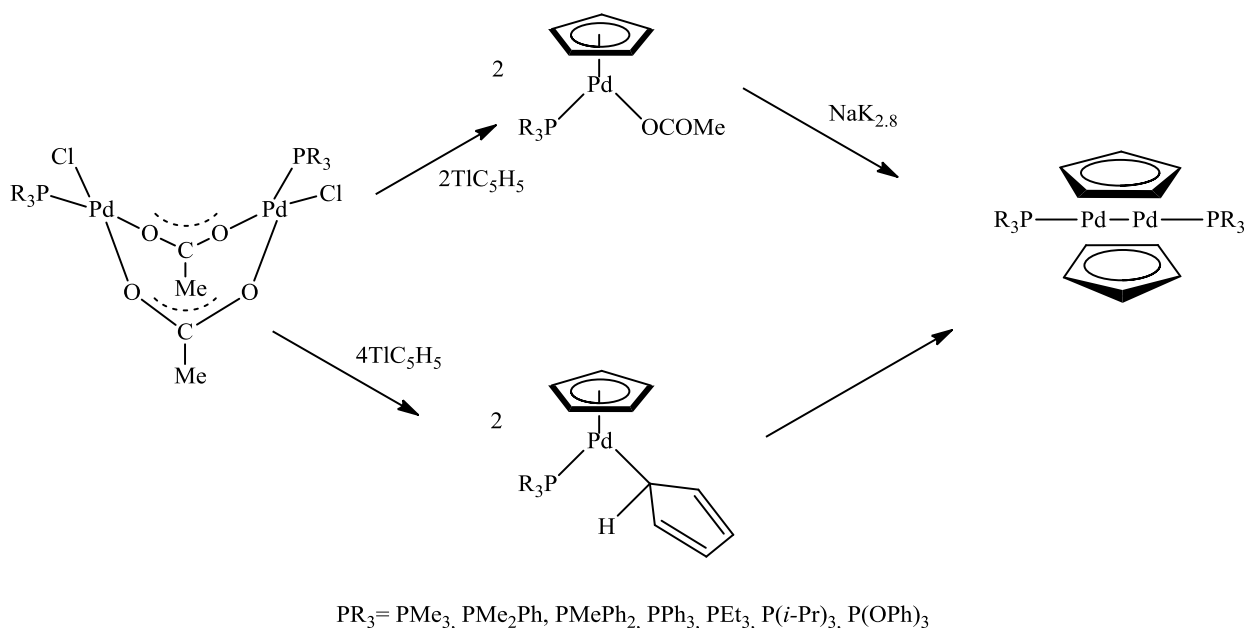


Рисунок 11 – Схема синтеза димерных циклопентадиенильных соединений палладия через ацетатные комплексы [63]

Полученные соединения представляют собой рубиново-красные кристаллические вещества, которые хорошо растворимы в полярных растворителях (ацетон, метанол), умеренно — в бензоле или толуоле и очень плохо — в насыщенных углеводородах. Растворимость сильно зависит от природы фосфина и возрастает в ряду $\text{P}(i\text{-Pr})_3 < \text{PEt}_3 < \text{PMe}_3$, а также $\text{PPh}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PMe}_3$. Растворы в ацетоне или метаноле обладают ограниченной стабильностью; даже в атмосфере N_2 медленно происходит разложение.

Сигнал циклопентадиенильной группы в ^1H -ЯМР-спектрах проявляется в виде триплета в результате взаимодействия протонов с двумя атомами фосфора. При охлаждении до -60°C не происходит уширения линий, что говорит о свободном вращении циклопентадиенильного кольца.

Рентгеноструктурный анализ кристалла $\text{Pd}_2(\text{Cp})_2(\text{PEt}_3)_2$ демонстрирует наличие центра инверсии в молекуле. Плоские кольца циклопентадиенильных лигандов параллельны оси Pd-Pd и друг другу. Центры колец практически равноудалены от обоих атомов Pd , и каждый атом металла имеет с каждым из циклопентадиенильных колец одну связь Pd-C , которая заметно короче остальных. На основании данных РСА авторы [63] делают вывод, что имеет место тригапто-координация циклопентадиенильного кольца.

По-видимому, механизм образования димерных комплексов состава $\text{Pd}(\text{X})(\text{Y})\text{L}_2$ состоит в следующем: при проведении реакции синтеза образуются промежуточные координационно-ненасыщенные частицы палладия(0) общей

формулы PdL_2 , которые затем конпропорционируют с $\text{Pd}^{\text{III}}(\text{X})(\text{Y})$ с образованием димерных комплексов. Такой механизм подтверждают исследования Вернера [64], которому удалось синтезировать стабильные соединения $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2$ и $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ с объёмными фосфорорганическими группами. Эти соединения почти мгновенно реагируют с $\text{Pd}(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) с образованием биядерных продуктов с высоким выходом. Примечательно, что возможно получение биядерных соединений со связью Pd-Pt , если использовать $\text{Pt}(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ и PdL_2 .

1.4 Инденильные комплексы палладия

Циклопентаденильный лиганд структурно тесно связан с инденильным. По сравнению с их циклопентадениловыми аналогами, некоторые инденильные комплексы переходных металлов обладают повышенной реакционной способностью в катализе и в различных стехиометрических реакциях, особенно в реакциях замещения лигандов. Это объясняется относительной легкостью «проскальзывания»³ атома переходного металла по пятичленному кольцу инденильного лиганда в сторону η^3 - или η^5 -конформации. Если для Cr характерны η^1 - и η^5 -координации, то для инденила типичен реакционноспособный η^3 -таутомер, который сохраняет как ароматичность бензольного кольца, так доступное координационное место на металле, это явление известно как «инденильный эффект» [65].

Заргарян с коллегами [66] синтезировал ряд мономерных палладиевых комплексов $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Me}, \text{OMe}$; $\text{Ind} = \text{инденил}$) и $[\text{Pd}(\text{Cl})(1\text{-Me-Ind})(\text{PPh}_3)]$, в которых, как и ожидалось, наблюдалось искажение инденильного кольца в сторону η^3 -формы. Это искажение более выражено, чем у никелевых аналогов, авторы связали это с более электронодонорной природой палладиевых центров. Это подтверждается и циклической вольтамперометрией, которая указывает на то, что палладиевые комплексы восстанавливаются труднее, чем никелевые аналоги. Также в этой работе впервые был выделен и структурно охарактеризован димерный комплекс с моногаптическим инденильным лигандом $[\text{Pd}(t\text{-BuNC})(\mu\text{-Cl})(\eta^1\text{-Ind})_2]$. Авторы установили, что комплексы $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PPh}_3)$ и $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})]_2$ при активации избытком метилалюмоксана ($\text{MAO}/\text{Pd} = 600$) проявляют умеренную каталитическую активность в полимеризации этилена: 204 и 124 кг ПЭ/(моль·Pd·ч), соответственно, при $P(\text{C}_2\text{H}_4) \approx 16$ атм, 60 °С, 30 мин. Механизм активации в работе не обсуждается.

³ Термин «проскальзывание» (англ. slippage) применяется для описания гаптической инденильного кольца, когда в результате искажения атом металла смещается относительно центра кольца.

На гаптичность инденильного лиганда оказывают влияние различные факторы: природа и заряд металлического центра, природа координированных лигандов, присутствие заместителей в инденильном кольце. В работе авторы [67] синтезировали $[\text{Pd}(\text{Ind})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{OTf}$) и изучили влияние заместителей на гаптичность. Величины «проскальзывания» в комплексах с трифлатным и хлоридным лигандом примерно равны, и инденильное кольцо находится в η^3 -форме. Несмотря на большую электронную донорность Me лиганда и более сильное *транс*-влияние на углерод инденильного кольца, в комплексе $[\text{Pd}(\text{Ind})(\text{Me})(\text{PPh}_3)]$ инденильный лиганд находится ближе к η^5 -форме. Авторы [67] объясняют данную особенность близостью величины *транс*-влияния лигандов PPh_3 и Me в комплексе, что приводит к более симметричной координации кольца. Сопоставляя структурные данные этой и последующей работы [68], где был синтезирован комплекс $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{NEt}_3)]$, можно составить следующий ряд лигандов по силе *транс*-влияния на связь $\text{Pd}-\text{C}$: $\text{PPh}_3 \approx \text{Me} > \text{Cl} \approx \text{OTf} > \text{NEt}_3$. При этом заряд комплекса играет меньшую роль по сравнению с природой лигандов. Гаптичность падает при переходе в ряду от нейтрального комплекса с донорным Me лигандом через катионные комплексы к комплексам с заместителями OTf и Cl (рисунок 12). На примере катионных комплексов, отличающихся друг от друга метильным заместителем в инденильном кольце, можно наблюдать, что гаптичность уменьшается в случае метильного производного: Me группа препятствует сближению кольца с атомом металла, что приводит к менее симметричной координации.

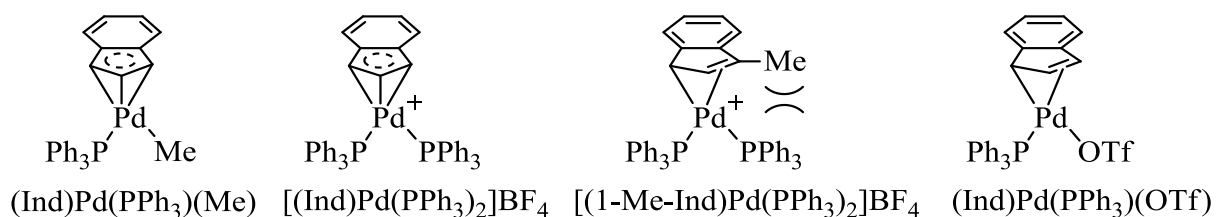


Рисунок 12 – Инденильные комплексы из работы [67], охарактеризованные методом РСА

Кроме того, в работе [68] авторам удалось получить смешаннолигандный комплекс $\text{Pd}(\text{BnNH}_2)(\text{Cl})(\eta^1\text{-Ind})(\text{PCy}_3)$, где инденильное кольцо координировано к атому палладия только одним атомом углерода. Комплекс $\text{Pd}(\text{BnNH}_2)(\text{Cl})(\eta^1\text{-Ind})(\text{PCy}_3)$ со временем разлагается с образованием димерного комплекса $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})(\mu, \eta^3\text{-Ind})(\text{PCy}_3)_2$. Рентгеноструктурный анализ кристалла показал, что комплекс является структурным аналогом η^3 -циклопентаденильных димерных комплексов

из работы [62]. Аналог с другим фосфиновым лигандом (PPh_3) выделить не удалось из-за его низкой стабильности.

Неожиданные результаты получены при исследовании комплекса, содержащего одновременно цикlopентадиенильное кольцо и инденильный лиганд. Анализ структуры ННС-карбенового комплекса $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{IPr})$ показал, что вместо ожидаемого 16-электронного комплекса палладия с $\eta^1\text{-Cp}$ и $\eta^3\text{-Ind}$ образуется 18-электронный $\eta^5\text{-Cp}$ и $\eta^1\text{-Ind}$ [48].

Висентин с коллегами [69] синтезировали ряд катионных инденильных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ с моно- и бидентантными фосфинами. На первом этапе была получена серия нейтральных комплексов типа $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PAr}_3)]$ с использованием методики, описанной Загаряном с сотрудниками [66], путем добавления фосфина к димеру $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Ind})]_2$. Простое добавление второго эквивалента фосфина к раствору нейтрального комплекса $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PAr}_3)]$ не приводит к образованию желаемого катионного производного $[\text{Pd}(\text{Ind})(\text{PAr}_3)_2]\text{Cl}$, но вызывает снижение гаптической инденила до η^1 , образуя промежуточное соединение $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^1\text{-Ind})(\text{PAr}_3)_2]$. Это запускает каскадные реакции (рисунок 14) с окончательным образованием бисиндена, $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PAr}_3)_2]$ и димера $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\eta^3\text{-Ind})(\text{PAr}_3)_2$, которые, помимо исходного комплекса, являются единственными соединениями палладия, обнаруживаемыми в растворе при помощи ЯМР-спектроскопии. Для решения данной проблемы и превентивного удаления хлоридного лиганда из координационной сферы палладия, в качестве альтернативы «классическому» дегалогенированию производными серебра авторы использовали соль NaClO_4 , которая в смеси дихлорметан/метанол 3:1 способна вызывать осаждение хлорида натрия после добавления второго эквивалента фосфорорганического лиганда (рисунок 13). Для бидентантных фосфинов (dppr , dppf , dppbz , dpphos) данный путь синтеза оказался недоступен.

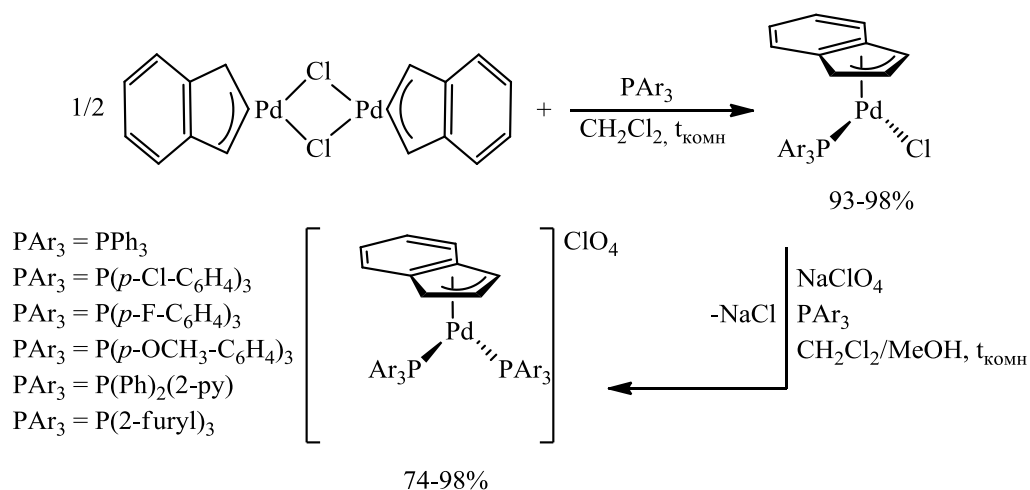


Рисунок 13 – Схема синтеза инденилсодержащих комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами [69]

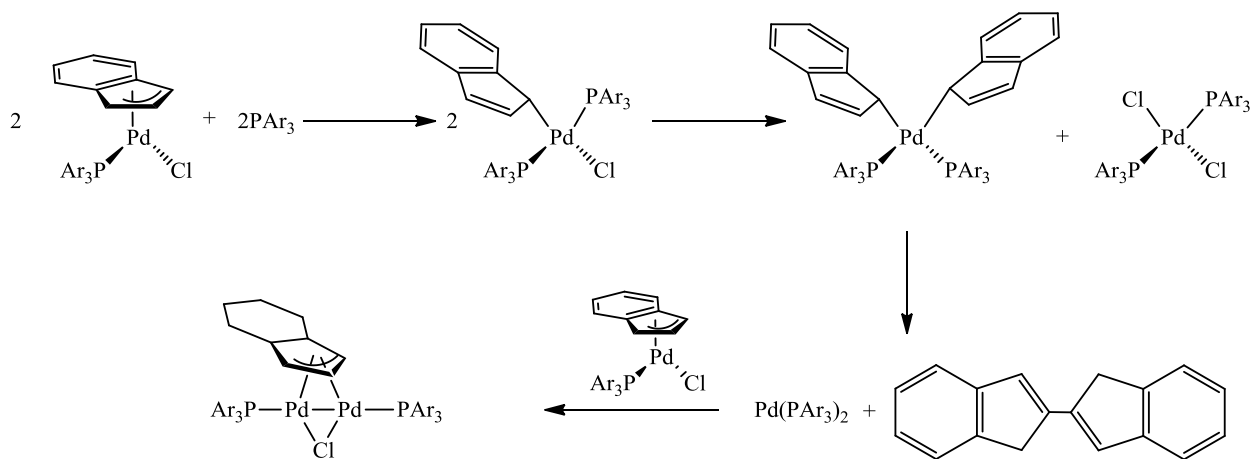
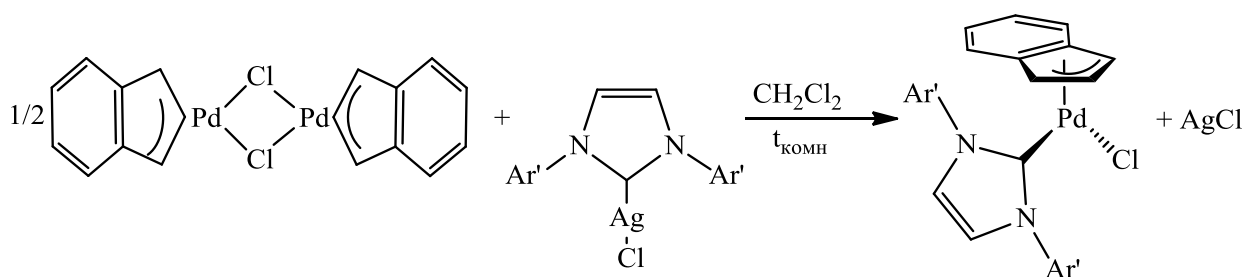
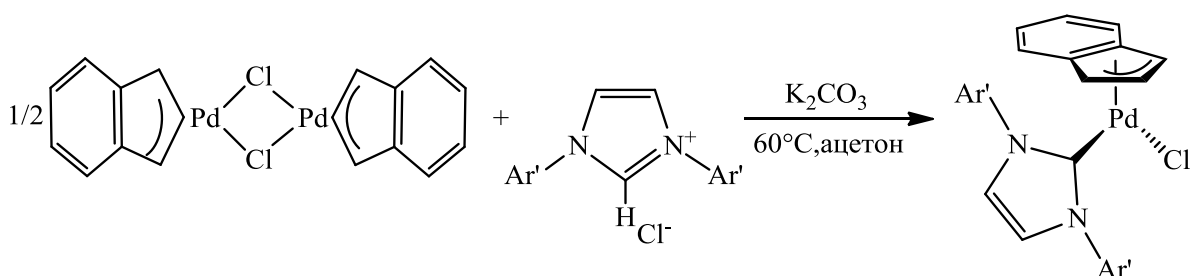


Рисунок 14 – Побочная каскадная реакция при синтезе инденилсодержащих комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами [69]

Следующим этапом исследования этой же научной группы [70] стала разработка метода синтеза разнолигандных инденильных комплексов палладия, содержащих одновременно фосфиновый и NHC-лиганды. Причем первую стадию синтеза можно провести двумя различными способами (рисунок 15).



1 способ: трансметаллирование



2 способ: через слабое основание

Рисунок 15 – Способы синтеза разнолигандных фосфин- и NHC-карбен-содержащих инденильных комплексов палладия из работы [70]

На втором этапе осаждают хлорид-ионы с помощью NaClO_4 в смеси дихлорметан/метанол с последующим добавлением фосфина, координирующегося к атому палладия, в результате чего образуется катионный комплекс. Универсальность предложенной методики была также продемонстрирована на примере синтеза комплексов с водорастворимым лигандом 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантаном (PTA) и $\text{P}(\text{OEt})_3$. Данным способом получены комплексы с лигандами (IMes/PTA) (IMes = 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден), (IPr/PTA) и (IMes/ $\text{P}(\text{OEt})_3$). По мнению авторов [70], растворимость комплексов с PTA в воде открывает возможности для их использования в биологических средах и в качестве гомогенных катализаторов в воде.

Было показано [70], что обсуждаемые выше комплексы катализируют реакцию кросс-сочетания Судзуки — Мияуры для арилбромидов в водной среде. В качестве модельной была выбрана реакция сочетания фенолбороновой кислоты с 4-бромацетофеноном в присутствии $[\text{Pd}(\text{IMes})(\text{Ind})(\text{PTA})]\text{ClO}_4$ и $[\text{Pd}(\text{Ind})(\text{IPr})(\text{PTA})]\text{ClO}_4$, бромида тетрабутиламмония и K_2CO_3 в качестве основания. Наилучшую активность проявил $[\text{Pd}(\text{Ind})(\text{IMes})(\text{PTA})]\text{ClO}_4$, кроме того, после экстракции целевых продуктов реакции в органическую фазу, водный

раствор катализатора удалось использовать еще три раза без потери производительности.

В найденных оптимальных условиях, используя обсуждаемый комплекс, Висентин с коллегами [70] исследовали спектр субстратов, используя 9 различных арилбромидов и 4 различных арилбороновых кислот (рисунок 16). Хотя на результат реакции негативно влияет присутствие электронодонорных заместителей в арилбромидном фрагменте, большинство продуктов были получены с высокими выходами (см. рисунок 16), при этом реакция проходит в водной среде.

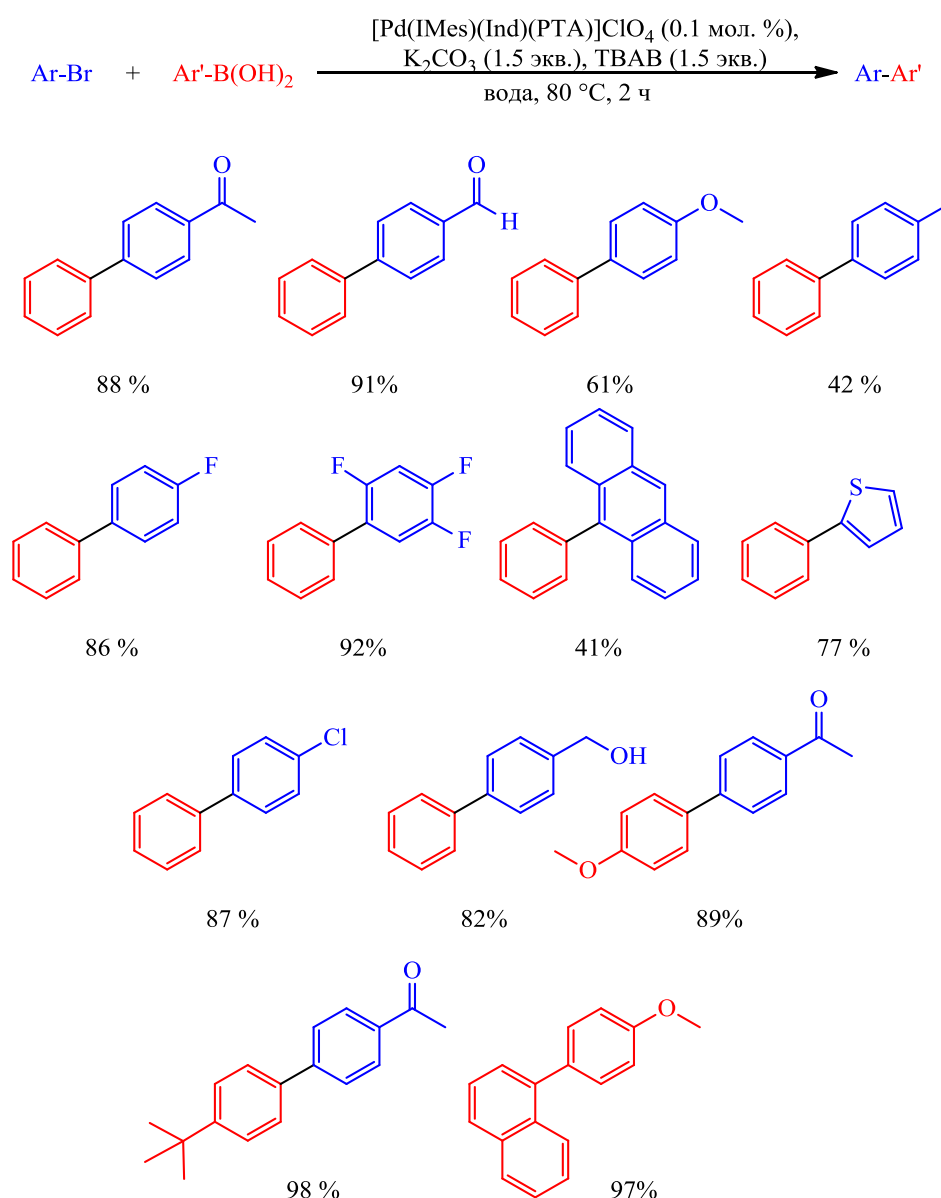


Рисунок 16 – Продукты, полученные в работе [70] по реакции кросс-сочетания Судзуки — Мияуры, катализируемой $[\text{Pd}(\text{IMes})(\text{Ind})(\text{PTA})]\text{ClO}_4$

Предварительные опыты продемонстрировали возможность использования более сложных арилхлоридов в качестве субстратов: получены средние (34%) или

высокие (77%) выходы при взаимодействии 4-хлорацетофенона и фенилбороновой кислоты с нагрузками комплекса 0,1 мол. % и 1 мол. % соответственно. Также 4-хлорбензальдегид и 1-хлор-4-(трифторметил)бензол в качестве арилхлоридов при сочетании с фенилбороновой кислотой при 80 °С в течение 24 часов с нагрузкой катализатора 1 мол. % приводит к образованию целевых продуктов с выходами 95% и 58% соответственно.

Затем эта же научная группа [71] предложила двухстадийный синтетический подход для получения новых смешаннолигандных инденильных комплексов Pd(II), содержащих один фосфин и один изоцианид. На первой стадии, из раствора димерного предшественника $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Ind})]_2$ в дихлорметане получали нейтральные промежуточные соединения $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PAr}_3)]$ путем добавления субстехиометрического количества выбранного фосфина при комнатной температуре. Небольшой недостаток фосфина предотвращает каскад побочных реакций, которые приводят к образованию двух побочных продуктов $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\eta^3\text{-Ind})(\text{PAr}_3)_2]$ и $[\text{PdCl}_2(\text{PAr}_3)_2]$, которые трудно удалить из реакционной смеси. На второй стадии к полученному раствору $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PAr}_3)]$ добавляют метанольный раствор NaClO_4 (1,5 экв.) и два эквивалента выбранного алкилизотиоцианида ($\text{CNR} = \text{трет-бутилизотиоцианид}$, циклогексилизотиоцианид, 1-адамантилизотиоцианид). Это приводит к образованию целевых катионных продуктов общей формулы $[\text{Pd}(\text{CNR})(\text{Ind})(\text{PAr}_3)]\text{ClO}_4$. Оптимальное соотношение дихлорметана и метанола в реакционной смеси составляет 3:1 (рисунок 17). В результате было синтезировано и спектрально охарактеризовано 12 новых соединений. Во всех случаях координированное инденильное кольцо находится между η^3 и η^5 режимами связывания.

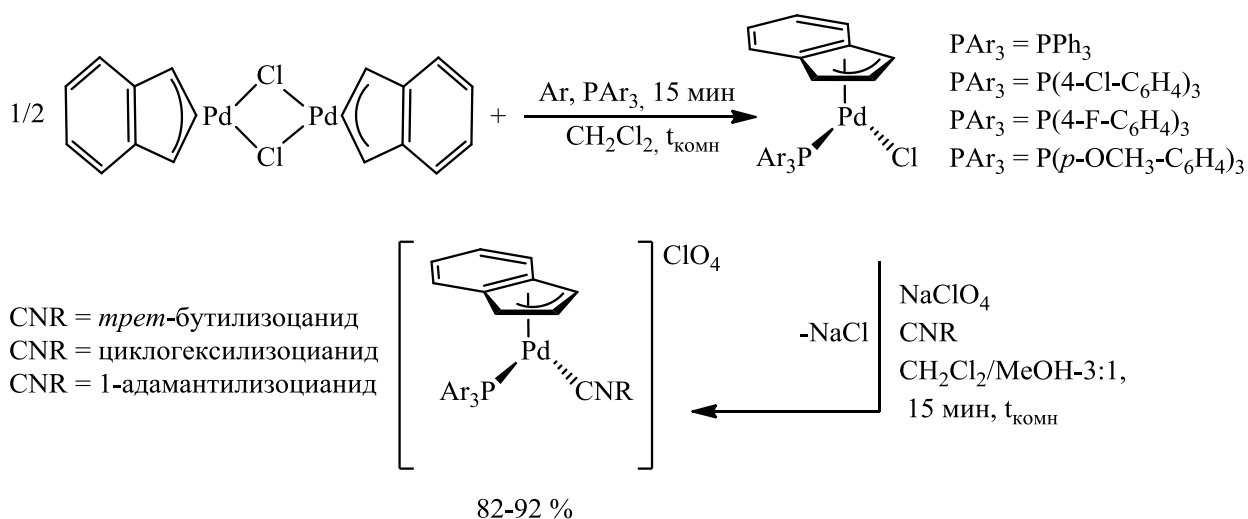


Рисунок 17 – Способ синтеза Pd(II)-инденильных комплексов, содержащих арилфосфиновый и объемный алкилизотиоцианидный лиганды

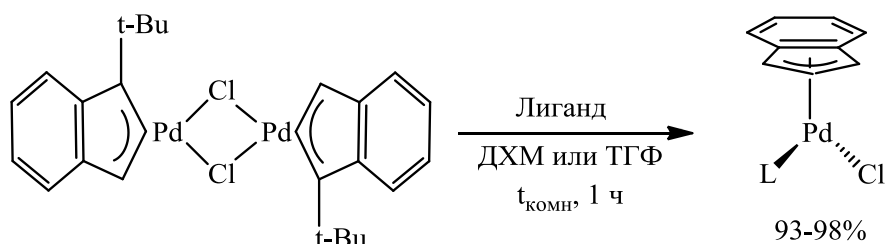
Авторы [71] исследовали взаимодействие нуклеофильных реагентов с соединениями этого типа на примере $[\text{Pd}(\text{Cyc})(\text{Ind})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]\text{ClO}_4$ (Cyc = циклогексилизотиоцианид). В данном случае металлоцентр, координированный изотиоцианид и инденильный фрагмент являются тремя потенциальными центрами нуклеофильной реакции. Разумеется, хемоселективность процесса зависит от природы нуклеофила. Поскольку инденильные палладиевые соединения обладают некоторой противораковой активностью, авторы выбрали пиперидин в качестве нуклеофильного реагента, так как в биологических средах в качестве таких реагентов в основном выступают азотсодержащие основания и белки. В данном случае пиперидин атакует инденильный фрагмент с образованием 1-(1*H*-инденил-3-ил)пиперидина.

Авторы из Йельского университета [72] пошли дальше и сравнили влияние заместителей в инденильном кольце на каталитическую активность в реакции Судзуки — Мияуры. Использовались комплексы состава $(\text{Pd}(\text{Cl})(\text{IPr})(\eta^3\text{-1-R-Ind}))$ (где R = H, Me, *i*-Pr и *t*-Bu), которые были получены из соответствующих димерных предшественников $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-1-R-Ind})_2$ взаимодействием с NHC-карбеном (IPr). В качестве модельной реакции выступало взаимодействие 4-хлортолуола с фенилбороновой кислотой с использованием как слабого (K_2CO_3), так и сильного ($\text{KO-}t\text{-Bu}$) основания в смеси MeOH/THF (19:1). Для сравнения были использованы цинамилные комплексы Нолана $\text{Pd}(\eta^3\text{-цинамил})(\text{Cl})(\text{IPr})$ и катализатор Органа $\text{Pd}(3\text{-хлорпиперидин})(\text{Cl})_2(\text{IPr})$. Все инденил-содержащие прекатализаторы активнее цинамилного, а инденильные с радикалами *i*-Pr и *t*-Bu значительно активнее катализатора Органа. Интересно, что каталитическая активность растет по мере

увеличения размера заместителя на инденильном лиганде, причём соединение с *t*-Bu заместителем является наиболее эффективной системой. Авторы объясняют полученную тенденцию тем, что с увеличением размера заместителя уменьшается вероятность образования неактивных Pd(I)-димеров. Затем было проведено сравнение $\text{Pd}(\eta^3\text{-цинамил})(\text{Cl})(\text{IPr})$ и $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{IPr})$ в реакциях ряда субстратов с использованием как слабого, так и сильного основания. Инденильный комплекс значительно превосходит цинамильный аналог во всех этих примерах, включая субстраты с дезактивирующими электронодонорными группами и заместителями в *орто*-положениях. Разница наиболее выражена при использовании слабого основания по сравнению с сильным. Даже при загрузке 0.2 мол. % выход продукта практически количественный при комнатной температуре.

Для более сложного типа реакций с образованием тетра-*орто*-замещенных биарильных продуктов, было показано [72], что требуется стерически затрудненный NHC-лиганд IPr^{OMe} ($\text{IPr}^{\text{OMe}} = 1,3\text{-бис}(2,6\text{-бис}(\text{дифенилметил})\text{-4-метоксифенил})\text{имидазол-2-илиден}$). Реакцией IPr^{OMe} с димерным инденильным предшественником был синтезирован комплекс $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{IPr}^{\text{OMe}})$. Применение последнего в качестве предкатализатора позволило получить ряд тетра-*орто*-замещенных продуктов с высоким выходом. При использовании арилбромидов в качестве субстратов реакции можно было проводить при более низкой температуре (80 °C) по сравнению с цинамильными системами, содержащими IPr^{OMe} . Кроме того, увеличив загрузку катализатора до 1.0 мол. %, можно было использовать арилхлориды в качестве субстратов в тех же условиях реакции.

Затем ряд катализаторов общей формулы $\text{Pd}(\eta^3\text{-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{L})$ был расширен за счет фосфиновых лигандов [72] (рисунок 18), так как многие важные реакции кросс-сочетания эффективно проводятся с использованием богатых электронами и объёмных фосфинов [73].



Лиганды:

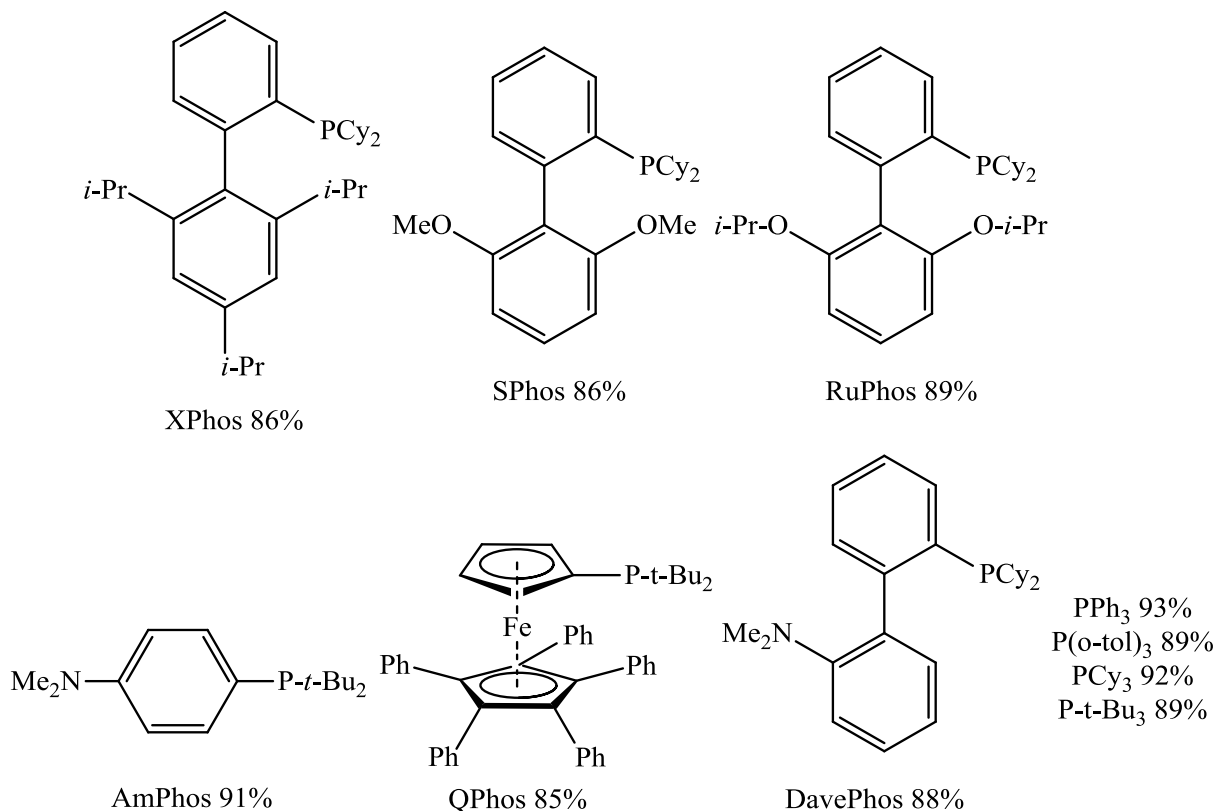


Рисунок 18 – Синтез фосфорсодержащих инденильных палладиевых комплексов из работы [72]

Гетероциклы часто встречаются в фармацевтических препаратах и природных субстанциях, но традиционно представляют собой трудные субстраты для кросс-сочетания. Например, реакции Судзуки — Мияуры с использованием бороновых кислот по второму положению пятичленных гетероциклов особенно сложны из-за их склонности к быстрому протодеборилированию. Поэтому для достижения полной конверсии в продукт необходимо использовать быстрый и эффективный прекатализатор. Используя $\text{Pd}(\eta^3\text{-}1\text{-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{XPhos})$ в качестве прекатализатора, авторы [72] смогли успешно сочетать ряд 2-гетероциклических бороновых кислот с получением биарильных продуктов с высокими выходами в мягких условиях (рисунок 19).

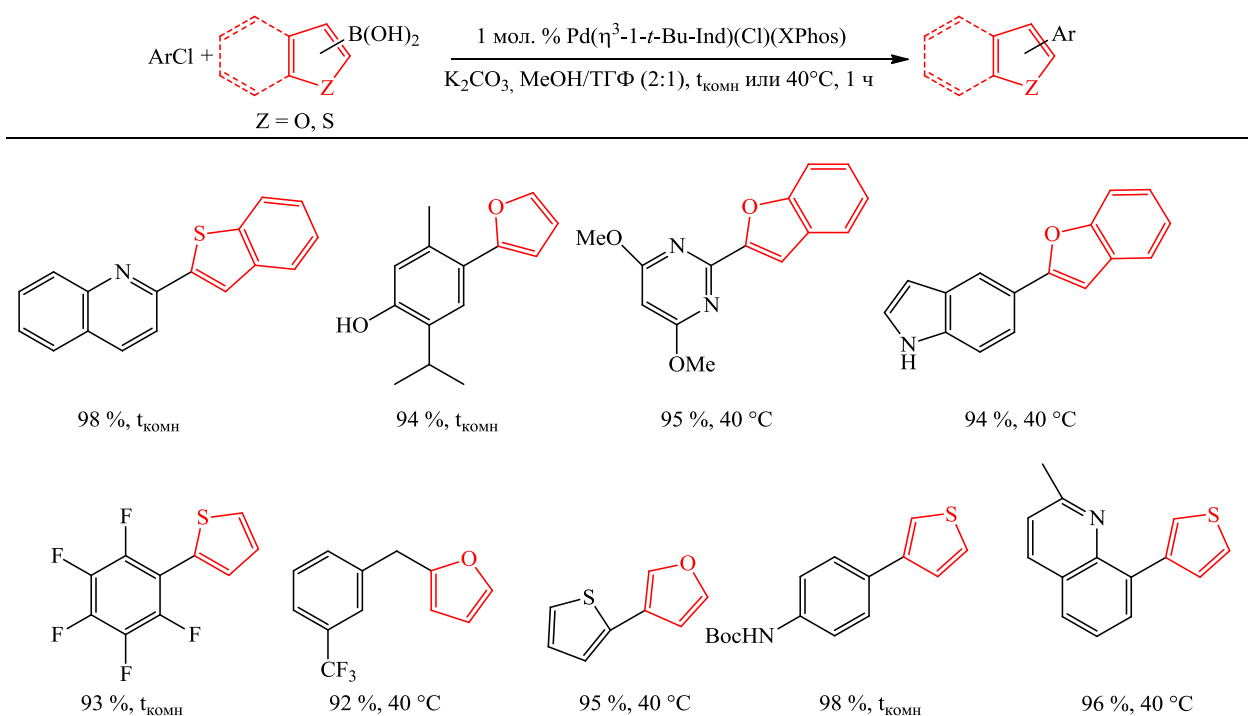


Рисунок 19 – Биарильные продукты, полученные по реакции Судзуки — Мияуры в работе [72]

Кроме того, удалось провести Pd-катализируемое кросс-сочетание с субстратами, содержащие свободные кислотные N-H-фрагменты. Применяя $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{SPhos})$ авторы [72] провели реакции Судзуки — Мияуры, где арилхлоридом был либо индазол, либо бензимидазол (рисунок 20). При использовании данной каталитической системы удалось провести реакции при 80 °C в течение 15 часов с выходами более 90%.

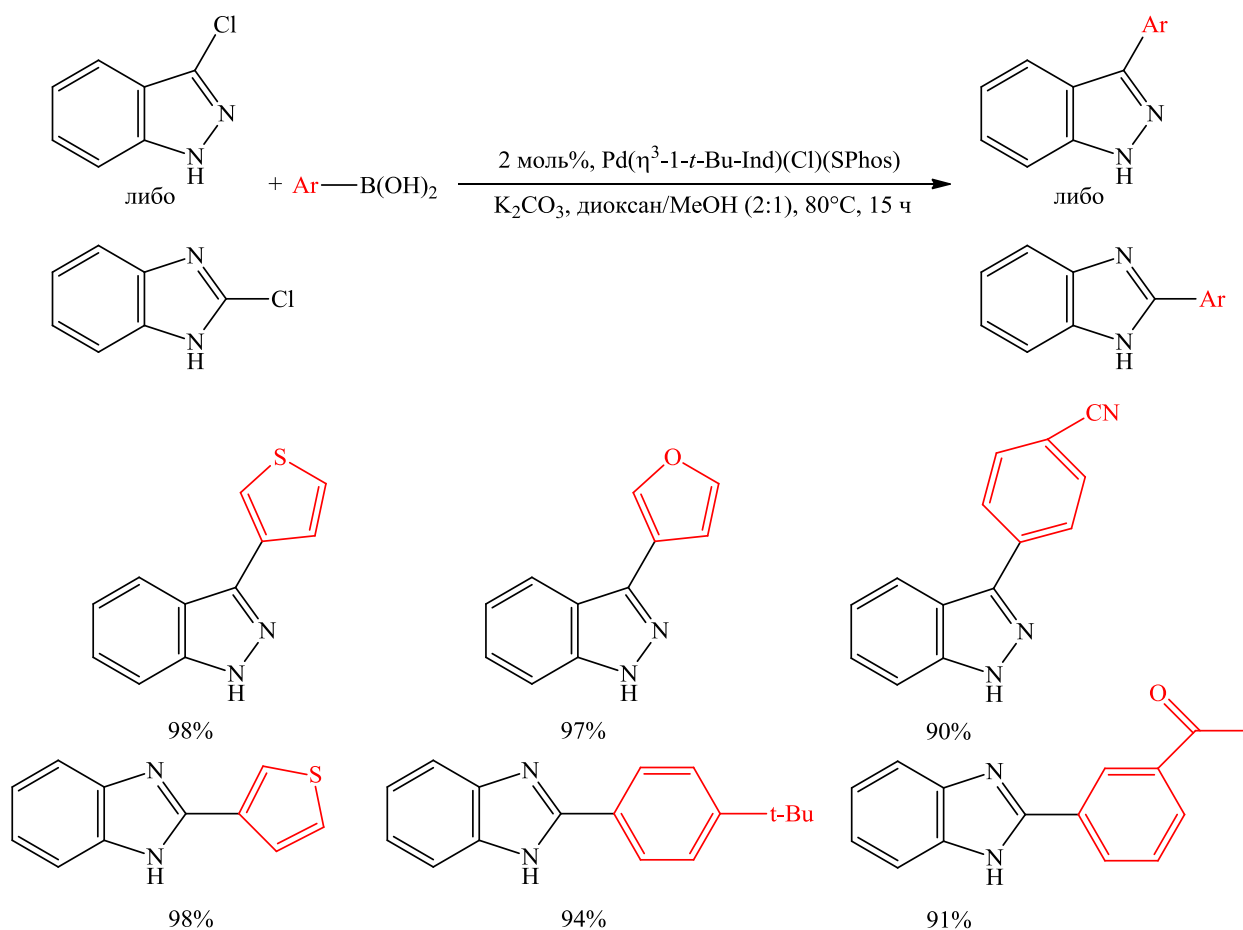


Рисунок 20 – Кросс-сочетание с N-H-кислотными субстратами в присутствии $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{SPhos})$ [72]

По частоте использования реакций кросс-сочетания, реакция Бухвальда-Хартвига является следующей после Судзуки — Мияуры в синтезе фармацевтических препаратов. Используя $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-Ind})(\text{Cl})(\text{RuPhos})$ авторы [72] смогли использовать сложные как субстраты вторичные амины и получить ряд симметричных и несимметричных третичных аминов с хорошими выходами (рисунок 21).

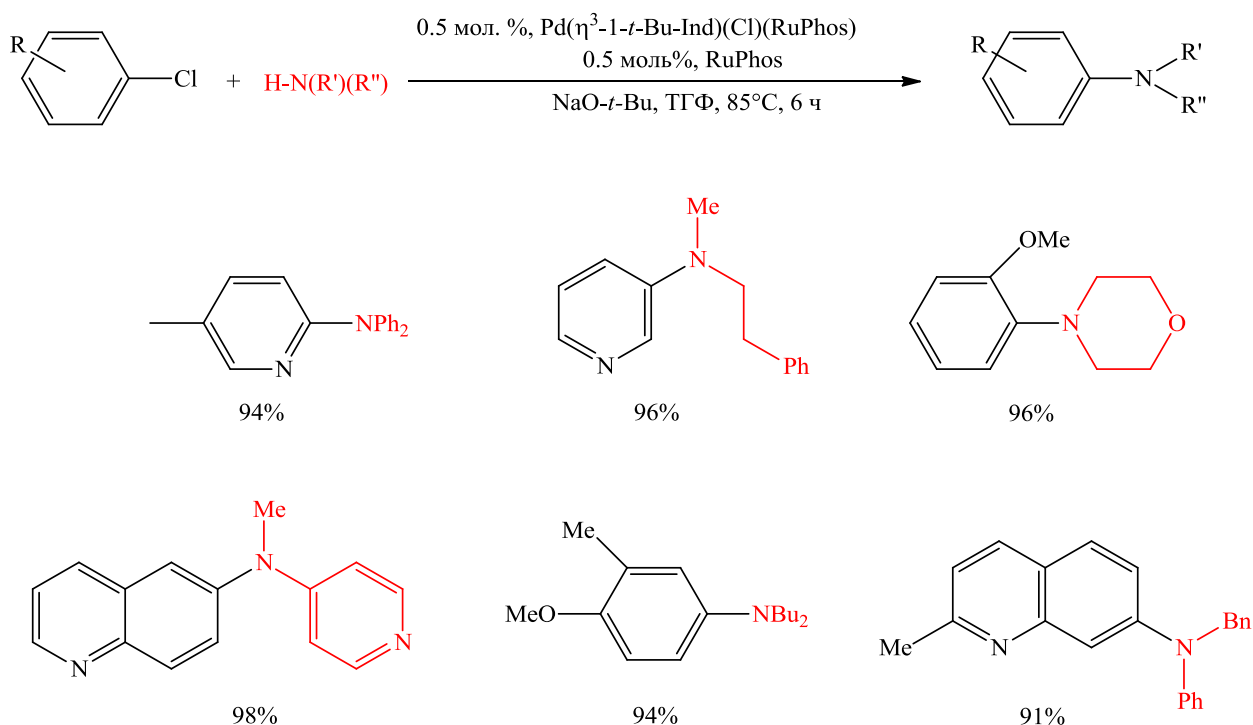


Рисунок 21 – Реакция Бухвальда-Хартвига, катализируемая $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-}t\text{-Bu-инденил})(\text{Cl})(\text{RuPhos})$ [72]

В своей работе [67] группа Заргаряна показала, что инденильные палладиевые комплексы могут катализировать и другие реакции превращения ненасыщенных углеводородов. Например, комплексы $\text{Pd}(\text{Ind})(\text{OTf})(\text{PPh}_3)$ и $\text{Pd}(1\text{-Me-Ind})(\text{OTf})(\text{PPh}_3)$ катализируют димеризацию этилена в *цис*- и *транс*-бутен-2. Гексен-1 изомеризовался под действием данных комплексов в *цис*- и *транс*-гексен-2 с соотношением 1:3, а вот метилметакрилат не реагировал с палладиевыми соединениями. Интересные результаты были получены со стиролом и его замещенными производными. Так оба комплекса региоселективно димеризовали стирол практически количественно по типу «голова-хвост», *цис*-1,3-дифенилбутен-1. Анализ реакционных смесей методом ГХ-МС подтвердил, что основным продуктом является единственный изомер димера, а также наличие следовых количеств (<2%) тримера, что отлично от подобного никелевого комплекса $[\text{Ni}(\text{Ind})(\text{PPh}_3)]^+$, который приводил к образованию полистирола. Аналогичные реакции с *n*-фторстиролом дали смесь линейного димера и тримера в соотношении 65:35. Реакция комплекса $\text{Pd}(\text{Ind})(\text{OTf})(\text{PPh}_3)$ с богатыми электронами *n*-X-стиролами (X = NH₂, Me, OMe) приводят к образованию высших олигомеров и полимеров: *n*-аминостирол количественно превращается в олигомер ($M_w \approx 1050$, $\text{TON} = 100$), как и *n*-метилстирол ($M_w \approx 1250$, $\text{TON} = 885$), тогда как *n*-метоксистирил полимеризовался ($M_w \approx 29\,000$, 970 оборотов). Несмотря на

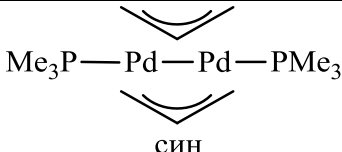
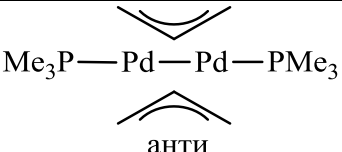
высокую реакционную способность стирола, совместная олигомеризация с гексеном-1 (1:1) не происходит, в смеси образуются только 1,3-дифенилбутен-1 и изомеры гексена-2. Также стоит отметить, что реакция этилена с комплексом $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ind})(\text{PPh}_3)$, $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Ind})]_2$ в присутствии избытка МАО приводит к образованию полиэтилена.

Авторы также показали [67], что обсуждаемые инденилфосфиновые комплексы активны в реакции гидросилилирования. Инденильные комплексы катализируют присоединение HSiCl_3 к стиrolу с селективным образованием 1-фенил-1-(трихлорсил)этана с хорошими выходами. Также было кратко исследовано присоединение HSiCl_3 к фенилацетилену; обнаружено, что оно дает смесь продуктов α - и β -присоединения. Скорее всего реакции протекают через первоначальное элиминирование IndH , на что указывает присутствие данного соединения, подтвержденное ^1H -ЯМР-спектроскопией. Присоединение HSiCl_3 к кетонам и эфирам, а также более трудные реакции гидросилилирования с PhSiH_3 , HSiEt_3 , $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ и HSiMe_2Cl не катализируются обсуждаемыми Pd-комплексами.

В работе [13] авторы синтезировали ряд димерных комплексов палладия с триэтилфосфиновыми лигандами (PEt_3), отличающиеся только мостиковыми лигандами, что позволило сравнить между собой инденильные, циклопентадиенильные и аллильные соединения палладия. Таким образом синтезированы: $\text{Pd}_2(\text{аллил})_2(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Pd}_2(\text{Cp})_2(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Pd}_2(\text{аллил})(\text{Cp})(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Pd}_2(\text{аллил})(\text{Ind})(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Pd}_2(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{PEt}_3)_2$. Соединение с двумя инденильными лигандами синтезировать не удалось. Показано, что в отличие от мономерных, для димерных комплексов характерна η^3 -координация колец инденила и циклопентадиена. По силе связи мостиковых лигандов с палладием образуется ряд: аллил>инденил>циклопентадиенил.

Интересно, что в комплексах с комбинацией аллил-аллил, аллил-Cp и аллил-Ind данные лиганды ориентированы в *син*-геометрии, а Cp-Cp и Cp-Ind в *анти*-конфигурации. Квантово-химические расчёты (табл. 1) и анализ молекулярных орбиталей подтверждают эту геометрию и предсказывает син-ориентацию в пока не полученном комплексе с лигандами Ind-Ind

Таблица 1 – Относительные энергии (ΔG^0)* *син* и *анти* изомеров ряда комплексов из [13]

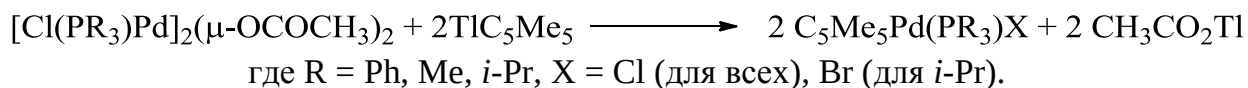
 син		 анти	
Соединение	<i>син</i>	<i>анти</i>	
аллил-аллил	0	12,4	
аллил-Cp	0	11	
аллил-Ind	0	13,6	
Ind-Ind	0	4,8	
Cp-Cp	4,2	0	
Cp-Ind	2,6	0	

*Относительные энергии приведены в кДж/моль, наименьшее значение энергии принято за 0 кДж/моль.

1.5 Палладиевые комплексы с лигандами производных цикlopentadiена

Комплексы с различными заместителями в цикlopentadiенильном кольце также вызывают интерес, так как введение функциональных групп изменяет распределение электронной плотности на кольце, что напрямую влияет на лабильность лигандов и химические свойства данного соединения. К примеру, было показано, что введение лиганда C_5Me_5 (Cp^*) вместо C_5H_5 (Cp) приводит к увеличению стабильности связи кольцо-металл [74].

Краус и Вернер [74] синтезировали палладиевые комплексы с пентаметилциклопентадиенилом состава $Pd(Cp^*)(PR_3)X$ реакцией трансметаллирования, идентичной той, что использовалась для синтеза цикlopentadiенильных комплексов [47], только в данном случае использовалась соль $Tl(Cp^*)$:



Введение избытка $Tl(Cp^*)$ не приводит к вытеснению хлорид-иона вторым пентаметилциклопентадиенильным кольцом. Безуспешными остались также попытки получить соединения типа $Pd(\eta^1-Cp)(\eta^5-Cp^*)(PR_3)$. Для соединения $Pd(Cl)(Cp^*)(P(i-Pr)_3)$ определена кристаллическая структура, по данным РСА авторы [74] делают вывод, что пентаметилциклопентадиенильное кольцо имеет тенденцию к η^1 -связыванию.

Значительный интерес вызывает использование гетеродифункциональных лигандов для конструирования гомо- и гетерометаллических комплексов. Особенно широкое применение нашли фосфиноциклопентадиенильные лиганды

[75], например, *drpf*. В научной литературе [76] существует пример синтеза палладиевого комплекса с трифенилфосфонийциклопентадиенилидом. Молекула данного лиганда является биполярной, поскольку ароматичность циклопентадиенидного кольца способствует стабилизации цвиттер-ионной формы илида. Синтез комплекса проводился путем смешения трифенилфосфонийциклопентадиенилида(I) и тетраakis(метоксикарбонил)-палладациклопентадиена в обезвоженном ацетоне (рисунок 22).

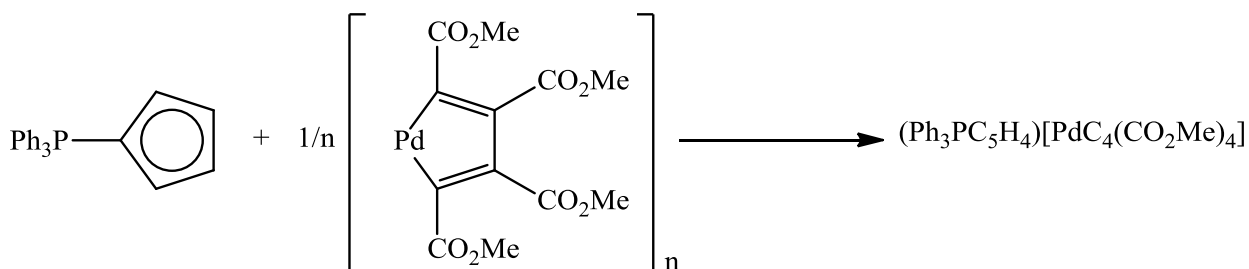


Рисунок 22 – Схема синтеза (трифенилфосфонийциклопентадиенилид)тетраakis(метоксикарбонил)палладациклопентадиена (II) [76]

Кристаллографическое определение молекулярной структуры показало, что внутримолекулярные контакты между фенильными кольцами фосфониевой группы и метилкарбоксилатными группами палладацикла ограничивают положение Pd в нижней области илидного кольца. Несмотря на 3 возможных режима связывания, длины связей внутри илидного кольца указывают на аллильную координацию.

Ладипо с соавторами [75] синтезировали комплексы с фосфиноциклопентадиенильными лигандами состава $[\text{Pd}_2\text{R}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{COMe}$). Структурно охарактеризован $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{Me})_2$, полученный обработкой $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{COD})(\text{Me})$ дифенилфосфиноциклопентадиенил таллием ($\text{TlC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$) в растворе ТГФ, в результате образуется оранжевый димерный комплекс (рисунок 23). Остальные комплексы получены аналогично взаимодействием соли таллия с $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{AsPh}_3)_2(\text{R})_2]$.

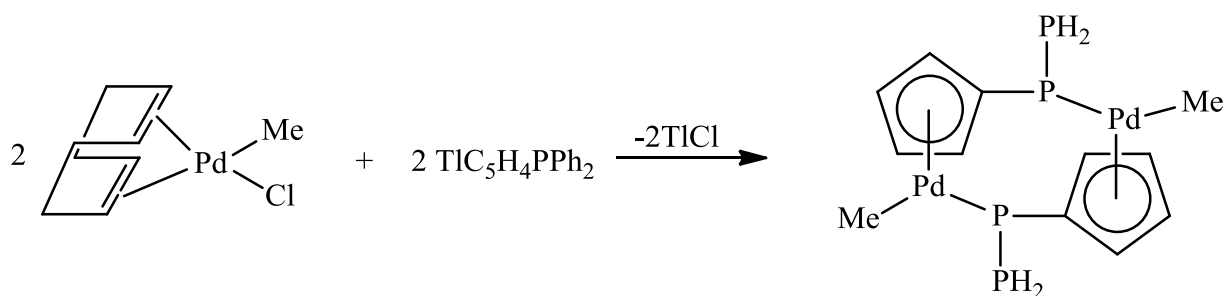


Рисунок 23 – Схема синтеза димерного комплекса $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{Me})_2$ [75]

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ демонстрируют симметричность полученного комплекса и η^5 -координацию цикlopентадиенильных колец. РСА показывает, что комплекс сохраняет свою симметричную природу с двумя η^5 -циклопентадиенильными фрагментами в твердом состоянии, хотя молекула не имеет центра инверсии. Это контрастирует с аналогичным платиновым комплексом $\text{Pt}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\text{Me}_2$, который содержит одно η^5 - и одно η^1 -кольцо.

Этильное и фенильное производные, $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), были получены [75] реакцией соответствующего димера $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{AsPh}_3)_2(\text{R})_2]$ с $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$. Они выделены в виде оранжевых твердых веществ, но оказались менее стабильными, чем метильный аналог. Ацетилпалладиевый комплекс $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{COMe})_2$ был получен обработкой $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{COD})(\text{COMe})$ реагентом $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$, но его оказалось трудно выделить в аналитически чистом виде. Спектры ЯМР растворов также соответствуют симметричным структурам, в которых цикlopентадиенильные кольца координированы к палладию по η^5 -типу. Полученные затем $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)_2(\text{Me})_2$, $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{OEt})_2)_2(\text{Me})_2$ и $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2)_2(\text{Me})_2$ также демонстрируют симметричную структуру в спектрах ЯМР.

Позднее в работе Гусев с соавторами [77] получили катионные пентаметилциклопентадиенильные комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ состава $[\text{Pd}(\text{Cp}^*)(\text{Cp}^*\text{H})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{Cp}^*)]\text{BF}_4$ реакцией депротонирования из π -комплекса $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})_2$ и 2 экв. AgBF_4 в ацетоне в присутствии 1 экв. диена. Наиболее интересный результат в этой работе — синтез дикатионного металлоцена с центральным атомом $\text{Pd}(\text{IV})$ формулы $[\text{Pd}(\text{Cp}^*)_2][\text{PF}_6]_2$ путем окисления $[\text{Pd}(\text{Cp}^*)(\text{Cp}^*\text{H})]\text{BF}_4$ с помощью $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ с последующим метатезисом аниона из NH_4PF_6 . Продукты были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР, а также элементным анализом.

Бисциклопентадиенильные комплексы (металлоцены) известны для большинства переходных металлов, однако синтез платиноцена и палладоцена пока оказывается невозможным. Тем не менее Гусеву с соавторами [77] удалось синтезировать структурный аналог — дикатион декаметилпалладоцена $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]^{2+}[\text{BF}_4]_2$. Взаимодействие $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{Cp}^*\text{H})$ с двумя эквивалентами AgBF_4 приводит к формированию катионного $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})]\text{BF}_4$. Кроме того, авторам удалось получить $[\text{Pd}(\eta^4\text{-Cp}^*)(\eta^5\text{-Cp})]\text{BF}_4$ при действии на дихлоридный пентаметилциклопентадиенильный комплекс цикlopентадиенилом таллия и тетрафторборатом таллия. С помощью электрохимического окисления $[\text{Pd}(\eta^4\text{-Cp}^*)(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{BF}_4$ возможно получить дикатионный комплекс, однако выход очень

низкий (3-5%), 17-электронные дикатион радикалы являются нестабильными. Химическое окисление оказывается более успешным в данном случае, аммоний церий(IV) нитрат окисляя $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})]\text{BF}_4$ даёт стабильный 18-электронный дикатион $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^5\text{-Cp}^*)][\text{BF}_4]_2$.

В научной литературе описаны и довольно экзотические комплексы, когда «циклопентадиенильный» фрагмент в составе фуллеренов координирует атом палладия. Комплексы синтезируются реакцией трансметаллирования, в работе [78] синтезировали ряд комплексов, представленных на рисунке 24. Данные рентгеноструктурного анализа говорят о том, что длины связей между палладием и циклопентадиенильным паттерном в фуллере, а также между палладием и аллильными фрагментами оказываются несколько длиннее, чем в циклопентадиенильном аналоге $\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\eta^5\text{-Cp})$. Идентичным способом синтезировали $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)[\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5]$ в работе [79] взаимодействием $\text{K}[\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5]$ и $[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{Cl})]_2$, а также $\text{Pd}(\pi\text{-аллил})[\text{C}_{60}(\text{CN})\text{Me}_5\text{Ph}_5]$ [80].

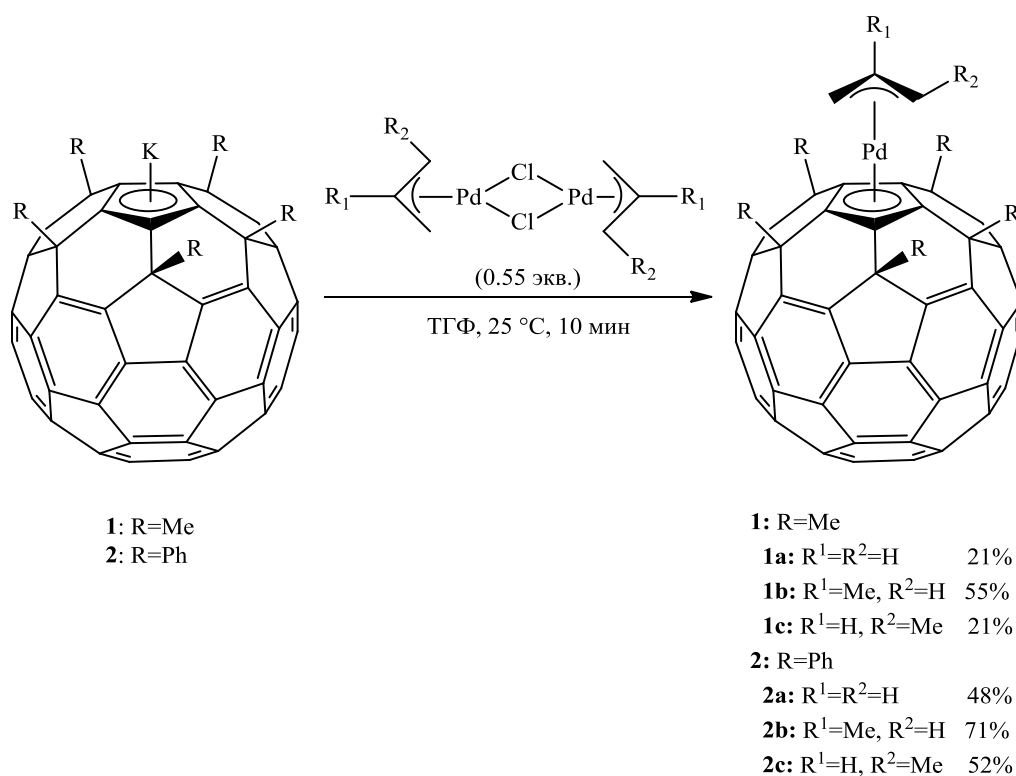


Рисунок 24 – Схема синтеза фуллереновых комплексов палладия [78]

Выводы по главе 1:

- 1) проведённый анализ литературы показал, что химия циклопентадиенильных комплексов палладия развита преимущественно в области нейтральных производных. Основными методами синтеза нейтральных и катионных циклопентадиенильных комплексов палладия

являются реакции трансметаллирования (преимущественно с использованием TiCp) и депротонирование цикlopентадиена. Наиболее распространённый подход к катионным Cp -комплексам Pd(II) основан на отрыве галогенид-аниона солью серебра с последующей координацией лиганда;

- 2) среди цикlopентадиенильных комплексов палладия наиболее подробно изучены каталитические свойства нейтрального комплекса $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$. Он широко применяется в качестве прекатализатора в реакциях циклизации, кросс-сочетания и родственных процессах. При этом его взаимодействие с фосфинами приводит к образованию комплексов Pd(0) состава $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 2-4$). В целом каталитическая активность цикlopентадиенильных комплексов палладия изучена лишь для нейтральных производных. В полимеризации ненасыщенных углеводородов известны единичные случаи их применения: комплексы $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ и $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Cp})(\text{ZPh}_3)$ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}$) протестированы в полимеризации норборнена в присутствии элементоорганических сокатализаторов (MAO или перфторированных арилборатов);
- 3) для димерных комплексов палладия(I) с Cp -лигандом характерна η^3 -координация цикlopентадиенильного кольца. По стабильности димеров образуется ряд: аллил > инденил > цикlopентадиенил;
- 4) среди производных цикlopентадиенильных лигандов подробно изучены инденильные комплексы Pd(II) . В химии инденильных комплексов палладия ключевым является «инденильный эффект» — склонность к η^3 -координации, обусловленная сохранением ароматичности бензольного кольца. Инденильные комплексы были протестированы в качестве катализаторов полимеризации этилена, димеризации стирола, гидросилилировании и реакции Судзуки — Мияуры; активность возрастает с увеличением объёма заместителя в инденильном кольце. Известны отдельные примеры комплексов палладия с пентазамещёнными цикlopенадиенилами, а также катионные декаметилпалладоцены;
- 5) катионные цикlopентадиенильные комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами остаются практически неизученными. Это обосновывает актуальность настоящего исследования, направленного на разработку подхода к синтезу таких комплексов, изучение их структурных особенностей, а также каталитических свойств в реакциях полимеризации и теломеризации ненасыщенных соединений.

2 Обсуждение результатов

До начала настоящего исследования коллективом нашей лаборатории⁴ была обнаружена принципиальная возможность получения катионных цикlopentadiенильных комплексов палладия из ацетилацетонатных предшественников. Данная диссертация посвящена систематическому изучению возможностей этого синтетического подхода, включая синтез комплексов палладия с рядом фосфорорганических лигандов, установление их строения и исследование каталитических свойств.

2.1 Синтез, структура и спектральные характеристики моно- и дифосфиновых катионных цикlopentadiенильных комплексов

2.1.1 Синтез и спектральная характеристика

Комплексы **1–11** (рисунок 25) могут быть получены взаимодействием цикlopentadiена и катионных ацетилацетонатных комплексов палладия(II), содержащих соответствующие фосфорорганические лиганды, в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [81, 82]. Исходные комплексы палладия легко синтезируются с высокими выходами из доступного $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ [83, 84]. При выборе растворителя было установлено, что метанол более удобен, чем некоординирующие дихлорметан или 1,2-дихлорэтан. К примеру, реакция $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ с 1 эквивалентом $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и 1 эквивалентом CrH в CH_2Cl_2 привела к образованию целевого комплекса **1** в течение 1 часа. Однако, в ИК- и ^1H ЯМР-спектрах выделенного осадка помимо целевого комплекса **1** наблюдались сигналы, которые можно отнести к олигомерам цикlopentadiена/дициклопентадиена. Вследствие чего требовалась дополнительная стадия очистки комплекса **1**, путем перекристаллизации, что снижало выход целевого соединения. Известно, что ДЦПД может олигомеризоваться под действием инициаторов катионной полимеризации [85]. Действительно, при проведении реакции между CrH и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в отсутствие палладиевого комплекса образуется белый порошок, который, согласно данным ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии можно отнести к смеси *экзо*-2,3- и *экзо*-2,7-полидициклопентадиена [86, 87]. Важно, что побочный процесс олигомеризации не протекает в метаноле, однако для получения цикlopentadiенильного комплекса с высоким выходом в этом растворителе требуется большее время и избыток CrH и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Следует отметить, что

⁴Лаборатория молекулярного катализа НИИ нефте- и углехимического синтеза ИГУ

реакция не протекает в более координирующих растворителях, таких как MeCN и ДМСО.

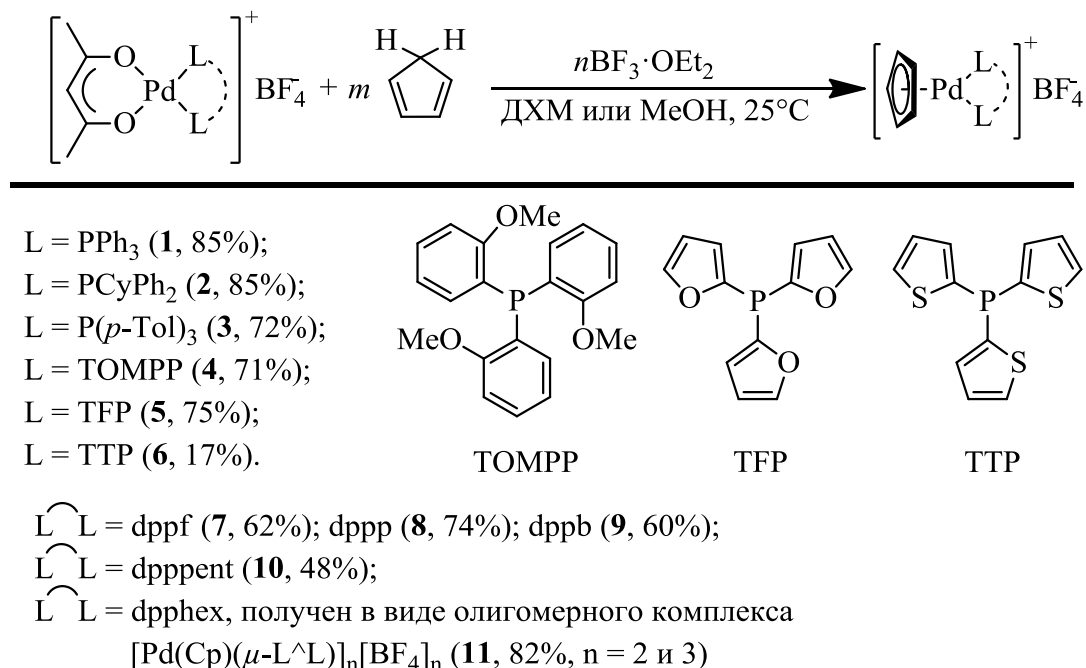


Рисунок 25 – Схема синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами; на рисунке в скобках после обозначения лиганда указаны нумерация и выход комплекса

Полученные комплексы остаются стабильными при контакте с кислородом воздуха при комнатной температуре, хотя в растворе они медленно разлагаются. Например, растворы соединений **1–11** в ацетонитриле или смесях MeCN/толуол были стабильны в течение нескольких дней при комнатной температуре, тогда как при растворении в MeOH, CH₂Cl₂ или CHCl₃ они разлагались в течение 10 часов с образованием черного осадка.

Комплексы **1–11** были охарактеризованы с помощью ИК-, УФ-, многоядерной и двумерной (COSY, NOESY, HMBC, HSQC) ЯМР-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа (спектры представлены в приложении Б).

Во всех случаях координация фосфинов вызывала низкочастотный сдвиг $\Delta(\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}})$ сигналов $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР в диапазоне от 34,4 до 55,4 мд. (Таблица 2). Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^1H комплекса **3** значительно уширены при комнатной температуре (например, ширина сигнала от координированного фосфина (8,2 мд.) на полувысоте составляет 365 Гц), что указывает на динамический обмен в комплексе, вероятно, между ротамерами TOMPP–Pd в растворе. Уширение сигналов ЯМР, наблюдаемое для **3**, сопоставимо с

наблюдаемым для *цис*-[Pd((η^3 -бут-2-ен-1-ил)(ТОМРР)₂)]BF₄ [88], где образование ротамеров было надежно подтверждено низкотемпературным ЯМР ³¹P{¹H}.

Таблица 2 – Химические сдвиги ³¹P{¹H} катионных комплексов **1–11** и координационно-индуцированные сдвиги Δ для комплексов

Свободный лиганд	δ ³¹ P{ ¹ H} химический сдвиг, м.д.	Комплекс	δ ³¹ P{ ¹ H} химический сдвиг, м.д.	Δ (³¹ P{ ¹ H}) ($\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}$), м.д.
PPh ₃	–6.3 [89]	1	33.8	40.1
PCyPh ₂	–3,6[90]	2	38.6	42,2
P(<i>p</i> -Tol) ₃	–8.3 [89]	3	32.9	41.2
ТОМРР	–37.9 [91]	4	8.2	46.1
TFP	–75.2 [92]	5	–24.0	51.2
TTP	–45.6 [93]	6	–1.8	43.8
dppf	–16.8 [94]	7	38.6	55.4
dppp	–17.7 [95]	8	16.7	34.4
dppb	–16.3 [95]	9	33.1	49.4
dppent	–16.5 [95]	10	19.1	35.6
dpphex	–16.4 [95]	11	28.6	45.0

Значения δ , полученные из спектров ¹H- и ¹³C-ЯМР соединений **1–11**, согласуются с данными ЯМР для известных комплексов палладия с теми же фосфиновыми лигандами [83, 96–100]. В каждом случае сигнал ЯМР ¹H цикlopentadiенильной группы проявляется в виде триплета (КССВ = 2,1–2,3 Гц) вследствие взаимодействия с двумя атомами фосфора (таблица 3). Последнее было дополнительно подтверждено в спектрах ¹H{³¹P}-ЯМР с развязкой от фосфора, где эти сигналы проявлялись в виде синглетов. Химические сдвиги ЯМР ¹H группы C₅H₅ зависели от природы фосфинового лиганда. Например, резонансный сигнал C₅H₅ в комплексе **4** появляется при 5.12 м.д. (экранирование кольцевым током ароматической системы) при использовании двух объёмных лигандов *трис*(*орто*-метоксифенил)фосфина (конический угол $\theta = 176^\circ$ [101]), в то время как сигнал той же группы для комплекса **5** с менее объёмным лигандом *трис*(2-фурил)фосфином наблюдался при 6.04 м.д.

Кроме того, в спектрах ¹³C-{¹H}-ЯМР комплексов **1–10** были зарегистрированы характерные сигналы углеродных атомов лиганда Cp в виде триплетов в области 100–105 м.д. (для комплекса **11** наблюдался уширенный асимметричный синглет от C₅H₅ на 101.5 м.д.) В ароматической области спектров ¹³C{¹H} ЯМР сигналы, соответствующие *ипсо*-C, *орто*-C и *мета*-C атомам P-Ag-фрагментов, наблюдались в виде ожидаемых виртуальных триплетов [102], тогда как сигналы для *пара*-C атомов по-прежнему наблюдались в виде синглетов.

Таблица 3 – Характерные значения химических сдвигов ^1H (δ , м.д.) для катионных комплексов палладия (400 МГц, CD_3CN , 25 °С)

Комплекс	Ср	Фосфиновый лиганд
1 ^a	5.51 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.45 – 7.38 (м, 6Н, H_{Ph}), 7.38 – 7.28 (м, 24Н, H_{Ph})
2	5.85 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.52 (т, $J = 7.4$ Гц, 4Н, H_{Ph}), 7.37 (т, $J = 7.5$ Гц, 8Н, H_{Ph}), 7.24 – 7.12 (м, 8Н, H_{Ph}), 5.85 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н, H_{Cp}), 2.06 – 1.97 (м, 2Н, H_{Cy}), 1.85 – 1.52 (м, 10Н, H_{Cy}), 1.36 – 1.17 (м, 4Н, H_{Cy}), 1.09 – 0.91 (м, 2Н, H_{Cy}), 0.91 – 0.74 (м, 4Н, H_{Cy})
3	5.49 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.25 – 7.16 (м, 12Н, H_{Ph}), 7.16 – 7.08 (м, 12Н, H_{Ph}), 2.35 (с, 18Н, CH_3)
4	5.12 (т, $J = 2.2$ Гц, 5Н)	7.61 – 7.05 (м, 12Н, H_{Ph}), 7.02 – 6.73 (м, 12Н, H_{Ph}), 3.75 – 2.84 (м, уш., 18Н, CH_3O)
5	6.04 (т, $J = 2.3$ Гц, 5Н)	7.79 – 7.74 (м, 6Н, H_{Fur5}) (Fur = фурил), 6.84 – 6.78 (м, 6Н, H_{Fur3}), 6.58 – 6.48 (м, 6Н, H_{Fur4})
6	5.80 (т, $J = 2.2$ Гц, 5Н)	7.88 – 7.82 (м, 6Н, H_{Thi5}) (Thi = тиенил), 7.38 – 7.32 (м, 6Н, H_{Thi3}), 7.14 (т, $J = 4.3$ Гц, 6Н, H_{Thi4})
7	5.45 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.70 – 7.60 (м, 12Н, H_{Ph}), 7.59 – 7.49 (м, 8Н, H_{Ph} , <i>meta</i>), 4.59 – 4.52 (м, 4Н, $\text{H}_{\text{Cp'}}$ (dppf), β), 4.39 – 4.34 (м, 4Н, $\text{H}_{\text{Cp'}}$ (dppf), α).
8	5.51 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.61 – 7.42 (м, 20Н, H_{Ph}), 2.78 – 2.57 (м, CH_2 , 4Н), 2.17 (с, CH_2).
9	5.39 (т, $J = 2.1$ Гц, 5Н)	7.68 – 7.49 (м, 20Н, H_{Ph}), 2.60 (с, уш., 4Н, CH_2), 1.83 – 1.63 (м, 4Н, CH_2).
10	5.72 (т, $J = 2.0$ Гц, 0.7Н, минорный изомер), 5.44 (т, $J = 2.0$ Гц, 4Н, главный изомер),	7.61 – 7.26 (м, 20Н, H_{Ph}), 2.54 (тт, $J = 9.6$, 4.8 Гц, 4Н, CH_2), 2.30 – 2.10 (м, 2Н, CH_2) 1.84 – 1.69 (м, 4Н, CH_2).
11	5.78 (т, $J = 2.0$ Гц, 3Н, главный изомер), 5.76 – 5.69 (м, 1.5Н, минорный изомер),	7.72 – 7.21 (м, 20Н, H_{Ph}), 2.34 – 2.06 (м, 3Н, CH_2), 1.99 – 1.46 (м, 3Н, CH_2), 1.41 – 1.21 (м, 6Н, CH_2).

^a400 МГц, CDCl_3 , 25 °С

Спектры ЯМР соединений **10** и **11** позволяют предположить, что они существуют в растворе в виде различных изомерных форм. В частности, спектры ^1H и ^{13}C ЯМР соединения **11** демонстрируют три различных набора сигналов в области цикlopентадиенильной группы. Основной изомер давал сигналы при $\delta_{\text{H}} = 5.78$ м.д. (т, $J = 2.0$ Гц, C_5H_5) и $\delta_{\text{C}} = 101.51$ м.д. (с, ушир., C_5H_5), в то время как сигналы минорных изомеров наблюдались в областях $\delta_{\text{H}} = 5.76 - 5.69$ м.д. (м), $\delta_{\text{H}} = 5.61$ м.д. (т, $J = 2.0$ Гц, C_5H_5) и $\delta_{\text{C}} = 102.18$ м.д. (с, ушир., C_5H_5). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **11** демонстрирует синглет при $\delta_{\text{P}} = 28.61$ м.д. для основного изомера, в то время как синглеты при 28.39 – 28.22 и 27.11 м.д. наблюдались для

минорных изомеров с соотношением интенсивностей 6:4. Предполагается, что наблюдаемые в растворе изомеры обусловлены присутствием μ -P-координированных димеров и олигомеров. Данные изотопного распределения по ЭСИ-МС (рисунок 26) подтверждают эту гипотезу. Количественный расчет соответствующих интенсивностей в программе envipat [103] дал соотношение димеров и тримеров как 4 к 6.

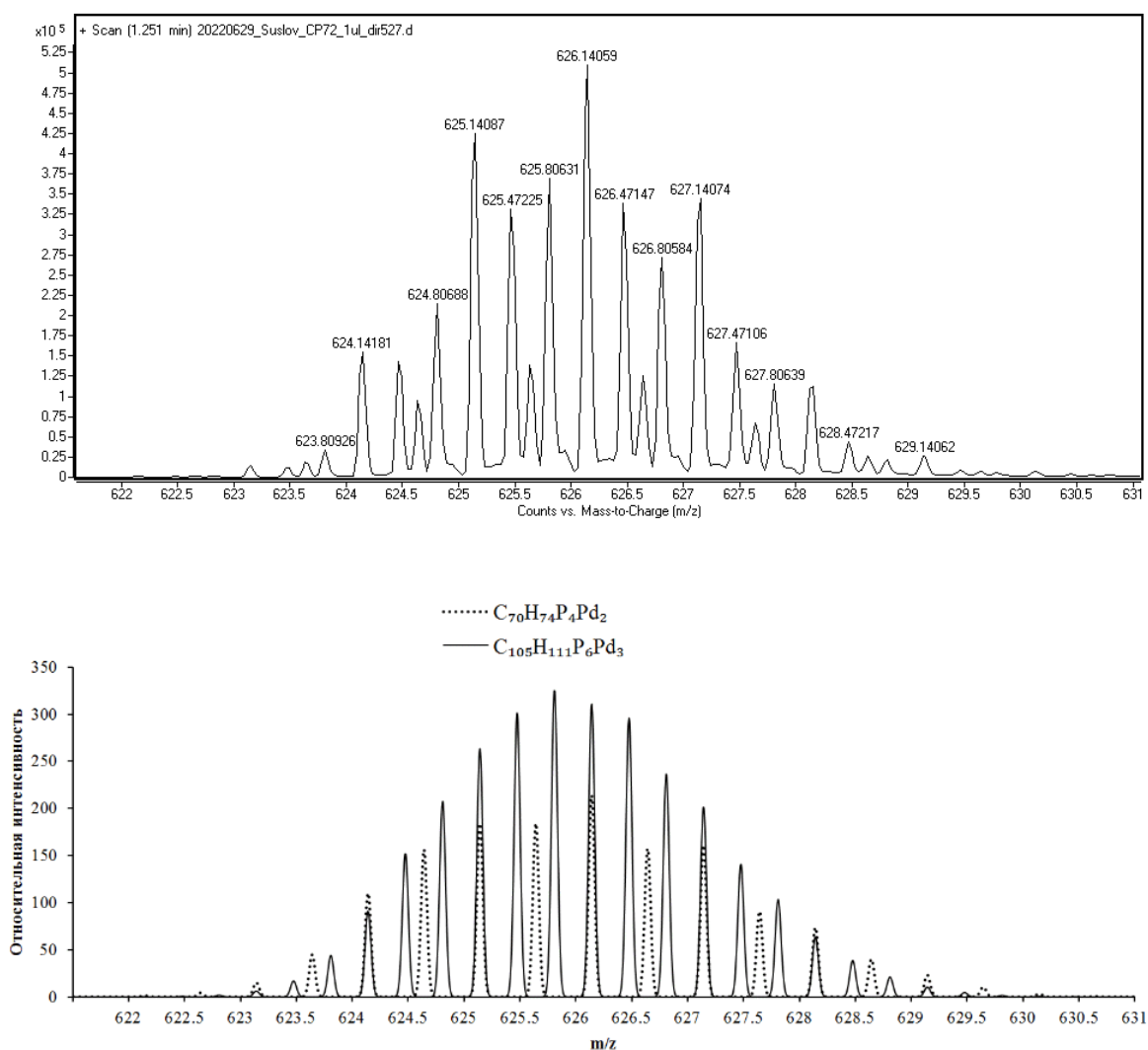


Рисунок 26 – Масс-спектр (ЭСИ-МС) комплекса **11** (ацетонитрил, режим регистрации положительных ионов) и рассчитанный в программе envipat для димерных и тримерных частиц

В то же время на основании данных ЭСИ-МС и ЯМР для **10** можно заключить, что в растворе в основном присутствуют мооядерные соединения. Моделирование соотношения изотопного распределения составило: $[M_1]^+ : [M_2]^{2+} : [M_3]^{3+} = 9.5 : 0.1 : 0.4$. В случае соединений **1–9** данные ЭСИ-МС подтвердили образование ожидаемых мооядерных комплексных катионов.

Хотя детальный механизм синтеза катионных цикlopentadiенилпалладиевых комплексов **1–11** из ацетилацетонатных предшественников неизвестен, можно предположить, что процесс протекает в три стадии, причём начальной стадией является взаимодействие молекул трифторида бора с ацетилацетонатным лигандом с образованием кето-формы ($\kappa^1\text{-C-acac-Pd}$), которая затем реагирует с цикlopentadiеном (рисунок 27). Доказательства, подтверждающие эту гипотезу, были получены путем исследования стехиометрической реакции $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$ с $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.

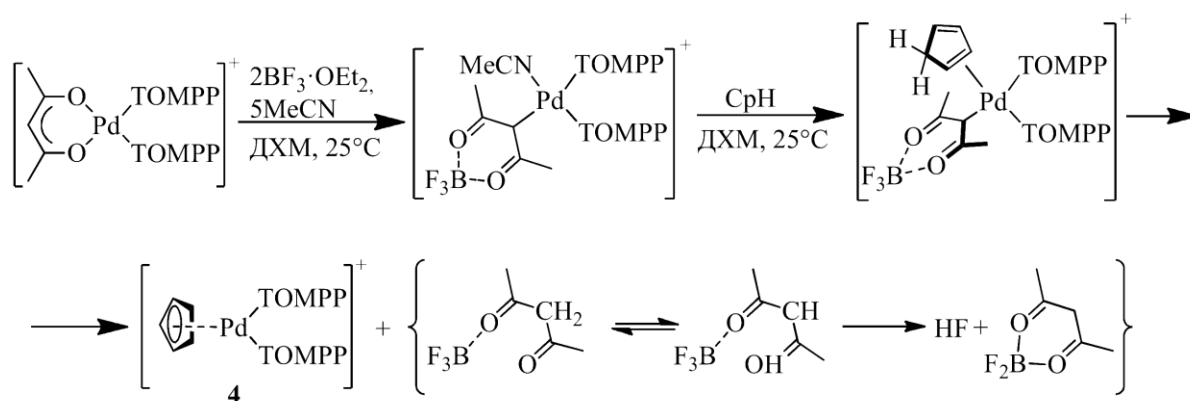


Рисунок 27 – Возможный путь синтеза комплекса **4**. Анион $[\text{BF}_4]^-$ опущен для ясности

При взаимодействии $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$ с 2 эквивалентами $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ в CH_2Cl_2 и присутствии 5 эквивалентов MeCN в качестве стабилизатора образуется желто-оранжевый осадок. Хотя этот промежуточный продукт не удалось получить в чистом виде, данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ^{11}B и ЭСИ-МС позволяют предположить, что это в основном $[\text{Pd}(\kappa^1\text{-C-acac}\cdot\text{BF}_3)(\text{MeCN})(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$. На наличие монодентатной формы ацетилацетонатного лиганда, связанной углеродом с Pd указывают дублетные пики ($^2J_{\text{CP}} = 3,9$ Гц) метинового углерода асac-лиганда на 101,96 м.д. в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. В спектре ЯМР ^1H полученного вещества в CDCl_3 наблюдаются сигналы при 2,30 и 6,00 м.д. метильных и метиновых протонов $\kappa^1\text{-C-acac}$ -лиганда и характеристичный сигнал на 3,81 м.д. от 2-метоксигруппы лиганда TOMPP. В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ наблюдается синглет основного продукта при 32,7 м.д., сдвинутый в слабое поле по сравнению с $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$ (17,5 м.д. [96]). Полученный раствор осадка в CDCl_3 также имеет характеристичные резонансные полосы в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ для групп CO и CH_3 лиганда $\kappa^1\text{-C-acac}$ (192,49 и 24,22 м.д.). Спектр ЯМР ^{19}F демонстрирует два основных набора сигналов с соотношением интенсивностей примерно 3:4, соответствующих структурным

фрагментам BF_3 и $[\text{BF}_4]^-$ в выделенном промежуточном соединении. Кроме того, при добавлении цикlopентадиена к интермедиату в CH_2Cl_2 образуется зеленый комплекс **4** наряду с $\text{BF}_2(\text{асас})$; последнее соединение было обнаружено в спектрах ГХ-МС маточного раствора.

2.1.2 Молекулярные структуры по данным РСА и квантово-химический анализ

Монокристаллы соединений **1**, **2**, **5**, **8**, **9** для рентгеноструктурной кристаллографии были получены путем диффузии толуола в ацетонитрильные растворы комплексов.

Во всех случаях в молекулярных структурах плоскости P-Pd-P практически перпендикулярны плоскости цикlopентадиенильного кольца (88.05° , 86.45° , 89.77° , 89.33° , 88.05° для **1**, **2**, **5**, **8**, **9** соответственно). Последняя построена методом наименьших квадратов на основе координат атомов углерода цикlopентадиенильного фрагмента. Согласно классификации типов конформации для полусэндвичевых комплексов переходных металлов [104] расположение цикlopентадиенильного цикла относительно плоскости L-M-L можно охарактеризовать как заторможенное (рисунок 28, а) или заслоненное (рисунок 28, б). Эти две конформации отличаются друг от друга поворотом на $\sim 18^\circ$ цикlopентадиенильного кольца вокруг вектора направленного от центроида Cr к металлу, в *цис-бис*-фосфиновом комплексе.

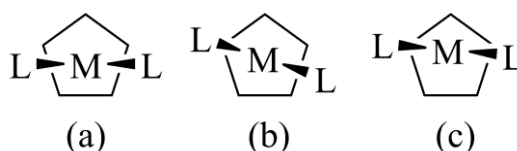


Рисунок 28 – Конформации структур комплексов **1**, **2**, **5**, **8**, **9** по данным рентгеноструктурной кристаллографии.

Исследование структуры показало, что цикlopентадиенильный лиганд в катионе $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ комплекса **1** имеет заслоненный тип конформации [81] как в катионе $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ подобного типа [57, 58]. В молекулярной структуре комплекса **1** связи C–C цикlopентадиенильного кольца, расходящиеся от атома C2 ($1.447(3)$ и $1.417(3)$ Å), являются удлинёнными, а связи в последовательности C3–C4–C5–C1 демонстрируют характерное [57, 58] чередование длин, подобное наблюдаемому в бутadiене ($1.399(3)$, $1.454(3)$ и $1.382(4)$ Å). Величины расстояний Pd–C также типичны для картины, ожидаемой для заслонённой конформации; так,

расстояние Pd–C2 составляет 2.268(2) Å, что значительно меньше расстояний Pd1–C1 и Pd1–C3 (2.372(2) и 2.329(2) Å, соответственно).

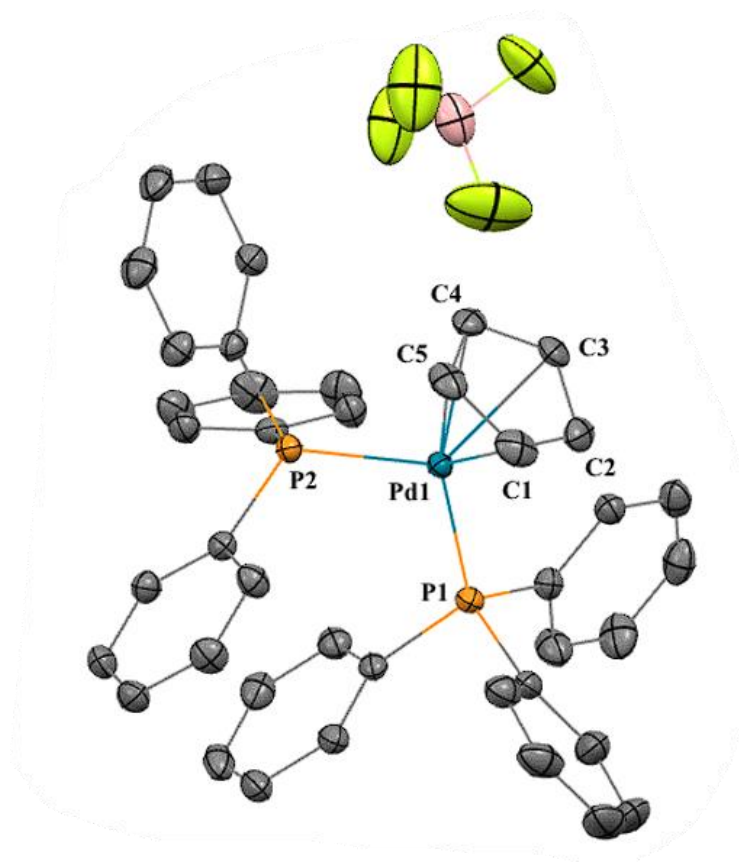


Рисунок 29 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1**) по данным РСА. Тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода и молекула растворителя (толуол) на рисунке опущены.

Данные по структуре **5** демонстрируют подобное чередование связей С–С в циклопентадиенильном кольце 1.384(8), 1.450(7), 1.378(0), 1.435(9), 1.429(4). Это характерно для диенового типа искажения и говорит согласно представленной в литературе классификации о η^5 -конформации циклопентадиена [105]. Стерическая загруженность координационной сферы палладия двумя молекулами TFP характеризуется валентным углом $\angle \text{P3}–\text{Pd2}–\text{P4} = 98.14(4)^\circ$, что несколько выше известных аналогов (сравн. $\angle \text{P}–\text{Pd}–\text{P} = 96.85^\circ$ для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и 93.88° для *цис*- $\text{Pd}(\text{TFP})_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [106, 107]. Длины связей Pd–P находятся в интервале 2.254(1)–2.257(1) Å и незначительно удлинены по сравнению с литературными аналогами (для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$: $l(\text{Pd}–\text{P}) = 2.2406(8)–2.2500(8)$ Å; для *цис*- $\text{Pd}(\text{TFP})\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$: $l(\text{Pd}–\text{P}) = 2.2329(10)–2.2613(9)$ Å [106, 107].

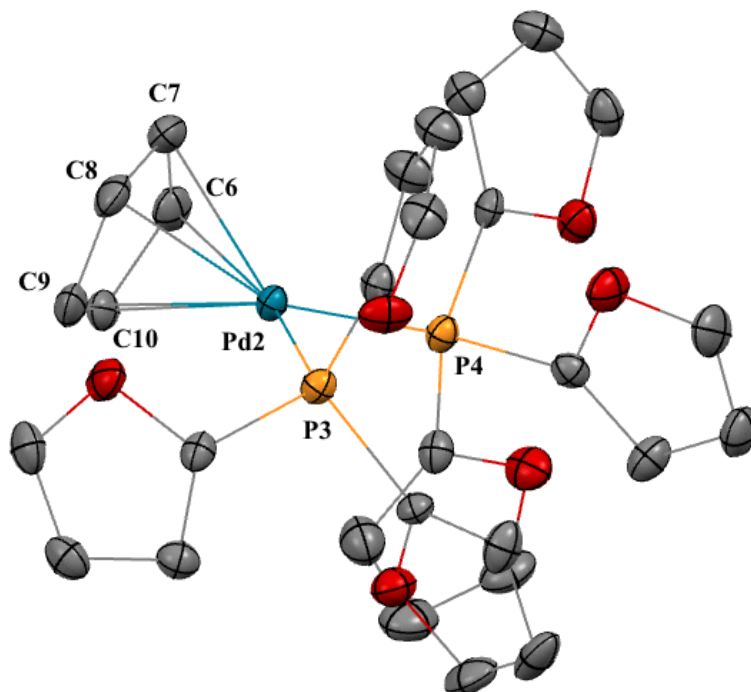
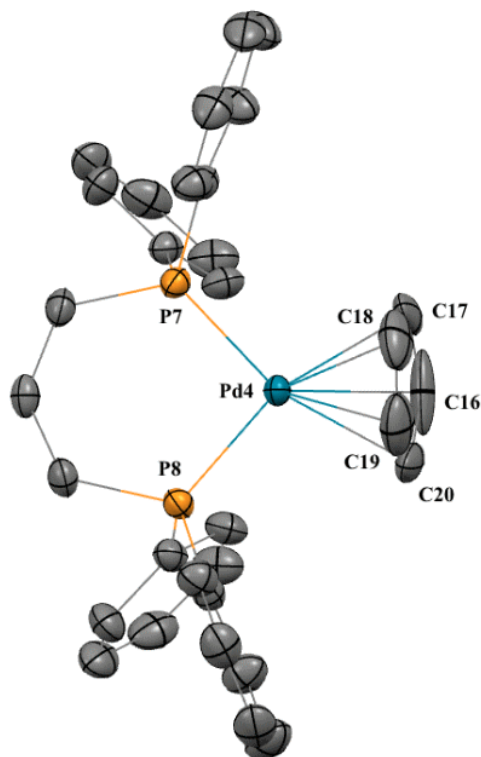
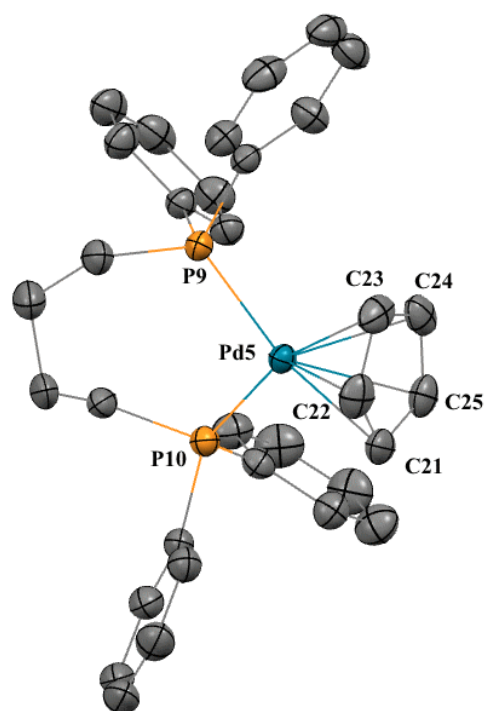


Рисунок 30 – Строение катиона $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]^+$ (**5**) по данным РСА. Тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода, анион BF_4^- и молекула растворителя опущены

Результаты определения структуры соединений **8** и **9** показывают, что катионы $[\text{PdCp}(\text{dppp})]^+$ и $[\text{PdCp}(\text{dppb})]^+$ принимают геометрию, более близкую к скошенной, чем к заслонённой. Например, структура комплекса **9** включает в себя три более коротких, чем в среднем, расстояния связи ($\text{C22}-\text{C21} = 1.407(8)$, $\text{C25}-\text{C24} = 1.370(8)$ и $\text{C23}-\text{C22} = 1.407(7)$ Å) и две более длинные связи ($\text{C21}-\text{C25} = 1.436(7)$ и $\text{C24}-\text{C23} = 1.428(7)$ Å). Кроме того, расстояния $\text{Pd5}-\text{C23}$ и $\text{Pd5}-\text{C21}$ короче, чем другие связи металл–углерод (рисунок 31). Расстояния $\text{Pd}-\text{P}$ и валентные углы $\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$ в комплексе **8** ($\text{Pd4}-\text{P7} = 2.244$ Å, $\angle \text{P7}-\text{Pd4}-\text{P8} = 94.99^\circ$) хорошо согласуются с соответствующими значениями для комплекса **9** ($\text{Pd5}-\text{P9} = 2.263(1)$ Å, $\text{Pd5}-\text{P10} = 2.258(1)$ Å, $\angle \text{P9}-\text{Pd5}-\text{P10} = 96.12(4)^\circ$), а также с ранее опубликованными данными для катионных циклопентадиенильных палладий-дифосфиновых комплексов [57, 58, 60].



[PdCp(dppp)]⁺ (8)



[PdCp(dppb)]⁺ (9)

Рисунок 31 – Молекулярные структуры катионов **8** и **9** [Pd(Cp)(PPh₂Cy)₂]⁺. Тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода, анион BF₄ и молекулы растворителя опущены

Структурные исследования показали, что в [Pd(Cp)(PPh₂Cy)₂]⁺BF₄⁻ (2) атом Pd(II) также координирует цикlopentadiенильный лиганд (формально два атома углерода (C11, C14)) и два атома фосфора двух лигандов PPh₂Cy (рисунок 32). Координационная сфера палладия в [Pd(Cp)(PPh₂Cy)₂]⁺BF₄⁻ (2) характеризуется некоторым искажением плоской геометрии координационного полиэдра центрального атома: ∠P5–Pd3–P6 = 101.00(3)°, минимальный угол между плоскостями C11–Pd3–C14 и P5–Pd3–P6 составляет 10.83°, выходы атомов углерода C11 и C14 из плоскости P5–Pd3–P6 равны 0.018 Å и 0.363 Å, соответственно. Длины связей Pd–C и Pd–P в (2) находятся в интервале 2.252(4)–2.382(4) Å и 2.3014(7)–2.2894(8) Å, соответственно. В целом обсуждаемые значения длин связей сходны с иными представителями комплексов семейства [Pd(Cp)(PR₃)₂]⁺X⁻ и некоторых других аналогичных соединений (таблица 4).

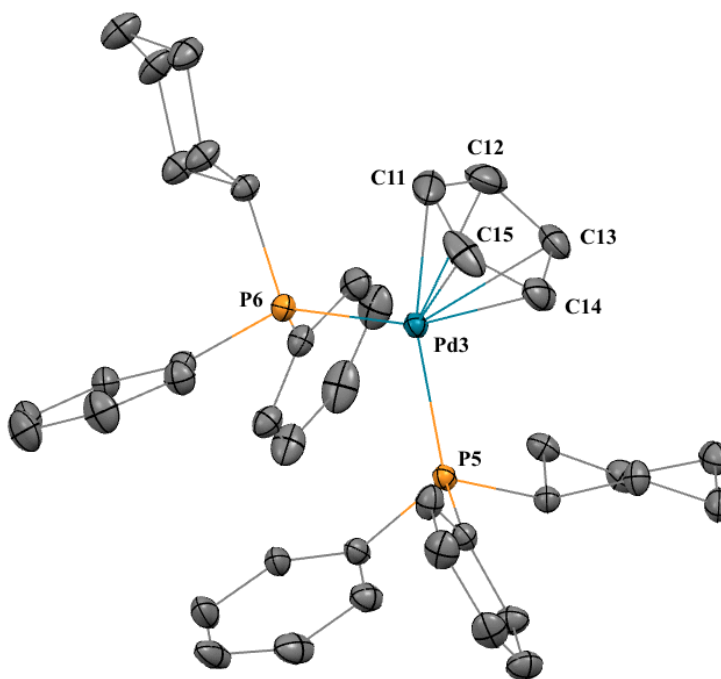


Рисунок 32 – Строение катиона $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]^+$ в кристаллической структуре комплекса **2** по данным РСА. Тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода и анион BF_4 опущены

Таблица 4 – Длины связей Pd–C и Pd–P в некоторых комплексах палладия

Комплекс	Pd–C, Å	M–P, Å	Литература
$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{ClO}_4$	2.252(8)– 2.343(6)	2.250(2)–2.253(2)	[57]
$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$	—	2.2766(9)–2.2835(8)	[97]
<i>транс</i> - $\text{PdCl}_2(\text{PCyPh}_2)_2$	—	2.3256(10)	[108]
$\text{Pd}^0(\text{PCyPh}_2)_3$	—	2.308(1)–2.315(1)	[109]
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PCyPh}_2)$	—	2.2328(6)	[110]

Расстояния Pd3–C11 и Pd3–C14 в **2**, равные 2.316(4) и 2.252(4) Å, оказываются несколько короче расстояний Pd3–C12, Pd3–C13 и Pd3–C15 (2.382(4), 2.378(4) и 2.336(4) Å, соответственно). Это указывает на то, что обсуждаемый структурный фрагмент в комплексе **2** находится в промежуточном положении между двумя предельными случаями (рисунок 28, с). Об этом свидетельствует и анализ длин связей C–C цикlopентадиенила в **2**. Длина связи $l(\text{C12}–\text{C13}) = 1.366(5)$ Å в (**5**) короче остальных аналогичных связей в кольце ($l(\text{C11}–\text{C12}) =$

1.427(7) Å, $l(\text{C13-C14}) = 1.441(6)$ Å, $l(\text{C14-C15}) = 1.430(6)$ Å, $l(\text{C15-C11}) = 1.390(6)$ Å) и близка к длине двойной связи в цикlopентадиене (1.356 Å, по данным расчета CCD/сс-pVDZ из [111]). Практически аналогичная последовательность длин связей в цикlopентадиениле наблюдалась ранее в димере $(\mu\text{-Cr})_2\{\text{Pd}(\text{PEt}_3)\}_2$, для которого авторы [13] предполагают η^3 -тип связывания. В то же время другой индикатор гаптичности (предложен [112] для инденильных комплексов) — угол перегиба пятичленного кольца (двугранный угол между плоскостями, определяемыми тремя «аллильными» и «бензоидными» атомами углерода [112]), для комплекса составляет 7.4° , и не выходит из диапазона η^5 -комплексов (η^3 -комплексы характеризуются значениями угла $20\text{--}26^\circ$) [113–115]. Кроме того, анализ межмолекулярных расстояний свидетельствует о наличии коротких контактов между атомами фтора тетрафтороборатного аниона и атомами водорода цикlopентадиенильного и фенильных фрагментов ($l = 2.467 \dots 2.568$ 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, $l(\text{B1-Fi}) = 1.354(6) \dots 1.376(7)$ Å). Это можно объяснить наличием слабых нековалентных взаимодействий между атомами H ароматических заместителей и атомами F. В кристаллической упаковке отсутствуют межмолекулярные $\pi\text{-}\pi$ взаимодействия между ароматическими системами бензольных колец и Cr-лигандов. Однако присутствуют межмолекулярные C-H... π и H...F контакты.

С целью уточнения природы взаимодействия цикlopентадиенила с палладиевым центром были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности и топологический анализ распределения электронной плотности по методу квантовой теории атомов в молекулах [116] для соединения **2**. Ранее такой подход был успешно применен для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий в металлокомплексах [117–119]. На первом этапе исследования для расчета использовалась стартовая геометрия металлокомплекса **2** из данных РСА с последующей оптимизацией геометрии (BP86-D3/def2-TZVP) в вакууме или с учетом окружения полярного кристалла ($\epsilon = \infty$) в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (CPCM). Среднеквадратичное отклонение (СКО) положений атомов координационного полиэдра в последней модели и в молекулярной структуре по данным РСА составляет 0.0611 Å. Расчет этого параметра с учетом всех атомов комплекса **2** дает СКО равное 0.4595 Å, что главным образом обусловлено изменением

геометрического положения аниона и заместителей при атоме фосфора (рисунок 33 (a)).

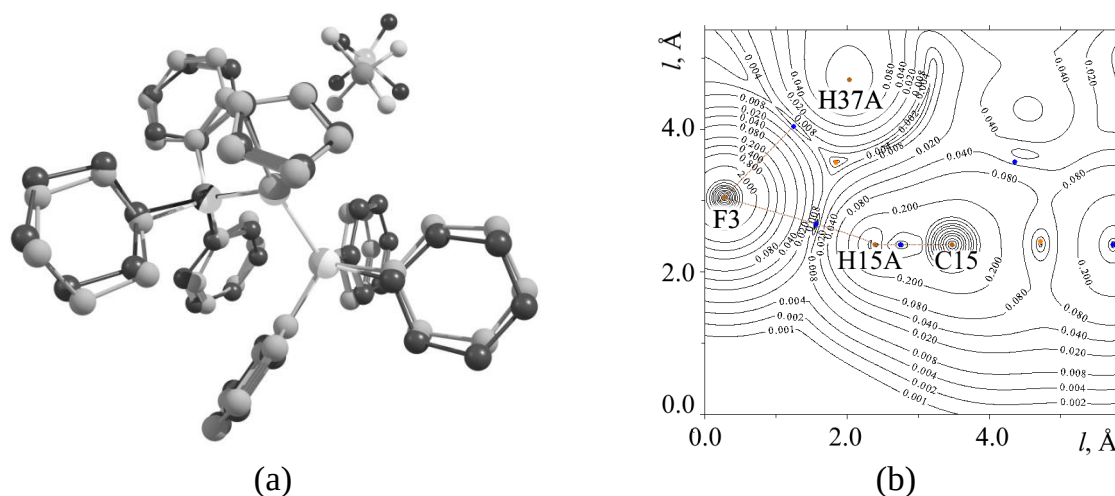


Рисунок 33 – (a) Визуальное сравнение координат расчетной модели комплекса **2** (серым) и данных РСА (черным); (b) карта распределения градиента электронной плотности в модели молекулы **2** (CPCM), плоскость сечения проведена через атомы цикlopentадиенила (C15, H15A) и аниона (F3), цветными точками обозначены критические точки (3, -1) и (3, -3)

Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, плотностей суммарной, потенциальной и кинетической энергий в некоторых критических точках связей (3, -1) (табл. 5), соответствующих взаимодействиям $\text{H}\cdots\text{F}$ в **2**, типичны для такого рода контактов с участием атомов фтора [120, 121]. 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** варьируется в диапазоне 3.1–4.0 ккал/моль в вакууме и 1.8–2.9 ккал/моль с учетом окружения кристалла (табл. 5). Наиболее сильное взаимодействие наблюдается между атомом водорода цикlopentадиенила (H5A) и атомом F3 аниона, для которого в качестве иллюстрации на рисунок 2(b) представлена карта распределения градиента электронной плотности. Для определения типа связываний удобно использовать отношение $k=|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, которое согласно [122] позволяет классифицировать Ван-дер-Ваальсовые ($k=0\ldots0.8$), водородные ($1\ldots1.5$) и ковалентные (>2) связи, а также комплексы с переносом заряда или координационные связи ($1.0\ldots1.8$). Значение индикатора $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 1$ (табл. 5) в критических точках связей (3, -1) также соответствуют нековалентным взаимодействиям $\text{H}\cdots\text{F}$ в **2**. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается между атомом водорода цикlopentадиенила (H15A) и атомом F3 аниона, для которого в

качестве иллюстрации на рисунок 33 (b) представлена карта распределения градиента электронной плотности.

При анализе топологических характеристик связей в DFT-модели **2** в пространстве между атомом палладия и η^5 -циклопентадиенилом было обнаружено две критических точки типа (3, -1), при этом координаты этих точек расположены в плоскости координационного полиэдра и соединяют атом палладия с атомами углерода C11 и C14. Присутствие таких точек является необходимым условием существования межатомной связи [116].

Таблица 5 – Значения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$), лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), плотности потенциальной ($V(\mathbf{r})$) и кинетической энергии ($G(\mathbf{r})$), суммарной плотности энергии ($H(\mathbf{r})$), η -индекса ($|\lambda_1|/\lambda_3$, отношение собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$) и индикатора (не)ковалентных взаимодействий $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (ат. ед.) в критических точках связей (3, -1), соответствующих взаимодействиям C–H $\cdots$ F–В (водородные связи) и Pd–C в модели **2** по результатам DFT-расчетов, длины данных контактов (l , Å) и их оценочные энергии (E , ккал/моль)

Атомы в вакууме	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	E^a	E^b	l
H _{Ср} ...F	0.0168	0.0652	-0.0115	0.0151	0.0036	0.178	0.761	3.6	4.1	2.078
H _{Ph} ...F	0.0147	0.0749	-0.0100	0.0131	0.0031	0.166	0.759	3.1	3.5	2.182
H _{Ph} ...F	0.0160	0.0728	-0.0114	0.0148	0.0034	0.172	0.772	3.6	4.0	2.141
Pd...C _{11,Ср}	0.0624	0.1821	-0.0680	0.0568	-0.0112	0.229	1.198	21.3	—	2.347
Pd...C _{14,Ср}	0.0669	0.1662	-0.0719	0.0568	-0.0152	0.249	1.268	22.6	—	2.295
CPCM, $\epsilon=\infty$										
H _{Ср} ...F	0.0127	0.0552	-0.0078	0.0108	0.0030	0.167	0.724	2.5	2.9	2.203
H _{Ph} ...F	0.0091	0.0388	-0.0056	0.0077	0.0021	0.154	0.732	1.8	2.1	2.415
H _{Ph} ...F	0.0096	0.0419	-0.0060	0.0082	0.0022	0.157	0.729	1.9	2.2	2.378
Pd...C _{11,Ср}	0.0636	0.1766	-0.0686	0.0564	-0.0122	0.229	1.217	21.5	—	2.333
Pd...C _{14,Ср}	0.0664	0.1680	-0.0664	0.0559	-0.0139	0.242	1.249	21.9	—	2.311

^a $E = -0.5V(\mathbf{r})$ [120, 123].

^b $E = 0.429G(\mathbf{r})$ [124].

При расчете с использованием стартовых координат только для комплексного катиона **2** из данных РСА с последующей оптимизацией геометрии в вакууме в **2**⁺ обнаруживается еще одна дополнительная критическая точка такого же типа на пути между Pd3 и C15 (рисунок 34 (a), табл. 4). Неэквивалентность контактов Pd–C(Ср) также наблюдается в распределении градиента электронной плотности (рисунок 34 (b)). Изменение типа координации в смысле числа критических точек типа (3, -1) в циклопентадиенильных комплексах переходных металлов с η^5 на η^3/η^2 явление нечастое. Известны примеры топологического исследования молекул скошенных титаноценов [125, 126], где также наблюдалось

2 или 3 критических точки при координации π -лиганда. В большинстве случаев для сэндвичевых и полусэндвичевых комплексов переходных металлов QTAИМ-анализом подтверждается η^5 -координация, например, для ферроцена, рутеноцена, цимантрена [125, 127–129]. Как видно из данных таблицы 6 основные топологические параметры для связей Pd-C(Cp) сходны и характеризуются в среднем $\Delta E = 21.8$ ккал/моль, что несколько ниже значений, которые можно оценить расчетом по уравнению Эспинозы [120, 123] из данных, сообщенных ранее для ферроцена и рутеноцена (35–36 ккал/моль) [125, 127–129]. Кроме того, наблюдается отличие связи Pd3-C15 от остальных по величине эллиптичности, это вероятно и определяет ее неустойчивость. Стоит отметить, что в расчетных моделях непосредственно комплекса **2** вблизи к этой точке пространства наблюдается кольцевая критическая точка типа (3,+1). Аналогичная особенность отмечалась ранее при исследовании комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ [127, 129].

Таблица 6 – Значения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$), лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), плотности потенциальной ($V(\mathbf{r})$) и кинетической энергии ($G(\mathbf{r})$), суммарной плотности энергии ($H(\mathbf{r})$), η -индекса ($|\lambda_1|/\lambda_3$, отношение собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$), эллиптичности ε ($\lambda_1/\lambda_2 - 1$) и индикатора (не)ковалентных взаимодействий $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (ат. ед.) в критических точках связей (3, -1), соответствующих взаимодействиям Pd-C, Pd-C и C-C в модели **2**⁺ по результатам DFT-расчетов в вакууме, длины данных контактов (l , Å) и их оценочные энергии (E , ккал/моль) по уравнению Эспинозы

Атомы	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	ε	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	E^a	l
Pd3-C11	0.0628	0.1698	-0.0666	0.0545	-0.0121	0.230	1.79	1.22	20.9	2.339
Pd3-C14	0.0648	0.1672	-0.0681	0.0550	-0.0132	0.236	1.38	1.24	21.4	2.323
Pd3-C15	0.0622	0.2073	-0.0773	0.0626	-0.0108	0.195	12.0	1.17	23.0	2.341
C11-C12	0.2760	-0.7227	-0.3446	0.0820	-0.2627	1.733	0.14	-4.20	—	1.464
C12-C13	0.3107	-0.8648	-0.4375	0.1107	-0.3268	2.057	0.25	-3.95	—	1.400
C13-C14	0.2765	-0.7230	-0.3465	0.0829	-0.2636	1.738	0.15	-4.18	—	1.463
C14-C15	0.2915	-0.7775	-0.3874	0.0965	-0.2909	1.876	0.21	-4.01	—	1.433
C15-C11	0.2952	-0.7943	-0.3970	0.0992	-0.2978	1.911	0.22	-4.00	—	1.426
Pd3-P5	0.1079	0.0900	-0.1151	0.0688	-0.0463	0.349	0.03	-1.67	36.1	2.274
Pd3-P6	0.1124	0.0860	-0.1221	0.0718	-0.0503	0.361	0.04	-1.70	38.3	2.254

^a $E = -0.5V(\mathbf{r})$ [120, 123], указанное выражение помимо оценки энергии водородных связей было эффективно использовано для оценки энергии дативных связей в соединениях олова [130].

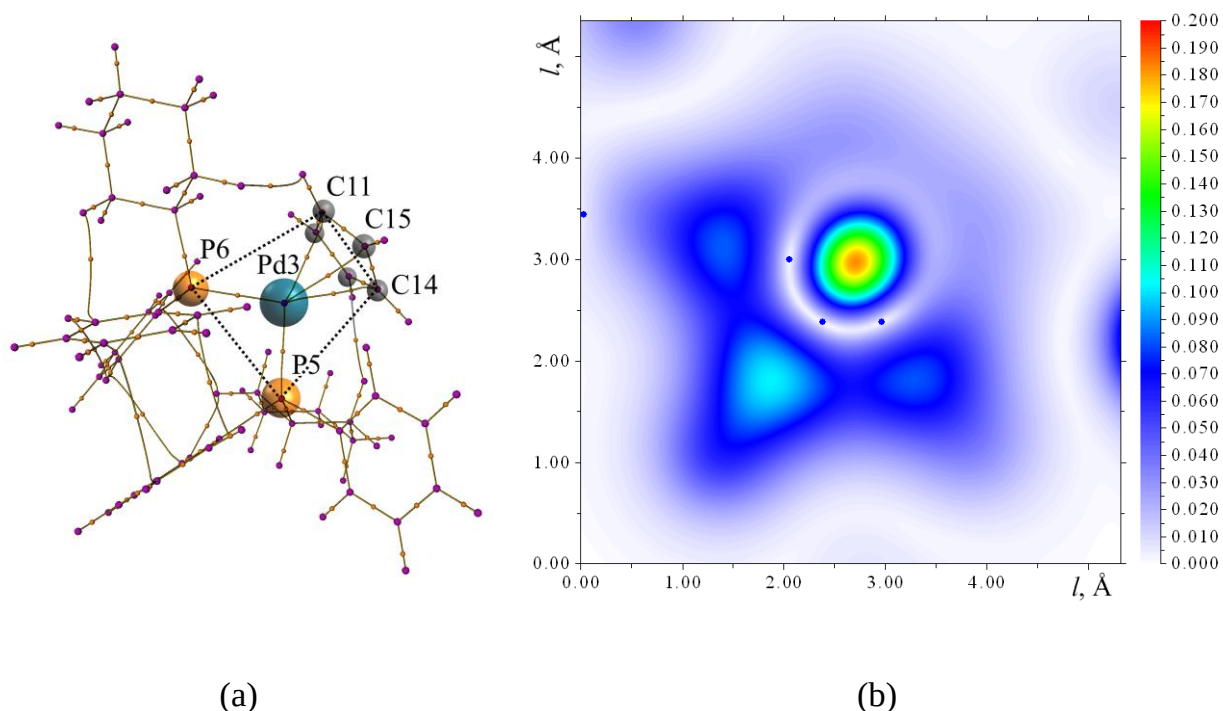


Рисунок 34 – (a) Молекулярный граф 2^+ : критические точки (3,-1) – оранжевого цвета и (3,+3) – фиолетового цвета, пунктирной линией представлен воображаемый координационный полиэдр; (b) распределение градиента электронной плотности в плоскости, параллельной Cr-кольцу и проведенной через обнаруженные в нем критические точки (3,-1)

Также был произведен анализ результатов DFT-расчета катиона 2^+ в приближении BP86-D3/def2-TZVP по методу NOCV (натуральных орбиталей для химической валентности) реализованного в ПО ORCA, который применяется для анализа характера связывания металл-лиганд в металлокомплексах [131–134]. Для этой цели 2^+ был разделен на два «замороженных» фрагмента Cr^- и $[\text{Pd}(\text{PCyPh}_2)_2]^{2+}$ по схеме гетеролитической диссоциации. Полная энергия такого взаимодействия составила -251.9 ккал/моль, при этом вклады различных типов взаимодействий — орбитального, стерического (комбинированный вклад электростатического взаимодействия и отталкивания по Паули), дисперсионного, — составили -144.1 , -90.3 , -17.6 ккал/моль, соответственно. Энтальпия ассоциации с учетом оптимизации геометрии «замороженных» фрагментов составила $\Delta H_{298} = -226.4$ ккал/моль. Полученные значения ниже рассчитанных ранее [135] величин для полной ассоциации металлоценов ($2\text{Cr}^- + \text{M}^{2+}$), например, для Cr_2Fe ($\Delta H_{298} = -658.4$ ккал/моль) или Cr_2Ni ($\Delta H_{298} = -700.5$ ккал/моль). Экспериментальное ΔH_{298} для гетеролитической диссоциации Cr_2Fe составляет 635 ккал/моль [136]. По методу NOCV долю изменения энергии при орбитальном взаимодействии ($\Delta E_{\text{orb}} = -144.1$ ккал/моль) разделяют на комплементарные пары NOCV, которые

представляют собой орбитальные взаимодействия между фрагментами $[\text{Pd}(\text{PCyPh}_2)_2]^{2+}$ и Cr^- . Для каждой пары NOCV (т.н. канала NOCV) можно рассчитать график изменения электронной плотности ($\Delta\rho_k$), который представляет перенос заряда между молекулярными фрагментами, и его соответствующий энергетический вклад (ΔE_k) в ΔE_{orb} [131–133]. Визуализация характеристики $\Delta\rho_k$ для данной пары орбиталей дает информацию о направлении потока заряда в пределах одного канала. Отрицательный знак $\Delta\rho_k$ (оранжевый) указывает на потерю электронной плотности, положительный знак (зеленый) указывает на место накопления электронной плотности. Следует подчеркнуть, что, несмотря на большое количество полученных для 2^+ NOCV орбиталей (170), обнаруживаются доминирующие каналы, описывающие отдельные компоненты химической связи.

$\Delta\rho_k$ для 2^+ были визуализированы для всех пар NOCV, в которых $\Delta E_i \leq -3$ ккал/моль (рисунок 35). Наибольший вклад по энергии ($\Delta E_1 = -68.9$ ккал/моль) дает перенос электронной плотности с π -системы Cr-кольца в область между атомами металла и углеродами C11 и C14 (σ -донор), а также частично с орбиталей металла на связь Pd-P (рисунок 35 (a)). Представленные на рисунок 35 (b) и (c) $\Delta\rho_2$ и $\Delta\rho_3$ отражают аналогичный перенос в область между Pd3 и C15, а также частично между Pd3, C12 и C13. Однако, визуальный анализ суммы $\Delta\rho = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 + \Delta\rho_3$ (рисунок 4(d)) показывает, что перенос электронной плотности осуществляется преимущественно с π -системы кольца в пространство искаженного плоского квадрата, что по всей видимости обуславливает нахождение критических точек типа (3, -1) в этой области.

При этом эффект обратного донирования $\Delta\rho_4 + \Delta\rho_5$ (рисунок 35 (e)) вносит несущественный энергетический вклад в понижение ΔE_{orb} (около 6%). В рамках QTAИМ-анализа координацию цикlopентадиенила в 2^+ следует отнести к η^3 -типу. С другой стороны, как видно из рисунка 35 перенос электронной плотности осуществляется со всей поверхности кольца и в связывании участвуют 5 атомов углерода. В отличие от η^3 -аллильных или η^3 -инденильных лигандов, которые связываются с металлическим центром как «чистые» трехэлектронные (LX-типа) лиганды, в случае цикlopентадиенила в **2** происходит некоторое дополнительное донирование электронной плотности с π -орбитали-Cr, расположенной ниже координационной плоскости. В результате Cr-лиганд, вероятно, отдает более трех электронов на связывание.

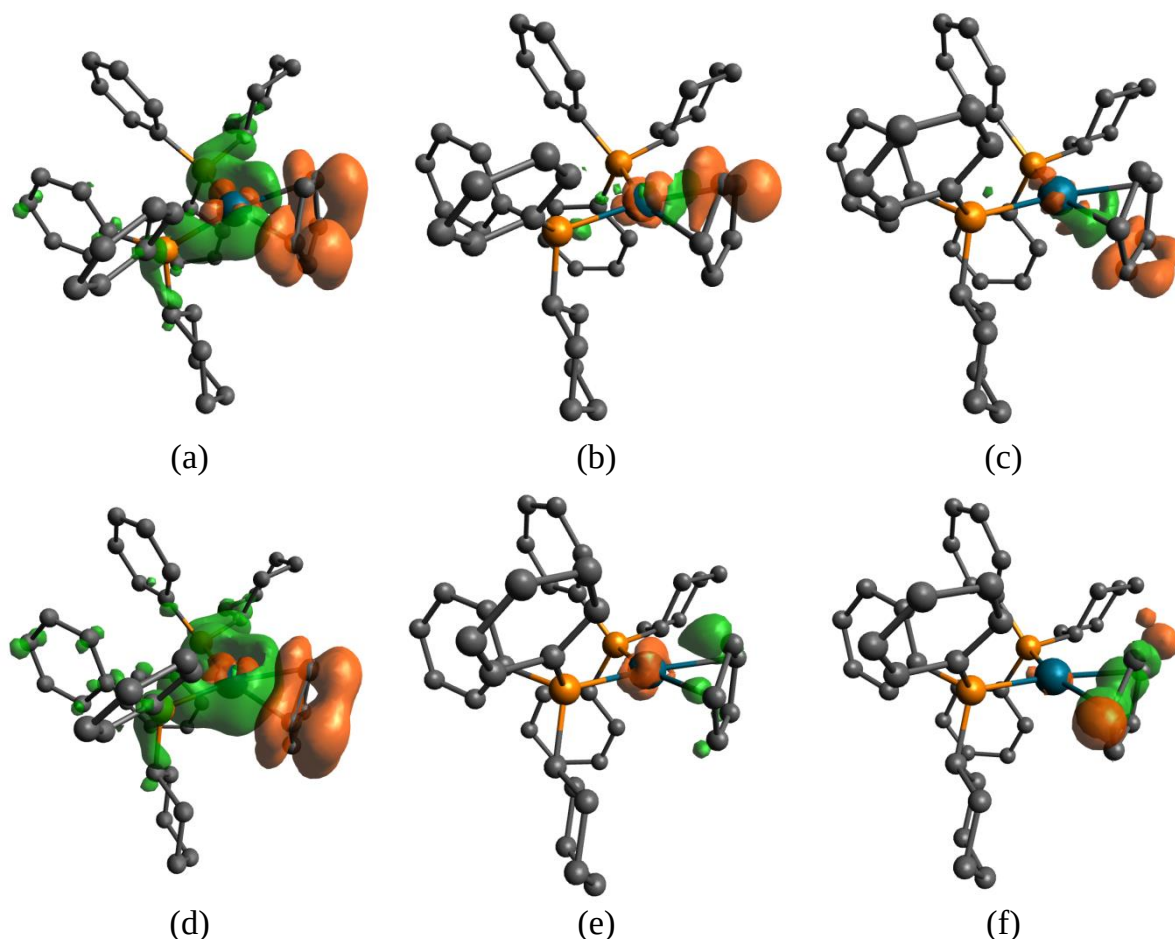


Рисунок 35 – Выбранные по наиболее высокому энергетическому вкладу изменения электронной плотности и их суммы, связанные с взаимодействием металл-циклопентадиенил в 2^+ . Поток заряда идет от отрицательной изоповерхности (оранжевый) к положительной изоповерхности (зеленый). Все изоповерхности построены на расстоянии 0.0025 а.е. Визуализации подготовлена в программе Avogadro v1.2.0: (a) $\Delta\rho_1 = -1.07(\varphi_{-1})^2 + 1.07(\varphi_1)^2$, $\Delta E_1 = -68.9$ ккал/моль; (b) $\Delta\rho_2 = -0.41(\varphi_{-2})^2 + 0.41(\varphi_2)^2$, $\Delta E_2 = -20.1$ ккал/моль; (c) $\Delta\rho_3 = -0.32(\varphi_{-3})^2 + 0.32(\varphi_3)^2$, $\Delta E_3 = -17.9$ ккал/моль; (d) $\Delta\rho = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 + \Delta\rho_3$, $\Delta E_{1-3} = -106.0$ ккал/моль; (e) $\Delta\rho = \Delta\rho_4 + \Delta\rho_5$, $\Delta E_{4,5} = -7.8$ ккал/моль; (f) $\Delta\rho = \Delta\rho_6 + \Delta\rho_7$, $\Delta E_{6,7} = -6.9$ ккал/моль. Атомы водорода опущены для наглядности

2.1.3 Границы применимости метода и структурная характеристика исходных ацетилацетонатных комплексов с биарилфосфинами

Попытки синтеза циклопентадиенильных комплексов по разрабатываемому в данной работе подходу из соответствующих ацетилацетонатных прекурсоров типа $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ с другими лигандами, обладающими различными стерическими и электронными свойствами ($\text{L} = \text{PCy}_3$, PCy_2Ph , PClPh_2 , $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$, XPhos , SPhos , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$), оказались неудачными. По данным ^{31}P ЯМР, исходные комплексы $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PClPh}_2)_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCl}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ оказались нестабильными в растворе уже на стадии синтеза. Для комплексов $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$, реакция

протекала с низкой конверсией исходных ацетилацетонатных комплексов (по данным ^1H ЯМР). Вероятно, из-за более высокой основности этих фосфинов скорость замещения ацетилацетонатного лиганда существенно ниже, чем в случае трифенилфосфина, что не способствует образованию целевого продукта на фоне побочной реакции димеризации циклопентадиена в дициклопентадиен. Анализ литературных данных показал, что катионные циклопентадиенильные комплексы палладия также могут быть стабилизированы диеновыми лигандами [52]. В связи с этим была предпринята попытка синтеза комплекса с 1,5-циклооктадиеном (COD). Исходный ацетилацетонатный предшественник $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$ был получен взаимодействием $\text{Pd}(\text{acac})_2$ с 1,5-циклооктадиеном в присутствии эфира трифторида бора, при пониженной температуре. Дальнейшая реакция с циклопентадиеном и $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ привела к целевому комплексу $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (Рисунок 36) с выходом 51%.

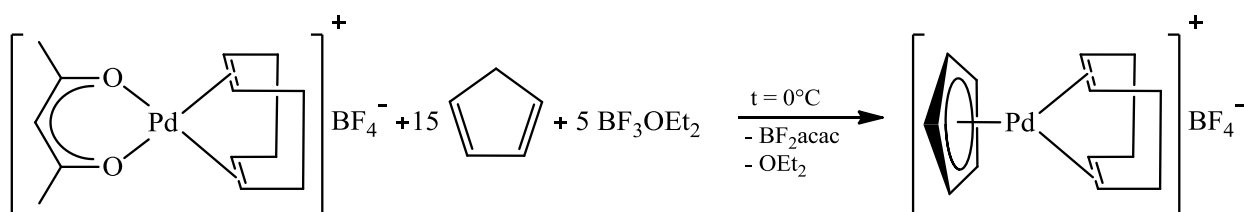


Рисунок 36 – Схематическое представление синтеза катионного циклопентадиенильного комплекса палладия $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{COD})]\text{BF}_4$

В ИК-спектре полученного образца присутствуют характеристические полосы, подтверждающие строение: валентные колебания C–H циклопентадиенильного кольца (3115 см^{-1}), внеплоскостные деформационные колебания CH-групп этого кольца (831 и 804 см^{-1}), а также полоса C=C координированного циклооктадиена (1512 см^{-1}). Полосы при 1099 , 1060 и 1034 см^{-1} соответствуют антисимметричным валентным колебаниям B–F некоординированного аниона $[\text{BF}_4]^-$. В ^1H ЯМР-спектре сигналы при δ 6,10 (CH) и 2,58 м.д. (CH_2) характерны для COD-лиганда (соотношение интегралов 1 : 2). Сигнал δ 5,87 м.д. относится к протонам циклопентадиенильного лиганда. В ^{13}C ЯМР-спектре сигналы при 103,7 и 31,9 м.д. соответствуют CH и CH_2 -группам COD, а сигнал при 99,1 м.д. — атомам углерода Cp.

К сожалению, полученный комплекс оказался нестабильным: он быстро разлагается даже при хранении в атмосфере аргона.

При попытках выделения спектрально наблюдаемых циклопентадиенильных комплексов палладия с упомянутыми выше фосфиновыми лигандами, из

реакционной массы выделялись только кристаллы исходных ацетилацетонатных комплексов [137].

Катионные ацетилацетонатные комплексы с диалкилбиарилфосфинами ранее не были структурно охарактеризованы, в рамках данной работы удалось получить монокристаллы комплексов $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$, пригодные для РСА. Следует отметить, что данные РСА для $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ имеют относительно низкое качество, и в отчётах checkCIF/PLATON были получены предупреждения уровня А. Наиболее вероятная причина — низкое качество самих кристаллов, связанное с неупорядоченностью растворителя (кристаллы удалось получить только при использовании петролейного эфира в качестве осадителя в парофазной диффузии) или наличием двойниковых компонентов, которые не удалось удовлетворительно смоделировать. Тем не менее полученных данных оказалось достаточно для подтверждения характера связывания в комплексном катионе палладия и сравнения межатомных расстояний. Длины связей в $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ хорошо соответствуют расстояниям, рассчитанным методом DFT, а также сопоставимы с другими описанными комплексами палладия(II), содержащими лиганд XPhos [138–142]. В обсуждаемых двух структурах металлический центр имеет типичную для Pd(II) искажённую плоско-квадратную координационную геометрию (рисунок 37) и характеризуется взаимодействием между Pd и *unco*-углеродом арильного кольца, не содержащего фосфор. Расстояния Pd–P и Pd–O лежат в обычных диапазонах [97, 143–145].

Для биарилфосфиновых лигандов (SPhos, XPhos, RuPhos и др.) в литературе описаны дополнительные взаимодействия между атомом палладия и *unco*-углеродом арильного кольца, не содержащего фосфор [10–14]. Такие контакты зафиксированы для комплексов Pd(0), Pd(I) и Pd(II) и рассматриваются как промежуточные между σ - и π -типом связывания [146–150]. В зависимости от природы металлического центра и лигандного окружения возможны два предельных случая: (а) нековалентное π -взаимодействие ($\text{Pd} \cdots \text{арен}$), характеризующееся расположением металла над плоскостью кольца и незначительным изменением длин связей C–C [147–149]; (б) σ -координация с образованием формальной связи Pd–C_{*unco*}, что приводит к заметному искажению арильного кольца [150] и может рассматриваться как аналог интермедиатов Уиланда (σ -комплексов) в электрофильном ароматическом замещении [151].

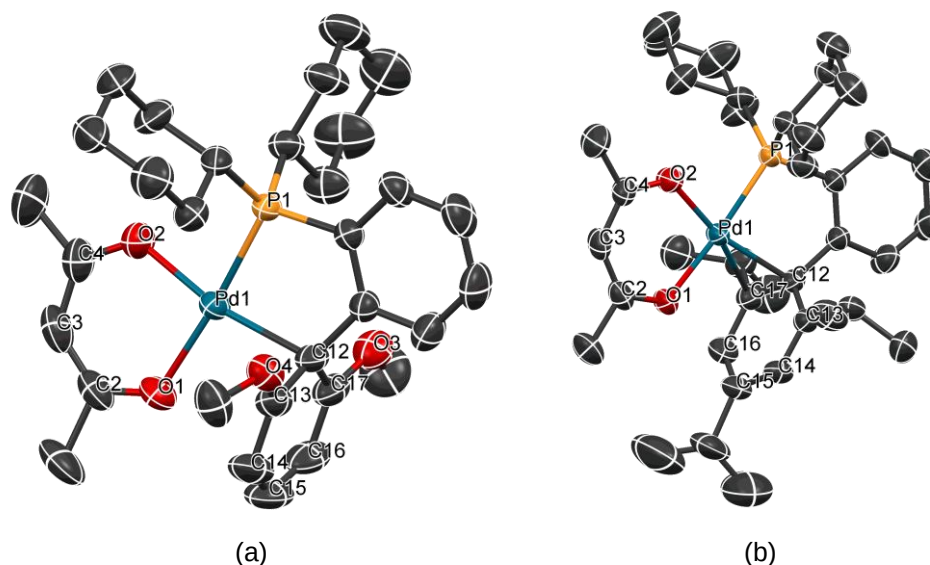


Рисунок 37 – Кристаллическая структура $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (a) и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ (b). Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50% (атомы водорода, анионы и растворитель для наглядности опущены)

В связи с этим с точки зрения фундаментальной структурной химии представляло интерес выяснить, какой тип взаимодействия реализуется в синтезированных ацетилацетонатных комплексах $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$, даже несмотря на то, что они не привели к образованию целевых Cp -производных.

РСА показал, что в катионах $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ атом палладия находится на расстоянии 2.22–2.29 Å от *unco*-углерода нефосфинового арильного кольца биарильного заместителя ($d(\text{Pd1}-\text{C12})$). Это значение лишь незначительно превышает сумму ковалентных радиусов Pd и $\text{C}(\text{sp}^3)$ (2.15 Å) и попадает в диапазон «правила 3σ» [143] с учетом данных о СКО. Длина вектора нормали от Pd до плоскости (усредненной по методу наименьших квадратов), образованной шестью атомами углерода арильного кольца (расстояние Pd–π в таблице 7) составляет 2.24–2.25 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (≈ 3.2 Å), но несколько больше ожидаемого для ковалентной связи. Это указывает на промежуточный характер взаимодействия. В этом контексте более информативным показателем является геометрический критерий χ для определения гаптической (η^x), который был предложен в работе Васильева, Линдемана и Кочи [152] ($\chi = 1 + 2|d_1^2 - D^2|^{1/2} / [|d_1^2 - D^2|^{1/2} + |d_2^2 - D^2|^{1/2}]$, $d_1 = \text{Pd}-\text{C}_{unco}$; $d_2 = \text{Pd}-\text{C}_{ortho}$). Как показали исследования комплексов золота [153–155], этот параметр даёт ценную информацию о том, включает ли взаимодействие в основном *unco*-, *ortho*- или оба атома углерода. Рассчитанные значения гаптической η^x для обсуждаемых катионов

по данным DFT колеблются от 1.31 до 1.39, что позволяет предположить, что взаимодействие в основном включает *unco*-атом углерода.

Таблица 7 – Некоторые расстояния (длины связей) (d , Å), углы ($\angle$, °) и структурные параметры, определённые с помощью РСА для соединений $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ и рассчитанные в рамках DFT для их катионов ($r^2\text{SCAN-3c}$)

Параметр	$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$	$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$	$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]^+$	$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]^+$
$d(\text{Pd1-O1})$	2.067(3)	2.076(3)	2.065	2.063
$d(\text{Pd1-O2})$	2.018(2)	1.999(4)	2.038	2.037
$d(\text{Pd1-P1})$	2.2270(9)	2.237(2)	2.256	2.271
$d(\text{Pd1-C12})$	2.220(3)	2.287(4)	2.222	2.257
$d(\text{Pd1-C13})$	2.719(3)	2.905(5)	2.730	2.838
$d(\text{Pd1-C17})$	2.764(3)	2.543(6)	2.762	2.635
$d(\text{C12-C13})$	1.440(5)	1.450(5)	1.448	1.449
$d(\text{C14-C13})$	1.385(5)	1.370(7)	1.391	1.377
$d(\text{C15-C14})$	1.379(7)	1.413(9)	1.390	1.405
$d(\text{C16-C15})$	1.377(7)	1.358(7)	1.393	1.388
$d(\text{C17-C16})$	1.387(5)	1.412(8)	1.387	1.39 3
$d(\text{C12-C17})$	1.440(4)	1.421(7)	1.448	1.443
$\angle(\text{O1-Pd1-O2})$	90.9(1)	91.3(2)	91.05	91.25
$\angle(\text{C12-Pd1-P1})$	84.10(8)	84.6(1)	83.45	84.92
$d(\text{Pd}-\pi)$ (Å)	2.241	2.250	2.253	2.242
$x(\eta^x)$	1.33	1.51	1.39	1.31
$\angle\beta$	32	20	32	26

Другим параметром является угол возвышения (β), образованный заместителем (или атомом Н, в предельном случае для бензениевого иона) на атоме С12. Для «чистого» π -комплекса, такого как $[\text{Ag}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\text{B}_{11}\text{CH}_{12})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, угол β равен 0° [156]. Напротив, для σ -комплекса, подобного иону бензения (в качестве предельного случая), угол β составляет 53° [157]. В таблице 7 приведены рассчитанные значения углов β для комплексов $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$. Очевидно, что все они находятся в диапазоне между σ - и π -комплексами.

Для уточнения природы $\text{Pd}-\text{C}_{unco}$ контакта был также проведён QTAИМ-анализ электронной плотности, рассчитанной на уровне DFT ($r^2\text{SCAN-3c}$) [116, 158]. Во всех изученных катионах между Pd и C_{unco} обнаружена критическая точка связи (3,−1) с величиной электронной плотности $\rho(r) = 0.07\text{--}0.08$ а.е. и лапласианом $\nabla^2\rho(r) > 0$, что характерно для донорно-акцепторных взаимодействий. Отношение $|V(r)|/G(r)$ (где $V(r)$ – потенциальная, $G(r)$ – кинетическая энергия) составляет 1.3, что соответствует области координационных и донорно-акцепторных связей [122]. Энергия взаимодействия, оценённая по уравнению Эспинозы ($E_i = 0.5V(r)$) [120, 123], лежит в интервале 22–25 ккал/моль. Параметр BD для ковалентных связей

имеет отрицательное значение и позволяет оценить степень ковалентности [120, 158]. В этом случае чем сильнее взаимодействие, тем больше абсолютная величина BD. Параметр $BD = H(r)/\rho(r)$ для связи Pd–C_{inco} отрицателен, что подтверждает её частично ковалентный характер. Для критической точки связи O1...C15 параметр BD больше 0, что согласуется с нековалентным характером взаимодействия (в таком случае чем слабее взаимодействие, тем больше величина параметра BD).

Таким образом, совокупность геометрических и топологических критериев однозначно указывает на наличие стабилизирующего контакта между палладием и *inco*-углеродом биарильного фосфина в катионах $[Pd(acac)(SPhos)]^+$ и $[Pd(acac)(XPhos)]^+$. Характер этого взаимодействия можно охарактеризовать как промежуточный между σ -комплексом (интермедиатом Уиланда) и π -координацией, что согласуется с литературными данными для аналогичных систем.

Таблица 8 – Некоторые свойства электронной плотности и ряд дескрипторов на основе данных о критических точках связи (3,–1) в комплексных катионах $2.1^+–2.5^+$ согласно QTAИМ-анализу^a

Катион	Контакт	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ε	$ V(r) /G(r)$	BD	E_i (ккал моль ^{–1})
$[Pd(acac)(SPhos)]^+$	Pd1-O1	0.0892	0.4378	0.029	1.11	–0.15	42.9
	Pd1-O2	0.0958	0.4617	0.016	1.12	–0.16	46.1
	Pd1-P1	0.1113	0.0864	0.030	1.68	–0.42	36.0
	Pd1-C12 ^b	0.0785	0.1651	0.022	1.33	–0.25	25.5
	O1...C15 ^c	0.0122	0.0518	2.043	0.79	0.19	2.6
$[Pd(acac)(XPhos)]^+$	Pd1-O1	0.0898	0.4363	0.030	1.11	–0.15	42.9
	Pd1-O2	0.0966	0.4602	0.025	1.12	–0.17	46.2
	Pd1-P1	0.1081	0.0907	0.036	1.66	–0.40	34.6
	Pd1-C12 ^b	0.0713	0.1518	0.026	1.30	–0.23	22.2
	O1...C15 ^c	0.0115	0.0481	3.094	0.77	0.19	2.4

^aЗначения электронной плотности ($\rho(r)$), лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$), плотности потенциальной ($V(r)$) и кинетической энергии ($G(r)$), суммарной плотности энергии ($H(r)$), эллиптичности ($\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$), индикатора (не)ковалентных взаимодействий $|V(r)|/G(r)$ и степени связи ($BD = H(r)/\rho(r)$) в ат. ед.; энергия взаимодействия $E_i = 0.5 \cdot 627.51 \cdot V(r)$. ^b*Inco*-C. ^c*Para*-C. ^d*Ortho*-C.

Выводы по разделу 2.1

- 1) Разработан метод синтеза катионных цикlopентадиенильных комплексов палладия **1–11** состава $[Pd(\eta^5-Cp)(L)_2]BF_4$ и $[Pd(\eta^5-Cp)(L')_2]BF_4$ (L – монодентатные фосфины, L' – дифосфины) реакцией соответствующих ацетилацетонатных предшественников с цикlopентадиеном в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$. Оптимальным растворителем является метанол, подавляющий побочную олигомеризацию цикlopентадиена. Все комплексы охарактеризованы

методами ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , включая двумерные эксперименты), ИК-спектроскопии, ЭСИ-масс-спектрометрии и элементного анализа.

- 2) Для пяти комплексов (**1**, **2**, **5**, **8**, **9**) впервые установлены кристаллические структуры методом РСА. Во всех случаях плоскость $\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$ практически перпендикулярна плоскости Cr -кольца (угол $\sim 86-90^\circ$). Конформация Cr -лиганда (заслонённая или заторможенная) зависит от природы фосфина.
- 3) Для комплекса **2** ($[\text{Pd}(\text{Cr})(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$) проведены DFT-расчёты (BP86-D3/def2-TZVP) с последующим QTAИМ-анализом. Показано, что эффективная гаптичность Cr -лиганда не превышает 3, что свидетельствует о значительном вкладе η^3 -компоненты связывания, в отличие от формальной η^5 -координации.
- 4) Установлены границы применимости метода: для лигандов с высокой основностью (PCy_3 , PCy_2Ph) или стерически затруднённых биарилфосфинов (SPhos, XPhos) образование целевых Cr -комплексов затруднено сопутствующей димеризацией цикlopентадиена. В этих случаях выделены и структурно охарактеризованы исходные ацетилацетонатные комплексы, в которых обнаружены $\text{Pd}-\text{C}_{\text{unco}}$ взаимодействия. По данным QTAИМ, эти контакты имеют донорно-акцепторную природу.

2.2 QTAИМ-анализ топологии электронной плотности в мооядерных цикlopентадиенильных комплексах $\text{Pd}(\text{II})$

В предыдущем разделе 2.1 на основе данных РСА и спектральных методов было установлено строение синтезированных комплексов, однако ключевой вопрос о характере связывания цикlopентадиенильного лиганда с атомом $\text{Pd}(\text{II})$ остался открытым. Традиционно критерием гаптичности комплексных соединений металлов с π -лигандами является геометрический параметр — примерное равенство расстояний $\text{M}-\text{C}$. Однако уже в ранних работах по инденильным комплексам [112] было показано, что возможны промежуточные случаи ($\eta^3 \leftrightarrow \eta^5$), а геометрические критерии не всегда позволяют провести однозначную границу между типами координации. Для $\text{Pd}(\text{II})$ в силу электронной конфигурации и характерной плоскоквадратной геометрии типично образование 16-электронных комплексных соединений [159]. В этом контексте η^5 -координированный цикlopентадиенил (Cr) приводит к присутствию 18 электронов в валентной

оболочке металла, что для Pd(II) нехарактерно, тогда как η^3 -координация обеспечивает оптимальную 16-электронную конфигурацию.

Анализ длин связей из данных РСА для полученных монокристаллов (1, 2, 5, 8, 9) не позволяет однозначно сделать вывод о типе координации цикlopentadiенил-аниона с Pd. Поэтому после анализа данных QТАИМ, полученных для комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ (2), возникла идея использования нового критерия для более корректного определения гаптичности на основе бейдеровской теории [116, 158], которая предлагает строгий физический критерий для определения наличия химической связи. В отличие от геометрических оценок, QТАИМ-гаптичность (или эффективная гаптичность) является наблюдаемой топологической характеристикой электронной плотности и не зависит от субъективного выбора пороговых расстояний. Ранее QТАИМ успешно применялся для анализа связывания в металлоценах и полусэндвичевых комплексах переходных металлов [125–129], но систематического исследования комплексов Pd(II) не проводилось.

Для корректной интерпретации данных в данной работе была сформирована репрезентативная выборка из 39 цикlopentadiенильных комплексов Pd(II) по данным Кембриджского банка структурных данных (CSD, версия от ноября 2025 г., через веб-интерфейс csd-web.ru ИНЭОС РАН). Для всех структур были выполнены квантово-химические расчёты (оптимизация геометрии, расчёт волновой функции) и последующий QТАИМ-анализ. Это позволило не только установить реальную эффективную гаптичность Cp-лиганда, но и разработать простой геометрический дескриптор для её предсказания непосредственно из данных РСА.

2.2.1 Валидация расчетного протокола

Перед анализом выборки палладиевых комплексов была выполнена проверка предлагаемого расчетного протокола (PBE0-D3/def2-TZVP// r^2 SCAN-3c/def2-mTZVPP) на корректность воспроизведения классической η^5 -координации. С этой целью был произведен QТАИМ-анализ ферроцена (FeCp_2) — эталонного 18-электронного металлоцена с общепризнанной η^5 -координацией обоих цикlopentadiенильных колец. В полном соответствии с ожиданиями, для ферроцена обнаружено десять критических точек связи типа (3, -1) (далее BCP) — по пять для каждого из двух Cp-колец. Параметры в BCP (средние значения (ат. ед.): $\rho(\mathbf{r}) = 0.09$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.2780 > 0$, $H(\mathbf{r}) = -0.0304 < 0$, $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) = 1.30 > 1$, $\varepsilon = 1.55$, $DI = 0.77$) типичны для дативных связей переходных металлов с существенной ковалентной составляющей и хорошо согласуются с литературными

данными для металлоценов [125, 127–129]. Таким образом, расчетный протокол адекватно воспроизводит η^5 -связывание в системе, где оно не вызывает сомнений.

Для проверки устойчивости топологических выводов к выбору расчетного метода проведено систематическое сравнение числа ВСП ($N_{\text{ВСП}}$) для связей Pd–C(Cp) для эталонной системы Pd(аллил)(Cp) на нескольких уровнях теории (таблица 9).

Таблица 9 – Сравнение QTAIM-параметров для связей Pd–X (X = Cp, аллил) в комплексе Pd(аллил)(Cp), полученных на различных уровнях теории^a

Метод	X ^b	d	N _{ВСП}	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	H(r)	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	ΣDI (Pd,X)
$r^2\text{SCAN-3c//}$	Cp	2.303(1)	3	0.064(1)	0.204(21)	–0.011(1)	1.18(3)	2.84
$r^2\text{SCAN-3c}$	Аллил	2.122(34)	3	0.097(4)	0.241(19)	–0.028(4)	1.32(2)	2.61
PBE0-D3/def2-TZVP//	Cp	то же	3	0.066(1)	0.204(19)	–0.013(1)	1.20(2)	2.85
$r^2\text{SCAN-3c}$	Аллил	то же	3	0.100(3)	0.242(21)	–0.031(3)	1.34(0)	2.60
PBE0-D3/def2-TZVP//	Cp	2.279(7)	3	0.070(1)	0.208(22)	–0.015(1)	1.23(3)	2.92
PBE0-D3/def2-TZVP	Аллил	2.099(30)	3	0.105(2)	0.241(27)	–0.037(3)	1.38(1)	2.63
DLPNO-MP2/def2-TZVP//	Cp	2.275(1)	2	0.070(0)	0.204(2)	–0.016(0)	1.24(0)	2.88
PBE0-D3/def2-TZVP	Аллил	то же	3	0.107(2)	0.240(47)	–0.040(1)	1.40(5)	2.56
CCSD/def2-TZVP//	Cp	2.279(7)	3	0.070(1)	0.215(23)	–0.015(1)	1.22(3)	2.89
PBE0-D3/def2-TZVP	Аллил	то же	3	0.106(1)	0.239(35)	–0.038(1)	1.39(2)	2.60

^aПриведены значения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$), лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), суммарной плотности энергии ($H(\mathbf{r})$), индикатора (не)ковалентных взаимодействий $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (ат. ед.) в критических точках связей (3, –1) и их число ($N_{\text{ВСП}}$), суммарного индекса делокализации для взаимодействия Pd со всеми атомами углерода лиганда(X) $\Sigma DI(\text{Pd},X)$, а также длины данных контактов (d , Å), соответствующих взаимодействиям Pd–C по результатам квантово-химических расчетов в вакууме. Все значения, кроме $N_{\text{ВСП}}$ и $\Sigma DI(\text{Pd},X)$, усреднены по всем ВСП для соответствующего лиганда. В скобках приведены стандартные отклонения в единицах последней значащей цифры.

^bПрирода анионного лиганда в контакте Pd–X: X = C_5H_5^- (Cp) или C_3H_5^- (аллил).

Как видно из данных таблицы 9, три разных уровня теории ($r^2\text{SCAN}$, PBE0, CCSD) устойчиво дают три ВСП Pd–C(Cp). Метод DLPNO-MP2 дает две ВСП, что, однако, не меняет общего вывода об отсутствии пяти критических точек связи ни на одном из исследованных уровней. Топологические параметры в ВСП (ρ , $\nabla^2\rho$, H , $|V|/G$) также демонстрируют устойчивость к выбору расчетного метода. Суммарные индексы делокализации $\Sigma DI(\text{Pd},C)$ для цикlopentadiенильного и аллильного лигандов близки (2.84–2.92 и 2.56–2.63, соответственно), что указывает на участие обоих фрагментов в связывании примерно одинаковым числом электронных пар, несмотря на формальную разницу в геометрически определенной гаптической. Таким образом, η^3 -связывание Cp-лиганда с Pd(II) в Pd(аллил)(Cp) является особенностью электронной структуры, не зависящей от выбора расчетного метода.

Молекулярный граф и карта градиента электронной плотности, построенные из CCSD-плотности (рисунок 38), согласованно демонстрируют наличие трех ВСП Pd–C(Cp) — по числу градиентных путей в графе и по числу областей накопления

$\rho(\mathbf{r})$ в плоскости сечения. Оба представления также согласуются с η^3 -характером координации Cr-лиганда.

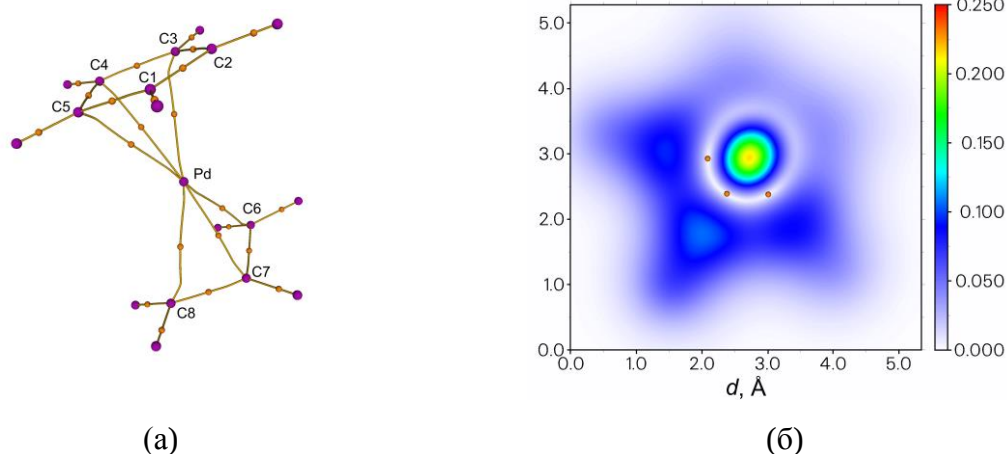


Рисунок 38 – (а) Молекулярный граф Pd(аллил)(Cr) по данным QTAIM (CCSD/def2-TZVPP//PBE0-D3/def2-TZVPP): критические точки (3,–1) – оранжевого, (3, –3) – фиолетового цветов; (б) распределение градиента электронной плотности в плоскости, параллельной Cr-кольцу и проведенной через обнаруженные в нем критические точки (3,–1)

Для независимого подтверждения выводов QTAIM-анализа, а также для валидации уровня теории r^2 SCAN-3с применительно к термохимии цикlopentadiенильных комплексов, были рассчитаны энтальпии гетеро- и гомолитической диссоциации ферроцена и комплекса Pd(allyl)(Cp) (таблица 10).

Таблица 10 – Рассчитанные (r^2 SCAN-3с) и экспериментальные стандартные энтальпии диссоциации (ккал/моль)

Процесс	$\Delta H_{298}^0 (r^2\text{SCAN-3с})$	$\Delta H_{298}^0 (\text{эксп.})$
$\text{FeCp}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cp}^-$	656.0	635±6 [136]
$\text{FeCp}_2 \rightarrow \text{Fe}^0 + 2\text{Cp}^\bullet$	163.5	158±2 [136]
$\text{FeCp}_2 \rightarrow [\text{FeCp}]^+ + \text{Cp}^-$	244.2	—
$\text{FeCp}_2 \rightarrow [\text{FeCp}]^\bullet + \text{Cp}^\bullet$	133.0	—
$\text{Pd(allyl)(Cp)} \rightarrow [\text{PdCp}]^+ + [\text{allyl}]^-$	231.3	—
$\text{Pd(allyl)(Cp)} \rightarrow [\text{Pd(allyl)}]^+ + \text{Cp}^-$	184.6	—
$\text{Pd(allyl)(Cp)} \rightarrow [\text{PdCp}]^\bullet + [\text{allyl}]^\bullet$	69.5	—
$\text{Pd(allyl)(Cp)} \rightarrow [\text{Pd(allyl)}]^\bullet + \text{Cp}^\bullet$	74.5	—

Оба экспериментально известных значения для ферроцена (гетеролитическое и гомолитическое) воспроизводятся расчетом в пределах 3–4%, что подтверждает применимость уровня r^2 SCAN-3с для термохимических оценок в ряду цикlopentadiенильных комплексов. Дополнительно рассчитанная энергия гетеролитической диссоциации $\text{FeCp}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cp}^-$ хорошо согласуется с

результатами высокоуровневых *ab initio* расчетов (653 ккал/моль [160]). Энергии гетеролитического разрыва ($ML \rightarrow [M]^+ + L^-$) составили 231.3, 184.6 и 244.2 ккал/моль для связей Pd–allyl, Pd–Cr и Fe–Cr соответственно. Различие между Pd–allyl и Pd–Cr (~47 ккал/моль) обусловлено существенно большей термодинамической стабильностью ароматического аниона Cr^- по сравнению с аллильным и не отражает разницы в природе связывания. Действительно, при переходе к гомолитическому разрыву ($ML \rightarrow [M]^\bullet + L^\bullet$), который не зависит от стабильности ионов, значения для Pd–allyl и Pd–Cr практически совпадают (69.5 и 74.5 ккал/моль, соответственно). Данное совпадение является энергетическим доказательством того, что цикlopентадиенильный лиганд координирован к Pd(II) аналогично аллильному — как η^3 -донор.

Для сравнения, энергия гомолитического отрыва одного цикlopентадиенильного кольца от ферроцена составляет 133.0 ккал/моль, что почти вдвое превышает значение для Pd–Cr (отношение 1.8). Это различие согласуется с данными топологического анализа электронной плотности (5 критических точек связи Fe–C против 3 для Pd–C) и отражает фундаментальную разницу в электронной конфигурации: Fe(II) (d^6) достигает идеальной 18-электронной оболочки при η^5 -связывании, тогда как Pd(II) (d^8) предпочитает 16-электронную конфигурацию, которая достигается за счет понижения гаптической цикlopентадиенильного лиганда до η^3 . Таким образом, два независимых индикатора (топологический и энергетический) согласованно указывают на η^3 -тип связывания Cr-лиганда в комплексах Pd(II).

2.2.2 Классификация структур

Список всех исследованных структур с указанием числа критических точек связи Pd–C (N_{VCP}) представлен в таблице 11.

Среди 39 выбранных уникальных (по данным PCA) геометрий координационного полиэдра 11 структур имеют одну ВСР (η^1), 16 — две (η^2), 8 — три (η^3), и лишь 2 эталонные структуры типа Pd(IV) (VAGJOC и RAPGIA) демонстрируют пять ВСР, соответствующих классической η^5 -координации. Ни в одном мооядерном комплексе Pd(II) не обнаружено пяти критических точек Pd–C. Гистограмма распределения N_{VCP} (рисунок 39) наглядно иллюстрирует этот результат.

Дополнительную информацию о природе связывания дает анализ эллиптичности электронной плотности (рисунок 40). Для η^3 -координации (3 ВСР) наблюдается наибольший разброс значений ϵ , что указывает на неэквивалентность

трех связей Pd–C и различный вклад π -компоненты в каждую из них. Для η^2 -эффективной гаптичности разброс эллиптичности существенно меньше (0.5–2.4), а для η^1 -комплексов $\epsilon < 0.9$. В η^5 -структурах эллиптичность также выровнена (2.4–6.1), что типично для симметричного связывания. Два комплекса (ТИНРАФ ([Pd(Cp)(PPh₃)₂]BF₄), $\epsilon = 36.6$; ТИНРЕЖ ([Pd(Cp)(dppp)]BF₄), $\epsilon = 14.3$) демонстрируют аномально высокую эллиптичность одной из трех ВСП, что указывает на пограничный характер этой связи и характеризует координацию Cp-лиганда в этих комплексах как промежуточную между η^3 - и η^2 -типом.

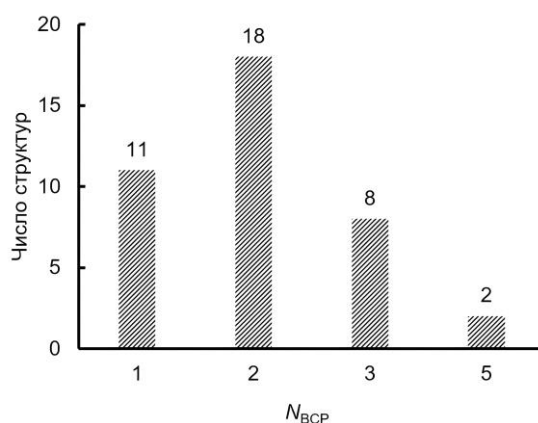


Рисунок 39 – Распределение мооядерных циклопентадиенильных комплексов палладия(II) по числу критических точек связи Pd–C ($N_{\text{ВСП}}$) по данным QТАИМ-анализа (PBE0-D3/def2-TZVP// r^2 SCAN-3c). Последний столбец ($N_{\text{ВСП}} = 5$) — комплексы Pd(IV) (18-электронная конфигурация), приведенные для сравнения.

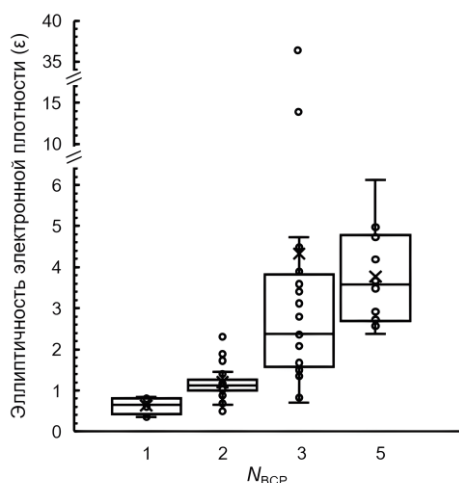


Рисунок 40 – Диаграмма размаха (box plot) эллиптичности электронной плотности (ϵ) в критических точках Pd–C для структур, сгруппированных по числу ВСП. Разрыв оси Y введен для отображения аномально высоких значений ϵ (ТИНРАФ — 36.6; ТИНРЕЖ — 14.3), соответствующих пограничной $\eta^3 \rightarrow \eta^2$ координации. Категория «5 ВСП» включает эталонные 18-электронные комплексы Pd(IV).

Таблица 11 – Структурная классификация исследованных циклопентадиенильных комплексов палладия по числу критических точек связи Pd–C (N_{BCP})

Код CCDC	Упрощенная формула ^b	Расшифровка лиганда	OS ^c	Ссылка
$N_{\text{BCP}} = 1$				
CPHCOP	[Pd(Cp)(C ₈ H ₁₂ OH)]	2-гидроксициклоокт-5-ен-1-ил	II	[161]
HEGZOI	[Pd(Cp)Cl(PMe ₂ Ph)]		II	[58]
KOVYEB ^a	[Pd(Cp)(CH ₂ SiPh ₂ (CH ₂ -piperidine))]	дифенил(пиперидин-1-илметил)силилметил- κ^2 C,N	II	[105]
KOVYOL ^a	[Pd(Cp)(CH ₂ SiPh ₂ (CH ₂ -piperidine))]	дифенил(пиперидин-1-илметил)силилметил- κ^2 C,N	II	[105]
TUCRUF	[Pd(Cp)Cl(IMes)]	1,3-димезитилимидазол-2-илиден	II	[162]
TUCSAM	[Pd(Cp)Cl(IPr)]	1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден	II	[162]
TUCSEQ	[Pd(Cp)Cl(SIPr)]	1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолидин-2-илиден	II	[162]
VAFXEF	[Pd(Cp)(azobenzene)]	<i>орто</i> -металлированный азобензол	II	[163]
ZIGDAW	[Pd(Cp)(σ -Cp)(IPr)]	1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден	II	[48]
ZOSMOM	[Pd(Cp)(nacnac-PPh ₂)Zn]	N ² -[2-(дифенилфосфанил)этил]-N ⁴ -[2,6-диизопропилфенил]пентан-2,4-дииминато	II	[164]
ZOSMUS	[Pd(Cp)(nacnac-PPh ₂)Zn]	N ² -[3-(дифенилфосфанил)пропил]-N ⁴ -[2,6-диизопропилфенил]пентан-2,4-дииминато	II	[164]
$N_{\text{BCP}} = 2$				
BOBBID	[Pd(Cp)(SbPh ₃) ₂]PF ₆	—	II	[56]
BOFVUN	[Pd(Cp)(styrene)(PEt ₃)]BF ₄	—	II	[165]
BUSHEC	[Pd(Cp*)(Cl)(P- <i>i</i> -Pr ₃)]	—	II	[74]
BUWDUS	[Pd(Cp)(MeO-styrene)(PPh ₃)]BF ₄	<i>n</i> -метоксистирол	II	[166]
BUWFAA ^a	[Pd(Cp)(styrene)(PPh ₃)]PF ₆	—	II	[166]
BUWFEE ^a	[Pd(Cp)(Cl-styrene)(PPh ₃)]BF ₄	<i>n</i> -хлорстирол	II	[166]
GENCUX	[Pd(Cp)(azobenzene)(PCy ₃)]	<i>орто</i> -металлированный азобензол	II	[167]
GOKWAI	[Pd(Cp)(PCyPh₂)₂]BF₄ (2)	—	II	[168]
HEGZUO	[Pd(Cp)(dppe)]PF ₆	—	II	[58]
KAFDAW	[Pd(Cp)(dppe)]OTf	—	II	[60]
MOYKIY	[Pd(Cp)(TFP)]BF₄ (5)	трис(2-фурил)фосфин	II	[169]
SEYJEM ^a	[Pd(Cp)(C ₆ F ₅)(PPh ₃)]	—	II	[170]
SEYJEM01 ^a	[Pd(Cp)(C ₆ F ₅)(PPh ₃)]	—	II	[170]
TIHPIN	[Pd(Cp)(dppb)]BF₄ (9)	—	II	[81]
WASHED	[Pd(Cp)(PMe ₂ Ph) ₂]ClO ₄	—	II	[57]
WAWKOU	[Pd(Cp)(Ph)(PPh ₃)]	—	II	[49]
$N_{\text{BCP}} = 3$				
ALCPPD10	[Pd(Cp)(аллил)]	—	II	[171, 172]
BICKIH	[Pd ₂ (Cp)(Br)(μ -аллил- _H)(P- <i>i</i> -Pr ₃) ₂]	μ -(η^3 -C ₃ H ₄ - κ^1 C)	II	[173]
BUPTTEL	[Pd(Cp)(σ -Cp)(P- <i>i</i> -Pr ₃)]	—	II	[47]
GAFBEU01 ^a	[Pd(Cp)(Ph-аллил)]	—	II	[40]
КЕННОУ	[Pd(Cp)(P(OPh) ₂ (O-Ph- _H))]	дифенил- <i>о</i> -фениленфосфит	II	[174]
PURCOU	[Pd(C ₅ Ph ₅)(аллил-S(O)Ph)]	2-(<i>S</i> -фенилсульфинилметил)аллил	II	[175]
ТИНРАФ	[Pd(Cp)(PPh₃)₂]BF₄ (1)	—	II	[81]
ТИНРЕЈ	[Pd(Cp)(dppp)]BF₄ (8)	—	II	[81]
$N_{\text{BCP}} = 5$				
RAPGIA	[Pd(ZnCp*)(Cp*)]	—	IV	[176]
VAGJOC	[Pd(Cp*)(silane- κ^3 Si, Si', Si'')]	аллил-бис(диметилсилилпропил)силан- κ^3 Si, Si', Si''	IV	[177]

^aНекоторые структуры представлены в CSD несколькими записями: кристаллографически неэквивалентные молекулы в независимой части ячейки, изомеры, соли с разными анионами, а также переопределенные структуры. В итоговой выборке учтены все уникальные геометрии координационного полиэдра Pd–Cp.

^bCp = циклопентадиенил; σ -Cp = σ -связанный циклопентадиенил; Cp* = пентаметилциклопентадиенил; C₅Ph₅ = пентафенилциклопентадиенил; dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан; dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан; dppb = 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан; OTf = трифлат (трифторметансульфонат); Ph-аллил = 1-фенилаллил.

^cOS — формальная степень окисления, определенная по рекомендациям IUPAC [178] с использованием таблиц электроотрицательностей по Аллену.

2.2.3 Геометрические предикторы

Для количественной оценки геометрической гаптичности циклопентадиенильного лиганда были протестированы три параметра: (1) индекс асимметрии расстояний Pd–C, $I_{\text{PdC}} = \{\max[d(\text{Pd}-\text{C}_i)] - \min[d(\text{Pd}-\text{C}_i)]\} / \langle d(\text{Pd}-\text{C}_i) \rangle \times 100\%$, (где d — расстояние между атомами, $\max$ и $\min$ — наибольшее и наименьшее расстояния, угловые скобки $\langle \rangle$ — среднее арифметическое расстояний); (2) индекс альтернирования связей C–C, $I_{\text{CC}} = \{\max[d(\text{C}_{i+1}-\text{C}_i)] - \min[d(\text{C}_{i+1}-\text{C}_i)]\} / \langle d(\text{C}_{i+1}-\text{C}_i) \rangle \times 100\%$; (3) составной индекс $GI = (I_{\text{PdC}} + I_{\text{CC}})/2$. Связь каждого из этих параметров с числом критических точек связи типа (3,–1) по QTAIM была проанализирована как для PCA-, так и для DFT-геометрий. Индекс I_{CC} , вычисленный из экспериментальных данных, показал наихудшее соответствие с N_{BCP} , что объясняется низкой точностью определения позиций углерода в ранних PCA-экспериментах. Составной индекс GI наследует эту неопределенность и уступает I_{PdC} по предсказательной силе при использовании PCA-данных. На рисунке 41 представлена зависимость N_{BCP} от I_{PdC} для экспериментальных и DFT-оптимизированных геометрий. В обоих случаях наблюдается четкое разделение: структуры с $I_{\text{PdC}} < 2\%$ демонстрируют 5 BCP (VAGJOC [177], $[\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{Cp}^*)(\text{silane-}\kappa^3\text{Si},\text{Si}',\text{Si}'')]$; RAPGIA [176], кластер $[\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{Cp}^*)(\text{ZnCp}^*)_3]$), тогда как все мооядерные комплексы Pd(II) имеют $I_{\text{PdC}} > 2.5\%$ и не более 3 BCP, в том числе и $[\text{Pd}(\text{Cp}^*)(\text{Cl})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)]$ (BUSHEC [74], $I_{\text{PdC}} = 7.9\%$). Единственное исключение — $[\text{Pd}(\text{аллил})(\text{Cp})]$ ($I_{\text{PdC}} = 1.3\%$, 3 BCP) — также объясняется низким качеством ранних PCA-данных (1968 г.) [172]. Сравнение PCA- и DFT-геометрий показывает, что I_{PdC} хорошо воспроизводится расчетом для структур после 1990 г. ($R^2 = 0.96$). В DFT-геометриях, где артефакты PCA отсутствуют, граница между η^3 и η^5 становится еще более резкой: все η^5 -структуры имеют $I_{\text{PdC}} < 1\%$, η^3 -структуры — $I_{\text{PdC}} > 2.8\%$. Таким образом, I_{PdC} является простым геометрическим дескриптором гаптичности, применимым как к экспериментальным, так и к расчетным данным.

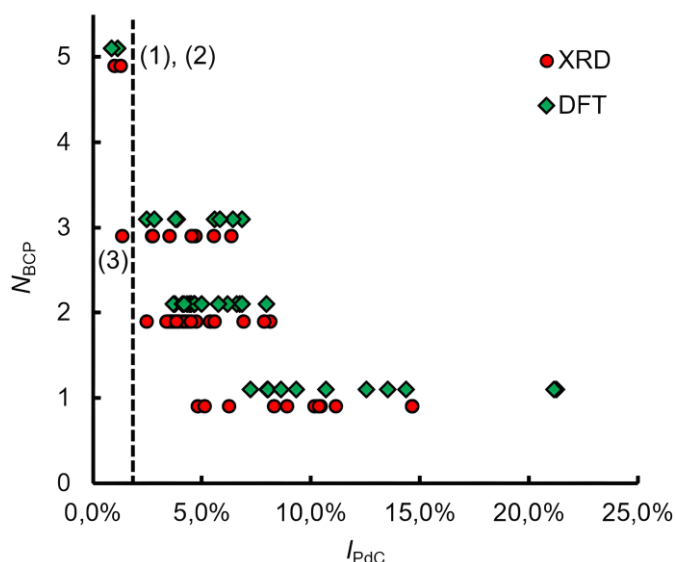


Рисунок 41 – Зависимость числа критических точек связи Pd–C (N_{BCP}) от индекса асимметрии расстояний Pd–C (I_{PdC}) для экспериментальных (PCA, ●) и DFT-оптимизированных ($r^2\text{SCAN-3c}$, ◆) геометрий моноядерных цикlopентадиенильных комплексов палладия(II). Вертикальная пунктирная линия ($I_{\text{PdC}} = 2\%$) обозначает границу между η^5 - и $\eta^3/\eta^2/\eta^1$ -типами координации. (1) — комплекс VAGJOC/[Pd^{IV}(Cp*)(silane- $\kappa^3\text{Si}, \text{Si}', \text{Si}''$)], (2) — кластер RAPGIA/[Pd^{IV}(ZnCp*)₃(Cp*)], (3) — ALCPPD10/[Pd^{II}(Cp)(аллил)] (приведены для сравнения)

2.2.4 Топологический анализ

Сводные данные (таблица 12) демонстрируют отчетливую стратификацию геометрических и топологических параметров в зависимости от числа критических точек связи Pd–C. По мере увеличения $N_{\text{ВСП}}$ от 1 до 5 наблюдается закономерное уменьшение как геометрического индекса асимметрии I_{PdC} (от ~10–12% до ~1%), так и топологических индикаторов ковалентности связи: электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ снижается с 0.076 до 0.057 ат. ед., а отношение $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ — с 1.28 до 1.18. Такое изменение параметров указывает на то, что при пониженной гаптической (η^1 , η^2) реализуются более локализованные ковалентные связи Pd–C, тогда как при η^3 - и η^5 -координации электронная плотность делокализуется на большее число центров, что приводит к ослаблению каждого индивидуального контакта.

Исключением является эллиптичность ϵ , для которой в группе с тремя ВСП зафиксировано аномально высокое стандартное отклонение (± 7.38 при среднем 4.33). Это связано с наличием двух комплексов (ТИНРАФ и ТИНРЕЈ, см. табл. 11), в которых одна из трех критических точек имеет экстремально высокую эллиптичность ($\epsilon = 36.6$ и 14.3 соответственно). Данные значения указывают на пограничный характер этих связей.

Индивидуальные топологические параметры для ключевых представителей каждого типа координации приведены в таблице 13. Во всех случаях значения $\rho(\mathbf{r})$ (0.050–0.087 ат. ед.), $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $H(\mathbf{r}) < 0$ и $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) = 1.16$ –1.51 соответствуют дативным связям с существенной ковалентной составляющей. Энергия индивидуальных связей Pd–C, оцененная по формуле Эспинозы [120, 123], закономерно убывает с ростом числа ВСР: от ~30 ккал/моль для η^1 -связей до ~17 ккал/моль для η^5 -координации, что отражает делокализацию электронной плотности на большее число центров при повышении гаптической. Наиболее показателен случай комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\sigma\text{-Cp})(\text{IPr})]$ (ZIGDAW, табл. 11), в котором сосуществуют два типа координации цикlopентадиенильных фрагментов с одним и тем же атомом Pd. Первая ВСР (Pd–C20, $d = 2.277$ Å, $\varepsilon = 0.65$) соответствует η^1 - π -связи с Cp-кольцом: ненулевая эллиптичность указывает на сохранение остаточного π -взаимодействия с соседними атомами углерода. Вторая ВСР (Pd–C2, $d = 2.116$ Å, $\varepsilon \approx 0$) представляет собой классическую σ -связь с цикlopента-1,3-диенильным лигандом, в котором заряд локализован на sp^3 -подобном атоме углерода. Различие в оценки энергии связей по Эспинозе (23.2 и 66.4 ккал/моль) и параметрах ($\rho(\mathbf{r}) = 0.069$ и 0.103 ат. ед., $V(\mathbf{r})/G(\mathbf{r}) = 1.25$ и 1.51, соответственно) количественно характеризует разницу между π - и σ -типами η^1 -координации цикlopентадиенила.

Таблица 12 – Геометрические параметры (из данных PCA и DFT) и топологические характеристики критических точек связи Pd–C для моноядерных цикlopентадиенильных комплексов палладия(II), сгруппированных по числу критических точек связи. Для каждого параметра приведено среднее значение $\pm$ стандартное отклонение.

$N_{\text{ВСР}}$	Число структур	$d(\text{Pd}-\text{C}),$ Å	$I_{\text{PdC,PCA}},$ %	$I_{\text{PdC,DFT}},$ %	$\rho(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$H(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$V(\mathbf{r})/$ $G(\mathbf{r})$	ε (диапазон)
1	11	2.239	9.5	12.2	0.0756	0.1871	–0.0184	1.2802	0.63±0.18
		±0.043	±3.3	±5.0	±0.0073	±0.0069	±0.0039	±0.0416	(0.35–0.85)
2	18	2.315	4.7	5.1	0.0652	0.1756	–0.0133	1.2306	1.20±0.45
		±0.038	±1.6	±1.2	±0.0051	±0.0068	±0.0025	±0.0316	(0.49–2.44)
3 ^a	8	2.340	3.9	4.7	0.0619	0.1827	–0.0114	1.1988	4.33±7.38
		±0.038	±1.7	±1.7	±0.0043	±0.0165	±0.0018	±0.0256	(0.70–36.59)
5 ^b	2	2.390	1.1	1.0	0.0569	0.1759	–0.0097	1.1785	3.77±1.22
		±0.055	±0.2	±0.2	±0.0060	±0.0193	±0.0021	±0.0165	(2.37–6.12)

^a Большое стандартное отклонение ε в группе с тремя ВСР обусловлено двумя статистическими выбросами — ТИПРАФ ($\varepsilon = 36.6$) и ТИПРЕЖ ($\varepsilon = 14.3$), которые соответствуют пограничному состоянию $\eta^3 \rightarrow \eta^2$ координации; для остальных η^3 -структур в группе $\varepsilon = 2.67 \pm 1.15$

^b Группа с $N_{\text{ВСР}} = 5$ включает эталонные 18-электронные комплексы Pd(IV) VAGJOC и RAPGIA.

Таблица 13 – Топологические параметры критических точек связи Pd–C для избранных представителей различных типов координации.

$N_{\text{ВСР}}$	CCDC	Формула	$d(\text{Pd}-\text{C}), \text{\AA}$	$\rho(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$H(\mathbf{r}),$ ат. ед.	$V(\mathbf{r})/$ $G(\mathbf{r})$	ε	E_i^b
1	KOVYEB	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{CH}_2\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{-piperidine}))]$	2.172	0.0865	0.1912	-0.0245	1.34	0.35	30.4
1	ZIGDAW	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\sigma\text{-Cp})(\text{NHC})]^a$	2.277	0.0687	0.1754	-0.0150	1.25	0.65	23.2
			2.116	0.1025	0.1368	-0.0358	1.51	0.01	66.4
2	ТИНPIN	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppb})]\text{BF}_4$	2.295	0.0676	0.1770	-0.0143	1.24	0.91	21.9
			2.317	0.0650	0.1740	-0.0130	1.23	1.1	22.9
3	ALCPPD10	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{аллил})]$	2.303	0.0665	0.1916	-0.0130	1.21	1.68	23.2
			2.303	0.0657	0.2259	-0.0120	1.17	4.73	25.2
			2.301	0.0667	0.1936	-0.0131	1.21	1.61	23.4
	ТИНPAF	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	2.301	0.0669	0.1681	-0.0142	1.25	0.82	22.1
			2.342	0.0618	0.1729	-0.0115	1.21	1.56	20.8
			2.374	0.0586	0.1756	-0.0095	1.18	36.6	19.7
5	VAGJOC	$[\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{Cp}^*)(\text{silane})]$	2.452	0.0501	0.1544	-0.0073	1.16	4.97	17.1
			2.450	0.0507	0.1559	-0.0075	1.16	4.18	17.5
			2.424	0.0529	0.1595	-0.0084	1.17	2.72	17.8
			2.431	0.0521	0.1599	-0.0079	1.17	4.73	16.9
			2.448	0.0509	0.1585	-0.0075	1.16	6.12	16.7

^a ZIGDAW: первая строка — η^1 - π -связь с Cp-кольцом; вторая строка — η^1 - σ -связь с цикlopenta-1,3-диенильным лигандом.

^b $E_i/(\text{ккал моль}^{-1}) = -313.75V(\mathbf{r})$ [120, 123], указанное выражение помимо оценки энергии водородных связей было эффективно использовано для оценки энергии дативных связей в соединениях олова [130].

Выводы по разделу 2.2

- 1) На основе QTAИМ-анализа 39 цикlopентадиенильных комплексов Pd(II) предложено различать формальную геометрическую гаптичность η_G (по числу контактов Pd–C) и эффективную топологическую гаптичность η_Q (по числу критических точек связи Pd–C, ВСР). Для Pd(II) эти величины систематически расходятся: $\eta_G = 5$, тогда как $\eta_Q \leq 3$. Расчётный протокол (PBE0-D3/def2-TZVP//r2SCAN-3с) валидирован на ферроцене и Pd(аллил)(Cp).
- 2) Ни в одном из 39 исследованных комплексов Pd(II), включая синтезированные и структурно охарактеризованные соединения **1**, **2**, **5**, **8**, **9**, не обнаружено пяти ВСР. Число критических точек варьируется от 1 до 3, что соответствует η_Q^1 -, η_Q^2 - или η_Q^3 -типу связывания. В отличие от этого, эталонные 18-электронные системы (ферроцен, комплексы Pd(IV)) закономерно демонстрируют 5 ВСР. Энтальпия гомолитической диссоциации Pd–Cp (74.5 ккал/моль) практически совпадает с таковой для Pd–allyl (69.5 ккал/моль), что является независимым энергетическим доказательством η_Q^3 -подобного характера связывания Cp-лиганда в Pd(II).

- 3) Физической причиной пониженной гаптической ($\eta_Q \leq 3$) является d^8 -электронная конфигурация Pd(II) и его стремление к 16-электронной оболочке, характерной для плоскоквадратных комплексов. Понижение гаптической до η^3 восстанавливает оптимальную электронную конфигурацию. Промежуточные значения $N_{\text{ВСР}}$ (η^2 и η^1) отражают дальнейшее «проскальзывание» металла по π -поверхности лиганда вплоть до образования локализованной σ -связи, что согласуется с концепцией гаптотропного сдвига, разработанной ранее в научной литературе для инденильных и цикlopентаденильных систем. Тенденция к понижению гаптической сохраняется для замещённых Ср-лигандов (Cp^* , C_5Ph_5).
- 4) Геометрический параметр I_{PdC} , вычисляемый из стандартных кристаллографических данных, позволяет проводить первичную дискриминацию типа координации. За исключением одного случая, связанного с низким качеством ранних РСА-данных, мооядерные комплексы Pd(II) имеют $I_{\text{PdC,РСА}} > 2.5\%$, тогда как две η^5 -структуры — $I_{\text{PdC,РСА}}(\text{ср.}) = 1.1\%$. Таким образом, граница $I_{\text{PdC}} \approx 2\%$ эмпирически разделяет η^5 - и $\eta^3/\eta^2/\eta^1$ -координацию. Итоговые пороговые значения (95% доверительный интервал) составляют: для объединенной группы η^3/η^2 — $I_{\text{PdC,РСА}} = 3.8\text{--}5.1\%$, $I_{\text{PdC,DFT}} = 4.4\text{--}5.6\%$; для η^1 -структур соответствующие интервалы равны 7.3–11.7% (РСА) и 8.8–15.6% (DFT).

2.3 Полимеризация мономеров норборненового ряда

Норборнен (НБ) и его производные (НБ-Р) являются доступным и перспективным классом циклоолефинов для применения в качестве мономеров [85, 179–181]. Их источниками являются крупнотоннажные продукты нефтепереработки: цикlopентадиен, этилен, алкены [182]. Существуют два основных метода полимеризации циклоолефинов. Первый — полимеризация с раскрытием цикла (рисунок 42) под действием катализаторов метатезиса [183, 182, 184, 185, 179, 180], который хорошо разработан, благодаря работам групп Широка [183, 186], Граббса [187–189], Ховейды [190, 191] и др. Метатезисные полимеры используются в качестве маслoпоглотителей, вибро- и звукопоглощающих материалов, а также материалов с повышенной ударной вязкостью и коррозионной стойкостью. Коммерчески доступные катализаторы на основе комплексов рутения

[185] обладают высокой каталитической активностью, устойчивостью к функциональным группам.

Второй путь полимеризации циклоолефинов — по каталитической реакции присоединения (аддитивная полимеризация, рисунок 42) [85, 179, 180, 182], образующиеся при этом полимеры не содержат двойных связей. Аддитивные полимеры норборнена (**ПНБ**) и его производных проявляют комбинацию уникальных свойств (например, высокая прозрачность, низкое двойное лучепреломление, показатель преломления на длине волны 589 нм от 1.49 до 1.65, химическая стойкость по отношению к кислотам и щелочам, температура начала разложения 420 °С), что делает их привлекательными для применения в оптике и микроэлектронике, мембранном газоразделении и первапорации [182, 192–194]. В промышленности аддитивные полимеры НБ и его производных выпускаются компанией Promerus LLC (США) с использованием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля. Тем не менее аддитивная полимеризация циклоолефинов ряда НБ (особенно с полярной функциональной группой) процесс сложный для реализации и для него еще не разработаны катализаторы, которые могли бы сравниться по эффективности с катализаторами Граббса для метатезисной полимеризации. Таким образом задача поиска новых каталитических систем, обладающих высокой активностью и толерантностью к функциональным группам, остается актуальной.



Рисунок 42 – Основные пути полимеризации НБ и его производных, а также нумерация атомов углерода в молекуле мономера

Каталитические системы, основанные на соединениях переходных металлов (Ti, Zr, Ni и Pd), используются для аддитивной полимеризации мономеров норборненового ряда [85, 179, 180]. Обычно для их активации применяются бор- и/или алюминийорганические соединения. Однако, эти элементоорганические сокатализаторы чувствительны к кислороду и влаге, часто пирофорны и не всегда доступны, а также увеличивают количество остатков катализатора в полученном полимере [195]. По аналогии с металлоценовыми катализаторами полимеризации

α -олефинов [196], наиболее перспективными для полимеризации НБ и его производных представляются катализаторы на основе катионных металлоорганических комплексов палладия со связью металл-углерод, модифицированных стабилизирующим лигандом(ами) и слабо координирующим анионом. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами, в наиболее распространенном варианте, используют реакцию замещения атома галогена (например, используя AgBF_4 или $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$, где BAr_4^{F} — тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат) в нейтральном комплексе, содержащем связь $\text{Pd}-\text{C}$, в присутствии лабильного лиганда или непосредственно субстрата [85, 179, 180]. Однокомпонентные катализаторы для полимеризации норборненов встречаются нечасто и, за редким исключением [197], проявляют низкую каталитическую активность [179]. Имеется достаточно большое количество примеров реализации такой концепции формирования каталитических систем. Наиболее известные из них включают катализаторы на основе метильных [198–200], π -аллильных [201–203], η^3 - α -замещенных-бензильных [204], а также циннамильных комплексов палладия [197, 205, 206], часто модифицированных объемными фосфорорганическими или N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. В свою очередь, циклопентадиенильные комплексы палладия практически не изучены в качестве предшественников катализаторов для полимеризации норборнена.

2.3.1 Полимеризация норборнена

Циклопентадиенильные комплексы палладия **1–11** были протестированы в качестве предшественников катализаторов полимеризации норборнена (рисунок 43).

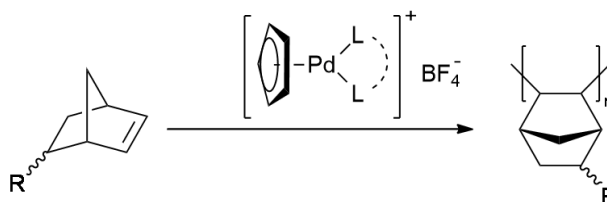


Рисунок 43 – Схема аддитивной полимеризации норборнена и его производных

В индивидуальном виде комплексы были неактивны, однако обнаружено, что исследуемые Pd -комплексы при добавлении эфирата трифторида бора к реакционной смеси катализировали полимеризацию НБ [169, 207–209]. Этот факт оказался неожиданным, т.к. ранее [5, 6] было показано, что для активации

нейтральных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия необходимо применение традиционных бор- и/или алюминийорганических сокатализаторов. Полученные результаты (рисунок 44) позволяют сделать вывод, что средняя (или кажущаяся) активность ($A_{\text{ср.}}$) каталитических систем типа (1—11)/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, рассчитанная как отношение массы образовавшегося полимера ко времени реакции и количеству загруженного соединения переходного металла (в (кг ПНБ) (моль Pd) $^{-1}$ (ч) $^{-1}$), существенно зависит от природы фосфорорганического лиганда при палладии.

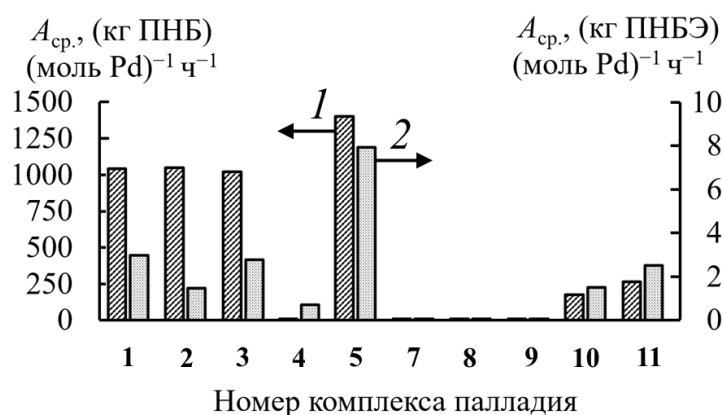


Рисунок 44 – Результаты полимеризации НБ (1) и НБЭ (2) в присутствии каталитических систем состава (1—11)/ $25\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Условия реакции: (1) для полимеризации НБ: $n(\text{Pd}) = 3$ мкмоль, $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$, $T = 25$ °С, $t = 5$ мин, $[\text{НБ}]_0 = 4.8$ моль/л, растворитель — толуол; (2) для полимеризации НБЭ: $n(\text{Pd}) = 1.8$ мкмоль, $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000$, $T = 75$ °С, $t = 24$ ч, $[\text{НБЭ}]_0 = 3.8$ моль/л, растворитель — толуол.

В ряду комплексов палладия с монофосфинами активность обсуждаемых каталитических систем в полимеризации НБ (рисунок 44) возрастает со снижением основности и, вероятно, стерической загруженности лигандов (электронный параметр ($\nu_{\text{Ni}(\text{CO})}$) и конический угол по Толману в ряду лигандов ТОМРР , PPh_3 , TFP составляют по литературным данным 2058, 2069, 2078 см^{-1} [91, 210, 211] и 176, 145, 133° [91, 210, 212] соответственно). Например, комплекс с трифурилфосфиновым лигандом 5 демонстрирует при 25 °С среднюю активность в 1400 (кг ПНБ) (моль Pd) $^{-1}$ ч $^{-1}$. А введение в координационную сферу палладия дифосфинов (рисунок 44) приводит к существенному падению активности для лигандов, образующих шести- и семичленные хелатные циклы, вплоть до полного её исчезновения в случае dppf . При увеличении размера хелатного цикла дифосфина полимеризационная активность снова увеличивалась. Полученные результаты связаны с несколькими тенденциями. Так, близкие закономерности наблюдались в работе [213], где изучалась каталитическая активность в

полимеризации НБ систем состава $\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{Cl}_2/100\text{MAO}$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppb}, \text{dpppt}$). Авторами было выдвинуто предположение, что лиганды с относительно большим натуральным углом захвата (bite angle), такие как dppp (91° — [214]), dppb (98° — [214]), dppf (101° — [215]), могут обеспечивать меньшее пространство в координационной сфере переходного металла, а также большие стерические препятствия для полимеризации норборнена по механизму миграционного внедрения и, следовательно, снижать активность полимеризации. В качестве противоположной тенденции наблюдаемое повышение активности при использовании более крупных лигандов, таких как dpprt и dpphex , может быть объяснено уменьшением хелатного эффекта, что приводит к более легкому раскрытию хелатного кольца, которое дополнительно усилено взаимодействием с кислотой Льюиса. С другой стороны, следует иметь в виду, что в бидентатах, содержащих 1,5-пентановые мостики и более, лиганды проявляют свойства экзобидентатных, т.е. склонны к образованию биметаллических комплексов с мостиково-связанными фосфинами [81, 213]. Последние по своим стерическим параметрам [98] близки к аналогичным по составу монофосфиновым комплексам палладия.

Комплекс **1** был выбран для изучения влияния условий реакции (температура, концентрация катализатора и природа кислоты) на выход ПНБ и среднюю активность (таблица 14) [216].

Увеличение количества сокатализатора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) в реакционной смеси приводит к существенному росту средней активности катализатора (рисунок 45). Так при отношении $[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0 = 200$ конверсия мономера в полимер за 5 мин реакции достигает 61.5%, что соответствует активности в $3450 \text{ (кг НБ) (моль Pd)}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Замена эфира трифторида бора на AlCl_3 (в форме раствора безводного AlCl_3 в дихлорэтано) также приводит к активации каталитического предшественника, однако активность каталитической системы оказывается несколько меньшей. В свою очередь добавление кислоты Брэнстеда ($\text{H}(\text{OEt}_2)_2 \cdot \text{BF}_4$) в интервале отношений $[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0 = 1\text{--}100$ в качестве сокатализатора приводит образованию малоактивных катализаторов (активность не превышала $50 \text{ (кг НБ) (моль Pd)}^{-1} \text{ ч}^{-1}$).

Стоит отметить, что добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ или AlCl_3 к фиолетовым растворам комплекса **1** приводило к быстрому изменению цвета на светло-коричневый или желтый, что позволяет предположить, что η^5 -циклопентадиенильные комплексы палладия превращаются в другие формы палладия, например η^1 -циклопентадиенильные изомеры, хлоридные или фторидные комплексы

(алкильные и галогенидные комплексы палладия с трифенилфосфином окрашены в желтый цвет). При добавлении $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\cdot\text{BF}_4$ окраска раствора комплекса **1** сохранялась фиолетовой. Средняя активность каталитической системы $1/50\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ возрастает с ростом концентрации катализатора в реакционной смеси (рисунок 46). Наблюдаемая зависимость линеаризуется в координатах $A_{\text{ср.}}^{-1} - [\text{Pd}]_0^{-1}$ ($R^2 = 0.980$) и может быть описана эмпирическим уравнением: $A_{\text{ср.}} = [\text{Pd}]_0 / (1.815 \cdot 10^{-7} + 4.09 \cdot 10^{-4} [\text{Pd}]_0)$. Таким образом при высоких молярных отношениях $[\text{HB}]_0:[\text{Pd}]_0$ (таблица 14, опыты 1–6) катализатор сохраняет каталитическую активность, однако требуется существенное увеличение времени реакции для получения высоких значений конверсии HB в полимер.

Таблица 14 – Влияние температуры и количества катализатора на выход ПНБ и среднюю активность

№	$[\text{HB}]_0:[\text{Pd}]_0$	$[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0$	$n(\text{Pd})$, мкмоль	T , °C	t , мин	$[\text{HB}]_0$, моль/л	Выход, %	TON	$A_{\text{ср.}}$
1	5000	50	3.0	25	5	4.8	29	1420	1600
2	10000	50	1.5	25	10	4.8	25	2480	1400
3	15000	50	1.0	25	15	4.8	20	2990	1120
4	20000	50	0.8	25	20	4.8	16	3260	920
5	40000	50	0.4	25	40	4.8	8	3160	445
6	80000	50	0.2	25	80	4.8	5	4000	280
7	19000	50	1.5	30	9	7.5	12	2340	1470
8	19000	50	1.5	50**	9	7.5	34	6740	4230
9	19000	50	1.5	70****	9	7.5	48	9480	5960
10	19000	50	1.5	90*****	9	7.5	46	9200	5780
11	16000	100	4.0	70	20	7.5	87	13900	3920
12	80000	100	0.8	70	330	7.5	48	38400	656
13	80000	100	0.8	70	1030	7.5	96	76800	420
14	160000	100	0.4	70	1030	7.5	32	51200	280
15	320000	100	0.2	70	5640	7.5	59	188800	188

*Растворитель — толуол; $A_{\text{ср.}}$ — средняя активность в (кг ПНБ) $(\text{моль Pd})^{-1} (\text{ч})^{-1}$.

** $M_\eta > 1.0 \times 10^6$ Да (образец частично растворим в 1,2,4-трихлорбензоле при 135 °C, определение молекулярной массы выполнено для растворенной фракции ПНБ). Оценено на основании определения характеристической вязкости (135 °C, 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка — Куна — Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [217, 218]. *** $M_\eta = 1.1 \times 10^6$ Да. **** $M_\eta = 0.89 \times 10^6$ Да.

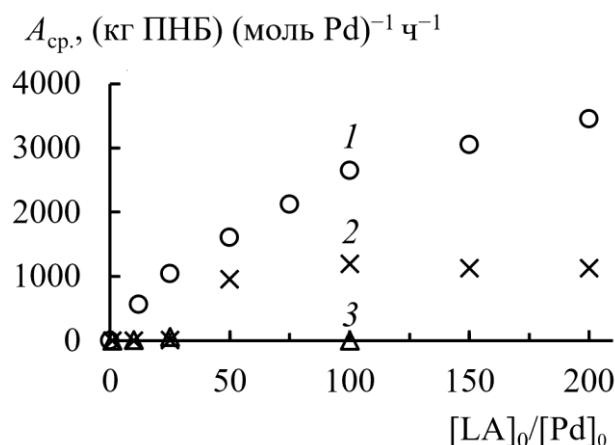


Рисунок 45 – Зависимость средней активности катализатора в полимеризации НБ: от молярного соотношения и природы кислоты в реакционной смеси ($LA = BF_3 \cdot OEt_2$ (1), $AlCl_3$ (2); $H(OEt_2)_2 \cdot BF_4$ (3)). Условия реакции: каталитическая система — **1**/ mLA , $n(Pd) = 3$ мкмоль, $[NB]_0:[Pd]_0 = 5000$, $T = 25$ °C, $t = 5$ мин, $[NB]_0 = 4.8$ моль/л, растворитель — толуол

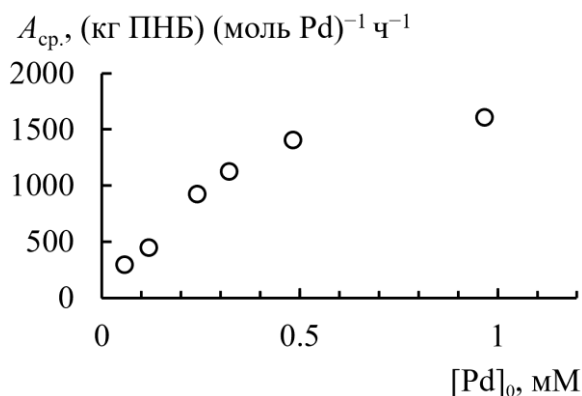


Рисунок 46 – Зависимость средней активности катализатора в полимеризации НБ от начальной концентрации **1**. Каталитическая система — **1**/ $50BF_3 \cdot OEt_2$, $T = 25$ °C, $[NB]_0 = 4.8$ моль/л

Также было исследовано влияние температуры реакции на каталитическую активность и M_n . Для **1** наибольшая каталитическая активность, до 5960 (кг НБ)(моль Pd)⁻¹ ч⁻¹, была получена при 70 °C (табл. 14, опыт 9). При более высокой температуре 90 °C было обнаружено снижение каталитической активности, вероятно, из-за разложения или нестабильности активных комплексов (табл. 14, опыт 10). При температуре опыта 70 °C и отношении $[B]_0:[Pd]_0 = 100$ удалось существенно уменьшить концентрацию комплекса **1** и, следовательно, понизить молярное содержание палладия в смеси практически до 3 ppm (табл. 14, опыт 15). Производительность катализатора достигла $TON = 188800$. Что находится на уровне других известных катализаторов аддитивной полимеризации норборнена (для сравнения: $TON = 186000$ [5], $TON = 215000$ [197]).

Для нескольких образцов ПНБ, полученных при повышенных температурах синтеза, удалось выполнить определение вязкости растворов и рассчитать средне-вязкостные молекулярные веса продуктов, которые достигали $M_n = 1.1 \times 10^6$ Да. Полученные образцы ПНБ в большинстве своем не растворимы в доступных для ВЭЖХ растворителях (толуол, ТГФ, хлороформ, 1,2-дихлорэтан), что не позволило выполнить определение молекулярно-весовых характеристик полимера методом гель-проникающей хроматографии. Стоит отметить, что образование нерастворимых ПНБ в присутствии палладиевых катализаторов явление довольно распространенное и обычно его объясняют [6] получением полимеров с чрезвычайно высокой молекулярной массой, которая может быть обусловлена дополнительным сшиванием цепей по механизму катионной полимеризации. Анализ ПНБ был выполнен методом ИК-спектроскопии в таблетке KBr и полученные спектральные данные хорошо согласуются с результатами опубликованными ранее для аддитивных ПНБ [219]

2.3.2 (Со)полимеризация производных норборнена

Было проведено скрининговое исследование обсуждаемых катионных *цис*(*бис*)фосфиновых и дифосфиновых циклопентадиенильных комплексов палладия в реакции полимеризации НБЭ (рисунок 44). Полимеризация этого мономера также затрудняется наличием *эндо*-изомера мономера (более 50% исходного субстрата) [199, 220]. Предполагают, что это обусловлено координацией субстрата через атом кислорода к переходному металлу (схема 3) и закрытием необходимого свободного координационного места в *цис*-положении по отношению к активной связи Pd–C [221], при этом наличие в координационной сфере палладия в *транс*-положении к связи Pd–O объемного фосфина или NHC-карбена должно ослаблять такое взаимодействие.

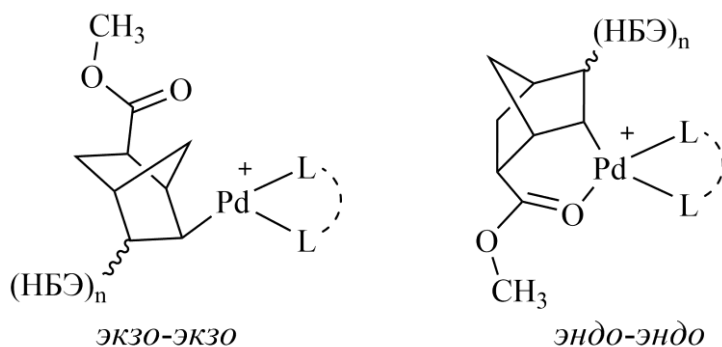


Рисунок 47 – Предполагаемые структуры интермедиатов в полимеризации *экзо*-НБЭ (слева) и *эндо*-НБЭ (справа) согласно [221]. Анион опущен

Сравнительный анализ экспериментальных данных по каталитической активности в гомополимеризации НБЭ (рисунок 44) позволяет сделать вывод о том, что наибольшую активность в полимеризации НБЭ проявляют системы, содержащие в составе палладиевого комплекса трифенилфосфиновый или *трис*(2-фурилфосфиновый) лиганды. При этом общий тренд по влиянию природы фосфорорганического лиганда на среднюю активность катализатора совпадает с результатами для полимеризации НБ. Высокую активность проявляет комплекс 5, что является весьма любопытным. Так как согласно распространенной концепции [199, 222] для эффективной полимеризации НБЭ, содержащем *эндо*-изомер необходимо наличие в каталитически активном комплексе объемного фосфорорганического или ННС-карбенового лиганда. Но согласно оценке Андерсена [212] конический угол по Толману для *трис*(2-фурилфосфина) составляет 133° , что не позволяет его классифицировать как стерически затрудненный. В связи с чем была проведена количественная оценка конического угла непосредственно для комплекса 5 исходя из данных РСА. 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 [223]: $\theta_i = \alpha + \arcsin(r/d)$, а $\Theta = \frac{2}{3}\Sigma\theta_i$, где α равен максимальному углу между атомами фосфора, металла (Pd) и водорода в заместителе, d — расстояние от металла до соответствующего атома водорода, $r = 1.2 \text{ \AA}$ — Ван-дер-Ваальсовский радиус [224, 225] атома водорода. Для сравнения была проведена также оценка конических углов для комплексов палладия(II) с лигандом TFP из литературных данных РСА [106, 107]. Результаты расчета Θ , °: 149 (5), 149 ($[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$) и 147 (*цис*- $\text{Pd}(\text{TFP})_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Из полученных данных следует, что лиганд TFP в комплексах Pd(II) сопоставим по стерической затрудненности с PPh_3 .

Как видно из представленных в таблице 15 данных, как и в случае полимеризации НБ добавление эфира трифторида бора существенно увеличивает конверсию НБЭ в продукт, однако при увеличении мольного отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ к Pd до 60, напротив, наблюдается снижение каталитической активности. Эта тенденция противоположна данным для полимеризации НБ. Ее можно объяснить частичной диссоциацией необходимых для превращения *эндо*-изомера НБЭ фосфорорганических лигандов из координационной сферы палладия при высоких отношениях $[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0$. Полученные значения активности каталитических систем состава типа (1–5)/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ сопоставимы с уровнем эффективных катализаторов полимеризации НБЭ, модифицированных третичными фосфинами,

представленных в литературе [5, 199, 226–231], однако менее активны, чем циннамилные комплексы палладия [197], модифицированные объемными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (для сравнения: система $[\text{Pd}(\text{dba})_2]/[\text{TTPB}]/[\text{PCy}_3]$ — $A_{\text{ср.}} = 5,4$ [230]; $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{P-}t\text{-Bu})/\text{NaBAr}^{\text{F}}$ — $A_{\text{ср.}} = 9$ [199]; $[\text{SIMesPd}(\text{Cinnamyl})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ — $A_{\text{ср.}} = 22$ [197] (кг ПНБЭ) $(\text{моль Pd})^{-1}(\text{ч})^{-1}$).

Таблица 15 – Результаты полимеризации НБЭ в присутствии каталитической системы состава $1/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ *

$[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0$	Выход, %	TON	$A_{\text{ср.}}$, (кг ПНБЭ) $(\text{моль Pd})^{-1}(\text{ч})^{-1}$	$M_w/10^3$	M_w/M_n
0	0	—	—	—	—
5	31	160	4.8	21	1.7
10	46	235	7.1	25	1.7
20	68	345	10.5	38	1.6
40	60	300	9.2	30	1.9
60	52	265	8.1	27	1.9

*Условия реакции: $T = 75^\circ\text{C}$, $n(\text{Pd}) = 15.2$ мкмоль, $[\text{мономер}]_0:[\text{Pd}]_0 = 500$, растворитель — толуол (до общего объема $V_0 = 2.0$ мл), время реакции — 5 ч; $A_{\text{ср.}}$ — средняя активность в (кг поли(5-метоксикарбонилнорборнена)) $(\text{моль Pd})^{-1}(\text{ч})^{-1}$; молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель — тетрагидрофуран).

Результаты мониторинга убыли содержания мономеров в реакционной смеси методом ^1H ЯМР при $T = 40^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 48. Было установлено, что убыль двух форм мономеров (*эндо*-НБЭ и *экзо*-НБЭ) практически идентична и соответствует их исходному соотношению (1:1). Это указывает на то, что каталитическая система $1/12\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ полимеризует оба изомера с близкой скоростью. Кроме того, в реакционной смеси детектируются сигналы от исходного комплекса **1**: триплет от η^5 -циклопентадиенила при 5.0 м.д. с $J_{\text{PH}} = 2.1$ Гц и группа сигналов от трифенилфосфина в диапазоне от 7.0 до 7.5 м.д.

Расчет содержания η^5 -циклопентадиенильной группы при палладии демонстрирует снижение ее концентрации в реакционной смеси на 25% через 2 часа и на 40% через сутки от начала реакции. Таким образом в условиях эксперимента, в каталитический цикл вовлекается только некоторая доля исходного комплекса **1**.

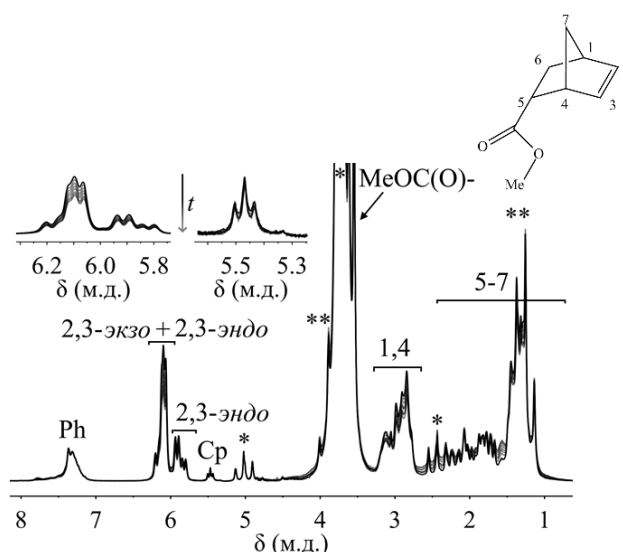


Рисунок 48 – ^1H ЯМР-спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции (* — сигналы от растворителя и его сателлитов ($J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 155$ Гц) в спектре, ** — сигналы от $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; сигналы от НБЭ пронумерованы согласно схеме 1). Условия реакции: каталитическая система — $1/12\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $n(\text{Pd}) = 15$ мкмоль, $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 50$, $V_0 = 0.6$ мл, $T = 40$ °С, растворитель — 1,2-дихлорэтан

С учетом полученных результатов по гомополимеризации НБЭ была исследована активность в сополимеризации норборнена с НБЭ и 5-фенилнорборненом каталитической системы на основе наиболее активного каталитического предшественника $5/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (табл. 16). Все эксперименты проводились в толуоле при 80 °С в атмосфере аргона. Данная каталитическая система проявила активность до 11 (кг сополимера) $(\text{моль Pd})^{-1} \text{ч}^{-1}$ в сополимеризации НБ с НБЭ. Это сопоставимо по активности и молекулярно-весовым характеристикам продуктов с другими каталитическими системами на основе комплексов палладия и никеля [199, 232, 233]. Экспериментально было установлено, что увеличение содержания НБЭ существенно отражается на активности каталитической системы, которая снижается при увеличении мольной доли производного норборнена (таблица 16), при этом активность в сополимеризации НБ с ФНБ на порядок выше, что обусловлено его более высокой реакционной способностью [234]. На рисунке 49 приведены ^1H ЯМР-спектры сополимеров типа НБ–НБЭ, полученных в присутствии системы $5/30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Во всех спектрах ^1H ЯМР наблюдается характерный пик в районе 3.5–3.9 м.д., относящийся к сложноэфирной группе. Содержание НБЭ в сополимере рассчитывалось из данных ^1H ЯМР по ранее опубликованным формулам [232, 233].

Таблица 16 – Результаты сополимеризации НБ и НБ-Р в присутствии каталитической системы состава 5/30BF₃·OEt₂*

НБ-Р	[НБ-Р] ₀ : [НБ] ₀	Выход, %	TON	A _{ср.} , (кг СПМ) (моль Pd) ⁻¹ (ч) ⁻¹	χ _{НБ-Р} , %	M _w /10 ³	M _w /M _n
НБЭ	100:0	48	960	6.1	100	16	2.0
НБЭ	10:90	89	3560	11.9	7	62	2.5
НБЭ	20:80	82	3260	11.5	15	46	2.2
НБЭ	30:70	67	2670	10.0	22	38	2.4
НБЭ	40:60	58	2320	9.1	26	15	2.2
НБЭ	50:50	29	1160	4.7	25	16	2.4
ФНБ	100:0	53	2120	72.9	100	56.5	2.3
ФНБ	10:90	85	3380	71.9	8	424**	—
ФНБ	20:80	95	3780	83.4	17	447**	—
ФНБ	30:70	93	3710	86.6	29	432**	2.3
ФНБ	40:60	97	3880	96.8	38	367	5.4
ФНБ	50:50	96	3820	100.2	48	360	6.0

*Условия реакции: T = 80 °C, n(Pd) = 3.3 мкмоль, [мономер]₀: [Pd]₀ = 4000, [B]₀: [Pd]₀ = 30, растворитель — смесь 1,2-дихлорэтана (0.56 мл) и толуола (до общего объема V₀ = 4.2 мл), время реакции — 5 ч; A_{ср.} — средняя активность в (кг сополимера) (моль Pd)⁻¹ (ч)⁻¹, χ_{НБ-Р} — мольная доля звеньев производного норборнена (НБ-Р) в сополимере, % (для НБЭ определено по данным ¹H ЯМР, для ФНБ оценено на основании ИКС); молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель — толуол).

**M_n, оценено на основании определения характеристической вязкости (135 °C, 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка — Куна — Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [217, 218].

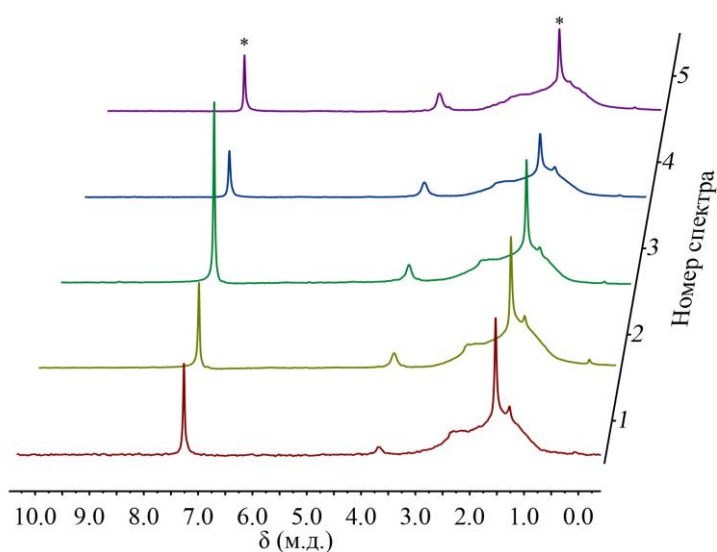


Рисунок 49 – ¹H ЯМР-спектры для сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении [НБЭ]₀: [NB]₀: 1 — 10:90; 2 — 20:80; 3 — 30:70; 4 — 40:60; 5 — 50:50 (* — сигналы от растворителя и примесей в нем). Условия экспериментов см. в табл. 16

В спектрах ЯМР ^1H всех синтезированных полимеров отсутствуют олефиновые протоны в области 5,6–6,4 м.д., что подтверждает насыщенный характер образующихся основных цепей. В ИК спектре (рисунок 50) сополимеров наблюдаются характеристичные полосы при 940 см^{-1} и 1450–1475 см^{-1} от кольца бицикло[2.2.1]гептана, а также при 1735–1740 см^{-1} от карбонильных групп. Интенсивность последних также возрастает с увеличением содержания звеньев НБЭ в цепи сополимера.

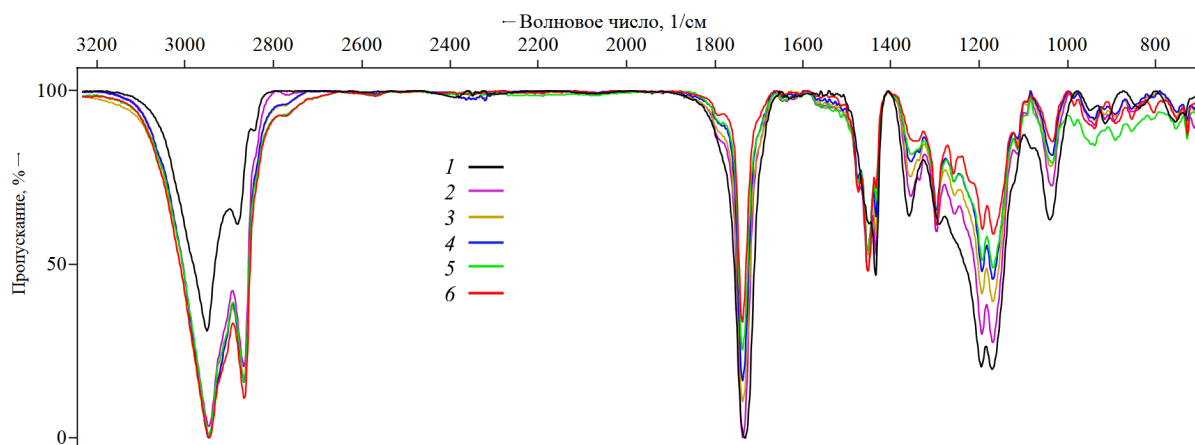


Рисунок 50 – ИК спектры (таблетка KBr) для (а) сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении $[\text{НБЭ}]_0:[\text{НБ}]_0$: 1 — 100:0, 2 — 50:50, 3 — 40:60, 4 — 30:70, 5 — 20:80, 6 — 10:90

Полученные образцы гомополимеров 5-фенилнорборнена были детально охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии в силу низкой информативности спектров ^1H ЯМР. На рисунке 51 представлен спектр поглощения полифенилнорборнена, полученного в присутствии каталитической системы $5/30\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (таблица 16). В спектре полифенилнорборнена наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний С-Н связей фенильного кольца на 3084, 3059 и 3024 см^{-1} , маскируя плечо от CH_2 -мостиковых групп, а также полосы валентных колебаний С-Н связей на 2946 см^{-1} от СН групп и на 2874 см^{-1} от CH_2 групп основного норборнанового кольца. Группа составных полос и обертонов неплоских деформационных колебаний С-Н связей фенильного заместителя наблюдается на 1940, 1866, 1800 и 1742 см^{-1} . Скелетные колебания бензольных колец (валентные $\text{C}=\text{C}$ ароматические) идентифицируются группой полос на 1600 и 1582 см^{-1} и группой — на 1494 и 1450 см^{-1} , которая накладывается на полосы С-Н деформационных ножничных колебаний CH_2 групп норборнанового фрагмента на 1465 см^{-1} (мостиковые) и 1450 см^{-1} . Также в спектре наблюдается полоса на 1335 см^{-1} от СН групп алифатической части и набор интенсивных полос

на 753, 728, 718 и 698 см^{-1} , соответствующий неплоским деформационным колебаниям СН-групп. Остальная часть спектра в области от 1300 до 800 см^{-1} малоинформативна и не пригодна для качественной характеристики в ИК-спектроскопии. В данной части спектра проявляются полосы, относящиеся к веерным и крутильным С-Н деформационным колебаниям CH_2 групп, а также к скелетным деформациям, т.е. к колебаниям алифатических С-С связей (1300–1100 см^{-1}), к маятниковым колебаниям CH_2 групп, деформационным колебаниям СН групп и скелетным деформациям норборнанных колец (1100–700 см^{-1}) и плоских деформационных колебаниях С-Н связей ароматических колец (1225–950 см^{-1}).

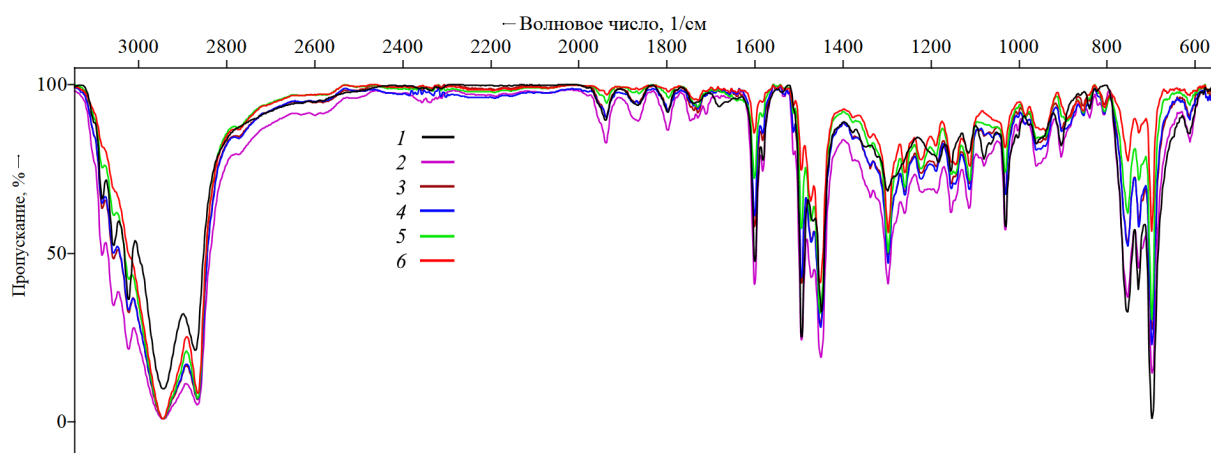


Рисунок 51 – ИК спектры (таблетка KBr) для сополимеров НБ с ФНБ с начальной загрузкой мономеров в соотношении $[\text{ФНБ}]_0:[\text{НБ}]_0$: 1 — 100:0, 2 — 50:50, 3 — 40:60, 4 — 30:70, 5 — 20:80, 6 — 10:90;. Условия экспериментов см. в табл. 16

Оценку соотношения звеньев норборнена и фенилнорборнена в сополимерах (табл. 16) производили по ИК-спектрам полученных образцов, т.к. только образцы гомополимеров и сополимеров с высоким содержанием звеньев ФНБ (40 и 50%) были в достаточной степени растворимы в дейтерохлороформе. Отнесение полос в спектрах сополимеров аналогичное отнесению в спектрах для полифенилнорборнена. Расчет доли звеньев фенилнорборнена в сополимерах осуществляли по формуле:

$$\text{Доля ФНБ} = \frac{A(1471) - K_1 \cdot (A(1451) - K_2 \cdot A(1494))}{A(1471)},$$

где $A(1471)$ - оптическая плотность полосы на 1471 см^{-1} в спектре сополимера; K_1 - коэффициент, определяемый из спектров полинорборнена по формуле: $K_1 = \frac{A(1474)}{A(1450)} = 0.655$; K_2 - коэффициент, определяемый из спектров полифенилнорборнена по формуле:

$K_2 = \frac{A(1449)}{A(1494)} - K_3 = 0.556$; K_3 – коэффициент, определяемый из спектров модельного соединения, в качестве которого был выбран толуол: $K_3 = \frac{A(1459)}{A(1495)} = 0.299$.

Таким образом, используя отношение оптических плотностей полос толуола (K_3), можно оценить вклад бензольного кольца в полосу на 1450 см^{-1} в спектрах полифенилнорборнена и рассчитать вклад в эту полосу колебаний CH_2 групп фенилнорборнена ($K_2 \cdot A(1494)$). Зная соотношение оптических плотностей полос в спектрах полинорборнена (K_1), можно оценить вклад в полосу колебания мостиковых CH_2 групп на 1471 см^{-1} норборненовых и фенилнорборненовых звеньев, и по соотношению этих величин определить долю тех или иных звеньев.

2.3.3 Термическая активация циклопентадиенильных комплексов в реакции полимеризации норборнена и дициклопентадина

В ходе каталитических исследований неожиданно было обнаружено, что комплекс $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ в реакциях полимеризации мономеров норборненового ряда может быть активирован термически. На модельных реакциях гомополимеризации норборнена и дициклопентадиена установлено, что реакция протекает в интервале температур $60\text{--}90^\circ\text{C}$, причем наивысшая производительность катализатора в обоих случаях наблюдается при 70°C . Дальнейшее повышение температуры снижает каталитическую активность, вероятно вследствие разрушения активных в катализе частиц. Определено, что реакция протекает вплоть до соотношения $[\text{мономер}]:[\text{Pd}] = 10000$, однако требуется существенное увеличение времени реакции (таблица 17).

Таблица 17 – Влияние условий при термической активации $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{Ph}_3)_2]\text{BF}_4$ на примере полимеризации ДЦПД.

№ пр.	Время реакции, ч	ν_{Pd}^1 , мкмоль	t , $^\circ\text{C}$	$[\text{ДЦПД}]_0: [\text{Pd}]_0$	TON^2	Выход продукта	
						г/г _{Pd}	%
1	24	7.4	70	500	350	433	69
2	24	3.5	70	2500	1410	1770	57
3	24	2.9	70	5000	1830	2290	37
4	47	2.9	70	8000	1800	2250	23
5	120	7.2	70	10000	440	77	4
6	24	2.9	60	5000	1150	1430	23
7	24	2.9	80	5000	1780	2230	36
8	24	2.9	90	5000	1200	1500	24

¹ ν_{Pd} – количество палладия, в мкмоль,

² TON – производительность катализатора в моль ДЦПД на моль Pd

Следующим шагом стало исследование возможности сополимеризации обсуждаемых мономеров в идентичных условиях. Наилучшие результаты достигнуты при отношении $[\text{мономер}_{\text{НБ+ДЦПД}}]:[\text{Pd}] = 2000$. Выход сополимеров составил до $2270 \text{ Г}_{\text{сополимера}}/\text{Г}_{\text{Pd}}$, что соответствует 95% конверсии мономеров, при этом наблюдается практически линейная зависимость между соотношением мономеров в смеси и полученном сополимере (таблица 18).

Таблица 18 – Результаты сополимеризации НБ и ДЦПД в присутствии $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (1) при термической активации.

№ оп. ¹	$[\text{ДЦПД}]_0:[\text{НБ}]_0$	$[\text{ДЦПД}]_0:$ $[\text{Pd}]_0$	$[\text{НБ}]_0:$ $[\text{Pd}]_0$	$n(\text{ДЦПД})^2$, %	Выход продукта	
					$\text{Г}/\text{Г}_{\text{Pd}}$	%
9	80:20	1600	400	73	2270	95
10	60:40	1200	800	59	2140	94
11	50:50	1000	1000	50	2100	95
12	40:60	800	1200	38	2100	95
13	20:80	400	1600	20	2000	94

¹Условия реакции: $[\text{мономер}]/[\text{Pd}]=2000$, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24$ ч, растворители – толуол, хлористый метилен

²Содержание звеньев ДЦПД в сополимере по данным расчетов на основе анализа интегральной интенсивности сигналов в спектрах ^1H ЯМР

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образца представлены на рисунке 52. Синтезированный сополимер обладает высокой термической стабильностью в атмосфере аргона, и характерным для наличия звеньев ДЦПД экзотермическим пиком на кривой ДСК при 150°C , обусловленным термически инициированной сшивкой полимера по двойным связям [235, 236]. С замещенными норборненами данный способ полимеризации показывает меньшую эффективность. Так 5-метоксикарбонилнорборнен вообще не вовлекается в реакцию полимеризации, а 5-фенилнорборнен показывает низкие результаты относительно незамещенного предшественника. При $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24$ ч, отношении $[\text{мономер}]:[\text{Pd}] = 500$, выход полифенилнорборнена составляет 29% (против 39% за 2 ч для НБ и 69% за 24 ч для ДЦПД).

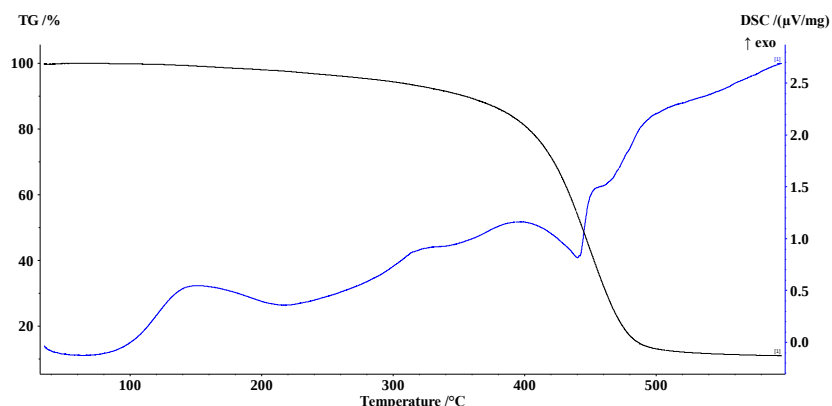


Рисунок 52 – Термогравиметрический анализ аддитивного сополимера ДЦПД–НБ (черная линия) в атмосфере аргона дифференциальная сканирующая калориметрия аддитивного полидициклопентадиена (синяя линия) (нагрев от 30 до 600 °С со скоростью 10 °С /мин, расход защитного газа — аргона для всех сегментов — 20 мл/мин, корундовые тигли для дифференциальной сканирующей калориметрии)

Установлено, что термическая активация полимеризации может быть применена к другим цикlopентадиенилсодержащим палладиевым фосфорорганическим комплексам. Однако на примере реакции полимеризации ДЦПД можно наблюдать, что каталитическая активность других комплексов ниже трифенилфосфинового аналога (таблица 19).

Таблица 19 – Результаты опытов при варьировании Pd-комплексов в реакции полимеризации ДЦПД с термической активацией прекатализатора

№ оп. ¹	Комплекс	Выход полимера, г	Выход, %	TON
14	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	0.54	56.5%	1413
15	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$	0.1732	18%	453
16	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppehex})]\text{BF}_4$	0.0467	5%	123
17	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$	0.0709	8%	189
18	$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$	0.2291	24%	606

¹Условия реакции: $[\text{ДЦПД}]/[\text{Pd}]=2500$, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24\text{ ч}$, растворитель – хлористый метилен

2.3.4 Гипотеза формирования катализатора

Ранее было показано [85, 179, 180], что ключевыми особенностями активных катализаторов для аддитивной полимеризации норборненов являются наличие связи металл–углерод, свободного координационного места (лабильного лиганда) в *цис*-положении к этой связи и слабо координированного аниона. Обсуждаемые Pd-комплексы с η^5 -циклопентадиенильными лигандами могут сформировать σ -связь Pd–C и свободное координационное место для молекулы норборнена (рисунок 53): (1) по маршруту диссоциации молекулы PPh_3 из формально 18-электронного комплекса **1** с последующей координацией и

миграционным внедрением НБ, или (2) путем внутримолекулярной перегруппировки η^5 -Ср в η^1 -Ср. Возможность такой перегруппировки хорошо известна [237, 238], в том числе для нейтральных комплексов палладия(II) [239]. Наличие эфира трифторида бора может стабилизировать диссоциированную молекулу трифенилфосфина или взаимодействовать с η^5 -Ср, облегчая возможность координации НБ и перегруппировки η^5 -Ср в η^1 -Ср.

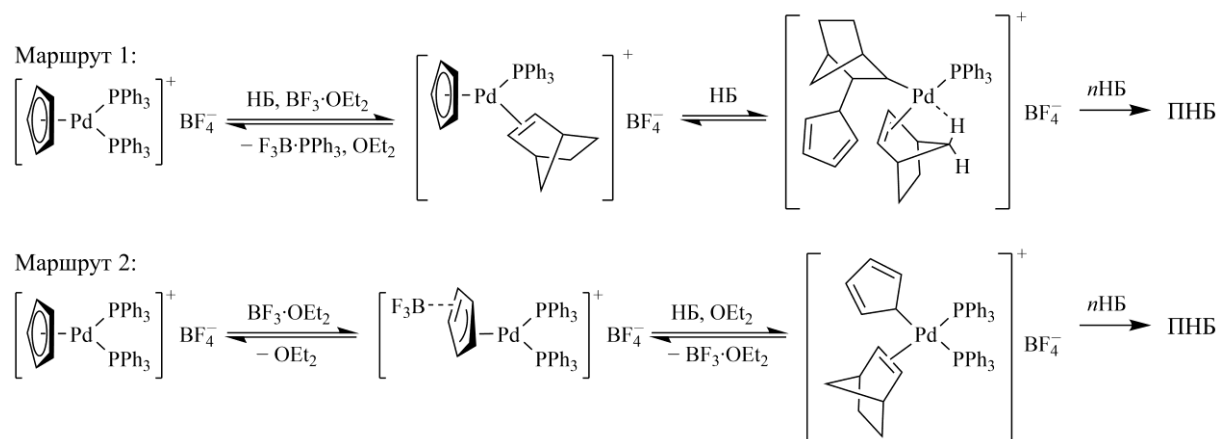


Рисунок 53 – Два возможных маршрута активации каталитического предшественника на примере **1** и НБ в качестве субстрата

При исследовании взаимодействия модельной системы $1/5\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ в дейтероацетонитриле методами ^1H и ^{31}P ЯМР было установлено, что интенсивность сигнала от η^5 -циклопентадиенила в **1**, проявляющегося триплетом при 5.52 м.д. (рисунок 54), снижается во времени. Таким образом, конверсия исходного комплекса за 30 мин от начала реакции составила приблизительно 60%. Также в спектре появляются новые интенсивные сигналы в диапазоне 7.5–7.9 м.д., которые растут во времени, а также минорные сигналы в районе 6.5 м.д. При этом прирост интегральной интенсивности сигналов в диапазоне 7.0–7.9 м.д. в целом соответствует убыли сигнала при 5.52 м.д. В $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре реакционной смеси наблюдаются два сигнала — на 34.6 м.д. от исходного комплекса **1** и на 34.5 м.д. от продукта его превращения, интенсивность резонанса от **1** ожидаемо падает во времени реакции. Сигналов от свободного трифенилфосфина или от комплекса $\text{BF}_3\cdot\text{PPh}_3$ в спектре не наблюдалось. Последние должны были наблюдаться в спектрах $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР при реализации превращений исходного комплекса по маршруту типа 1 на рисунке 53. Хотя механизм формирования катализатора до конца не ясен и требует проведения дополнительных исследований, можно предположить, что наиболее вероятно активация катионных η^5 -

циклопентадиенильных комплексов палладия(II) в полимеризации норборнена и его производных протекает по второму маршруту.

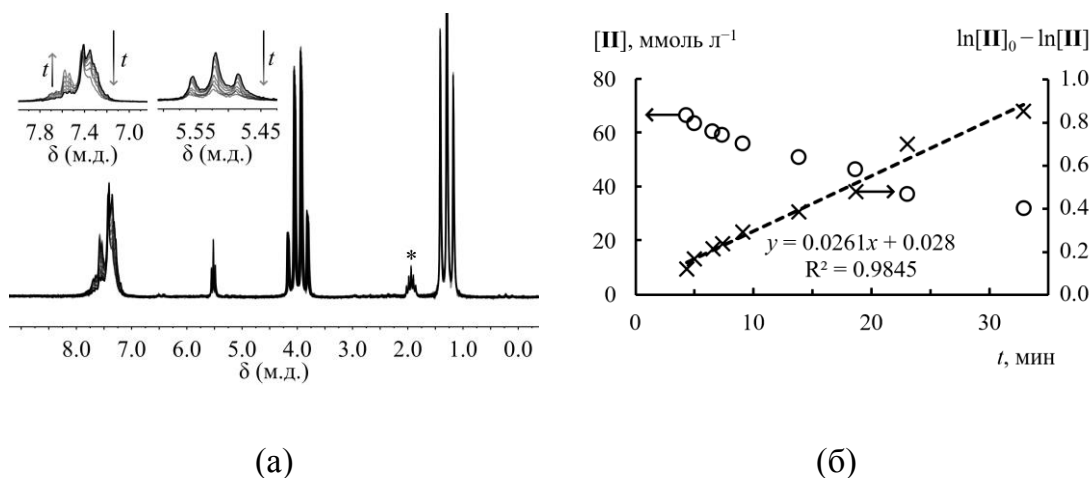


Рисунок 54 – (а) ^1H ЯМР-спектры реакционной смеси **1** + $5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в дейтероацетонитриле в зависимости от времени реакции (* — сигналы от растворителя в спектре); (б) Кинетическая кривая превращения **1** (расчет по убыли интегральной интенсивности триплета при 5.52 м.д. в ^1H ЯМР-спектрах). Условия реакции: $m(\mathbf{1}) = 35$ мг, $V_0 = 0.6$ мл, $T = 40$ °C

Таким образом, совокупность данных указывает на внутримолекулярную перегруппировку Cr -лиганда как на наиболее вероятный путь активации. Обнаруженная в разделе 2.2 пониженная эффективная гаптическая циклопентадиенильного лиганда ($\eta_Q \leq 3$) в катионных комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ позволяет объяснить этот маршрут с позиций электронной структуры. Согласно QТАИМ-данным, в 16-электронных комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ Cr -лиганд реализует η_Q^3 -координацию. При добавлении кислоты Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3) или нагревании (70 °C) происходит гаптотропный сдвиг $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ («проскальзывание» Cr -кольца), освобождающий координационное место для связывания субстрата.

Это согласуется с отсутствием сигнала свободного PPh_3 в спектрах $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР при активации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, что исключает диссоциативный маршрут, а также с изменением окраски раствора с фиолетовой на жёлтую, характерной для η^1 - Cr -изомеров. Таким образом, лабильность Cr -лиганда, обусловленная d^8 -электронной конфигурацией $\text{Pd}(\text{II})$ и его стремлением к 16-электронной оболочке, является ключевым структурным фактором, обеспечивающим каталитическую активность катионных циклопентадиенильных комплексов палладия.

Выводы по разделу 2.3:

- 1) Катионные циклопентадиенильные комплексы палладия **1–11** при добавлении $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ активны в полимеризации норборнена. Активность

существенно зависит от природы фосфинового лиганда. В ряду монофосфиновых комплексов активность возрастает со снижением основности и стерической загруженности лиганда. Максимальная активность достигнута для комплекса **5** с трис(2-фурил)фосфином (TFR), конический угол которого в координационной сфере Pd(II) оценён в 149° , что сопоставимо с PPh_3 .

- 2) Дифосфиновые комплексы проявляют более низкую активность. Показано, что активность коррелирует с размером хелатного цикла: минимальна для dppf (101°), возрастает для dpppt и dpphex , что объясняется уменьшением хелатного эффекта и возможным переходом к экзо-бидентатной координации.
- 3) Для системы $\mathbf{1}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ установлено влияние условий реакции: оптимальная температура – 70°C (активность до 5960 (кг ПНБ)/(моль Pd·ч)); максимальная производительность ($\text{TON} = 188\,800$) достигнута при $[\text{НБ}]_0:[\text{Pd}]_0 = 320\,000$ и $[\text{В}]_0:[\text{Pd}]_0 = 100$;
- 4) В полимеризации 5-метоксикарбонилнорборнена (НБЭ) наиболее активны комплексы с PPh_3 и TFR. Установлено, что система $\mathbf{5}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ эффективно катализирует сополимеризацию НБ с НБЭ и 5-фенилнорборненом (ФНБ). Активность снижается с ростом доли НБЭ в загрузке, тогда как для ФНБ наблюдается высокая активность (до 100 (кг сополимера)/(моль Pd·ч)). Получены сополимеры с содержанием звеньев ФНБ до 48% и M_w до $447 \cdot 10^3$.
- 5) Впервые обнаружена термическая активация комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ в полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) и его сополимеризации с НБ без добавления сокатализаторов. Оптимальная температура – 70°C , производительность до 1830 моль ДЦПД/моль Pd. Соплимеры ДЦПД–НБ характеризуются высокой термической стабильностью (ТГА) и характерным экзотермическим пиком сшивки при 150°C (ДСК). Термическая активация применима и к другим Cp-комплексам, однако их активность существенно ниже, чем у трифенилфосфинового аналога.
- 6) Сформулирована гипотеза активации каталитических систем: термическая или электрофильно-индуцированная перегруппировка η^5 -Cp-лиганда в η^1 -Cp-форму, приводящая к освобождению координационного места для связывания субстрата.

2.4 Полимеризация фенилацетилена

Было решено протестировать каталитическую активность **1, 3-11**, перейдя на другой тип субстрата. В качестве тестовой реакции была выбрана аддитивная полимеризация фенилацетилена (ФА) (рисунок 55).

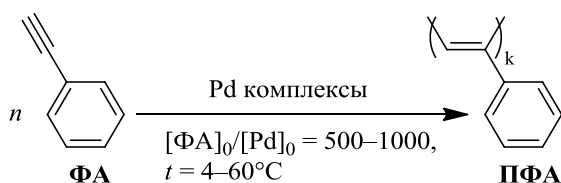


Рисунок 55 – Полимеризация фенилацетилена

Полиацетилены используются в фотонике, светодиодах проводниках и полупроводниках, сенсорах, газоразделительных мембранах и хиральных материалах [240, 241]. Полифенилацетилен (ПФА) получают преимущественно в результате реакции полимеризации фенилацетилена, протекающей по механизмам метатезиса или аддитивной полимеризации. При этом требуется присутствие комплексов переходных металлов, стоящих в начале и конце и переходного ряда [241]. Хотя широко используются катализаторы на основе родия, они имеют существенный недостаток, связанный с их высокой стоимостью [242–244]. Поэтому существует потребность в разработке других каталитических систем, среди которых наибольшее внимание привлекают катализаторы на основе палладия [240, 241, 245–248]. Было установлено [240, 241, 245], что эффективные палладиевые катализаторы полимеризации фенилацетилена также относятся к категории катионных металлоорганических соединений, содержащих объёмные фосфиновые лиганды. Наиболее известными примерами являются $[(\text{dppf})\text{Pd}(\text{MeCN})(\text{CH}_3)]\text{OTf}$ [249], и $[(t\text{-BuXPhos})\text{Pd}(\text{Me})]\text{BAr}_4^{\text{F}}$ с диалкилбиарил-фосфиновым лигандом (Бухвальда), предложенный в [240] ($t\text{-BuXPhos}$ — 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил). Поэтому ожидалось, что соединения **1, 3-11** проявят интересные каталитические свойства в ходе скрининга.

Как видно из таблицы 20 молекулярный вес и выход полимера зависит от природы катализатора. Обычно получают низкомолекулярные порошкообразные продукты. Кроме того, при использовании катионного предшественника катализатора **4** с объёмным лигандом ТОМРР, образуется высокомолекулярный полифенилацетилен со значительным выходом продукта. Это согласуется с гипотезой, гласящей, что использование стерически объёмных фосфинов [240, 245, 247, 250, 251] (включая ТОМРР) или ННС-карбеновых лигандов [252, 253] имеет

решающее значение для величины каталитической активности в реакции полимеризации замещенных ацетиленов. По сравнению с известными Pd(II) катализаторами [240, 245, 247, 250, 251], катализатор **4** показывает каталитическую активность от умеренной до высокой.

Таблица 20 – Полимеризация ФА с катализаторами **1, 3-11**

Номер ^[а]	Комплекс	Время (ч)	Растворитель	Т (°С)	Выход (%)	TON ^[б]	Активность ^[в]	Селективность ^[г] (%)	Цис ^[д] (%)	Полимер	
										M_w (10^3) ^[е]	M_w/M_n ^[з]
1	1	24	—	25	0.3	3	13	63	90	2.6	1.6
2	3	24	—	25	0.2	2	9	65	94	2.2	1.5
3	4	24	—	25	26.2	262	1113	78	94	17.2	2.1
4	5	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
5	6	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
6	7	24	—	25	1.3	13	55	92	92	19.0	2.1
7	8	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
8	9	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
9	10	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
10	11	24	—	25	0	0	0	—	—	—	—
11 ^[3]	4	24	—	4	2.7	14	60	>99	90	21.4	2.1
12 ^[3]	4	24	—	25	53.4	267	1140	79	94	15.5	2.0
13 ^[3]	4	24	—	50	91.3	457	1940	47	98	7.9	1.6
14 ^[3]	4	24	—	60	84.8	424	1800	38	98	2.0	1.5
15 ^[3]	4	1	—	25	2.2	11	1219	99	n.d.	16.5	2.1
16 ^[3]	4	2	—	25	5.2	26	1320	99	94	17.9	1.9
17 ^[3]	4	3	—	25	7.0	35	1120	99	95	17.3	1.9
18 ^[3]	4	4	—	25	12.3	62	1580	99	94	19.1	2.0
19 ^[3]	4	5	—	25	25.2	126	2570	98	95	16.2	2.0
20 ^[3]	4	24	—	25	53.9	270	1150	79	94	13.4	2.0
21 ^[3]	4	48	—	25	57.0	285	605	67	96	16.4	2.0
22 ^[3]	4	5	пентан	25	0.4	2	40	95	87	14.9	2.4
23 ^[3]	4	5	PhH	25	2.0	10	200	98	90	8.5	1.9
24 ^[3]	4	5	ТГФ	25	87.0	435	8890	94	92	23.2	2.6
25 ^[3]	4	5	MeCN	25	4.0	20	410	96	90	2.3	1.4
26 ^[3]	4	5	CH ₂ Cl ₂	25	19.3	97	1980	94	90	16.1	2.2
27 ^[3]	4	5	ДХЭ ^[ж]	25	25.6	128	2610	90	87	18.3	2.2

[а] Условия реакции: 0.1 мол. % Pd, $[FA]_0/[Pd]_0 = 1000$, $n(Pd) = 9.1$ мкмоль, $V(FA) = 1.0$ мл (если не указано иное). [б] Число оборотов (TON), (моль ФА)/(моль Pd). [в] Активность, (г полимера)/(моль Pd*ч). [г] Селективность образования полимера, оценена методом ГПХ по соотношению площадей пиков (коэффициенты отклика определены с использованием полимера, полученного в опыте 1, и олигомера, полученного с использованием $BF_3 \cdot OEt_2$ в качестве инициатора). [д] Процентное содержание *цис*-последовательностей, определено в соответствии с методикой, описанной в [254]. [е] Определено методом ГПХ в ТГФ (стандарт — полистирол). M_w — средневесовая молекулярная масса, M_n — среднечисленная молекулярная масса. [ж] ДХЭ — 1,2-дихлорэтан. [з] Условия реакции: 0.2 мол. % Pd, $[FA]_0/[Pd]_0 = 500$, $n(Pd) = 18.2$ мкмоль, $V(FA) = 1.0$ мл; $V(\text{растворителя}) = 1$ мл (где использовалось).

Чтобы найти оптимальные условия для используемого катализатора **4**, реакция полимеризации ФА исследовалась при варьировании температуры, соотношения $[FA]:[Pd]$, растворителя и времени реакции. Температура реакции имело значительный эффект на каталитическую активность комплекса и индекс полидисперсности (PDI), получаемого полимера. Повышение температуры (номера

11-14, таблица 20) увеличивало выход полимера и активность катализатора, однако молекулярный вес и селективность значительно снизился. Увеличение температуры выше 80 °С приводило к значительному снижению производительности в результате деактивации катализатора. Поэтому термическая стабильность соединения **4** была умеренной. Кривые гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (рисунок 56), полученные для ПФА при 25–50°С демонстрируют бимодальное распределение, что характерно для палладиевых инициаторов [240, 247, 249, 255, 256].

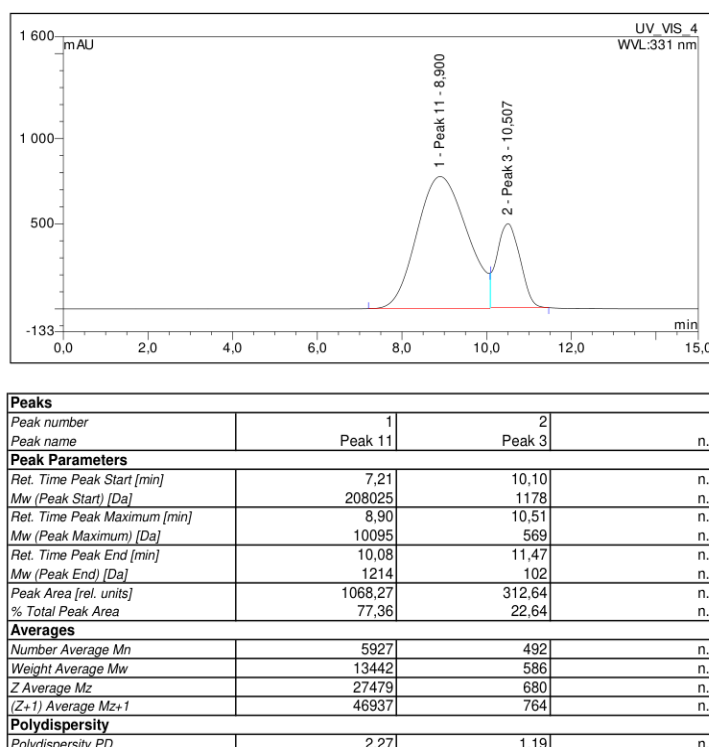
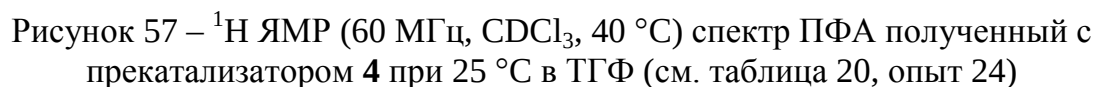


Рисунок 56 – Кривая гель-проникающей хроматографии, записанная с УФ детектора для образца ПФА, полученного с каталитической системой на основе **4**

Влияние времени реакции на конверсию, активность и молекулярную массу прослеживается в серии опытов 15-21, таблица 20. Полимеризацию останавливали в заданные моменты времени добавлением подкисленного метанола. Исходя из полученных данных видно, что конверсия возрастала с увеличением времени реакции, при этом наблюдалась практически одинаковая молекулярная масса, не зависящая от степени конверсии. Значения PDI и M_w оказались выше ожидаемого для живой полимеризации, рассчитанной по молекулярному весу, что может указывать на медленное иницирование катализатором **4**. Полимеризация протекала во всех испытанных растворителях (см. опыты 22–27, таблица 20). Однако в ацетонитриле она протекала существенно медленнее, предположительно



Что касается образования активных комплексов такими катализаторами, можно предположить, что реакция аналогично полимеризации норборнена включает превращение η^5 -циклопентадиенильного лиганда в η^1 -Cr-изомер. На следующем этапе происходит внедрение координированного ФА в связь Pd-C. Поэтому в спектрах ^1H ЯМР ПФА наблюдается наличие слабого пика при 3.6 м.д., указывающего на Cr-фрагмент циклопентадиенильной концевой группы в полученных образцах полифенилацетилена (рисунок 57).

Выводы по разделу 2.3:

- 1) Среди исследованных комплексов активность проявил только комплекс **4** с лигандом ТОМРР, что подтверждает необходимость стерически объёмного фосфина для полимеризации замещённых ацетиленов.
- 2) Оптимальные условия: растворитель — ТГФ, температура — 25–50 °С, 0,2 мол. % Pd. Достигнута конверсия до 91%, активность до 2570 г ПФА/(моль Pd·ч), M_w до 23 200. Кривые ГПХ демонстрируют бимодальное распределение; молекулярная масса слабо зависит от конверсии, что указывает на медленное инициирование катализатора.
- 3) Полученный полифенилацетилен имеет преимущественно цис-конфигурацию (до 98%). Присутствие в спектрах ЯМР сигнала Ср-концевой группы (3,6 м.д.) согласуется с гипотезой о включении мономера по связи Pd–C после $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -перегруппировки Ср-лиганда.

2.5 Теломеризация бутадиена с метанолом

Катионные палладиевые комплексы (**1-11**) (рисунок 25) были протестированы в реакции теломеризации 1,3-бутадиена (БД) с метанолом (рисунок 58). Катализируемая палладием реакция теломеризации, представляющая собой линейную димеризацию 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила, является эффективной органической реакцией, соответствующей большинству принципов «зелёной» химии [257, 258]. Теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом с образованием 1-метокси-2,7-октадиена в качестве основного продукта представляет собой промышленный способ синтеза 1-октена, разработанный компанией Dow Chemical[259]. Селективность реакции зависит от природы нуклеофилов и лигандов, координированных к реакционному центру палладия [257, 258, 260–262]. Предыдущие исследования показали, что несколько комплексов палладия с монодентатными фосфинами [97, 263–268], дифосфинами [269] и NHC лиганды (NHC-N-гетероциклические карбены) [270–272] являются эффективными катализаторами теломеризации БД с метанолом.

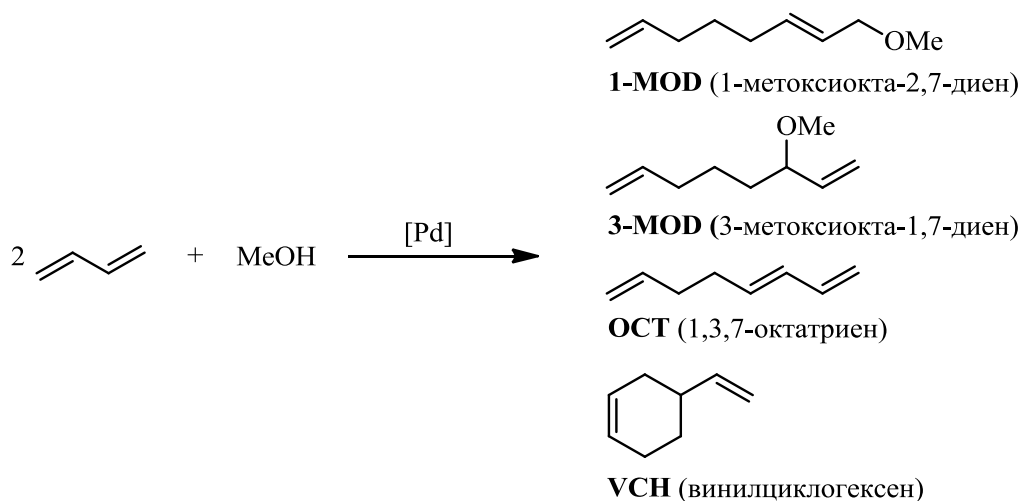


Рисунок 58 – Теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом

Как показано в таблице, селективность и конверсия БД во многом зависит от природы катализатора. Реакцию проводили в присутствии избытка нуклеофила по отношению к диену ($[\text{MeOH}]_0:[\text{БД}]_0=1$, поэтому число оборотов (TON) было рассчитано по конверсии бутадиена. Из таблицы 21 видно, что TON для фосфиновых комплексов падает в следующем порядке: **2**>**1,3**>**4**>**6**>**5**>>**7-11**. Для триарилфосфиновых лигандов это коррелирует со снижением основности фосфинового лиганда [260], за исключением **ТОМРР**, который более основный, чем PPh_3 [210]. Однако склонность фосфинового лиганда к окислению также возрастает с увеличением его основности, и, следовательно, снижение производительности катализатора можно объяснить большей потерей фосфинового лиганда вследствие окисления в ходе катализа, как предполагали ван Лёвен и соавт. [259]. Комплексы **6–10** с дифосфинами оказались непригодными для данной реакции теломеризации. Известно, что дифосфины часто проявляют меньшую каталитическую активность, чем катализаторы с монодентатными фосфинами, в качестве лигандов для теломеризации диенов со спиртами [259, 267].

Далее был исследован наиболее интересный прекатализатор **1** при более низкой концентрации палладия. При использовании всего 0.0021 мол. % Pd было получено высокое значение TON (23 700) с практически той же селективностью, что и в опыте 1. Следует отметить, что при 90 °C конверсия бутадиена и селективность снижаются (62% против 82% селективности по **1-MOD** при 90 °C и 70 °C, соответственно), что указывает на нестабильность катализатора, образованного из соединения **1**, при высоких температурах. Наконец, при соотношении $[\text{БД}]_0/[\text{Pd}]_0 = 120\,000:1$ конверсия БД, а также селективность существенно снизилась, и были обнаружены следовые количества винилциклогексена как

продукта реакции Дильса-Альдера. Для соединения **1** полученные значения селективности катализатора аналогичны тем, о которых сообщали ван Лёвен и соавт. [267], использовавшие несколько схожую каталитическую систему $\text{Pd}^0(\text{dvd})_2/2\text{PPh}_3/5\text{NaOMe}$ (dvd — тетраметилдивинилдисилоксан), или Беллер и соавт. [263], применявшие стандартную систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3/100\text{NEt}_3$. Хотя в нашем случае значение *TON* оказалось на 30% ниже (23500 против 30000–34000, указанных в [263, 267]), примечательно, что значения конверсии и селективности были достигнуты в отсутствии растворителя и без добавления какого-либо основания.

Таблица 21 – Влияние природы катализаторов **1-11** на конверсию и селективность теломеризации бутадиена с метанолом

Номер	Pd	Конв. БД % ^[б]	Селективность, мол%			Хемоселективность, мол% ^[в]	<i>n</i> / <i>iso</i> ^[г]	<i>E</i> / <i>Z</i> ^[д]	<i>TON</i> ^[е]
			ОСТ	3- MOD	1- MOD				
1 ^[а]	1	67.4	13.5	5.0	81.5	86.5	16	10	8100
2 ^[а]	2	78,9	15,5	4,5	80,0	84,5	18	18	9500
4 ^[а]	3	66.8	13.0	5.6	81.5	87.1	15	10	8000
5 ^[а]	4	25.9	4.7	3.3	92.0	95.3	28	18	3100
6 ^[а]	5	8.7	4.8	4.4	90.8	95.2	21	12	1050
7 ^[а]	6	18.0	5.0	4.9	90.1	95.0	18	10	2150
8 ^[а]	7	0.3	—	—	—	—	—	—	—
9 ^[а]	8	0.2	—	—	—	—	—	—	—
10 ^[а]	9	0.3	—	—	—	—	—	—	—
11 ^[а]	10	0.3	—	—	—	—	—	—	—
12 ^[а]	11	0.2	—	—	—	—	—	—	—
13 ^[з]	1	49.2	12.8	4.9	81.5	86.4	17	12	11800
14 ^[и]	1	49.3	16.6	4.5	77.8	82.3	17	11	23700
15 ^[к]	1	3.5	11.4	4.5	69.9	74.4	15	10	4200

[а] Условия проведения реакции: *t* = 70 °С, 0.0083 мол. % Pd, $[\text{БД}]_0/[\text{Pd}]_0 = 12000$, $[\text{MeOH}]_0/[\text{БД}]_0 = 1$, *n*(Pd) = 3.25 мкмоль, время реакции — 2 ч. [б] Конверсия 1,3-бутадиена. [в] Хемоселективность = (1-MOD + 3-MOD)/(1-MOD + 3-MOD + ОСТ + VCH) × 100%. [г] Региоселективность = (1-MOD)/(3-MOD). [д] Стереоселективность = (*транс*-1-MOD) / (*цис*-1-MOD). [е] В единицах (моль БД) / (моль Pd). [з] *n*(Pd) = 1.63 мкмоль, $[\text{БД}]_0/[\text{Pd}]_0 = 24000$. [и] *n*(Pd) = 1.63 мкмоль, $[\text{БД}]_0/[\text{Pd}]_0 = 48000$, время реакции — 5 ч. [к] *n*(Pd) = 0.33 мкмоль, $[\text{БД}]_0/[\text{Pd}]_0 = 120000$, время реакции — 8 ч.

Для соединения **1** полученные значения *TON* и селективность катализатора соответствуют результатам, полученным в работе [263] с использованием каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3$. На примере соединения **2** было исследовано влияние условий реакции на производительность каталитической системы.

На первом этапе были проведены эксперименты по варьированию начального соотношения субстрат/катализатор, при этом соотношение между бутадиеном и метанолом использовалось стехиометрическое (2:1). Согласно

представленным данным (таблица 22, строки 1–5) с увеличением отношения $[БД]_0/[Pd]_0$ конверсия бутадиена в продукты снижается, но число оборотов катализатора (TON) возрастает. При этом анализ смеси продуктов реакции позволяет отметить, что с ростом соотношения субстрат/катализатор селективность процесса по отношению к теломерам возрастает. Дальнейшее увеличение этого мольного соотношения $[БД]_0/[Pd]_0$ затруднено из-за существенного роста влияния погрешности взятия навески катализатора (непосредственно в опыт) на получаемые результаты.

Таблица 22 – Результаты теломеризации бутадиена с метанолом в присутствии **2**

№ п.п.	$[БД]_0/[Pd]_0^a$	$[MeOH]_0/[БД]_0$	t , ч	T , °C	Конв. БД, мольн. %	Селективность, мольн. %			S^b , мольн. %	E/Z^e	TON^c
						ОСТ	3- MOD	1- MOD			
1	6000	0,5	3	70	99,2	41,7	3,7	54,0	57,7	14	5950
2	12000	0,5	3	70	97,5	38,8	3,5	57,0	60,5	14	11700
3	24000	0,5	3	70	64,0	30,7	3,8	64,8	68,6	17	15350
4	48000	0,5	3	70	50,4	27,6	4,2	67,2	71,4	16	24200
5	96000	0,5	3	70	32,2	22,6	4,1	72,0	76,1	18	30900
6 ^д	48000	0,5	3	70	32,3	25,1	4,5	69,1	73,6	17	15500
7 ^е	48000	0,5	3	70	18,3	21,1	4,3	72,4	76,7	16	8800
8 ^{жс}	48000	0,5	3	70	3,3	27,6	3,4	57,1	60,5	11	1600
9 ^з	48000	0,5	3	70	9,3	41,6	3,1	51,2	54,3	13	4500
10	48000	0,5	6	70	65,2	29,4	3,8	66,0	69,8	16	31300
11	48000	0,5	9	70	71,9	35,4	3,3	60,4	63,7	14	34500
12	48000	0,5	3	50	2,7	10,6	5,1	72,8	77,9	14	1300
13	48000	0,5	3	60	35,2	16,7	4,3	77,7	82,1	18	17000
14	48000	0,5	3	90	46,5	49,5	3,1	45,7	48,7	12	22300
15	48000	0,5	3	110	64,2	68,2	2,0	25,2	27,3	11	30800
16	48000	0,5	3	130	47,6	66,1	1,8	20,6	22,4	11	22850
17	48000	1	3	70	64,2	14,7	4,2	80,2	84,4	21	30800
18	48000	1,5	3	70	37,8	8,5	4,2	86,2	90,4	21	18100
19	48000	2	3	70	12,4	6,4	4,3	85,6	89,9	16	5900
20	48000	1,5	3	90	76,4	22,3	4,7	71,9	76,6	16	36700
21	48000	1,5	6	90	89,7	23,1	4,4	71,5	75,8	15	43100

^a – Условия реакции: $n(БД) = 97,5$ ммоль. Последовательность: навеска **2** + БД + MeOH.

^б – Хемоселективность = $(3-MOD + 1-MOD)(3-MOD + 1-MOD + OCH + VCH)^{-1}$

^в – Стереоселективность = $(транс-1-MOD)(цис-1-MOD)^{-1}$

^г – Число оборотов, $(моль_{БД})(моль_{Pd})^{-1}$

^д – 2 мл раствора комплекса **2** в дихлорметане

^е – 2 мл раствора комплекса **2** в 1,2-дихлорэтаноле

^{жс} – 2 мл раствора комплекса **2** в ацетонитриле

^з – 2 мл раствора комплекса **2** в ацетоне

Поэтому далее была проведена серия экспериментов, в которых катализатор вводился в реакционную смесь в виде раствора в доступных полярных растворителях (таблица 22, строки 6–9). Согласно полученным данным введение растворителя в реакционную смесь негативно сказывается на конверсию и

селективность по продуктам теломеризации. В координирующих растворителях реакция протекает в меньшей степени, что обусловлено конкуренцией за координационное место молекул растворителя и субстрата. Наилучшие результаты были получены в случае использования хлористого метилена в качестве растворителя, однако при близких значениях селективности конверсия была в 1,5 раза ниже, чем в аналогичном опыте без использования растворителя. В связи с этим для дальнейшего исследования влияния условий реакции на производительность и селективность катализатора были использованы соотношения субстраты/катализатор как в эксперименте № 4 (таблица 22, строка 4). Из представленных данных (таблица 22, строки 10–11) видно, что с увеличением времени с 3 до 9 ч конверсия бутадиена возрастает с 44,4% до 72%. Однако селективность по целевым продуктам снижается с 76% до 64%. Следовательно, с увеличением времени сильнее развивается протекание побочных реакций димеризации, что и обеспечивает рост *TON*. Согласно экспериментальным данным по варьированию температуры реакции (таблица 22, строки 12–16), при 50 °С наблюдаемая конверсия БД не более 3%. Однако при увеличении температуры на 10 °С происходит существенный рост конверсии при увеличении селективности. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению селективности по теломерам, что свидетельствует в пользу развития побочного процесса каталитической димеризации. Увеличение температуры до 130 °С (таблица 22, строка 16) приводит к снижению не только селективности, но и конверсии бутадиена, что указывает на термическую дезактивацию катализатора и увеличение вклада побочной димеризации по Дильсу-Альдеру (образование VCH).

Сопоставляя полученные результаты, можно предположить, что увеличение селективности при увеличении отношения субстрат/катализатор обусловлено увеличением количества метанола в реакционной смеси. В пользу этого предположения свидетельствует понижение селективности при увеличении времени реакции, т.к. концентрация метанола также уменьшается во времени. Поэтому далее проведена серия экспериментов по изучению влияния избыточного количества метанола на конверсию и селективность реакции по теломерам (таблица 22, строки 17-21). Наиболее благоприятными для протекания реакции являются условия с двукратным избытком метанола над стехиометрическим (таблица 22, строка 17). Дальнейшее увеличение количества добавляемого метанола (в 3-4 раза больше стехиометрического) приводит к росту селективности до 90%, однако конверсия бутадиена падает практически вдвое, что обусловлено возможным разложением комплекса путем окисления фосфинового лиганда

метанолом. Проведение реакции при температуре 90 °С при трехкратном избытке метанола позволяет получить высокие [258] значения числа оборотов до $TON=43100$ (моль БД) (моль Pd)⁻¹ за 6 часов с селективностью 76%.

Выводы по разделу 2.4:

- 1) Среди комплексов **1–11** наибольшую активность в теломеризации бутадиена с метанолом проявили комплексы **1** (PPh₃) и **2** (PCu₂Ph). Дифосфиновые комплексы **6–11** оказались непригодны для данной реакции, что согласуется с литературными данными о более низкой активности хелатных лигандов в теломеризации.
- 2) Для комплекса **2** повышение температуры с 70 до 90 °С увеличивает конверсию, но снижает селективность из-за развития побочной димеризации. При 130 °С наблюдается термическая дезактивация катализатора. Введение растворителей (дихлорметан, дихлорэтан, ацетон, ацетонитрил) негативно сказывается на конверсии и селективности. Наилучшие результаты каталитического тестирования достигнуты в отсутствие растворителя.
- 3) Максимальная производительность ($TON = 43\ 100$, селективность 76%) достигнута для комплекса **2** при 90 °С, $[БД]_0:[Pd]_0 = 48\ 000$, $[MeOH]_0:[БД]_0 = 1,5$, время 6 ч. Значения TON и селективности сопоставимы с известными каталитическими системами (Pd(OAc)₂/PPh₃), однако в данном случае реакция протекает без добавления основания и растворителя, что соответствует принципам «зелёной» химии.

3 Экспериментальная часть

3.1 Очистка растворителей, реагентов, непредельных соединений и газов

Всю стеклянную посуду сушили при 130 °С в течение часа и остужали в токе аргона.

Аргон (Арника-Пром-Сервис) перед использованием очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО «Вектон»), КОН (ЗАО «Вектон») и молекулярными ситами 4Å (Aldrich).

Ацетилацетон [273] отделяли от технического ацетилацетона, содержащего примеси, фракционной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения 132 °С.

Ацетонитрил [273] перемешивали с CaCl_2 до прекращения выделения газа. Затем перегоняли над P_2O_5 в инертной атмосфере. Дистиллят кипятили с обратным холодильником над CaH_2 в течение часа и перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 82 °С.

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

Дихлорметан [273] (1,1-дихлорметан, хлористый метилен) встряхивали с концентрированной серной кислотой, разделили в делительной воронке и промыли 5% раствором Na_2CO_3 . Кипятили над гидридом кальция в течение 5-7 часов, затем перегнали в атмосфере аргона ($T_{\text{кип}} = 39$ °С). Хранили в бутылках над цеолитами 3Å.

Дихлорэтан [273] (1,2-дихлорэтан) встряхивали в течение 1-1,5 часов с серной кислоты (для удаления спирта), затем разделили в делительной воронке и промыли 5% раствором Na_2CO_3 . Хранили над CaCl_2 двое суток, после фильтрации поместили P_2O_5 на двое суток. После фильтрации кипятили над гидридом кальция 5-6 часов в инертной атмосфере, затем перегнали ($T_{\text{кип}} = 83$ °С). Хранили в бутылках над цеолитами 3Å.

Дициклопентадиен отделяли от технического (95%) фракционной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения 170°С.

Диэтиловый эфир [273] хранили над NaOH в течение двух недель. Кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение двух суток, пока окраска бензофенона не сменилась с синей на фиолетовую. После этого эфир перегоняли в

атмосфере аргона ($T_{\text{кип}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$). в прогретую при 150°C и остуженную в токе аргона темную бутылку. Хранили в бутылках над натрием.

Метанол [273] сушили над цеолитами марки 3А несколько суток. Затем кипятили с обратным холодильником над гидридом кальция в атмосфере аргона в течение 5-6 часов, с последующей перегонкой в инертной атмосфере ($T_{\text{кип}} = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над молекулярными ситами 3Å.

Норборнен [273] кипятили с обратным холодильником над Na с бензофеноном, перегоняли в атмосфере аргона ($T_{\text{кип}} = 96\text{ }^{\circ}\text{C}$). Норборнен хранили в виде раствора в толуоле в запаянных ампулах под аргоном.

Толуол [273] очищали от примесей серосодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промыли небольшой порцией воды, а после раствором 5% соды и снова водой, после оставили толуол с CaCl_2 на сутки. Затем декантировали растворитель и сушили с P_2O_5 в течение суток, после кипятили 2-3 часа в атмосфере аргона над металлическим натрием в присутствии бензофенона и перегоняли ($T_{\text{кип}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Хранили в бутылках над цеолитами марки 3Å (Sigma-Aldrich).

Фенилацетилен [273] перемешивали с гидридом кальция в течение суток. Затем перегоняли в колбе Кляйзена с дефлегматором в вакууме (0,7–0,9 мм рт. ст.).

Эфират трифторида бора перегоняли в колбе Кляйзена с дефлегматором в атмосфере аргона над гидридом кальция, собирая фракцию с температурой кипения $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ перед каждым опытом.

3.2 Синтез комплексов палладия

3.2.1 Синтез ацетилацетонатных комплексов палладия

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

Модифицированная методика на основе способа из работы [274]. Предварительно перегнанный ацетилацетон в количестве 11,5 г (0,115 моль) нейтрализовали 25%-ным раствором щелочи (6 г КОН в 26 мл воды), не допуская подъема температуры выше $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, во избежание гидролитического расщепления ацетилацетона на уксусную кислоту и ацетон. В результате реакции образуется ацетилацетонат калия. В отдельном стакане *in situ* получали водный раствор тетрахлорпалладата калия. Для этого 10 г (0,056 моль) дихлорида палладия прикапывали к 100 мл водного раствора, из 8,5 г (0,1147 моль) хлорида калия при комнатной температуре. После получения этих двух растворов к раствору $\text{K}(\text{acac})$

при температуре 35–40 °С и перемешивании медленно прикапывали раствор K_2PdCl_4 при температуре 50–60 °С. Осадок желтого цвета отфильтровывали, несколько раз промывали водой от ионов хлора, высушивали в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ °C}$) при 60 °С. Выход: 6 г. (80% от теор.).

3.2.1.2 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')бис(ацетонитрил)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$

На основе методики из работы [83]. В прогретую и остуженную в токе аргона колбу внесли навеску $Pd(acac)_2$ (1,627 г, 5,343 ммоль), растворили в 80–100 мл толуола. Далее к прозрачному оранжевому раствору добавили 1,4 мл MeCN, а затем по каплям свежеперегнанный $BF_3 \cdot OEt_2$ (1,32 мл, 2–4 капли в минуту). В процессе ацетонитрильный комплекс выпадает в осадок. Перемешивали при комнатной температуре в течение 2-х часов. 8–10 часов держали при -18 °C (для полного формирования осадка). Затем отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3 порции по 15 мл). Сушили на вакууме в течение 5 часов (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ °C}$). Выход 98,5% (1,971 г).

3.2.1.3 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')бис(трифенилфосфин)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(PPh_3)_2]BF_4$

На основе методики из работы [99]. Навеску PPh_3 (450 мг, 1,714 ммоль) растворили в 1 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (321 мг, 0,857 ммоль). Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили на вакууме до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ °C}$). Выход 94% (658 мг).

3.2.1.4 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')бис(дифенилциклогексилфосфин)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(PCyPh_2)_2]BF_4$.

На основе методики из работы [97]. Навеску PPh_2Cy (345 мг, 1,258 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , добавили 2 капли MeCN. Затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (235 мг, 0,629 ммоль), остатки комплекса смыли CH_2Cl_2 . Перемешивали в течение 3-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 25 мл диэтилового эфира. Перемешивали, пока маслообразный осадок не стал в эфире порошком. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза по 10 мл, затем высушили на вакууме 4–5 часов (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ °C}$). Выход 89,5% (466 мг).

3.2.1.5 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(*трис(пара-толил)фосфин*)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(P(p-Tol)_3)_2]BF_4$

На основе методики из работы [99]. Навеску $P(p-Tol)_3$ (244 мг, 0,8 ммоль) растворили в 6 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (150 мг, 0,4 ммоль). Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 25 мл диэтилового эфира. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 87,6% (316 мг).

3.2.1.6 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(*бис(трис(орто-метоксифенил)фосфин)*)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(TOMPP)_2]BF_4$

На основе методики из работы [96]. Навеску TOMPP (282 мг, 0,8 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (150 мг, 0,4 ммоль) и добавили еще 2 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 84,8% (338 мг).

3.2.1.7 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(*бис(трис(2-фурил)фосфин)*)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(TFP)_2]BF_4$

На основе методики из работы [97]. Навеску TFP (124 мг, 0,534 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (150 мг, 0,4 ммоль). Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Выпал желтый порошок. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 85,8% (173 мг).

3.2.1.8 Синтез (ацетилацетонато- $\kappa^2 O, O'$)(*бис(трис(2-тиенил)фосфин)*)палладия(II) тетрафторбората $[Pd(acac)(TTP)_2]BF_4$

На основе методики из работы [97]. В 5 мл CH_2Cl_2 , влили 5,72 раствора TTP (224 мг, 0,8 ммоль), затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (150 мг, 0,4 ммоль). Перемешивали в течение 3-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Выпало масло. Эфир декантировали, осадок подсушили и промыли полученный порошок эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 76,3% (261 мг).

3.2.1.9 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(1,1'-бис(дифенилфосфино- κP)ферроцен)палладия(II) тетрафторобората $[Pd(acac)(dppf)]BF_4$

На основе методики из работы [99]. Навеску dppf (370 мг, 0.668 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , добавили 2 капли MeCN. Затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (250 мг, 0,668 ммоль), раствор стал кроваво-красным. Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Перемешивали, пока маслообразный осадок не стал в эфире порошком. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 95,4% (539 мг).

3.2.1.10 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(1,3-бис(дифенилфосфино- κ^2P,P')пропан)палладия(II) тетрафторобората $[Pd(acac)(dppp)]BF_4$

На основе методики из работы [99]. Навеску dppp (132 мг, 0.321 ммоль) растворили в 7 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (120 мг, 0,321 ммоль), остатки комплекса смыли 3 мл CH_2Cl_2 . Раствор стал светло-желтого цвета. Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира. Отфильтровали и промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 83,5% (189 мг).

3.2.1.11 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(1,3-бис(дифенилфосфино- κ^2P,P')бутан)палладия(II) тетрафторобората $[Pd(acac)(dppb)]BF_4$

На основе методики из работы [99]. Навеску dppb (137 мг, 0.321 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (120 мг, 0,321 ммоль), остатки комплекса смыли 5 мл CH_2Cl_2 . Раствор стал светло-желтого цвета. Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира, выпал маслянистый осадок. Декантировали, подсушили в вакууме, порошок промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ C$). Выход 72,3% (167 мг).

3.2.1.12 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(1,3-бис(дифенилфосфино- κ^2P,P')пентан)палладия(II) тетрафторобората $[Pd(acac)(dpppent)]BF_4$

На основе методики из работы [98]. Навеску dpppent (165 мг, 0.374 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , добавили 0,1 мл MeCN, затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ (140 мг, 0,374 ммоль). Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и

высадили 15 мл диэтилового эфира, порошок промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Выход 84,4% (231 мг).

3.2.1.13 Синтез (ацетилацетонато- κ^2O,O')(1,3-бис(дифенилфосфино- κ^2P,P')гексан)палладия(II) тетрафторбората $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dpphex})]\text{BF}_4$

На основе методики из работы [98]. Навеску dpphex (170 мг, 0.374 ммоль) растворили в 5 мл CH_2Cl_2 , добавили 0,1 мл MeCN, затем небольшими порциями при перемешивании присыпали навеску комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (140 мг, 0,374 ммоль). Перемешивали в течение 2-х часов, затем упарили до 1–2 мл и высадили 15 мл диэтилового эфира, порошок промыли эфиром еще два раза, затем высушили на вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Выход 81,1% (227 мг).

3.2.2 Синтез катионных циклопентадиенильных комплексов палладия

3.2.2.1 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)бис(трифенилфосфин)палладия(II) тетрафторбората $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (1)

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (0,400 г, 0,490 ммоль) в 10 мл метанола добавили 0,3 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2,24 ммоль) и перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C данного раствора желтого цвета добавили 0,22 мл свежеперегнанного циклопентадиена (2,45 ммоль) и перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 5 мл и высадили добавкой 20 мл диэтилового эфира порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), выход составил 0,327 г (85,3% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$: C, 62.90; H, 4.51; экспериментально: C, 63.03; H, 4.44. ЭСИ-МС. (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 695.12 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ , м.д.: 7.45–7.38 (м, 6H, H_{Ph}), 7.38–7.28 (м, 24H, H_{Ph}), 5.51 (т, $J = 2.1$ Гц, 5H, H_{Cp}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ , м.д.: 133.73 (вирт. т., $J = 6.1$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, орто}}$), 131.57 (с, $\text{C}_{\text{Ph, пара}}$), 130.65 (вирт. т., $^1J(\text{P}, \text{C}_{\text{unco}}) = 24.5$ Гц), 128.97 (вирт. т., $J = 5.6$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, мета}}$), 104.27 (т, $J = 2.3$ Гц, C_{Cp}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ , м.д.: 33.77 (с). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ , м.д.: –153.58, –153.64 (соотношение интенсивностей примерно 20:80, что соответствует естественному содержанию изотопов ^{10}B и ^{11}B , соответственно). ИКС (KBr , cm^{-1}): 3115, 3075 (плечо), 3055 [$\nu(\text{C}-\text{H}$ от CH, Ph и Cp)]; 1585, 1573, 1481, 1436 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$, Ph) и деформация фенильного кольца]; 1398, 1352 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$, Cp) и деформация циклопентадиенильного кольца]; 1312, 1284, 1185, 1162, 1122 $\delta(\text{C}-\text{H}$, Ph and Cp,

плоскостные); 1084 δ (C–H, Ph и Cp, плоскостные); 1098(плечо), 1062, 1035(плечо) ν_{as} (B–F); 1026, 999, 928, 831, 752 δ (C–H, Ph и Cp, внеплоскостные); 795 [частично разрешен в ИК-полосах симметричных колебаний ν_s (B–F) которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения]; 703, 695 ν (P–C_{Ar}, Ph); 617 (деформации колец). УФС (C₂H₄Cl₂, λ_{max}/nm , ($\epsilon_{max}/л$ моль⁻¹ см⁻¹)): 350 (15660).

3.2.2.2 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)бис(циклогексилдифенилфосфин) палладия(II) тетрафторбората [Pd(Cp)(PCyPh₂)₂]BF₄ (2)

К раствору комплекса [Pd(асас)(PCyPh₂)₂]BF₄ (0.250 г, 0.30 ммоль) в смеси растворителей 5 мл MeOH и 3 мл CH₂Cl₂ добавили 0.18 мл BF₃·OEt₂ (1.51 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0 °C данного раствора добавили 0.13 мл свежеперегнанного циклопентадиена (1.51 ммоль) и перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем добавили еще 0,26 мл циклопентадиена (3.02 ммоль) и перемешивали в течение 15 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 3 мл и добавкой 25 мл диэтилового эфира высадили порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0.4 мм. рт. ст., T = 25 °C) в течение 8 ч, выход составил 0.183 г (76.4% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для C₄₁H₄₇BF₄P₂Pd: C, 61.94; H, 5.96; экспериментально: C, 61.87; H, 6.01. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 707.22 [M⁺]. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 7.52 (т, J = 7.4 Гц, 4H, H_{Ph}), 7.37 (т, J = 7.5 Гц, 8H, H_{Ph}), 7.24 – 7.12 (м, 8H, H_{Ph}), 5.85 (т, J = 2.1 Гц, 5H, H_{Cp}), 2.06 – 1.97 (м, 2H, H_{Cy}), 1.85 – 1.52 (м, 10H, H_{Cy}), 1.36 – 1.17 (м, 4H, H_{Cy}), 1.09 – 0.91 (м, 2H, H_{Cy}), 0.91 – 0.74 (м, 4H, H_{Cy}). ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 133.23 (вирт. т., J = 5.3 Гц, C_{Ph, орто}), 130.99 (с, C_{Ph, пара}), 129.04 (вирт. т., ^1J (P, C_{Ph, unco}) = 22.9 Гц), 128.48 (вирт. т., J = 5.2 Гц, C_{Ph, мета}), 102.66 (с, C_{Cp}), 38.52 (вирт. т., J = 12.5 Гц, CH_{Cy,1}), 29.33 (с, C_{Cy}), 26.17 (вирт. т., J = 6.2 Гц, C_{Cy}), 25.33 (с, C_{Cy,4}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 38.57 (с). ИКС (KBr, см⁻¹): 3145 (очень слабая интенсивность полосы, о. сл.), 3124 (о. сл.), 3103 (о. сл.), 3092 (средняя интенсивность полосы, ср.) ν (C–H от Cp); 3075 (плечо, пл.), 3058 (ср.), 3028 (сл.), 3005 (сл.), 2989 (сл.) ν (C–H от Ph); 2934 (сильная интенсивность полосы, с.) ν_{as} (C–H от CH₂ в Cy); 2855 (с.) ν_s (C–H от CH₂ в Cy); 1586 (сл.), 1573 (сл.), 1483 (с.), 1434 (очень сильная интенсивность, о.с.) ν (C=C от Ph) и деформация фенильных колец; 1454 (с) δ (CCH, ножничные от CH₂ в Cy); 1401 (ср.), 1358 (ср.), 1314 (ср.) ν (C=C от Cp) и деформация циклопентадиенильного кольца; 1348 (сл.), 1337 (сл.), 1329 (сл.), 1296 (сл.), 1265 (сл.) δ (CCH, веерные от CH₂ в Cy);

1279 (ср.), 1186 (сл.) и 1160 (сл.) $\delta(\text{CCH}, \text{плоскостные от Cr, основной вклад})$ и $\delta(\text{CCH}, \text{плоскостные от Ph})$; 1211 (сл.), 1178 (сл.) и 1118 (ср.) $\delta(\text{CCH}, \text{крутильные от } \text{CH}_2 \text{ в Cy})$; 1093 (пл.), 1055 (о.с.), 1038 (пл.) $\nu_{\text{as}}(\text{B-F})$; 1084 (ср.) $\delta(\text{CCH}, \text{плоскостные от Ph})$ и деформация фенильного кольца; 1025 (пл.) $\nu(\text{C=C от Ph и Cr})$ и деформация колец; 999 (ср.) $\nu(\text{C-C от Cy})$ и $\nu(\text{C=C от Ph})$ и деформация колец; 969 (сл.), 922 (ср.) $\delta(\text{CCCH}, \text{маятниковые от } \text{CH}_2 \text{ в Cy})$ и $\delta(\text{CCCH}, \text{вне плоскостные от Ph})$ и деформация колец; 889 (ср.), 854 (ср.), 818 (ср.) $\delta(\text{CCCH}, \text{маятниковые от } \text{CH}_2 \text{ в Cy})$ и деформация циклогексильных колец; 831 (ср.), 790 (ср.) $\delta(\text{CCCH}, \text{вне плоскостные от Cr})$; 756 (с) $\delta(\text{CCCH}, \text{вне плоскостные от Cr})$, $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}} \text{ от Ph, в противофазе})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{B-F})$; 744 (пл.) $\delta(\text{CCCH}, \text{вне плоскостные от Ph})$; 738 (с.) $\delta(\text{CCCH}, \text{маятниковые от } \text{CH}_2 \text{ в Cy})$ и $\nu(\text{P-C от Cy})$, 698 (с.) $\delta(\text{CCCH}, \text{вне плоскостные от Ph})$ и $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}} \text{ от Ph, в фазе})$; 618 (сл.) деформация фенильных и циклогексильных колец.

3.2.2.3 Синтез $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(\text{трис}(\text{пара-толил})\text{фосфин})\text{палладия(II) тетрафторбората } [\text{Pd}(\text{Cr})(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2] \text{BF}_4 \text{ (3)}$

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2] \text{BF}_4$ (0,150 г, 0,167 ммоль) в 10 мл метанола добавили 0,1 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0,84 ммоль) и перемешивали 15 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C данного раствора желтого цвета добавили 0,14 мл свежеперегнанного циклопентадиена (1,67 ммоль) и перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 3 мл и высадили добавкой 10 мл диэтилового эфира порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт. ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,120 г (82,5% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$: С, 65.11; Н, 5.46; экспериментально: С, 65.25; Н, 5.53. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 779.22 $[\text{M}^+]$. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 7.25 – 7.16 (м, 12H, H_{Ph}), 7.16 – 7.08 (м, 12H, H_{Ph}), 5.49 (т, $J = 2.1$ Гц, 5H, H_{Cr}), 2.35 (с, 18H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 142.06 (с, $\text{C}_{\text{Ph, пара}}$), 133.67 (вирт.т., $J = 6.3$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, орто}}$), 129.24 (вирт.т., $J = 5.8$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, мета}}$), 127.79 (вирт.т., $^1J(\text{P}, \text{C}_{\text{unco}}) = 26.5$ Гц), 103.71 (т, $J = 1.9$ Гц, C_{Cr}), 20.35 (с, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN , 25°C): δ 32.89 (s). ИКс (KBr, cm^{-1}): 3110, 3042, 3023 [$\nu(\text{C-H от CH, Ph и Cr})$]; 1597, 1541, 1497, 1448 [$\nu_{\text{as}}(\text{C=C, Ph})$ и деформация фенильного кольца]; 1398, 1354 [$\nu_{\text{as}}(\text{C=C, Cr})$ и деформация циклопентадиенильного кольца]; 1310, 1281, 1211, 1268, 1191, 1016 $\delta(\text{C-H, Ph и Cr, плоскостные})$; 1094, 1055, 1035 $\nu_{\text{as}}(\text{B-F})$; 831, 804,

761 $\delta(\text{C-H, Ph и Cr, внеплоскостные})$; 795 [частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_s(\text{B-F})$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения]; 710 $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}, \text{Ph})$; 615 (деформация колец). УФС ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\text{max}}/\text{Л*моль}^{-1}\text{см}^{-1}$)): 353 (16200).

3.2.2.4 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)(бис(*трис*(*орто*-метоксифенил)фосфин))палладия(II) тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ (4)

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ (0,338 г, 0,339 ммоль) в 10 мл метанола добавили 0,2 мл $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (1,70 ммоль) и перемешивали 15 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C данного раствора желтого цвета добавили 0,14 мл свежеперегнанного циклопентадиена (1,70 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Добавкой 40–50 мл диэтилового эфира к полученному раствору высадили порошок зеленого цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт. ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,231 г (71,0% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$: С, 58.62; Н, 4.92; экспериментально: С, 59.09; Н, 5.15. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 875.19 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 7.61–7.05 (м, 12H, H_{Ar}), 7.02–6.73 (м, 12H, H_{Ar}), 5.12 (т, $J = 2.2$ Гц, 5H, H_{Cp}), 3.75–2.84 (м, ушир., 18H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{O}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 159.99 (с, $\text{C}_{\text{Ar},2-\text{OMe}}$), 132.34 (с, C_{Ar}), 119.99 (д, $^1J(\text{P}, \text{C}_{\text{ипсо}}) = 11.5$ Гц), 111.64 (с, C_{Ar}), 105.38 (т, ушир., $J = 2.2$ Гц, C_{Cp}), 54.73 (с, CH_3O). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 8.22 (ушир., $\Delta\nu$ (полуширина) = 365 Гц). ИКС (KBr, см^{-1}): 3064, 3011 (плечо) [$\nu(\text{C-H}$ от CH, Ar и Cp)]; 1586, 1574, 1518, 1457, 1431 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$ и деформация арильного кольца]; 1396, 1372 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}, \text{Cp})$ и деформация циклопентадиенильного кольца]; 1277, 1134 $\delta(\text{C-H}, \text{Ar и Cp, плоскостные})$; 1249, 1165 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$); 1180 ($\delta_{\text{C-H}}$ от O-CH_3); 1071, 1056, 1018 $\nu_{\text{as}}(\text{B-F})$; 960, 943, 904, 850, 828, 798, 754 $\delta(\text{C-H}, \text{Ar и Cp, внеплоскостные})$; 795 [частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_s(\text{B-F})$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения]; 686, 668 $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}, \text{Ph})$; 617 (деформация колец). УФС ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\text{max}}/\text{Л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$)): 283(20700), 370 (11300).

3.2.2.5 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)(бис(*трис*(2-фурил)фосфин))палладия(II) тетрафторобората $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ (5)

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ (0,338 г, 0,339 ммоль) в смеси растворителей 5 мл MeOH и 2 мл CH_2Cl_2 добавили 0,14 мл $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (1,15 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C

данного раствора желтого цвета добавили 0,10 мл свежеперегнанного цикlopentadiена (1,15 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 3 мл и высадили добавкой 10 мл н-пентана порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли н-пентаном порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,123 г (74,1% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$: С, 48.02; Н, 3.21; экспериментально: С, 47.37; Н, 3.15. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 635.00 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 7.79–7.74 (м, 6H, H_{Fur5}), 6.84–6.78 (м, 6H, H_{Fur3}), 6.58–6.48 (м, 6H, H_{Fur4}), 6.04 (т, $J = 2.3$ Гц, 5H, H_{Cp}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 151.10 (вирт. т., $J = 3.3$ Гц, C_{Fur5}), 141.95 (вирт. т., $^1J(\text{P},\text{C}) = 44.6$ Гц C_{Fur2}), 124.35 (вирт. т., $J = 10.2$ Гц, C_{Fur3}), 111.90 (вирт. т., $J = 4.1$ Гц, C_{Fur4}), 102.68 (т, $J = 2.3$ Гц, C_{Cp}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: –23.99 (с). ИКС (KBr, cm^{-1}): 3151, 3132, 3089 $\nu(\text{C-H}$ от Fur и Cp); 1549, 1456, 1368 $\nu(\text{C=C}$ от Fur) и деформация кольца; 1396 [$\nu(\text{C=C}$, Cp) и деформация цикlopentadiенильного кольца]; 1284, 1216, 1163, $\delta(\text{C-H}$ от Fur и Cp, плоскостные) и деформация кольца; 1127, 1059, 1034(плечо) $\nu_{\text{as}}(\text{B-F})$; 1010 деформация кольца и $\delta(\text{C-H}$ от Fur, плоскостные); 908, 882, 830, 757, 669, 631 $\delta(\text{C-H}$, Fur и Cp, внеплоскостные). УФС ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\text{max}}/\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$)): 349 (14400).

3.2.2.6 Синтез $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(\text{бис}(\text{трис}(2\text{-тиенил})\text{фосфин})\text{палладия(II) тетрафторобората } [\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TTP})_2]\text{BF}_4$ (6)

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TTP})_2]\text{BF}_4$ (0,132 г, 0,154 ммоль) в 7 мл метанола добавили 0,08 мл свежеперегнанного цикlopentadiена (0,8 ммоль) и перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C данного раствора желтого цвета добавили 0,10 мл $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0,772 ммоль) и перемешивали в течение 72 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок коричневого цвета отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,021 г (16,5% от теоретического). ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 732.86 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 7.88–7.82 (м, 6H, H_{Thi5}), 7.38–7.32 (м, 6H, H_{Thi3}), 7.14 (т, $J = 4.3$ Гц, 6H, H_{Thi4}), 5.80 (т, $J = 2.2$ Гц, 5H, H_{Cp}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 139.51 (вирт. т., $J = 7.2$ Гц, C_{Thi5}), 136.51 (вирт. т., $J = 2.5$ Гц, C_{Thi4}), 134.13 (вирт. т., 29.9 Гц, C_{Thi2}), 129.85 (вирт. т., $J = 6.9$ Гц, C_{Thi3}), 105.27 (т, $J = 2.4$ Гц, C_{Cp}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162

МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: –1.84 (с). Из-за отсутствия достаточного количества образца нет элементного анализа, а также ИК-спектры и УФ-видимые спектры не были получены.

3.2.2.7 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)(1,1'-бис(дифенилфосфино- κ P)ферроцен)палладия(II) тетрафторобората [Pd(Cp)(dppf)]BF₄ (7)

К раствору комплекса [Pd(acac)(dppf)]BF₄ (0,300 г, 0,354 ммоль) в 10 мл метанола добавили 0,22 мл BF₃·OEt₂ (1,77 ммоль) и перемешивали 15 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0 °C данного раствора добавили 0,15 мл свежеперегнанного циклопентадиена (1,77 ммоль) и перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до $\approx$ 3 мл и высадили добавкой 10 мл диэтилового эфира порошок темно-красного цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., T = 25 °C) в течение 8 ч, выход составил 0,180 г (62,0% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для C₃₉H₃₃BF₄FeP₂Pd: C, 57.64; H, 4.09; экспериментально: C, 57.05; H, 4.27. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 525.04 [M⁺]. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 7.70–7.60 (м, 12H, H_{Ph}), 7.59–7.49 (м, 8H, H_{Ph, мета}), 5.45 (т, J = 2.1 Гц, 5H, H_{Cp}), 4.59–4.52 (м, 4H, H_{Cp'(dppf), β}), 4.39–4.34 (м, 4H, H_{Cp'(dppf), α}). ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 134.04 (вирт. т., J = 24.7 Гц, C_{Ph, unco}), 132.94 (вирт. т., J = 6.7 Гц, C_{Ph, орто}), 131.49 (с, C_{Ph, пара}), 128.66 (вирт. т., J = 5.7 Гц, C_{Ph, мета}), 102.86 (с, C_{Cp}), 76.46 (вирт. т., J = 5.8 Гц, C_{Cp'(dppf), α}), 74.12 (вирт. т., J = 3.7 Гц, C_{Cp'(dppf), β}), 72.43 (вирт. т., J = 33.0 Гц, C_{Cp'(dppf), unco}). ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CD₃CN, 25 °C): δ , м.д.: 38.51 (с). ИКС (KBr, см⁻¹): 3117, 3100, 3050 [ν (C–H от CH, Ph и Cp)]; 1480, 1436 [ν_{as} (C=C, Ph) и деформация фенильного кольца]; 1389, 1355 [ν_{as} (C=C, Cp) и деформация циклопентадиенильного кольца]; 1307, 1282, 1182, 1174, 1167 δ (C–H, Ph и Cp, плоскостные); 1082, 1058, 1037 ν_{as} (B–F); 829, 800, 752, δ (C–H, Ph и Cp, внеплоскостные); 696 ν (P–C_{Ar}, Ph); 631 (деформация кольца). УФС (C₂H₄Cl₂, λ_{max}/nm , (ϵ_{max}/l моль⁻¹ см⁻¹)): 341 (9000).

3.2.2.8 Синтез (η^5 -циклопентадиенил)(1,3-бис(дифенилфосфино- κ^2 P,P')пропан)палладия(II) тетрафторобората [Pd(Cp)(dppp)]BF₄ (8)

К раствору комплекса [Pd(acac)(dppp)]BF₄ (0,100 г, 0,142 ммоль) в смеси растворителей 5 мл MeOH и 2 мл CH₂Cl₂ добавили 0,09 мл BF₃·OEt₂ (0,709 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0 °C данного раствора желтого цвета добавили 0,06 мл свежеперегнанного циклопентадиена (0,709 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной

температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 3 мл и высадили добавкой 10 мл н-пентана порошок розового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,071 г (74,2% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$: С, 57.30; Н, 4.66; экспериментально: С, 56.95; Н, 4.78. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 583.09 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 7.61–7.42 (м, 20H, H_{Ph}), 5.51 (т, $J = 2.1$ Гц, 5H, H_{Cr}), 2.78–2.57 (м, CH_2 , 4H), 2.17 (с, CH_2 , перекрывается с примесями в CD_3CN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 132.11 (вирт. т., $J = 5.9$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, орто}}$), 131.49 (вирт. т., $J = 25.0$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, унко}}$), 131.19 (с, $\text{C}_{\text{Ph, пара}}$), 128.67 (вирт. т., $J = 5.6$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph, мета}}$), 100.86 (т, $J = 1.9$ Гц, C_{Cr}), 24.08 (вирт. т., $J = 19.8$ Гц, CH_2), 17.92 (с, CH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C): δ , м.д.: 16.65 (с). ИКС (KBr , cm^{-1}): 3107, 3086, 3055 [$\nu(\text{C}-\text{H}$ от CH , Ph и Cr)]; 2933, 2910, 2862 [$\nu(\text{C}-\text{H}$ от CH_2)]; 1586, 1573, 1452, 1483, 1436 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$, Ph) и деформация фенильного кольца]; 1400, 1346 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$, Cr) и деформация цикlopentadiенильного кольца]; 1309, 1280, 1187, 1155, 1122(плечо), 1100 ($\delta(\text{C}-\text{H}$, Ph и Cr, плоскостные); 1082, 1059, 1036 $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{F})$; 999, 971, 932 ($\delta(\text{C}-\text{H}$, Ph и Cr, внеплоскостные); 911, 874, 857 ($\delta(\text{C}-\text{H}$ от CH_2 , маятниковые); 831 ($\delta(\text{C}-\text{H}$, Ph и Cr, внеплоскостные); 791 [частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_{\text{s}}(\text{B}-\text{F})$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения]; 751 ($\delta(\text{C}-\text{H}$, Ph и Cr, внеплоскостные); 698, 673 $\nu(\text{P}-\text{C})$; 617 (деформация колец). УФС ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$)): 329 (15500).

3.2.2.9 Синтез $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(1,3\text{-бис(дифенилфосфино-}\kappa^2\text{P,P')бутан)палладия(II) тетрафторобората } [\text{Pd}(\text{Cr})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ (9)

К раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ (0,100 г, 0,139 ммоль) в 5 мл метанола добавили 0,09 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0,70 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0°C данного раствора желтого цвета добавили 0,06 мл свежеперегнанного цикlopentadiена (0,70 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся раствор упарили в вакууме до ≈ 3 мл и высадили добавкой 10 мл диэтилового эфира порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч, выход составил 0,060 г (60,0% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$: С, 57.88; Н, 4.86; экспериментально: С, 57.36; Н, 4.96. ЭСИ-МС (режим съемки положительных

ионов, MeCN): m/z 597.11 [M^+]. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 7.68–7.49 (м, 20H, H_{Ph}), 5.39 (т, $J = 2.1$ Гц, 5H, H_{Cp}), 2.60 (с, ушир., 4H, CH_2), 1.83–1.63 (м, 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 133.98 (вирт. т., $J = 24.5$ Гц, $C_{Ph, unco}$), 132.51 (вирт. т., $J = 5.8$ Гц, $C_{Ph, opmo}$), 131.59 (с, $C_{Ph, napa}$), 129.15 (вирт. т., $J = 5.4$ Гц, $C_{Ph, meta}$), 102.33 (т, $J = 1.9$ Гц, C_{Cp}), 27.40 (вирт. т., $J = 16.4$ Гц, CH_2), 22.99 (с, CH_2). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 33.06 (с). ИКС (KBr, cm^{-1}): 3111, 3086, 3056 $\nu(C-H$ от CH , Ph и Cp); 2940, 2923, 2864 $\nu(C-H$ от CH_2); 1586, 1573, 1483, 1452 (плечо), 1436 [$\nu_{as}(C=C, Ph)$ и деформация фенильного кольца]; 1399, 1352 [$\nu_{as}(C=C, Cp)$ и деформация цикlopentadiенильного кольца]; 1308, 1281, 1232, 1188, 1163 $\delta(C-H, Ph$ и Cp , плоскостные); 1099, 1055, 1036 $\nu_{as}(B-F)$; 1000 $\delta(C-H, Ph$ и Cp , внеплоскостные); 895, 877 $\delta(C-H$ от CH_2 , маятниковые); 832 $\delta(C-H, Ph$ и Cp , внеплоскостные); 793 (частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_s(B-F)$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения т); 746 $\delta(C-H, Ph$ и Cp , внеплоскостные); 698, 664 $\nu(P-C)$; 617 (деформация колец). УФС ($C_2H_4Cl_2$, λ_{max}/nm , (ϵ_{max}/l моль $^{-1} cm^{-1}$): 334 (13900).

3.2.2.10 Синтез $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(1,3\text{-бис(дифенилфосфино-}\kappa^2P,P')\text{пентан)палладия(II) тетрафторобората } [Pd(Cp)(dppent)]BF_4$ (10)

К раствору комплекса $[Pd(acac)(dppent)]BF_4$ (0,100 г, 0,136 ммоль) в 6 мл метанола добавили 0,08 мл $BF_3 \cdot OEt_2$ (0,68 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0 °C данного раствора желтого цвета добавили 0,06 мл свежеперегнанного цикlopentadiена (0,70 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Добавкой 30 мл диэтилового эфира к полученному раствору высадили порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25$ °C) в течение 8 ч, выход составил 0,045 г (48,0% от теоретического). Элементный анализ: рассчитано для $C_{34}H_{35}BF_4P_2Pd$: C, 58.44; H, 5.05; экспериментально: C, 59.96; H, 4.95. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 611.12 [M^+], полученную изотопную картину можно интерпретировать как $[M_1]^+ : [M_2]^{2+} : [M_3]^{3+} = 9.5:0.1:0.4$. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 7.61–7.26 (м, 20H, H_{Ph}), 5.79 (т, $J=2.0$ Гц, 0.3H, изомер (димер), H_{Cp}), 5.72 (т, $J=2.0$ Гц, 0.7H, изомер (тример), H_{Cp}), 5.44 (т, $J=2.0$ Гц, 4H, основной изомер (мономер), H_{Cp}), 2.54 (тт, $J=9.6, 4.8$ Гц, 4H, CH_2), 2.30–2.10 (м, 2H, CH_2 , перекрывается с примесями в CD_3CN), 1.84–1.69 (м, 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 133.57 (вирт. т., $J=23.7$ Гц, $C_{Ph, unco}$), 132.35 (вирт. т., $J=5.7$ Гц, $C_{Ph, opmo}$), 131.34 (с, $C_{Ph, napa}$), 129.03 (вирт. т., $J=5.4$ Гц, $C_{Ph, meta}$),

103.32 (т, $J=2.0$ Гц, основной изомер, C_{Cr}), 103.02 (с, ушир, минорный изомер, C_{Cr}), 26.74 (вирт.т, $J=15.8$ Гц, $P-CH_2$), 22.56 (т, $J=5.9$ Гц, CH_2), 22.16 (с, CH_2). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 28.76 (с, 0.04P), 28.25 (с, 0.16P), 19.08 (с, 0.8P). ИКС (KBr , cm^{-1}): 3107, 3057 $\nu(C-H$ от CH , Ph и Cr); 2932, 2863 $\nu(C-H$ от CH_2); 1586, 1572, 1483, 1453, 1436 [$\nu_{as}(C=C$, Ph) и деформация фенильного кольца]; 1403, 1352 [$\nu_{as}(C=C$, Cr) и деформация цикlopentадиенильного кольца]; 1311, 1282, 1187, 1163 $\delta(C-H$, Ph и Cr , плоскостные); 1097, 1056, 1036 $\nu_{as}(B-F)$; 999 $\delta(C-H$, Ph и Cr , внеплоскостные); 928, 894 $\delta(C-H$ от CH_2 , маятниковые); 830, 804 $\delta(C-H$, Ph и Cr , внеплоскостные); 792 (частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_s(B-F)$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения); 745 $\delta(C-H$, Ph и Cr , внеплоскостные); 697, 652 $\nu(P-C)$; 616(деформация колец). УФС ($C_2H_4Cl_2$, λ_{max}/nm , ($\epsilon_{max}/л моль^{-1} cm^{-1}$)): 339 (11800).

3.2.2.11 Синтез $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(1,3\text{-бис(дифенилфосфино-}\kappa^2P,P')\text{гексан)палладия(II) тетрафторобората } \{[Pd(Cr)(dpphex)]BF_4\}_n$ (где $n=2, 3$) (11)

К раствору комплекса $\{[Pd(acac)(dpphex)]BF_4\}_n$ (0,227 г, 0,304 ммоль, $n=2$) в 10 мл метанола добавили 0,19 мл $BF_3 \cdot OEt_2$ (1,52 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения до 0 °C данного раствора желтого цвета добавили 0,14 мл свежеперегнанного цикlopentадиена (1,52 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Добавкой смеси 5 мл диэтилового эфира и 15 мл н-пентана к полученному раствору высадили порошок фиолетового цвета. Осадок отфильтровали и дважды промыли диэтиловым эфиром порциями по 10 мл. Сушили в вакууме (0,5 мм рт.ст., $T = 25$ °C) в течение 8 ч, выход составил 0,178 г (82,0% от теоретического). По данным ^1H ЯМР в полученном образце детектируется аддукт с диэтиловым эфиром ($[Et_2O]:[Pd] \approx 1:3$). Элементный анализ: рассчитано для $C_{35}H_{37}BF_4P_2Pd$: C, 58.97; H, 5.23; экспериментально: C, 59.25; H, 5.48. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, $MeCN$): m/z 625.14 $[M^+]$, полученную изотопную картину можно интерпретировать как $[M_1]^+:[M_2]^{2+}:[M_3]^{3+}=0:4:6$. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 7.72–7.21 (м, 20H, H_{Ph}), 5.78 (т, $J=2.0$ Гц, 3H, основной изомер (тример), H_{Cr}), 5.76–5.69 (м, 1.5H, минорный изомер (димер), H_{Cr}), 5.61 (т, $J=2.0$ Гц, 0.5H, минорный изомер, H_{Cr}), 2.34–2.06 (м, 3H, CH_2), 1.99–1.46 (м, 3H, CH_2 , перекрывается примесями в CD_3CN), 1.41–1.21 (м, 6H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: (сигналы от *unco*-C фрагмента PPh_2 не детектируются) 131.93 (вирт. т., $J=5.6$ Гц, $C_{Ph, орто}$), 130.57 (с, $C_{Ph, пара}$), 128.11 (с, $C_{Ph, мета}$), 102.18 (с,

минорный изомер (димер), C_{Cp}), 101.51 (с, основной изомер (тример), C_{Cp}), 29.16 (с, CH_2), 25.46 (с, CH_2). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 28.61 (с, 0.6P), 28.39–28.22 (м, 0.3P), 27.11(с, 0.1P). ИКС (KBr , cm^{-1}): 3107, 3055 [$\nu(C-H$ от CH , Ph и Cp)]; 2933, 2864 [$\nu(C-H$ от CH_2)]; 1483, 1458, 1436 [$\nu_{as}(C=C$, Ph) и деформация фенильного кольца]; 1401, 1352 [$\nu_{as}(C=C$, Cp) и деформация цикlopentadiенильного кольца]; 1312, 1281, 1186, 1161 $\delta(C-H$, Ph и Cp , плоскостные); 1099, 1056, 1036 $\nu_{as}(B-F)$; 998 $\delta(C-H$, Ph и Cp , внеплоскостные); 929 $\delta(C-H$ от CH_2 , маятниковые); 831 $\delta(C-H$, Ph и Cp , внеплоскостные); 790 (частично разрешены в ИК-полосах симметричных колебаний $\nu_s(B-F)$, которые появляются в спектре из-за нарушения симметрии окружения); 745 $\delta(C-H$, Ph и Cp , внеплоскостные); 697 $\nu(P-C)$; 616(деформации колец). УФС ($C_2H_4Cl_2$, λ_{max}/nm , ($\epsilon_{max}/л моль^{-1} см^{-1}$)): 333 (15000).

3.3 Синтез мономеров и реагентов

Синтез 5-фенилнорборнена [275] проводился в автоклаве при $t=170$ °C в течение 130 мин после установки температуры реакции. В автоклав загрузили 28 мл (0.21 моль) дициклопентадиена и 74 мл стирола (0.65 моль). По окончании реакции реакционной смеси дали остыть, а затем дважды разогнали на вакууме. Получили 12 г фенилнорборнена. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) 22/78. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР соответствовали литературным [275].

Синтез 5-метоксикарбонилнорборнена [276] проводился в автоклаве при $t=180$ °C в течение 6 часов после установки температуры реакции. В автоклав загрузили 41 мл дициклопентадиена, 65 мл метилакрилата и 0,58 г гидрохинона. По окончании реакции реакционной смеси дали остыть, а затем дважды разогнали на вакууме. Получили 50 г продукта. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) 51/49. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР соответствовали литературным [276].

Синтез цикlopentadiена [273] проводился по термической реакции ретро-Дильса-Альдера из коммерчески доступного дициклопентадиена (Acros Organics). Дициклопентадиен нагревали в колбе Кляйзена на масляной бане в инертной атмосфере, отгоняли фракцию с температурой кипения 41 °C в приемник, охлажденный до 0 °C для предотвращения димеризации. Цикlopentadiен хранили в морозилке, контроль за чистотой вели методом ^1H ЯМР-спектроскопии, при необходимости цикlopentadiен перегоняли непосредственно перед реакцией.

3.4 Методики проведения квантово-химических расчетов и выбор структур для анализа

Поиск мооядерных циклопентадиенильных комплексов палладия(II) проведен по Кембриджскому банку структурных данных (CSD, версия от ноября 2025 г.) через веб-интерфейс csd-web.ru ИНЭОС РАН. В выборку включены структуры, содержащие хотя бы один циклопентадиенильный лиганд Cr или его замещенный аналог (C_5Me_5 (Cr^*), C_5Ph_5), координированный к атому Pd , и не содержащие других металлов, кроме Pd . Исключены биядерные и кластерные структуры (за исключением единичных примеров, использованных для сравнения), а также комплексы с инденильными и фуллеренильными лигандами. Итоговая выборка составила 39 структур, для которых были получены CIF-файлы и извлечены геометрические параметры. Для комплексов, кристаллизующихся с внешнесферными анионами, расчеты были выполнены только для комплексного катиона; противоион не учитывался.

Оптимизация геометрии всех структур выполнена в программном пакете ORCA 6.1.1 [277] на уровне $r^2\text{SCAN-3c}$ [278] — композитном методе, включающем мета-GGA функционал $r^2\text{SCAN}$ [279], дисперсионную поправку D4 [280] и поправку на суперпозиционную ошибку базисного набора (gCP) [281] и базисный набор def2-mTZVPP [278] с эффективным остовным потенциалом def2-ECP для палладия [282]. Применимость $r^2\text{SCAN-3c}$ для структур переходных металлов подтверждена на независимых бенчмарках [278, 283–285]. Также дополнительно для комплекса **2** производилась оптимизация структуры в рамках программного пакета ORCA [286, 287] (версия 5.0.3) в приближении DFT-BP86 [288, 289] с использованием алгоритма RI (resolution of the identity approximation) [290] и учетом дисперсионных поправок по методу Гримме (D3BJ) [291, 292]. Для расчетов оптимальной геометрии использовали базисные наборы Карлсруэ [293, 294] def2-SVP (C, H, B, F, O), def2-TZVP (P, Pd) и эффективный остовный потенциал (ECP) для Pd [282]. Применимость функционала BP86 для предсказания структур соединений переходных металлов хорошо известна [295–300]. Для всех оптимизированных структур выполнен расчет колебательных частот; отсутствие мнимых частот подтверждает нахождение каждой структуры в истинном локальном минимуме.

Топологический анализ электронной плотности [116, 158] выполнен в программе Multiwfn 2026.4.10 [301, 302]. В рамках QTAIM наличие химической связи устанавливается путем анализа электронной плотности по присутствию

критической точки (3, -1) и градиентного пути между атомами. Для характеристики природы связей использованы стандартные дескрипторы: электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в критической точке связи (для ковалентных связей >0.20 ат. ед., для дативных и ионных <0.10 ат. ед.), ее лапласиан ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) (отрицательный для ковалентных связей, положительный для взаимодействий закрытых оболочек) [116, 158], отношение $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (<1 — ионные/ван-дер-ваальсовы, $1.0\text{--}1.8$ — дативные/координационные, >2 — ковалентные [120, 122, 134]), полная плотность энергии $H(\mathbf{r})$ (отрицательная для ковалентных) и эллиптичность ($\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$) ($\epsilon \approx 0$ для σ -связей, $\epsilon > 0$ указывает на π -вклад) [158]. Для количественной оценки числа электронных пар, обобществленных между атомными бассейнами, дополнительно рассчитаны индексы делокализации $DI(A,B)$ [116, 158]. Данные индексы позволяют оценить порядок связи и являются безразмерными величинами, численно равными числу общих электронных пар, для типичных ковалентных связей $DI(A,B)$ близки к 1 (одинарная связь), 2 (двойная) и 3 (тройная). Волновая функция для QTAИМ-анализа получена в одноточечных расчетах на уровне PBE0-D3/def2-TZVP [292, 294, 303] с использованием RIJCOSX-приближения [304] и жестких критериев сходимости (VeryTightSCF). Выбор гибридного функционала PBE0 обусловлен необходимостью корректного описания топологии электронной плотности в координационных соединениях [285, 305]. Анализ и подготовку файлов для визуализации взаимодействия фрагментов Cr^- и $[\text{Pd}(\text{PCyPh}_2)_2]^{2+}$ по методу NOCV (натуральных орбиталей для химической валентности) [131–133] проводили в этих же программах с учетом ограничений ORCA на анализ только для систем с закрытой оболочкой.

Для эталонной системы $\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\text{Cr})$ выполнено методическое исследование устойчивости топологических результатов к выбору расчетного метода. Использование $\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\text{Cr})$ было обусловлено его минимальным размером среди всех структур выборки (19 атомов). Геометрия оптимизирована на уровнях $r^2\text{SCAN-3c}$ и PBE0-D3/def2-TZVPP. Волновая функция для QTAИМ-анализа получена в серии одноточечных расчетов на уровнях $r^2\text{SCAN-3c}$, PBE0-D3/def2-TZVP, PBE0-D3/def2-TZVPP, DLPNO-MP2/def2-TZVPP (релаксированная плотность) [306] и CCSD/def2-TZVPP с орбитальной оптимизацией (density orbopt). Для оценки энергии основного состояния дополнительно выполнен расчет CCSD(T)/def2-TZVPP, однако вклад тройных возбуждений в плотность в ORCA не учитывается, и топологические параметры соответствуют CCSD-уровню.

Энтальпии гетеро- и гомолитической диссоциации рассчитаны на уровне $r^2\text{SCAN-3c}$. Для каждого фрагмента выполнена оптимизация геометрии с

последующим частотным анализом; для атома Fe^0 (газ) и иона Fe^{2+} (газ) проведены расчеты в точке в основном спиновом состоянии (квинтет). Ферроцен оптимизирован в заслоненной конформации D_{5h} , соответствующей основному состоянию в газовой фазе; контрольный расчет для скошенной конформации D_{5d} дал идентичное число критических точек Fe–C (5+5).

3.5 Физико-химические методы анализа

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker DPX-400» (ИрИХ СО РАН) или на спектрометре «Oxford X-Pulse» (ЦКП АО ИГУ). ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Инфралаб ФТ-801 (ЦКП АО ИГУ). Вязкость определяли с использованием вискозиметра ВПЖ-1 в 1,2,4-трихлорбензоле; растворы образцов готовили в атмосфере аргона. Элементный анализ проведен на приборе Thermo CHN Flash EA 1112. ТГА/ДСК-измерения выполняли при скорости нагрева 10 °С/мин на приборе Netzsch STA 449 F1 в атмосфере аргона. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ВЭЖХ на приборе Thermo Dionex UltiMate 3000 (колонка Phenogel Linear 100-10000K, растворитель — ТГФ) относительно полистирольных стандартов. ГХ-МС-анализ проводили на приборе Shimadzu QP2010 Ultra (капиллярная колонка GSBP-5MS). Количественный состав продуктов реакций определяли с помощью газожидкостного хроматографа Кристалл-5000 (капиллярная колонка ВРХ-5, 30 м) методом внутреннего стандарта. Масс-спектры высокого разрешения получены на HR-TOF-ESI-MS Agilent 6210 в режиме регистрации положительных ионов (приборный центр коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИИ СО РАН); растворитель — ацетонитрил (в случае плохой растворимости — с использованием ультразвука).

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **1**, **2**, **5**, **8**, **9** выполнен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III с использованием монокроматического $\text{MoK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений измерены методами φ - и ω -сканирования. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS (набор программ Bruker Apex3: Apex3, SADABS-2016/2 и SAINT, версия 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017). Кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXT и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием SHELX 2014/7 (для **1**, **8**, **9**) или SHELX 2019/3 (для **2**, **5**) в

программе ShelXle. Атомы водорода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жёсткого тела. Кристаллические структуры комплексов $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{XPhos})]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{SPhos})]\text{BF}_4$ определены в ИрИХ СО РАН на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором PHOTON 100 CMOS с использованием монокроматического $\text{MoK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуры решены прямым методом с использованием SHELXS и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием SHELXL; поглощение учтено методом мультисканирования (SADABS). Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода рассчитаны из геометрических положений и уточнены по модели «наездника». Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджской базе структурных данных (номера CCDC: 2258771, 2288969, 2287480, 2258772, 2258773, 2371729, 2371728; данные доступны по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

3.6 Методики проведения каталитических экспериментов

3.6.1 (Со)полимеризация диенов норборненового ряда

3.6.1.1 Аддитивная полимеризация норборнена

Пример для мольного соотношения $[\text{HB}]_0:[\text{B}]_0:[\text{Pd}]_0$ равного 2000:50:1

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона внесли навеску 2,3 мг $[\text{CpPd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ($3 \cdot 10^{-6}$ моль) в 1,2-дихлорэтаноле. Затем в отдельном реакторе готовили каталитическую систему, добавляя последовательно растворы комплекса палладия и кислоты Льюиса в требуемых соотношениях; полученную смесь тщательно перемешали. Далее в стеклянный реактор с винтовой крышкой помещали предварительно продутым аргоном шприцом расчетные количества раствора мономера и растворителя. Затем реактор помещали в масляную баню при температуре опыта. Реакцию инициировали добавлением раствора катализатора и образцы выдерживали в течение требуемого времени и при нужной температуре. Через расчетное время реакционную смесь переносили в стакан с подкисленным этанолом для осаждения полимера. Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в течение 6 часов (1 мм. рт. ст., $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$). Образцы растворимых полимеров дополнительно переосаждали из их растворов в толуоле и снова сушили в вакууме. После чего определяли выход полимера гравиметрически.

3.6.1.2 Аддитивная полимеризация норборнена с термической активацией прекатализатора

Пример для мольного соотношения $[НБ]_0:[Pd]_0$ равного 500:1

В стеклянный реактор, в атмосфере аргона внесли навеску 16,6 мг $[CrPd(PPh_3)_2]BF_4$ ($2 \cdot 10^{-5}$ моль), растворили в 0,8 мл CH_2Cl_2 , затем добавили 0,9 мл толуола (для уменьшения вязкости получаемого полимера и снижения скорости реакции) и 1,5 мл раствора НБ в толуоле (10,6 ммоль). Полученную смесь хорошо перемешали и оставили на 2 часа при 70 °С. Полимер высадили метанолом, оставили сушиться на сутки. Выход полимера определяли гравиметрически. Выход составил 0,39 г (39%).

3.6.1.3 Аддитивная полимеризация дициклопентадиена с термической активацией прекатализатора

Пример для мольного соотношения $[ДЦПД]_0:[Pd]_0$ равного 500:1

В одном реакторе готовили раствор прекатализатора (5 мг $[CrPd(PPh_3)_2]BF_4$ растворили в 1 мл CH_2Cl_2). Во второй стеклянный реактор в атмосфере аргона внесли 2 мл дициклопентадиена (14,7 ммоль) и 0,46 мл приготовленного раствора палладиевого комплекса ($2,9 \cdot 10^{-6}$ моль). Раствор перемешали и оставили на 24 часа при 70 °С. Полученный полимер высадили метанолом, высушили. Выход: 701 мг (36,6%).

3.6.1.4 Аддитивная сополимеризация дициклопентадиена и норборнена с термической активацией прекатализатора

Пример для мольного соотношения $[ДЦПД]_0:[НБ]_0:[Pd]$ равного 1000:1000:1

В одном реакторе приготовили раствор прекатализатора (27,6 мг $[CrPd(PPh_3)_2]BF_4$ растворили в 1 мл CH_2Cl_2). Во второй стеклянный реактор в атмосфере аргона внесли 0,5 мл дициклопентадиена (7,06 ммоль), 0,5 мл 80%-ного раствора норборнена в толуоле (7,06 ммоль), 0,4 мл CH_2Cl_2 и 0,1 мл приготовленного раствора палладиевого комплекса ($3,5 \cdot 10^{-6}$ моль). Раствор перемешали и оставили на 24 часа при 70 °С. Полученный сополимер высадили метанолом, сушили. Выход: 788 мг (94,6%).

3.6.1.5 Полимеризация 5-метоксикарбонилнорборнена

Пример для мольного соотношения $[НБЭ]_0:[B]_0:[Pd]_0$ равного 2000:20:1

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона внесли 5 мл 55%-ного раствора НБЭ в толуоле (3,6 ммоль НБЭ). Затем в отдельном реакторе приготовили каталитическую систему: внесли 4,4 мг $[CrPd(PPh_3)_2]BF_4$ ($5,6 \cdot 10^{-6}$ моль) и растворили в 1 мл 1,2-дихлорэтана. Далее

добавили 0,32 мл раствора Pd к раствору НБЭ, затем 0,11 мл 4%-ного раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в толуоле. Перемешали и выдерживали полученную смесь 15 минут при комнатной температуре, поместили в масляную баню при температуре 105 °C на 5 часов. Высадили метанолом и высушили. Выход: 333,7 мг (54,9%).

3.6.1.6 Полимеризация 5-фенилнорборнена

Пример для мольного соотношения $[\text{ФНБ}]_0:[\text{В}]_0:[\text{Pd}]_0$ равного 4000:30:1

В стеклянный реактор в атмосфере аргона внесли 2,4 мг $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ ($3,3 \cdot 10^{-6}$ моль), 0,4 мл ДХЭ, 2,14 мл ФНБ (13,3 ммоль), 2,2 мл толуола; полученную смесь тщательно перемешали. Далее влили 0,12 мл 10%-ного раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в толуоле ($9,96 \cdot 10^{-5}$ моль В). Оставили при комнатной температуре на 10 минут. Затем поместили в масляную баню при температуре 80 °C на 5 часов. Гомополимер высадили метанолом и сушили в течение 6 часов (1 мм рт. ст., $T = 80$ °C). Выход: 1195 мг (53%).

3.6.1.7 Сополимеризация норборнена и 5-метоксикарбонилнорборнена

Пример для мольного соотношения $[\text{НБ}]:[\text{НБЭ}]_0:[\text{В}]_0:[\text{Pd}]_0$ равного 1600:400:30:1

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона вносят навеску 0,5 мл НБЭ (3,6 ммоль), 1,86 мл 80%-ного раствора норборнена в толуоле (14,4 ммоль). Затем в отдельном реакторе готовили каталитическую систему (0,02 г $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$, 5 мл толуола, 2,5 мл ДХЭ); полученную смесь тщательно перемешивали. Далее в стеклянный реактор с мономерами добавляли 5,28 мл толуола и 1,2 мл приготовленного раствора прекатализатора. Реактор помещали в масляную баню при температуре 80 °C. Реакцию инициировали добавлением раствора сокатализатора (0,16 мл 10%-ного раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в толуоле), выдерживали 5 часов. Затем реакционную смесь переносили в стакан с подкисленным этанолом для осаждения сополимера. Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в течение 6 часов (1 мм. рт. ст., $T = 80$ °C). Выход: 986 мг (52,4%).

3.6.2 Полимеризация фенилацетилена

Пример для мольного соотношения $[\text{ФА}]_0:[\text{Pd}]_0$ равного 500:1

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона внесли 105 мг $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ ($1,8 \cdot 10^{-5}$ моль) и добавили 6 мл ФА (9 ммоль). Реактор поместили в водяную баню при температуре 25 °C на 24 часа. Полимер высадили подкисленным метанолом и сушили до постоянной массы (0,4 мм рт. ст., 25 °C). Выход: 328 мг (53%).

3.6.3 Теломеризация бутадиена с метанолом

Пример для мольного соотношения [БД]:[MeOH]:[Pd]равного 24000:12000:1

В автоклаве из нержавеющей стали объемом конденсировали 2,5 литра 1,3-бутадиена (9,6 ммоль) при температуре жидкого азота (волюмометрический контроль). После добавляли 3,2 мг $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ ($4 \cdot 10^{-6}$ моль), 2 мл метанола (4,8 ммоль). Затем реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 30 минут и термостатировали при 70 °С 3 часа. Реакцию останавливали с помощью бани со льдом. Теломеры бутадиена с метанолом выделяли из реакционной смеси при помощи вакуумной перегонки.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие **основные результаты и выводы:**

1) Синтез и строение катионных цикlopentadiенильных комплексов палладия:

- разработаны и оптимизированы методики синтеза 11 новых катионных цикlopentadiенильных комплексов палладия. Получены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения комплексы состава: $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L}')]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L}'')]_n[\text{BF}_4]_n$ (где $\text{L} = \text{PPh}_3$, PCyPh_2 , $\text{P}(p\text{-Tol})_3$, TOMPP , TFP , TTP ; $\text{L}' = \text{dppf}$, dppp , dppb , dpppnt , $\text{L}'' = \text{dppe}$ ($n = 2, 3$));

- исследовано взаимодействие ацетилацетонатного комплекса палладия $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O,O'-acac})(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$ с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в присутствии MeCN . Установлено образование интермедиата $[\text{Pd}(\kappa^1\text{-C-acac} \cdot \text{BF}_3)(\text{MeCN})(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$, в котором ацетилацетонатный лиганд координирован через атом углерода, что подтверждено данными ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ^{11}B) и ЭСИ-МС. Предложена гипотеза механизма образования катионных цикlopentadiенильных комплексов палладия, согласно которой ключевой стадией является последовательное образование $\kappa^1\text{-C-}$ ацетилацетонатного производного с последующим его взаимодействием с цикlopentadiеном;

- методом PCA охарактеризованы комплексы состава $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppp})]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{dppb})]\text{BF}_4$. Теоретическое исследование в рамках DFT на уровне BP86-D3/def2-TZVP с применением методов QTAIM и NOCV-анализа позволило предположить, что гаптичность цикlopentadiенильного лиганда в $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ не превышает 3, тогда как формальная геометрическая интерпретация указывает на η^5 -координацию. Это свидетельствует о значительном вкладе η^3 -компоненты связывания;

- на основе QTAIM-анализа выборки из 39 структур, включающей как синтезированные в данной работе соединения, так и литературные данные Кембриджского банка структурных данных, предложено различать формальную геометрическую гаптичность η_G (по числу контактов Pd-C) и

эффективную топологическую гаптичность η_Q (по числу критических точек связи Pd–C, BCP). Показано, что для Pd(II) эти величины систематически расходятся: $\eta_G = 5$, тогда как $\eta_Q \leq 3$. Число критических точек варьируется от 1 до 3. Энергия гомолитической диссоциации Pd–Cp (74,5 ккал/моль) практически совпадает с таковой для Pd–allyl (69,5 ккал/моль), что является независимым энергетическим доказательством η^3 -подобного характера связывания Cp-лиганда в Pd(II). Предложен простой геометрический дескриптор I_{PdC} (индекс асимметрии расстояний Pd–C), который позволяет проводить первичную дискриминацию типа координации по данным РСА. Граница $I_{PdC} \approx 2\%$ эмпирически разделяет η^5 - и $\eta^3/\eta^2/\eta^1$ -координацию. Тенденция к понижению гаптичности сохраняется для замещённых Cp-лигандов (Cp*, C₅Ph₅).

2) Каталитическая активность в полимеризации и теломеризации:

- показано, что катионные цикlopentadiенильные комплексы палладия состава $[Pd(Cp)(L)_2]BF_4$, $[Pd(Cp)(L')_2]BF_4$, $[Pd(Cp)(L'')]_n[BF_4]_n$ (где L = PPh₃, PCyPh₂, P(*p*-Tol)₃, TOMPP, TFP, TTP; L' = dppf, dppp, dppb, dpppent, L'' = dpphex (*n* = 2,3)) проявляют активность в полимеризации норборнена и его производных при активации кислотой Льюиса (BF₃·OEt₂ или AlCl₃), что для системы $[Pd(Cp)(TFP)]BF_4/BF_3 \cdot OEt_2$ позволяет достичь в полимеризации норборнена производительности до 188 800 (моль НБ) (моль Pd)⁻¹. Дифосфиновые комплексы менее активны, чем монофосфиновые аналоги; активность коррелирует с размером хелатного цикла, образованном дифосфином при палладии, и минимальна для dppf. Реализована гомополимеризация 5-метоксикарбонилнорборнена и сополимеризация норборнена с 5-метоксикарбонилнорборненом или 5-фенилнорборненом;

- обнаружена термическая активация комплекса $[Pd(Cp)(PPh_3)_2]BF_4$ в гомополимеризации норборнена и дициклопентадиена, а также их сополимеризации без добавления сокатализаторов. Производительность каталитической системы достигает 1830 моль ДЦПД на моль Pd (2290 г/г Pd) в гомополимеризации ДЦПД и 4550 моль НБ на моль Pd (до 4550 г/г Pd) в гомополимеризации норборнена. Строение и термические свойства полученных полимеров подтверждены методами ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии, ДСК и ТГА;

- изучена каталитическая активность ряда синтезированных в данной работе катионных цикlopentadiенильных комплексов палладия в полимеризации фенилацетилена. Показано, что комплекс

$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ обеспечивает выход полимера до 87% ($\text{TON} = 435$) с образованием *цис-транс*-оидальной структуры полимерного звена; обнаружение Cp -концевых групп в структуре полимеров (ЯМР ^1H) подтверждает механизм активации через перегруппировку $\eta^5\text{-Cp}$ в $\eta^1\text{-Cp}$ -лиганд.

- в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом наибольшую активность проявили комплексы $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$. Комплексы, модифицированные дифосфиновыми лигандами, оказались неактивными в данной реакции, что согласуется с литературными данными о более низкой активности хелатных лигандов в теломеризации. Для комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ достигнуты следующие показатели: при 90°C , $[\text{БД}]_0:[\text{Pd}]_0 = 48\,000$, $[\text{MeOH}]_0:[\text{БД}]_0 = 1,5$ и времени реакции 6 ч получено значение $\text{TON} = 43\,100$ (моль бутадиена на моль Pd) с селективностью по 1-метоксиокта-2,7-диену 76%;

- сформулирована общая гипотеза активации каталитических систем: при действии кислоты Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3) или нагревании происходит перегруппировка $\eta^5\text{-Cp}$ -лиганда в $\eta^1\text{-Cp}$ -форму, что освобождает координационное место для связывания субстрата. Лабильность Cp -лиганда, обусловленная d^8 -электронной конфигурацией $\text{Pd}(\text{II})$, является ключевым структурным фактором, обеспечивающим каталитическую активность и отличающим Cp -комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ от классических металлоценов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки:

В работе предложен способ синтеза цикlopентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами. Перспективы дальнейшей разработки темы включают несколько направлений. Во-первых, представляется целесообразным расширить круг лигандов, в том числе за счет различных фосфинов и N-гетероциклических карбенов, для получения новых катализаторов полимеризации и теломеризации. Расширение ассортимента обсуждаемых комплексных соединений возможно путем вовлечения в синтез новых ацетилацетонатных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ с различными лигандами либо модификации методики для обхода синтетических ограничений. В частности, использование комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{COD})]\text{BF}_4$ в качестве прекурсора является потенциально перспективным, однако существует ограничение вследствие его низкой стабильности при комнатной температуре. Во-вторых, детальное изучение механизма активации с применением, например, методов низкотемпературного

ЯМР, ЭСИ-МС и квантово-химических расчетов профиля потенциальной энергии позволит количественно охарактеризовать барьер гаптотропного сдвига и подтвердить или опровергнуть предложенную в работе гипотезу.

Наконец, практически важным направлением являются дальнейшие исследования в области катализа с использованием каталитических систем на основе циклопентадиенильных комплексов палладия(II), которые могут включать расширение класса реакций с близким набором стадий в каталитическом цикле (позиционная изомеризация непредельных соединений, низкомолекулярная олигомеризация алкенов и виниларенов, гидрофункционализация виниларенов, арилалкинов, диенов) и увеличение круга субстратов для полимеризации (производные норборнена и фенилацетилена). Отдельного внимания заслуживает возможное масштабирование полимеризации норборнена и дициклопентадиена с использованием термически активируемых систем, а также изучение перспектив практического применения полученных полимеров.

Список сокращений

- 1-MOD — 1-метоксиокта-2,7-диен;
 3-MOD — 3-метоксиокта-1,7-диен;
 acac — ацетилацетонатный лиганд;
 BAr_4^{F} —тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат;
 BCP — критическая точка связи;
 COD — 1,5-циклооктадиен;
 Cp — цикlopентадиенильный лиганд;
 CpH — цикlopентадиен;
 Cinnamyl — циннамил;
 Cyic — циклогексилизотиоцианид;
 D3 — дисперсионная поправка Гримме 3-го поколения;
 D4 — дисперсионная поправка Гримме 4-го поколения;
 dba — дибензилиденацетон;
 DFT — теория функционала плотности;
 dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан;
 dppf — 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен;
 dpphex — 1,6-бис(дифенилфосфино)гексан;
 dppp — 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан;
 dpppt — 1,5-бис(дифенилфосфино)пентан;
 dppm — 1,1-бис(дифенилфосфино)метан;
 dvd — тетраметилдивинилдисилоксан;
 gCP — геометрическая поправка на суперпозиционную ошибку базисного набора;
 IMes 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден;
 Ind — инденильный лиганд;
 IPr — 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден;
 NOCV — метод натуральных для химической валентности орбиталей;
 OCT — 1,3,7-октатриен;
 $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ — (трис(*пара*-толил)фосфин);
 PCyPh_2 — дифенилциклогексилфосфин;
 PPh_3 — трифенилфосфин;
 PTA — 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантан;
 QTAIM — квантовая теория атомов в молекулах;
 SPhos — 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил;
 SIMes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден;

t-BuXPhos — 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил;
 TFP — (*трис*(2-фурил)фосфин);
 TOF — частота оборотов, [моль субстрата]/[моль катализатора] x [время];
 TON — число оборотов, [моль субстрата]/[моль катализатора];
 TOMPP — (*трис*(*орто*-метоксифенил)фосфин);
 TTP — (*трис*(2-тиенил)фосфин);
 TTPB — [CPh₃][B(C₆F₅)₄];
 VCH — винилциклогексен;
 XPhos — (2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил);
 БД — 1,3-бутадиен;
 ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография;
 ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия;
 ДМФА — *N,N*-диметилформамид;
 ДМСО — диметилсульфоксид;
 ДЦПД — дициклопентадиен;
 ГХ — газовая хроматография;
 ГХ-МС — газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием;
 ГЖХ — газожидкостная хроматография;
 ИК — инфракрасный;
 МАО — метилалюмоксан;
 НБ — норборнен;
 НБЭ — 5-метоксикарбонилнорборнен;
 ПНБ — полинорборнен;
 ПФА — полифенилацетилен;
 РСА — рентгеноструктурный анализ;
 ТГА — термогравиметрический анализ;
 ТГФ — тетрагидрофуран;
 УФС — УФ-вид-спектроскопия;
 ФА — фенилацетилен;
 ФНБ — 5-фенилнорборнен;
 ЭСИ-МС — электроспрей-масс-спектрометрия, ESI-MS;
 ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

Список литературы

1. Kealy, T.J. A New Type of Organo-Iron Compound / T.J. Kealy, P.L. Pauson // *Nature*. – 1951. – Vol. 168, № 4285. – P. 1039–1040.
2. Miller, S.A. Dicyclopentadienyliron / S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine // *J. Chem. Soc. Resumed*. – 1952. – P. 632.
3. Fischer, E.O. Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen / E.O. Fischer, W. Pfab // *Z. Für Naturforschung B*. – 1952. – Vol. 7, № 7. – P. 377–379.
4. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl / G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – Vol. 74, № 8. – P. 2125–2126.
5. Cyclopentadienyl Nickel and Palladium Complexes/Activator System for the Vinyl-Type Copolymerization of Norbornene with Norbornene Carboxylic Acid Esters: Control of Polymer Solubility and Glass Transition Temperature / S. Kaita, K. Matsushita, M. Tobita, Y. Maruyama, Y. Wakatsuki // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – Vol. 27, № 20. – P. 1752–1756.
6. η^5 -Cyclopentadienylpalladium(II) complexes: Synthesis, characterization and use for the vinyl addition polymerization of norbornene and the copolymerization with 5-vinyl-2-norbornene or 5-ethylidene-2-norbornene / F. Blank, J.K. Vieth, J. Ruiz, V. Rodríguez, C. Janiak // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696, № 2. – P. 473–487.
7. The IUPAC compendium of chemical terminology: the gold book / ed. V. Gold, A. McNaught, The International Union Of Pure And Applied Chemistry (Iupac). – 5 ed. – Research Triangle Park, NC : International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2025.
8. Poli, R. Monocyclopentadienyl halide complexes of the d- and f-block elements / R. Poli // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91, № 4. – P. 509–551.
9. Smidt, J. Verbindung des Cyclopentadiens mit Palladium / J. Smidt, R. Jira // *Angew. Chem.* – 1959. – Vol. 71, № 20. – P. 651–651.
10. Shaw, B.L. Allyl(cyclopentadienyl)palladium(II) / B.L. Shaw // *Proc. Chem. Soc.* – 1960. – P. 247.
11. π -Allyl Derivatives of Transition Metals / W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties, B.W. Howk // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83, № 7. – P. 1601–1607.
12. (η^3 -Allyl)Palladium(II) Complexes / Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, N. Al-Salem, B.L. Shaw // *Inorganic Syntheses* / ed. R.J. Angelici. – 1 ed. – Wiley, 1990. – Vol. 28 – P. 342–345.

13. Synthesis, Electronic Structure, and Reactivity of Palladium(I) Dimers with Bridging Allyl, Cyclopentadienyl, and Indenyl Ligands / M.J. Chalkley, L.M. Guard, N. Hazari, P. Hofmann, D.P. Hruszkewycz, T.J. Schmeier, M.K. Takase // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32, № 15. – P. 4223–4238.
14. Cleavage of the C₅H₅-palladium bond in cyclopentadienylallylpalladium / S.P. Gubin, A.Z. Rubezhov, B.L. Winch, A.N. Nesmeyanov // *Tetrahedron Lett.* – 1964. – Vol. 5, № 39. – P. 2881–2887.
15. Preparation and Structure of Novel Binuclear Palladium Complexes Containing a Metal-Metal Bond: μ -(η -C₅H₅)- μ -(η -C₄H₇)Pd₂L₂ / H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D.J. Brauer // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1975. – Vol. 14, № 3. – P. 185–186.
16. Stille, J.K. Oxyplatination and Oxypalladation Reactions of Diolefins¹ / J.K. Stille, R.A. Morgan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, № 22. – P. 5135–5141.
17. King, R.B. Organometallic Chemistry of the Transition Metals. III. Reactions between Sodium Cyclopentadienide and Certain Complex Transition Metal Halides / R.B. King // *Inorg. Chem.* – 1963. – Vol. 2, № 3. – P. 528–531.
18. Torregrosa, R.R.P. (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium / R.R.P. Torregrosa // *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* / ed. John Wiley & Sons, Ltd. – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2013 – P. m01566.
19. Shintani, R. γ -Methylidene- δ -valerolactones as a Coupling Partner for Cycloaddition: Palladium-Catalyzed [4+3] Cycloaddition with Nitrones / R. Shintani, M. Murakami, T. Hayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 41. – P. 12356–12357.
20. Shintani, R. Stereoselective Synthesis of Nipectic Acid Derivatives via Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Imines / R. Shintani, M. Murakami, T. Hayashi // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11, № 2. – P. 457–459.
21. Park, S. Palladium-catalyzed Decarboxylative [4+1] Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Isocyanides / S. Park, R. Shintani, T. Hayashi // *Chem. Lett.* – 2009. – Vol. 38, № 3. – P. 204–205.
22. Palladium-Catalyzed Asymmetric Decarboxylative Lactamization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Isocyanates: Conversion of Racemic Lactones to Enantioenriched Lactams / R. Shintani, S. Park, F. Shirozu, M. Murakami, T. Hayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 48. – P. 16174–16175.

23. Shintani, R. Synthesis of Nine-Membered Azlactones by Palladium-Catalyzed Ring-Expansion of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Aziridines / R. Shintani, K. Ikehata, T. Hayashi // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76, № 11. – P. 4776–4780.
24. Shintani, R. Palladium-Catalyzed Synthesis of Spiro[2.4]heptanes: Ligand-Dependent Position Control in the Nucleophilic Attack to a π -Allylpalladium Intermediate / R. Shintani, S. Park, T. Hayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 48. – P. 14866–14867.
25. Palladium-Catalyzed Decarboxylative [4+3] Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with 1,1-Dicyanocyclopropanes / R. Shintani, M. Murakami, T. Tsuji, H. Tanno, T. Hayashi // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11, № 24. – P. 5642–5645.
26. Palladium-Catalyzed Dearomative [4+2]-Cycloaddition toward Hydrocarbazoles / S. Pandit, V.K. Pandey, A.S. Adhikari, S. Kumar, A.K. Maurya, R. Kant, N. Majumdar // *J. Org. Chem.* – 2023. – Vol. 88, № 1. – P. 97–105.
27. Asymmetric Synthesis of N-Fused 1,3-Oxazolidines via Pd-Catalyzed Decarboxylative (3+2) Cycloaddition / J. Park, H. Ahn, H. Cho, Z. Xuan, J.H. Kim // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – Vol. 362, № 9. – P. 1836–1840.
28. Lee, K.R. Synergistic Pd(0)/Rh(II) Dual Catalytic [6+3] Dipolar Cycloaddition for the Synthesis of Monocyclic Nine-Membered *N,O*-Heterocycles and Their Alder-ene Rearrangement to Fused Bicyclic Compounds / K.R. Lee, S. Ahn, S. Lee // *Org. Lett.* – 2021. – Vol. 23, № 9. – P. 3735–3740.
29. Palladium-catalyzed decarboxylative cyclization of α -acyloxyketones having an allene moiety in the tether / A. Yabuta, Y. Oonishi, R. Doi, K. Morisaki, Y. Sato // *New J. Chem.* – 2023. – Vol. 47, № 2. – P. 539–544.
30. Palladium-Catalyzed Addition of Mono- and Dicarbonyl Compounds to Conjugated Dienes / A. Leitner, J. Larsen, C. Steffens, J.F. Hartwig // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69, № 22. – P. 7552–7557.
31. Regio- and Enantioselective Catalytic Hydrophosphorylation of Vinylarenes / M.O. Shulyupin, G. Franciò, I.P. Beletskaya, W. Leitner // *Adv. Synth. Catal.* – 2005. – Vol. 347, № 5. – P. 667–672.
32. Enantioface-Selective Palladium-Catalyzed Silaboration of Allenes via Double Asymmetric Induction / M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 37. – P. 11174–11175.
33. Chemo-, Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Palladium Allylic Alkylation of 1,3-Dioxaboroles as Synthetic Equivalents of α -Hydroxyketones / B.M. Trost, J.E. Schultz, T. Chang, M.R. Maduabum // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141, № 24. – P. 9521–9526.

34. Masuda, Y. Dehydrative/Decarboxylative Coupling of Carboxylic Acids with Allylic Alcohols / Y. Masuda, M. Ito, M. Murakami // *Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 50, № 5. – P. 1030–1033.
35. Zuo, L. Pd-Catalyzed Umpolung of η^3 -Benzylpalladium Enabled the Construction of All-Carbon α -Vinyl Quaternary Aldehydes / L. Zuo, W. Guo // *Adv. Synth. Catal.* – 2023. – Vol. 365, № 3. – P. 330–334.
36. Trost, B.M. Palladium-Catalyzed Asymmetric Benzylation of Azlactones / B.M. Trost, L.C. Czabaniuk // *Chem. – Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, № 45. – P. 15210–15218.
37. Palladium-catalyzed regioselective and stereo-invertive ring-opening borylation of 2-arylaziridines with bis(pinacolato)diboron: experimental and computational studies / Y. Takeda, A. Kuroda, W.M.C. Sameera, K. Morokuma, S. Minakata // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7, № 9. – P. 6141–6152.
38. Catalyst-controlled regiodivergent ring-opening C(sp³)–Si bond-forming reactions of 2-arylaziridines with silylborane enabled by synergistic palladium/copper dual catalysis / Y. Takeda, K. Shibuta, S. Aoki, N. Tohnai, S. Minakata // *Chem. Sci.* – 2019. – Vol. 10, № 37. – P. 8642–8647.
39. Mitchell, E.A. Optimization of Procedures for the Syntheses of Bisphosphinepalladium(0) Precursors for Suzuki–Miyaura and Similar Cross-Coupling Catalysis: Identification of 3:1 Coordination Compounds in Catalyst Mixtures Containing Pd(0), PCy₃, and/or PMeBu^t₂ / E.A. Mitchell, M.C. Baird // *Organometallics.* – 2007. – Vol. 26, № 21. – P. 5230–5238.
40. A Superior Precursor for Palladium(0)-Based Cross-Coupling and Other Catalytic Reactions / D.M. Norton, E.A. Mitchell, N.R. Botros, P.G. Jessop, M.C. Baird // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74, № 17. – P. 6674–6680.
41. Murrall, N.W. Asymmetrically bonded π ligands / N.W. Murrall, A.J. Welch // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – Vol. 301, № 1. – P. 109–130.
42. Hanthorn, J.J. Preparation of Highly Reactive Pyridine- and Pyrimidine-Containing Diarylamine Antioxidants / J.J. Hanthorn, L. Valgimigli, D.A. Pratt // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77, № 16. – P. 6908–6916.
43. η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -1-phenylallylpalladium, an Unusually Effective Catalyst Precursor for Copper-Free and Copper-Assisted Sonogashira Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Bis-phosphine Palladium(0) Compounds: The Role of Bis-acetylide Intermediate / B.E. Jaksic, J. Jiang, A.W. Fraser, M.C. Baird // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32, № 15. – P. 4192–4198.

44. $\text{Pd}(\eta^3\text{-1-PhC}_3\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, an Unusually Effective Catalyst Precursor for Heck–Mizoroki and Sonogashira Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Bis-Phosphine Palladium(0) Compounds / A.W. Fraser, B.E. Jaksic, R. Batcup, C.D. Sarsons, M. Woolman, M.C. Baird // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32, № 1. – P. 9–11.
45. Pd-Catalyzed asymmetric [5+2] cycloaddition of vinyl ethylene carbonates and cyclic imines: access to *N*-fused 1,3-oxazepines / H.-I. Ahn, J.-U. Park, Z. Xuan, J.H. Kim // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – Vol. 18, № 48. – P. 9826–9830.
46. Cross, R.J. Cyclopentadienyls of palladium and platinum / R.J. Cross, R. Wardle // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1971. – P. 2000.
47. Strukturdynamische organometall-komplexe / H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – Vol. 250, № 1. – P. 517–536.
48. Synthesis, properties, and reactivity of palladium and nickel NHC complexes supported by combinations of allyl, cyclopentadienyl, and indenyl ligands / E.A. Bielinski, W. Dai, L.M. Guard, N. Hazari, M.K. Takase // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32, № 15. – P. 4025–4037.
49. Grushin, V.V. Condensation of cyclopentadiene with bridging hydroxo organopalladium and -platinum dimers: a novel simple entry to η^5 -cyclopentadienyl complexes of palladium and platinum / V.V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper // *Organometallics*. – 1993. – Vol. 12, № 7. – P. 2737–2740.
50. Maitlis, P.M. Cyclobutadiene-Metal Complexes. IV.¹ (π -Cyclopentadienyl)(π -tetraphenylcyclobutadiene) palladium Halides and Related Complexes / P.M. Maitlis, A. Efraty, M.L. Games // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – Vol. 87, № 4. – P. 719–724.
51. Maitlis, P.M. A General Synthesis of Tetraphenylcyclobutadiene-Metal Complexes by Ligand-Transfer / P.M. Maitlis, M.L. Games // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85, № 12. – P. 1887–1888.
52. White, D.A. Some hydroxycyclo-octenyl complexes of palladium(II) / D.A. White // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1971. – P. 145.
53. Johnson, B.F.G. Reactions of co-ordinated ligands. Part V. Reactions of triphenylmethyl tetrafluoroborate and fluoroboric acid with a variety of enyl metal complexes / B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.A. White // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1970. – P. 1738.
54. Majima, T. Synthesis and bonding of stable, cationic carbonyl or olefin complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) / T. Majima, H. Kurosawa // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – Vol. 134, № 3. – P. C45–C49.

55. Kurosawa, H. Synthesis, structures, stabilities, and reactions of cationic olefin complexes of palladium(II) containing the η^5 -cyclopentadienyl ligand / H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, № 23. – P. 6996–7003.
56. Cationic η^5 -cyclopentadienylpalladium(II) complexes. Compounds of type $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2]\text{PF}_6$ containing tertiary phosphines, arsines, and stibines. Crystal and molecular structure of $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ / N.K. Roberts, B.W. Skelton, A.H. White, S.B. Wild // *J Chem Soc Dalton Trans.* – 1982. – Vol. 12, № 10. – P. 2093–2097.
57. Manojlović-Muir, L. Structure of (η^5 -cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphine)palladium(II) perchlorate / L. Manojlović-Muir, R.J. Cross, R.W. Hoyle // *Acta Crystallogr. C.* – 1993. – Vol. 49, № 9. – P. 1603–1606.
58. Distortion of cyclopentadienyl rings in η^5 -cyclopentadienyl-palladium complexes: Crystal structures of $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ and $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)][\text{PF}_6]$ / R.J. Cross, R.W. Hoyle, A.R. Kennedy, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – Vol. 468, № 1–2. – P. 265–271.
59. Synthesis and Reactions of Cationic Palladium and Platinum Cyclopentadienyl Complexes. Molecular Structure of (η^5 -Cyclopentadienyl)[1, 2-bis-(diphenylphosphino)ethane]platinum(II) Triflate / S. Fallis, L. Rodriguez, G.K. Anderson, N.P. Rath // *Organometallics.* – 1993. – Vol. 12, № 10. – P. 3851–3855.
60. Bachechi, F. Crystal and molecular structure of $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{bis-1,2-diphenylphosphinoethane})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ / F. Bachechi, R. Lehmann, L.M. Venanzi // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1988. – Vol. 18, № 6. – P. 721–728.
61. Unusual Transformation of $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ to a Hexanuclear Cyclopentadienylpalladium Complex / A.M. Kalsin, P.V. Petrovsky, K.A. Lyssenko, O.V. Gusev // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25, № 8. – P. 1854–1856.
62. Felkin, H. Dimeric palladium (I) complexes containing the bridging cyclopentadienyl group / H. Felkin, G. Kevin Turner // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – Vol. 129, № 3. – P. 429–436.
63. Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, XXXVI. Zweikernige Sandwichkomplexe mit Metall-Metall-Bindung: Synthese und Struktur von $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ / H. Werner, H. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann // *Chem. Ber.* – 1982. – Vol. 115, № 8. – P. 2905–2913.
64. Werner, H. Novel Types of Metal-Metal Bonded Complexes Containing Allyl and Cyclopentadienyl Bridging Ligands / H. Werner // *Advances in Organometallic Chemistry.* – Elsevier, 1981. – Vol. 19 – P. 155–182.

65. Rerek, M.E. The indenyl ligand effect on the rate of substitution reactions of $\text{Rh}(\eta\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2$ and $\text{Mn}(\eta\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3$ / M.E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo // *J Chem Soc Chem Commun.* – 1983. – № 21. – P. 1208–1209.
66. Sui-Seng, C. New Routes to η^1 - and $(\eta^3 \leftrightarrow \eta^5)$ -Indenylpalladium Complexes: Synthesis, Characterization, and Reactivities / C. Sui-Seng, G.D. Enright, D. Zargarian // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23, № 6. – P. 1236–1246.
67. Sui-Seng, C. Synthesis and reactivities of neutral and cationic indenyl-palladium complexes / C. Sui-Seng, L.F. Groux, D. Zargarian // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25, № 3. – P. 571–579.
68. Sui-Seng, C. New Palladium(II)-($\eta^{3/5}$ - or η^1 -Indenyl) and Dipalladium(I)-(μ, η^3 -Indenyl) Complexes / C. Sui-Seng, G.D. Enright, D. Zargarian // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 19. – P. 6508–6519.
69. Cationic palladium(II)-indenyl complexes bearing phosphines as ancillary ligands: synthesis, and study of indenyl amination and anticancer activity / E. Bortolamiol, F. Fama, Z. Zhang, N. Demitri, L. Cavallo, I. Caligiuri, F. Rizzolio, T. Scattolin, F. Visentin // *Dalton Trans.* – 2022. – Vol. 51, № 29. – P. 11135–11151.
70. Biological and Catalytic Applications of Pd(II)-Indenyl Complexes Bearing Phosphine and *N*-Heterocyclic Carbene Ligands / E. Bortolamiol, G. Isetta, I. Caligiuri, N. Demitri, S. Paganelli, F. Rizzolio, T. Scattolin, F. Visentin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 26, № 22. – P. e202300084.
71. Rational Design of Palladium(II) Indenyl and Allyl Complexes Bearing Phosphine and Isocyanide Ancillary Ligands with Promising Antitumor Activity / E. Bortolamiol, E. Botter, E. Cavarzerani, M. Mauceri, N. Demitri, F. Rizzolio, F. Visentin, T. Scattolin // *Molecules.* – 2024. – Vol. 29, № 2. – P. 345.
72. Design of a Versatile and Improved Precatalyst Scaffold for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: $(\eta^3\text{-1-}^t\text{Bu-indenyl})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}_2$ / P.R. Melvin, A. Nova, D. Balcells, W. Dai, N. Hazari, D.P. Hruszkewycz, H.P. Shah, M.T. Tudge // *ACS Catal.* – 2015. – Vol. 5, № 6. – P. 3680–3688.
73. Martin, R. Palladium-Catalyzed Suzuki\textminusMiyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands / R. Martin, S.L. Buchwald // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 41, № 11. – P. 1461–1473.
74. Kraus, H.-J. Synthese und Struktur von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$: Palladiumkomplexe mit einem unsymmetrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienylring [1]/Synthesis and Structure of $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$: Palladium Complexes with an Unsymmetrically Bonded Pentamethylcyclopentadienyl Ring [1] / H.-J. Kraus, H. Werner, C. Krüger // *Z. Für Naturforschung B.* – 1983. – Vol. 38, № 6. – P. 733–737.

75. Ladipo, F.T. Synthesis of palladium dimers bridged by a range of phosphinocyclopentadienyl ligands / F.T. Ladipo, G.K. Anderson, N.P. Rath // *Organometallics*. – 1994. – Vol. 13, № 12. – P. 4741–4745.
76. Synthesis and structure of the triphenylphosphonium cyclopentadienylide adduct of oligomeric tetrakis(methoxycarbonyl)palladiacyclopentadiene / C.G. Pierpont, H.H. Downs, K. Itoh, J. Nishiyama, Y. Ishii // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – Vol. 124, № 1. – P. 93–101.
77. Synthesis of palladium cyclopentadienyl complexes. Decamethylpalladocene dication $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{2+}$ / O.V. Gusev, L.N. Morozova, M.G. Peterleitner, S.M. Peregudova, P.V. Petrovskii, N.A. Ustynyuk, P.M. Maitlis // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 509, № 1. – P. 95–99.
78. Nickel, Palladium, and Platinum Complexes of η^5 -Cyclopentadienide C_{60}R_5 Ligands. Kinetic and Thermodynamic Stabilization Effects of the C_{60}Ph_5 Ligand / Y. Kuninobu, Y. Matsuo, M. Toganoh, M. Sawamura, E. Nakamura // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23, № 13. – P. 3259–3266.
79. Highly Soluble Penta[(alkyl)dimethylsilylmethyl][60]fullerenes and Their Ruthenium and Palladium Complexes / Y. Matsuo, A. Muramatsu, J. Lu, E. Nakamura // *Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 39, № 4. – P. 342–343.
80. Creation of Hoop- and Bowl-Shaped Benzenoid Systems by Selective Detraction of [60]Fullerene Conjugation. [10]Cyclophenacene and Fused Corannulene Derivatives / Y. Matsuo, K. Tahara, M. Sawamura, E. Nakamura // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 28. – P. 8725–8734.
81. Novel Route to Cationic Palladium(II)–Cyclopentadienyl Complexes Containing Phosphine Ligands and Their Catalytic Activities / D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Pakhomova, T.S. Orlov, Z.D. Abramov, A.V. Suchkova, I.A. Ushakov, P.A. Abramov, A.S. Novikov // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, № 10. – P. 4141.
82. Пат. 2831381 Российская Федерация. Способ синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфиновыми лигандами / Д.С. Суслов, М.В. Быков, М.В. Пахомова (Белова), З.Д. Абрамов, А.В. Березовская (Сучкова), Т.С. Орлов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский государственный университет”. № 2023129257: заявл. 10.11.2023: опубл. 05.12.2024.
83. $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$: 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.
84. Guibert, I. Stoichiometric dimerisation of methyl acrylate mediated by $\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot \text{HBF}_4$ systems and its relevance to the mechanism of catalytic dimerisation of acrylates ($\text{Hacac} = \text{MeCOCH}_2\text{COMe}$) / I. Guibert, D. Neibecker, I. Tkatchenko // J Chem Soc Chem Commun. – 1989. – № 23. – P. 1850–1852.
85. 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.
86. Mehler, C. Pd(II)-catalyzed polymerization of norbornene derivatives / C. Mehler, W. Risse // Makromol. Chem. Rapid Commun. – 1992. – Vol. 13, № 10. – P. 455–459.
87. Mehler, C. Addition polymerization of norbornene catalyzed by palladium(2+) compounds. A polymerization reaction with rare chain transfer and chain termination / C. Mehler, W. Risse // Macromolecules. – 1992. – Vol. 25, № 16. – P. 4226–4228.
88. Hausoul, P.J.C. Palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene with biomass-based oxygenates / P.J.C. Hausoul. – 2013.
89. Allman, T. The basicity of phosphines / T. Allman, R.G. Goel // Can. J. Chem. – 1982. – Vol. 60, № 6. – P. 716–722.
90. Li, P. Mild Reduction of Phosphine Oxides with Phosphites To Access Phosphines / P. Li, R. Wischert, P. Métivier // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56, № 50. – P. 15989–15992.
91. $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 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, № 1–2. – P. 48–57.
92. Comparative Reactivity of Palladium(0) Complexes Generated in Situ in Mixtures of Triphenylphosphine or Tri-2-furylphosphine and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ / C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, H. Atmani, F. Khalil, F.O. Chahdi // Organometallics. – 1998. – Vol. 17, № 14. – P. 2958–2964.
93. Monkowius, U. Ligand Properties of Tri(2-thienyl)- and Tri(2-furyl)phosphine and -arsine $(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{E})_3\text{P/As}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) in Gold(I) Complexes Uwe / U. Monkowius, S. Noga, H. Schmidbaur // Z Naturforsch. – 2003. – Vol. 58b. – P. 751–758.
94. Nataro, C. Synthesis and Characterization of Transition-Metal Complexes Containing 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene / C. Nataro, S.M. Fosbenner // J. Chem. Educ. – 2009. – Vol. 86, № 12. – P. 1412.

95. Dean, P.A.W. Nuclear magnetic resonance studies of the solvation of phosphorus(V) selenides, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, and tris(dimethylamino)phosphine telluride by sulfur dioxide / P.A.W. Dean // *Can. J. Chem.* – 1979. – Vol. 57, № 7. – P. 754–761.
96. $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)(\text{PhCN})][\text{BF}_4]$ and $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{S})_2][\text{BF}_4]$ (R = phenyl, 2-methoxyphenyl; S = benzonitrile, pyridine): Synthesis, characterization, reactivity and catalytic behavior. Crystal structure of $\text{Pd}(\kappa^2\text{-O},\text{O4'-acac})(\kappa^1\text{-C-acac})(\text{P}(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3)$ / 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.
97. 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.
98. 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.
99. 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.
100. An effective route for the synthesis of cationic palladium complexes of general formula $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]^+\text{A}^-$ / V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren, G.V. Ratovskii, A.V. Rohin, T. Felix, F.K. Shmidt // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693, № 12. – P. 2069–2073.
101. Mechanistic Study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Biomass-Based Alcohols: On the Reversibility of Phosphine Alkylation / P.J.C. Hausoul, A.N. Parvulescu, M. Lutz, A.L. Spek, P.C.A. Bruijninx, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen // *ChemCatChem.* – 2011. – Vol. 3, № 5. – P. 845–852.
102. 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.

103. Accelerated Isotope Fine Structure Calculation Using Pruned Transition Trees / M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer // *Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 87, № 11. – P. 5738–5744.
104. Coville, N.J. Mono-substituted cyclopentadienyl half-sandwich transition metal complexes: ligand orientational effects / N.J. Coville, K.E. Du Plooy // *Inorganica Chim. Acta.* – 1993. – Vol. 209, № 1. – P. 5–17.
105. Structural Consequences of an Extreme Difference between the *Trans* Influence of the Donor Atoms in a Palladacycle / S.G. Koller, R. Martín-Romo, J.S. Melero, V.P. Colquhoun, D. Schildbach, C. Strohmann, F. Villafañe // *Organometallics.* – 2014. – Vol. 33, № 24. – P. 7329–7332.
106. 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.
107. Structure and catalytic properties of (acetylacetonato- κ^2O,O')bis(tri(2-furyl)phosphine) palladium(II) tetrafluoroborate / M.V. Bykov, Z.D. Abramov, T.S. Orlov, M.V. Pakhomova, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, D.S. Suslov // *J. Struct. Chem.* – 2021. – Vol. 62, № 8. – P. 1218–1228.
108. Meij, A.M.M. *trans*-Dichlorobis(cyclohexyldiphenylphosphine)palladium(II) / A.M.M. Meij, A. Muller, A. Roodt // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* – 2003. – Vol. 59, № 1. – P. m44–m45.
109. Ohkubo, T. Blue to orange emitters; palladium(0) monodentate phosphine complexes / T. Ohkubo, K. Takao, T. Tsubomura // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 20. – P. 27–29.
110. Brink, A. (Acetylacetonato- κ^2O,O')carbonyl(cyclohexyldiphenylphosphine- κP)rhodium(I) / A. Brink, A. Roodt, H.G. Visser // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* – 2007. – Vol. 63, № 11. – P. m2831–m2832.
111. Johnson, R. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database 101 / R. Johnson. – National Institute of Standards and Technology, 2002. – URL: <http://cccbdb.nist.gov/> (дата обращения: 01.12.2025).
112. Faller, J.W. Control of slippage and conformation in indenyl complexes / J.W. Faller, R.H. Crabtree, A. Habib // *Organometallics.* – 1985. – Vol. 4, № 5. – P. 929–935.
113. Palladium-Assisted Formation of Carbon–Carbon Bonds. 5.¹ Reactions of (*o*-Styrylaryl)palladium Complexes with Alkynes. Synthesis of Palladium Complexes with Highly Functionalized Indenyl Ligands. Crystal and Molecular Structures of (1-Benzyl-2,3-diphenyl-5,6,7-trimethoxyindenyl)- and (1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7-trimethoxyindenyl)palladium(II) Complexes / J. Vicente, J.-A. Abad, R. Bergs, P.G.

- Jones, M.C. Ramírez De Arellano // *Organometallics*. – 1996. – Vol. 15, № 5. – P. 1422–1426.
114. Calhorda, M.J. Ring slippage in indenyl complexes: structure and bonding / M.J. Calhorda, L.F. Veiros // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 185–186. – P. 37–51.
115. Synthesis and structure of dicarbonyl(η^3 -indenyl)(η^5 -indenyl)vanadium(II). An unusual slipped ring in a metal radical / R.M. Kowaleski, A.L. Rheingold, W.C. Troglér, Fred. Basolo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108, № 9. – P. 2460–2461.
116. Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – T. 91, № 5. – C. 893–928.
117. Novikov, A.S. Non-Covalent Interactions in Coordination and Organometallic Chemistry / A.S. Novikov // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10, № 6. – P. 537.
118. 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.
119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. 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.
123. 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.
124. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / M. Vener, A.N. Egorova, A. Churakov, V.G. Tsirelson // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 29. – P. 2303–2309.

125. Firme, C.L. Topological study of bis(cyclopentadienyl) titanium and bent titanocenes / C.L. Firme, D.D.L. Pontes, O.A.C. Antunes // Chem. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 499, № 4–6. – P. 193–198.
126. Bader, R.F.W. Bonding to Titanium / R.F.W. Bader, C.F. Matta // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, № 22. – P. 5603–5611.
127. Borissova, A.O. Mutual Influence of Cyclopentadienyl and Carbonyl Ligands in Cymantrene: QTAIM Study / A.O. Borissova, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113, № 40. – P. 10845–10851.
128. Crucial role of Ru···H interactions in the crystal packing of ruthenocene and its derivatives / A.O. Borissova, M.Yu. Antipin, D.S. Perekalin, K.A. Lyssenko // CrystEngComm. – 2008. – Vol. 10, № 7. – P. 827.
129. The QTAIM Approach to Chemical Bonding Between Transition Metals and Carbocyclic Rings: A Combined Experimental and Theoretical Study of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$, and $(E)\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CF}=\text{CF}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2$ / L.J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, № 3. – P. 1251–1268.
130. Alekseev, N.V. Quantum chemical study of tin–substituent bonds in tricoordinated tin compounds / N.V. Alekseev // J. Struct. Chem. – 2022. – Vol. 63, № 4. – P. 510–523.
131. Mitoraj, M. Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes / M. Mitoraj, A. Michalak // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13, № 2. – P. 347–355.
132. Mitoraj, M. Donor–Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence / M. Mitoraj, A. Michalak // Organometallics. – 2007. – Vol. 26, № 26. – P. 6576–6580.
133. Mitoraj, M.P. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis / M.P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – Vol. 5, № 4. – P. 962–975.
134. Group 11 *m*-Terphenyl Complexes Featuring Metallophilic Interactions / Y. Liu, L.J. Taylor, S.P. Argent, J. McMaster, D.L. Kays // Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 60, № 14. – P. 10114–10123.
135. Swart, M. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding / M. Swart // Inorganica Chim. Acta. – 2007. – Vol. 360, № 1. – P. 179–189.
136. Ryan, M.F. Adiabatic ionization energies, bond disruption enthalpies, and solvation free energies for gas-phase metallocenes and metallocenium ions / M.F. Ryan,

- J.R. Eyler, D.E. Richardson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 22. – P. 8611–8619.
137. Structural features of cationic palladium(II) acetylacetonate complexes with dialkylbiarylphosphine ligands / D.S. Suslov, M.V. Bykov, Z.D. Abramov, M.V. Pakhomova, T.S. Orlov, A.V. Suchkova, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov // *J. Struct. Chem.* – 2025. – Vol. 66, № 5. – P. 1070–1094.
138. Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction on copper-trans-A2B corroles with excellent functional group tolerance / M. König, L.M. Reith, U. Monkowius, G. Knör, K. Bretterbauer, W. Schoefberger // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67, № 23. – P. 4243–4252.
139. Mixed phosphine/N-heterocyclic carbene palladium complexes: synthesis, characterization and catalytic use in aqueous Suzuki–Miyaura reactions / T.E. Schmid, D.C. Jones, O. Songis, O. Diebolt, M.R.L. Furst, A.M.Z. Slawin, C.S.J. Cazin // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42, № 20. – P. 7345.
140. Bruno, N.C. *N*-Substituted 2-Aminobiphenylpalladium Methanesulfonate Precatalysts and Their Use in C–C and C–N Cross-Couplings / N.C. Bruno, N. Niljianskul, S.L. Buchwald // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, № 9. – P. 4161–4166.
141. Forging Unsupported Metal–Boryl Bonds with Icosahedral Carboranes / L.M.A. Saleh, R.M. Dziedzic, S.I. Khan, A.M. Spokoyny // *Chem. – Eur. J.* – 2016. – Vol. 22, № 25. – P. 8466–8470.
142. Third Generation Buchwald Precatalysts with XPhos and RuPhos: Multigram Scale Synthesis, Solvent-Dependent Isomerization of XPhos Pd G3 and Quality Control by ¹H- and ³¹P-NMR Spectroscopy / S.O. Sotnik, A.M. Mishchenko, E.B. Rusanov, A.V. Kozytskiy, K.S. Gavrilenko, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 12. – P. 3507.
143. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez // *Dalton Trans.* – 2008. – № 21. – P. 2832.
144. Isolation of a postulated intermediate in the Stille reaction. Synthesis of 2-arylazoarylphosphonium 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.
145. 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.
146. Buchwald-Hartwig amination using Pd(i) dimer precatalysts supported by biaryl phosphine ligands / K.O. Kirlikovali, E. Cho, T.J. Downard, L. Grigoryan, Z. Han, S.

- Hong, D. Jung, J.C. Quintana, V. Reynoso, S. Ro, Y. Shen, K. Swartz, E. Ter Sahakyan, A.I. Wixtrom, B. Yoshida, A.L. Rheingold, A.M. Spokoyny // *Dalton Trans.* – 2018. – Vol. 47, № 11. – P. 3684–3688.
147. A rationally designed universal catalyst for Suzuki-Miyaura coupling processes / S.D. Walker, T.E. Barder, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald // *Angew. Chem. - Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43, № 14. – P. 1871–1876.
148. Mahadevi, A.S. Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science / A.S. Mahadevi, G.N. Sastry // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113, № 3. – P. 2100–2138.
149. Generating Active L-Pd(0) via Neutral or Cationic π -Allylpalladium Complexes Featuring Biaryl/Bipyrazolylphosphines: Synthetic, Mechanistic, and Structure-Activity Studies in Challenging Cross-Coupling Reactions / A.J. Deangelis, P.G. Gildner, R. Chow, T.J. Colacot // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80, № 13. – P. 6794–6813.
150. Barder, T.E. Synthesis, structural, and electron topographical analyses of a dialkylbiaryl phosphine/arene-ligated palladium(I) dimer: Enhanced reactivity in Suzuki-Miyaura coupling reactions / T.E. Barder // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 3. – P. 898–904.
151. Wheland, G.W. A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules / G.W. Wheland // *J. Am. Chem. Soc.* – 1942. – Vol. 64, № 4. – P. 900–908.
152. Vasilyev, A.V. Noncovalent binding of the halogens to aromatic donors. Discrete structures of labile Br₂ complexes with benzene and toluene / A.V. Vasilyev, S.V. Lindeman, J.K. Kochi // *Chem. Commun.* – 2001. – № 10. – P. 909–910.
153. Dialkylbiarylphosphine Complexes of Gold(I) Halides. Gold-Aryl π -Interactions in the Solid State / D.V. Partyka, T.J. Robilotto, M. Zeller, A.D. Hunter, T.G. Gray // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27, № 1. – P. 28–32.
154. Probing the Steric Limits of Carbon-Gold Bond Formation: (Dialkylbiarylphosphine)gold(I) Aryls / D.V. Partyka, J.B. Updegraff, M. Zeller, A.D. Hunter, T.G. Gray // *Organometallics.* – 2009. – Vol. 28, № 6. – P. 1666–1674.
155. Fluorination Effects in XPhos Gold(I) Fluorothiolates / G. Moreno-Alcántar, C. Díaz-Rosas, A. Fernández-Alarcón, L. Turcio-García, M. Flores-Álamo, T. Rocha-Rinza, H. Torrens // *Inorganics.* – 2021. – Vol. 9, № 2. – P. 14.
156. η^1 -Benzene coordination: the synthesis and x-ray crystal structure of a novel silver salt of the weakly coordinating carborane anion B₁₁CH₁₂⁻ / K. Shelly, D.C. Finster, Y.J. Lee, W.R. Scheidt, C.A. Reed // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107, № 21. – P. 5955–5959.

157. Isolating Benzenium Ion Salts / C.A. Reed, K.-C. Kim, E.S. Stoyanov, D. Stasko, F.S. Tham, L.J. Mueller, P.D.W. Boyd // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 7. – P. 1796–1804.
158. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design / ed. C. erif F. Matta, R.J. Boyd. – Weinheim : WILEY-VCH, 2007.
159. Tolman, C.A. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis / C.A. Tolman // *Chem. Soc. Rev.* – 1972. – Vol. 1, № 3. – P. 337.
160. Kloppe, W. Towards the accurate computation of properties of transition metal compounds: the binding energy of ferrocene / W. Kloppe, H.P. Lüthi // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 262, № 5. – P. 546–552.
161. Villa, A.C. Cyclopentadienyl-(2-hydroxycyclo-octa-5-enyl)-palladium(II) / A.C. Villa, C. Guastini, A.G. Manfredotti // *Cryst. Struct. Commun.* – 1973. – Vol. 2. – P. 181.
162. Highly Active, Well-Defined (Cyclopentadiene)(N-heterocyclic carbene)palladium Chloride Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides and Deboronation Homocoupling of Arylboronic Acids / Z. Jin, S. Guo, X. Gu, L. Qiu, H. Song, J. Fang // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. 351, № 10. – P. 1575–1585.
163. The crystal structures of the complexes $[M(C_6H_4N=NPh)(\eta^5-C_5H_5)]$, $M = Ni, Pd$ and Pt / G.K. Anderson, R.J. Cross, K.W. Muir, L. Manojlović-Muir // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 362, № 1–2. – P. 225–235.
164. Jiang, S. Formation of Zn–Zn and Zn–Pd Bonded Complexes by Reactions of Terminal Zinc Hydrides with Pd(II) Species / S. Jiang, M. Chen, X. Xu // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58, № 19. – P. 13213–13220.
165. The molecular structure of a three-coordinate palladium(II)-styrene complex $[Pd(\eta^5-C_5H_5)(PEt_3)(styrene)]BF_4$ / K. Miki, M. Yama, Y. Kai, N. Kasai // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – Vol. 239, № 2. – P. 417–428.
166. Comparative X-ray Crystallographic and Thermodynamic Studies of Substituted Styrene Complexes of Palladium(II) Containing the η^5 -Cyclopentadienyl Ligand. Appreciation of the Olefin–Palladium(II) π -Interaction in the 18-Electron Complex / K. Miki, O. Shiotani, Y. Kai, N. Kasai, H. Kanatani, H. Kurosawa // *Organometallics.* – 1983. – Vol. 2, № 5. – P. 585–593.
167. Hindered rotation about the palladium-aryl bonds in $[Pd(C_6H_4-2-N=NPh)(\eta^5-C_5H_5)(PR_3)]$ and related molecules: x-ray crystal structure of (η^5 -cyclopentadienyl)[2-(phenylazo)phenyl-C1](tricyclohexyl-phosphine)palladium / G.K. Anderson, R.J. Cross,

- L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, M. Rocamora // *Organometallics*. – 1988. – Vol. 7, № 7. – P. 1520–1525.
168. Synthesis, Structure, and Catalytic Properties of Palladium(II) bis(diphenylcyclohexylphosphine) (η^5 -cyclopentadienyl) Tetrafluoroborate in Butadiene Telomerization with Methanol / D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Pakhomova, T.S. Orlov, Z.D. Abramov, A.V. Suchkova, A.A. Pavlova, P.A. Abramov // *J. Struct. Chem.* – 2023. – Vol. 64, № 11. – P. 2235–2254.
169. Novel Catalyst Systems Based on Cationic Palladium Cyclopentadienyl Complexes for the Polymerization of Norbornene and Norbornene Derivatives / D.S. Suslov, M.V. Pakhomova, M.V. Bykov, T.S. Orlov, Z.D. Abramov, A.V. Suchkova, P.A. Abramov // *Kinet. Catal.* – 2024. – Vol. 65, № 1. – P. 40–56.
170. Can a single C–H $\cdots$ F–C hydrogen bond make a difference? Assessing the H $\cdots$ F bond strength from 2-D¹H-¹⁹F CP/MAS NMR / G. Althoff, J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, C. Janiak // *CrystEngComm*. – 2006. – Vol. 8, № 9. – P. 662–665.
171. Minasyan, M.Kh. Structure of π -allyl- π -cyclopentadienyl palladium / M.Kh. Minasyan, S.P. Gubin, Yu.T. Struchkov // *J. Struct. Chem.* – 1966. – Vol. 7, № 6. – P. 843–844.
172. Minasyants, M.Kh. Crystal and molecular structure of π -allyl- π -cyclopentadienyl-palladium / M.Kh. Minasyants, Yu.T. Struchkov // *J. Struct. Chem.* – 1968. – Vol. 9, № 3. – P. 406–411.
173. Kuehn, A. Studies on the reactivity of metal π -complexes. Part 35. Synthesis and molecular structure of C₅H₅(PPrⁱ)₃Pd(η^1, η^3 -C₃H₄)Pd(PPr-*i*)₃Br: a compound formed through insertion of allene into a metal-metal bond / A. Kuehn, C. Burschka, H. Werner // *Organometallics*. – 1982. – Vol. 1, № 3. – P. 496–499.
174. Albinati, A. Synthesis and NMR spectroscopy of cyclopalladated tertiary phosphite complexes. X-ray crystal structure of Pd(η^5 -C₅H₅)[P(OPh)₂(OC₆H₄)] / A. Albinati, S. Affolter, P.S. Pregosin // *Organometallics*. – 1990. – Vol. 9, № 2. – P. 379–387.
175. Watanabe, S. O-Alkylation of Sulfinato Anion with a Palladium(II) Trimethylenemethane Intermediate Arising from [Pd{ η^3 -CH₂C(CH₂ Cl)CH₂}(η^5 -C₅R₅)] / S. Watanabe, H. Kurosawa // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17, № 3. – P. 479–482.
176. Reactivity of [Zn₂Cp*₂] toward transition-metal complexes: synthesis and characterization of [Cp*M(ZnCp*)₃] (M = Ni, Pd, Pt) / T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R.W. Seidel, R.A. Fischer // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30, № 15. – P. 4123–4127.

177. Reactions of a Spiro Trisilane with Palladium Complexes: Synthesis and Structure of Tris(organosilyl)CpPd^{IV} and Bis(organosilyl)(μ-organosilylene)Pd^{II}₂ Complexes / M. Suginome, Y. Kato, N. Takeda, H. Oike, Y. Ito // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17, № 4. – P. 495–497.
178. Karen, P. Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report) / P. Karen, P. McArdle, J. Takats // *Pure Appl. Chem.* – 2014. – Vol. 86, № 6. – P. 1017–1081.
179. 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. – P. 145–173.
180. Blank, F. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene / F. Blank, C. Janiak // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253, № 7–8. – P. 827–861.
181. Janiak, C. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene / C. Janiak, P.G. Lassahn // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2001. – Vol. 166, № 2. – P. 193–209.
182. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials / V.R. Flid, M.L. Gringolts, R.S. Shamsiev, E.Sh. Finkelshtein // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 87, № 12. – P. 1169–1205.
183. Schrock, R.R. Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes / R.R. Schrock // *Acc. Chem. Res.* – 1990. – Vol. 23, № 5. – P. 158–165.
184. Effect of Chain Structure on the Various Properties of the Copolymers of Fluorinated Norbornenes with Cyclooctene / O.A. Adzhieva, M.L. Gringolts, Y.I. Denisova, G.A. Shandryuk, E.A. Litmanovich, R.Yu. Nikiforov, N.A. Belov, Y.V. Kudryavtsev // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 9. – P. 2157.
185. Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis / M.L. Gringolts, Y.I. Denisova, E.S. Finkelshtein, Y.V. Kudryavtsev // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 15. – P. 218–235.
186. Jang, E.S. Synthesis of *cis,syndiotactic*- A -*alt* -B Copolymers from Enantiomerically Pure *Endo* -2-Substituted-5,6-Norbornenes / E.S. Jang, J.M. John, R.R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139, № 14. – P. 5043–5046.
187. Vougioukalakis, G.C. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts / G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, № 3. – P. 1746–1787.
188. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis / O.M. Ogba, N.C. Warner, D.J. O’Leary, R.H. Grubbs // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – Vol. 47, № 12. – P. 4510–4544.

189. Grubbs, R.H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture) / R.H. Grubbs // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, № 23. – P. 3760–3765.
190. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts / S.B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A.H. Hoveyda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 34. – P. 8168–8179.
191. Mikus, M.S. Controllable ROMP Tacticity by Harnessing the Fluxionality of Stereogenic-at-Ruthenium Complexes / M.S. Mikus, S. Torker, A.H. Hoveyda // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55, № 16. – P. 4997–5002.
192. Polynorbornenes / E. Finkelshtein, M. Gringolts, M. Bermeshev, P. Chapala, Y. Rogan // *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation* / ed. Y. Yampolskii, E. Finkelshtein. – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2017 – P. 143–221.
193. Alentiev, D.A. Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives / D.A. Alentiev, M.V. Bermeshev // *Polym. Rev.* – 2022. – Vol. 62, № 2. – P. 400–437.
194. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes / E.S. Finkelshtein, M.V. Bermeshev, M.L. Gringolts, L.E. Starannikova, Y.P. Yampolskii // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 80, № 4. – P. 341–361.
195. Karpov, G.O. New Catalytic Systems Based on Pd(0) Complexes for Addition Polymerization of Norbornene / G.O. Karpov, M.V. Bermeshev // *Dokl. Chem.* – 2020. – Vol. 495, № 2. – P. 195–198.
196. Kaminsky, W. Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts / W. Kaminsky. – , 2013.
197. Air-Stable Single-Component Pd-Catalysts for Vinyl-Addition Polymerization of Functionalized Norbornenes / E.V. Bermesheva, E.I. Medentseva, A.P. Khrychikova, A.I. Wozniak, M.A. Guseva, I.V. Nazarov, A.A. Morontsev, G.O. Karpov, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, A.A. Danshina, Y.V. Nelyubina, M.V. Bermeshev // *ACS Catal.* – 2022. – Vol. 12, № 24. – P. 15076–15090.
198. Novel, Efficient, Palladium-Based System for the Polymerization of Norbornene Derivatives: Scope and Mechanism / A.D. Hennis, J.D. Polley, G.S. Long, A. Sen, D. Yandulov, J. Lipian, G.M. Benedikt, L.F. Rhodes, J. Huffman // *Organometallics.* – 2001. – Vol. 20, № 13. – P. 2802–2812.
199. Syntheses and Structures of Bulky Monophosphine-Ligated Methylpalladium Complexes: Application to Homo- and Copolymerization of Norbornene and/or Methoxycarbonylnorbornene / M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin, K. Nozaki // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25, № 19. – P. 4588–4595.

200. Kim, D.-G. Living Vinyl Addition Polymerization of Substituted Norbornenes by a t -Bu₃P-Ligated Methylpalladium Complex / D.-G. Kim, A. Bell, R.A. Register // ACS Macro Lett. – 2015. – Vol. 4, № 3. – P. 327–330.
201. Walter, M.D. Gamma-agostic interactions stabilize the propagating species in the vinyl addition polymerization of norbornene. / M.D. Walter, P.S. White, M.S. Brookhart // Chem. Commun. – 2009. – № 42. – P. 6361–6363.
202. Gamma-agostic species as key intermediates in the vinyl addition polymerization of norbornene with cationic (allyl)Pd catalysts: synthesis and mechanistic insights. / M.D. Walter, R.A. Moorhouse, S.A. Urbin, P.S. White, M.S. Brookhart, N. Carolina // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, № 25. – P. 9055–9069.
203. Goodall, B.L. Late Transition Metal Catalysts for the Copolymerization of Olefins and Polar Monomers / B.L. Goodall // Topics in Organometallic Chemistry. – , 2009. – Vol. 26 – P. 159–178.
204. Pérez-Ortega, I. Vinylic addition poly(norbornene-co-alkenylnorbornenes) synthesized with benzylic palladium catalysts: materials for manifold functionalization / I. Pérez-Ortega, A.C. Albéniz // Polym. Chem. – 2022. – Vol. 13, № 28. – P. 4154–4161.
205. Polymerization of 5-Ethylidene-2-norbornene in the Presence of Pd–N-Heterocyclic Carbene Complexes with Phosphine and Pyridine Ligands / E.V. Bermesheva, A.I. Wozniak, M.V. Bermeshev, A.F. Asachenko, M.A. Topchiy, M.S. Nechaev, M.P. Filatova, A.P. Khrychikova // Polym. Sci. Ser. B. – 2020. – Vol. 62, № 4. – P. 319–327.
206. Polymerization of 5-Alkylidene-2-norbornenes with Highly Active Pd–N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts: Catalyst Structure–Activity Relationships / E.V. Bermesheva, A.I. Wozniak, F.A. Andreyanov, G.O. Karpov, M.S. Nechaev, A.F. Asachenko, M.A. Topchiy, E.K. Melnikova, Y.V. Nelyubina, P.S. Gribanov, M.V. Bermeshev // ACS Catal. – 2020. – Vol. 10, № 3. – P. 1663–1678.
207. Каталитические свойства систем на основе катионных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами в аддитивной полимеризации норборнена / Т.С. Орлов, Д.С. Суслов, М.В. Быков, М.В. Пахомова (Белова), З.Д. Абрамов // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы: Седьмая школа молодых учёных г. Красноярск, 02–06 октября 2023 года. – г. Красноярск : Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023 – С. 41–42.
208. Novel catalyst systems for the addition polymerization norbornene and it's derivatives based cationic cyclopentadienyl complexes of palladium / T.S. Orlov, M.V.

Pakhomova, M.V. Bykov, D.S. Suslov // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”. St Petersburg, September 2–6, 2024. Book of abstract. – St Petersburg : VVM Publishing LLC, 2024 – P. 882.

209. Орлов, Т.С. Исследование каталитических свойств цикlopentadiенилсодержащих фосфиновых комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в селективной димеризации стирола / Т.С. Орлов, Д.С. Суслов. – г. Нижний Новгород : Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2025 – С. 142.

210. 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.

211. Tolman, C.A. Electron Donor-Acceptor Properties of Phosphorus Ligands. Substituent Additivity / C.A. Tolman // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92, № 10. – P. 2953–2956.

212. 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.

213. Dihalogeno(diphosphane)metal(II) complexes (metal = Co, Ni, Pd) as precatalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene – elucidation of the activation process with $B(C_6F_5)_3/AlEt_3$ or $Ag[closo-1-CB_{11}H_{12}]$ and evidence for the in situ formation of “naked” Pd^{2+} as a highly active species / P. Lassahn, V. Lozan, B. Wu, A.S. Weller, C. Janiak // Dalton Trans. – 2003. – № 23. – P. 4437–4450.

214. Ligand Bite Angle Effects in Metal-catalyzed C–C Bond Formation / P.W.N.M. Leeuwen, P.C.J. Kamer, J.N.H. Reek, P. Dierkes // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 8. – P. 2741–2770.

215. An X-ray Study of the Effect of the Bite Angle of Chelating Ligands on the Geometry of Palladium(allyl) Complexes: Implications for the Regioselectivity in the Allylic Alkylation / R.J. Haaren, K. Goubitz, J. Fraanje, G.P.F. Strijdonck, H. Oevering, B. Coussens, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. Leeuwen // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, № 14. – P. 3363–3372.

216. Орлов, Т.С. Аддитивная полимеризация норборнена под действием каталитических систем на основе комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами / Т.С. Орлов, З.Д. Абрамов, А.В. Березовская (Сучкова) // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвящённой 15-летию Института промышленных технологий и инжиниринга :

Сборник статей. В 3-х томах, Тюмень, 16–18 ноября 2023 года. – г. Тюмень : Тюменский индустриальный университет, 2024 – С. 197–199.

217. Determination of Mark–Houwink parameters of ethylene–norbornene copolymers and molecular characteristics estimation / Z. Yao, S. Liu, F. Lv, K. Cao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 109, № 6. – P. 4010–4014.

218. Vinyl-type polymerization of norbornene by nickel(II) bisbenzimidazole catalysts / A.O. Patil, S. Zushma, R.T. Stibrany, S.P. Rucker, L.M. Wheeler // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41, № 13. – P. 2095–2106.

219. Vinyl polymerization of norbornene with dinuclear diimine nickel dichloride/MAO / X. Mi, Z. Ma, N. Cui, L. Wang, Y. Ke, Y. Hu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 88, № 14. – P. 3273–3278.

220. (η^3 -Allyl)palladium(II) and Palladium(II) Nitrile Catalysts for the Addition Polymerization of Norbornene Derivatives with Functional Groups / J.P. Mathew, A. Reinmuth, J. Melia, N. Swords, W. Risse // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29, № 8. – P. 2755–2763.

221. New catalyst design for polymerization of norbornene esters by reducing intramolecular interaction. / K.H. Kim, Y.-K. Han, S.U. Lee, S.-H. Chun, J.H. Ok // *J. Mol. Model.* – 2003. – Vol. 9, № 5. – P. 304–307.

222. Electronic properties of furyl substituents at phosphorus and their influence on ^{31}P NMR chemical shifts / M. Ackermann, A. Pascariu, T. Höcher, H.U. Siehl, S. Berger // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 26. – P. 8434–8440.

223. Müller, T.E. Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base / T.E. Müller, D.M.P. Mingos // *Transit. Met. Chem.* – 1995. – Vol. 20, № 6. – P. 533–539.

224. Batsanov, S.S. Van der Waals radii of elements / S.S. Batsanov // *Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 37, № 9. – P. 871–885.

225. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories / S. Alvarez // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42, № 24. – P. 8617.

226. Commarieu, B. Bypassing the lack of reactivity of endo-substituted norbornenes with the catalytic rectification–insertion mechanism / B. Commarieu, J.P. Claverie // *Chem Sci.* – 2015. – Vol. 6, № 4. – P. 2172–2181.

227. Homo- and copolymerization of norbornene and 5-norbornene-2-yl acetate with bis-(β -ketonaphthylamino)palladium(II)/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalytic system / R. Huang, X. He, Y. Chen, H. Nie, W. Zhou // *Polym. Adv. Technol.* – 2012. – Vol. 23, № 3. – P. 483–490.

228. Morishita, H. Synthesis and palladium-catalyzed addition polymerization of norbornene carrying epoxy moiety / H. Morishita, A. Sudo, T. Endo // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47, № 16. – P. 3982–3989.
229. Vinyl-type polynorbornenes with triarylamine side groups: A new class of soluble hole-transporting materials for OLEDs / J.H. Park, C. Yun, M.H. Park, Y. Do, S. Yoo, M.H. Lee // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42, № 18. – P. 6840–6843.
230. Saito, T. Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium(0) precursor complex / T. Saito, Y. Wakatsuki // *Polymer.* – 2012. – Vol. 53, № 2. – P. 308–315.
231. Takamiya, I. Syntheses of Ester-Substituted Norbornyl Palladium Complexes Ligated with $t\text{Bu}_3\text{P}$: Studies on the Insertion of exo- and endo -Monomers in the Ester-Substituted Norbornene Polymerization / I. Takamiya, M. Yamashita, K. Nozaki // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27, № 20. – P. 5347–5352.
232. Xing, Y. Copolymerization of norbornene with methoxycarbonylnorbornene catalyzed by $\text{Ni}\{\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}[\text{N}(\text{naphthyl})]\text{CH}_3\}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalytic system and good processability for Dry/Wet phase inversion and electrospinning technique / Y. Xing, Y. Chen, X. He // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* – 2011. – Vol. 49, № 20. – P. 4425–4432.
233. N,O-chelating bidentate Ni(II) and Pd(II) complexes for copolymerization of norbornene and norbornene ester / L. Chen, Z. Zhong, C. Chen, X. He, Y. Chen // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 752. – P. 100–108.
234. 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.
235. Nature of the first exothermic peak on the DSC curve of linear polydicyclopentadiene obtained with a special catalytic system / D. Dimonie, M. Dimonie, V. Munteanu, H. Iovu, J. Couve, M.J. Abadie // *Polym. Degrad. Stab.* – 2000. – Vol. 70, № 3. – P. 319–324.
236. Thermally Crosslinked Functionalized Polydicyclopentadiene with a High T_g and Tunable Surface Energy / J. Chen, F.P. Burns, M.G. Moffitt, J.E. Wulff // *ACS Omega.* – 2016. – Vol. 1, № 4. – P. 532–540.
237. Stereochemically Nonrigid Organometallic Compounds. I. π -Cyclopentadienyliron Dicarboxyl σ -Cyclopentadiene¹ / M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard, S.M. Morehouse // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, № 19. – P. 4371–4376.

238. Bis(cyclopentadienyl) Diimido Complexes of Molybdenum and Tungsten [Cp₂M(NR)₂] at the Limit of Pi-Bond Saturation / U. Radius, J. Sundermeyer, K. Peters, H.-G. Von Schnering // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 6. – P. 1617–1623.
239. Werner, H. Synthesis and Structural Dynamics of Bis(cyclopentadienyl)phosphanepalladium Complexes / H. Werner, H.-J. Kraus // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1979. – Vol. 18, № 12. – P. 948–949.
240. Chen, Z.-H. Polymerization of Terminal Acetylenes by a Bulky Monophosphine-Palladium Catalyst / Z.-H. Chen, O. Daugulis, M. Brookhart // *Organometallics*. – 2023. – Vol. 42, № 3. – P. 235–239.
241. Darkwa, J. Palladium Catalyzed Phenylacetylene Polymerization to Low Molecular Weight cis-Transoidal and trans-Cisoidal Poly(phenylacetylene)s: A Perspective / J. Darkwa // *Polym. Rev.* – 2017. – Vol. 57, № 1. – P. 52–64.
242. Well-controlled polymerization of phenylacetylenes with organorhodium(I) complexes: Mechanism and structure of the polyenes / Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 51. – P. 12035–12044.
243. Polymerization of Phenylacetylenes Using Rhodium Catalysts Coordinated by Norbornadiene Linked to a Phosphino or Amino Group / N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32, № 3. – P. 846–853.
244. Shiotsuki, M. Polymerization of substituted acetylenes and features of the formed polymers / M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda // *Polym Chem.* – 2011. – Vol. 2, № 5. – P. 1044–1058.
245. Huber, J. Aqueous poly(arylacetylene) dispersions / J. Huber, S. Mecking // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43, № 21. – P. 8718–8723.
246. Bis(pyrazole)- and bis(pyrazolyl)-palladium complexes as phenylacetylene polymerization catalysts / K. Li, M.S. Mohlala, T. Segapelo, P.M. Shumbula, I.A. Guzei, J. Darkwa // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27, № 3. – P. 1017–1023.
247. 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.
248. Synthesis of block copolymers using end-functionalized polyacetylenes as macroinitiators / M. Shiotsuki, K. Takahashi, J. Rodriguez Castanon, F. Sanda // *Polym. Chem.* – 2018. – Vol. 9, № 28. – P. 3855–3863.
249. Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by Diphosphinopalladium(II) Complexes / K. Li, G. Wei, J. Darkwa, S.K. Pollack // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35, № 12. – P. 4573–4576.

250. New approach to the polymerization of disubstituted acetylenes by bulky monophosphine-ligated palladium catalysts / J.R. Castanon, N. Sano, M. Shiotsuki, F. Sanda // *ACS Macro Lett.* – 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 51–54.
251. Polymerization of a Disubstituted Acetylene Using Palladium Catalysts / J. Rodriguez-Castanon, Y. Murayama, N. Sano, F. Sanda // *Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 44, № 9. – P. 1200–1201.
252. Li, M. Polymerization of disubstituted acetylenes by monodentate NHC-Pd catalysts / M. Li, C. Chen // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6, № 40. – P. 7127–7132.
253. Zou, W. Redox control in palladium catalyzed norbornene and alkyne polymerization / W. Zou, W. Pang, C. Chen // *Inorg. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 4, № 5. – P. 795–800.
254. Simionescu, C.I. Polymerization of acetylenic derivatives. XXX. Isomers of polyphenylacetylene / C.I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1977. – Vol. 15, № 10. – P. 2497–2509.
255. Synthesis of End-Functionalized Polyacetylenes that Contain Polar Groups by Employing Well-Defined Palladium Catalysts / C. Jesus Rodriguez, K. Kuwata, M. Shiotsuki, F. Sanda // *Chem. - Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, № 44. – P. 14085–14093.
256. Polymerisation of phenylacetylene in water catalysed by Pd(NNO)Cl complexes / P. Pelagatti, M. Carcelli, C. Pelizzi, M. Costa // *Inorganica Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 342. – P. 323–326.
257. 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.
258. Telomerization: advances and applications of a versatile reaction. / A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* – 2009. – Vol. 48, № 20. – P. 3598–3614.
259. Van Leeuwen, P.W.N.M. 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, № 13–14. – P. 1499–1517.
260. 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.
261. Selective synthesis of octadienyl and butenyl ethers via reaction of 1,3-butadiene with alcohols catalyzed by homogeneous palladium complexes / R. Patrini, M. Lami, M.

- Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1998. – Vol. 129, № 2–3. – P. 179–189.
262. 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.
263. Palladium-Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, Highly Efficient Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol / F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller // *Adv. Synth. Catal.* – 2001. – Vol. 343, № 1. – P. 29–33.
264. 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.
265. 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.
266. 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.
267. Efficient bulky phosphines for the selective telomerization of 1,3-butadiene with methanol. / M.J.-L. Tschan, E.J. García-Suárez, Z. Freixa, H.H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. Leeuwen, E.J. García-Suárez, Z. Freixa, H.H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. Leeuwen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, № 18. – P. 6463–6473.
268. 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.
269. 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. Leeuwen // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30, № 4. – P. 792–799.
270. 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, № 1–2. – P. 105–112.
271. 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. Rottger, 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.
272. 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.
273. Armarego, W.L.F. Purification of Organic Chemicals / W.L.F. Armarego // *Purification of Laboratory Chemicals.* – Elsevier, 2017 – P. 95–634.
274. Джемилев, У.М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения / У.М. Джемилев, Н.Р. Поподько, Е.В. Козлова. – Москва : Химия, 1999. – 648 р.
275. Pat. 6294706B1 United States, C07C 2/50. Method of preparing norbornene and substituted derivatives of norbornene / C. Bergström [et al.]; Opatatech Corporation. – №09/142,806 ; заявл. 13.03.1997 ; опубл. 25.09.2001. – [6 с.] / C. Bergstrom, J. Koskinen, E. Halme, M. Lindstrom, M. Perala // 2003.
276. Pat. 7442752 B2 United States, Int. Cl. C 08 F 10/14. Norbornene-ester based addition polymer and method for preparing the same / Chun [et al.] ; LG Chem, Ltd. – № 10/494,872 ; заявл. 7.07.2003 ; опубл. 28.10.2008. – [36 с.] / S.H. Chun, W.-K. Kim, S.-C. Yoon, K.-H. Kim, J.-M. Lee, K.-L. Paik, S.-D. Ahn // 2003.
277. Neese, F. Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0 / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2025. – Vol. 15, № 2. – P. e70019.
278. r²SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes // *J. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 154, № 6. – P. 064103.
279. Accurate and Numerically Efficient r²SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation / J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, J.P. Perdew, J. Sun // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – Vol. 11, № 19. – P. 8208–8215.
280. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction / E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme // *J. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 150, № 15. – P. 154122.
281. Kruse, H. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large

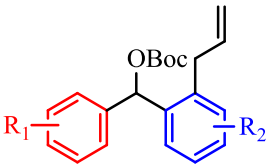
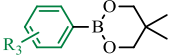
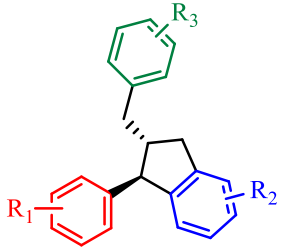
- systems / H. Kruse, S. Grimme // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 136, № 15. – P. 154101.
282. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // Theor. Chim. Acta. – 1990. – Vol. 77, № 2. – P. 123–141.
283. Optimization of the r^2 SCAN-3c Composite Electronic-Structure Method for Use with Slater-Type Orbital Basis Sets / T. Gasevic, J.B. Stuckrath, S. Grimme, M. Bursch // J. Phys. Chem. A. – 2022. – Vol. 126, № 23. – P. 3826–3838.
284. r^2 SCAN-D4: Dispersion corrected meta-generalized gradient approximation for general chemical applications / S. Ehlert, U. Huniar, J. Ning, J.W. Furness, J. Sun, A.D. Kaplan, J.P. Perdew, J.G. Brandenburg // J. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 154, № 6. – P. 061101.
285. BestPractice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry / M. Bursch, J. Mewes, A. Hansen, S. Grimme // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – Vol. 61, № 42. – P. e202205735.
286. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // J. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 152, № 22. – P. 224108.
287. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 73–78.
288. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33, № 12. – P. 8822–8824.
289. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098–3100.
290. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials / K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 240, № 4. – P. 283–290.
291. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 132, № 15. – P. 154104.
292. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32, № 7. – P. 1456–1465.
293. 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.
294. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple

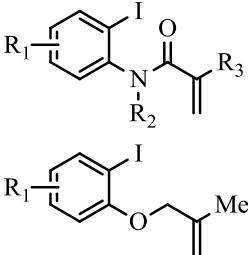
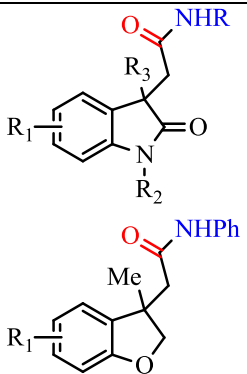
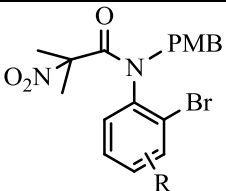
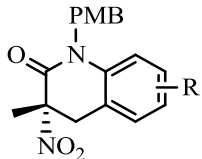
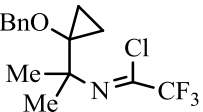
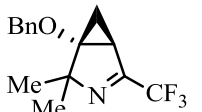
- zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*. – 2005. – Vol. 7, № 18. – P. 3297–3305.
295. Bühl, M. Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory / M. Bühl, H. Kabrede // *J Chem Theory Comput*. – 2006. – Vol. 2. – P. 1282–1290.
296. 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.
297. 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.
298. 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.
299. 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.
300. 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.
301. Lu, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn / T. Lu // *J. Chem. Phys.* – 2024. – Vol. 161, № 8. – P. 082503.
302. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 5. – P. 580–592.
303. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6170.
304. Neese, F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix / F. Neese // *J. Comput. Chem.* – 2003. – Vol. 24, № 14. – P. 1740–1747.
305. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko // *Science*. – 2017. – Vol. 355, № 6320. – P. 49–52.

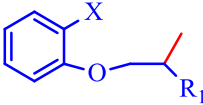
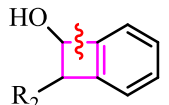
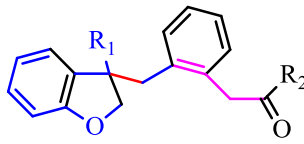
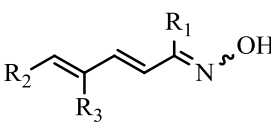
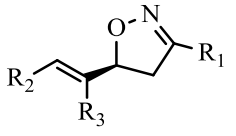
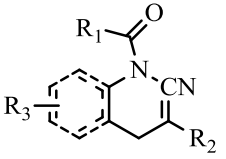
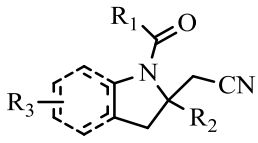
306. Pinski, P. Analytical gradient for the domain-based local pair natural orbital second order Møller-Plesset perturbation theory method (DLPNO-MP2) / P. Pinski, F. Neese // *J. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 150, № 16. – P. 164102.
307. Matsude, A. Highly Stereoselective Synthesis of 1,2-Disubstituted Indanes by Pd-Catalyzed Heck/Suzuki Sequence of Diarylmethyl Carbonates / A. Matsude, K. Hirano, M. Miura // *Org. Lett.* – 2020. – Vol. 22, № 8. – P. 3190–3194.
308. Pd-Catalyzed Mizoroki-Heck Annulation and Equivalent Aminocarbonylation Reactions Enabled by Mo(CO)₆-Mediated Direct Reduction of Nitro Derivatives / S. Xu, H. Liu, J. Zhu, L. Wei, Z. Chen // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 11, № 12. – P. e202200497.
309. Asymmetric construction of quaternary α -nitro amides by palladium-catalyzed C(sp³)-H arylation / W.-X. Kong, S.-J. Xie, C.-Y.-Z. Cao, C.-W. Zhang, C. Wang, W.-L. Duan // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56, № 15. – P. 2292–2295.
310. Pedroni, J. Enantioselective C–H Functionalization–Addition Sequence Delivers Densely Substituted 3-Azabicyclo[3.1.0]hexanes / J. Pedroni, N. Cramer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139, № 36. – P. 12398–12401.
311. Pd-Catalyzed Ring-Closing/Ring-Opening Cross Coupling Reactions: Enantioselective Diarylation of Unactivated Olefins / L. Liu, F. Cheng, C. Meng, A.-A. Zhang, M. Zhang, K. Xu, N. Ishida, M. Murakami // *ACS Catal.* – 2021. – Vol. 11, № 14. – P. 8942–8947.
312. Palladium(0) and Brønsted Acid Co-Catalyzed Enantioselective Hydro-Cyclization of 2,4-Dienyl Hydrazones and Oximes / Y. Li, W. Gui, F. Pi, Z. Chen, L. Zhu, Q. Ouyang, W. Du, Y. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2024. – Vol. 63, № 44. – P. e202407682.
313. Intramolecular Aminocyanation of Alkenes by Cooperative Palladium/Boron Catalysis / Y. Miyazaki, N. Ohta, K. Semba, Y. Nakao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136, № 10. – P. 3732–3735.
314. Trost, B.M. Ru-catalyzed sequence for the synthesis of cyclic amido-ethers / B.M. Trost, E.U. Sharif, J.J. Cregg // *Chem. Sci.* – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 770–774.
315. Ishida, N. Cleavage of C–C and C–Si σ -Bonds and Their Intramolecular Exchange / N. Ishida, W. Ikemoto, M. Murakami // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136, № 16. – P. 5912–5915.
316. Tsukamoto, H. Palladium(0)-Catalyzed Alkynyl and Allenyl Iminium Ion Cyclizations Leading to 1,4-Disubstituted 1,2,3,6-Tetrahydropyridines / H. Tsukamoto, Y. Kondo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, № 26. – P. 4851–4854.

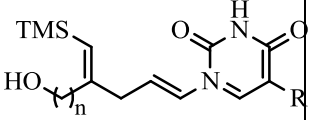
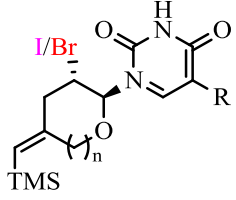
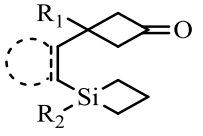
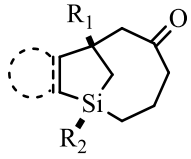
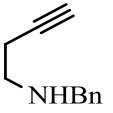
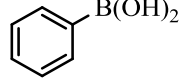
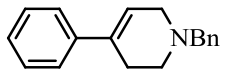
Приложение А

Таблица А.1 – Избранные реакции циклизации, катализируемые [Pd(Cp)(аллил)]

Тип реакции циклизации	Субстрат 1	Субстрат 2	Условия	Тип лиганда (L)	Продукты	TON	Ссыл-ка
Каскадные реакции: Мизороки-Хека (внутримолекулярная)+Судзуки — Мияуры	 (диарилметил-трет-бутилкарбонаты)	 (производные арилбороновой кислоты)	2,5 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 4,4 экв. L, K ₃ PO ₄ , <i>t</i> -AmOH/H ₂ O 100 °C, 2 ч.	фосфорорганические	 (1,2-дизамещенные инданы)	До 40	[307]

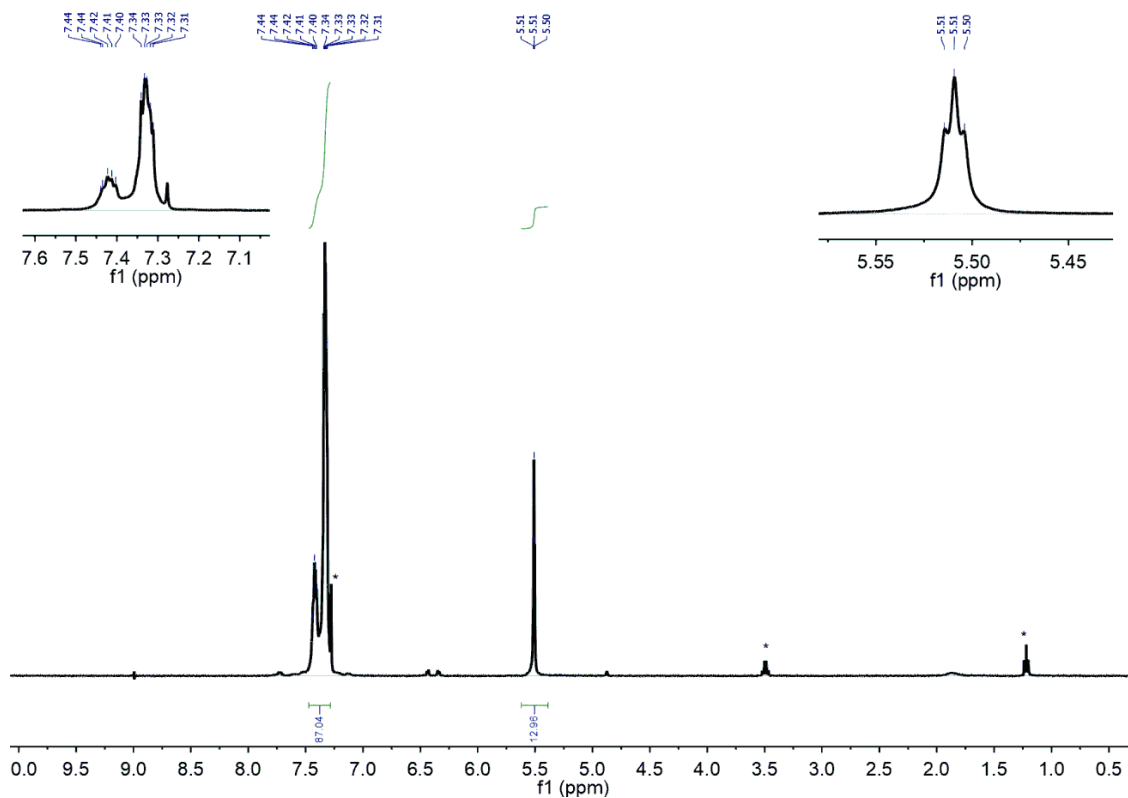
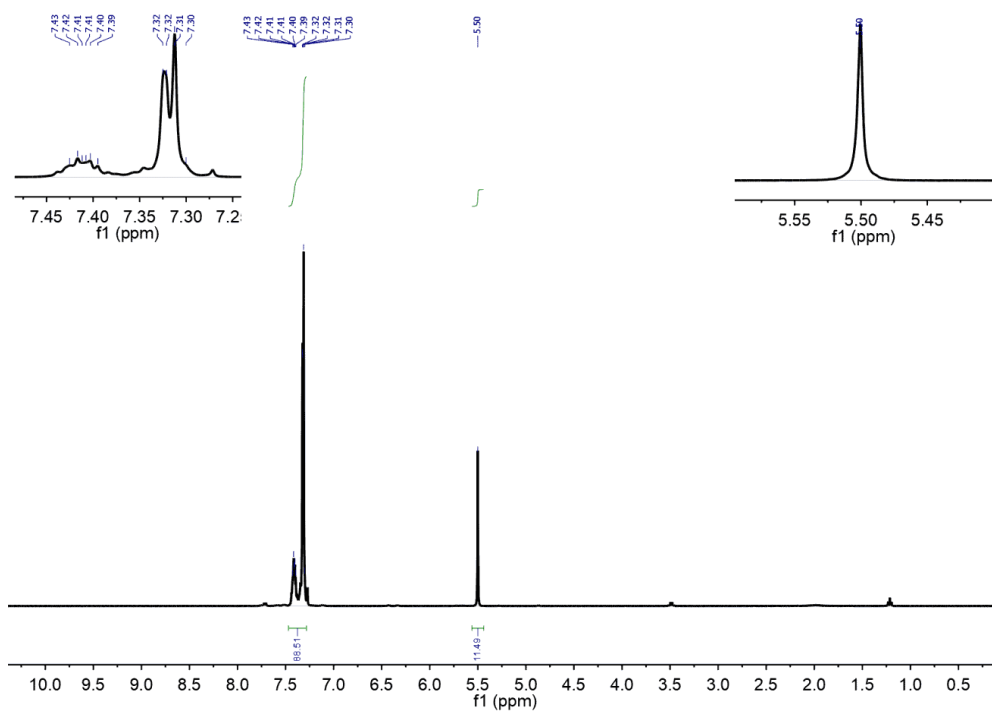
Мизороки-Хека (межмолекулярная)	 (производные арилоидов)	$R-NO_2$ (нитросоединения)	10 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 3 экв. L, кислота, ТГФ, 120 °C, 36 ч.	$Mo(CO)_6$	 (индолин-2-оны и 2,3-дигидробензофураны)	До 9	[308]
Арилирование ($C(sp^3)-H$)	 (N-(o-Br-арил)анилиды)	—	10 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 25 мол. % L, 50 мол. % кислота, K_2CO_3 толуол, 100 °C, 24 ч.	фосфороргани- ческие	 (α-нитроамиды)	До 8,6	[309]
Циклизация (sp^2-sp^3)	 (производные циклопропана и трифторацетимилоилхлоридов)	—	5 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 10 мол. % L, основание, толуол, 110 °C, 1–6 ч	фосфороргани- ческие	 (перфторалкилсодержащие 3-азабицикло[3.1.0]-гексаны)	До 18	[310]

Циклизация с образованием дигидробензофуранов	 закрытие цикла (аллилодариловые эфиры)	 раскрытие цикла (бензоциклобутенолы)	5 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 10 мол % L основание, толуол, 65 °C	фосфорорганические	 (2,3-дигидробензофураны)	До 19	[311]
Гидроциклизация	 (2,4-диенилоксимы)	—	5 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 15 мол % L, кислота, ДХМ, аргон, 40 °C, 8-48 ч		 (функционализированные дигидроизоксазолы)	До 20	[312]
Аминоцианирование (внутримолекулярное)		—	5-10 мол. % [Pd(Cp)(аллил)] , 5-10 мол % L, BF ₃ или BPh ₃ , толуол, 80 °C, 3-48 ч	фосфорорганические	 (производные индола)	До 20	[313]

Йодоэтерификация	 пиримидилдиены	—	10 мол. % $[Pd(Cp)(аллил)]$, 10 мол % L, NIS/NBS, ТГФ, 25 °С	PPh_3	 (циклические α-амидоэфиры, йодпиримидилнуклеозиды)	До 9,6	[314]
Расширения цикла	 (тиофен или бензолпроизводные, орто-дизамещенные циклобутаном и силациклобутановыми фрагментами)	—	10 мол. % $[Pd(Cp)(аллил)]$, 20 мол % L, <i>n</i> -ксилен, 120 °С, 24 ч	фосфорорганические	 силабицикло[5.2.1]декан	До 8,7	[315]
Алкинильная циклизация			3 мол. % $[Pd(Cp)(аллил)]$, 12 мол % L, НСНО, K_2CO_3 , ТГФ, 50 °С	Третичные фосфины	 аминоциклогексен	26	[316]

Приложение Б

Б.1 ЯМР-спектры

Рисунок Б.1 – ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр 1Рисунок Б.2 – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр 1

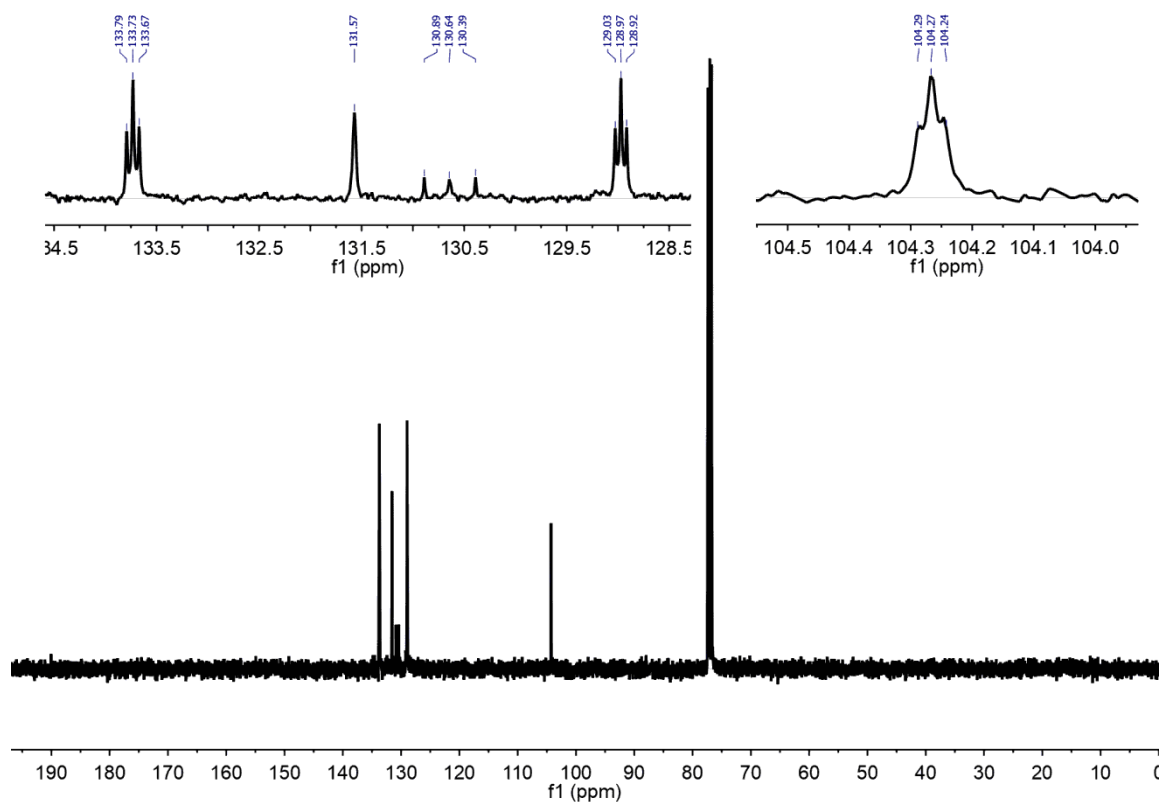


Рисунок Б.3 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр **1**

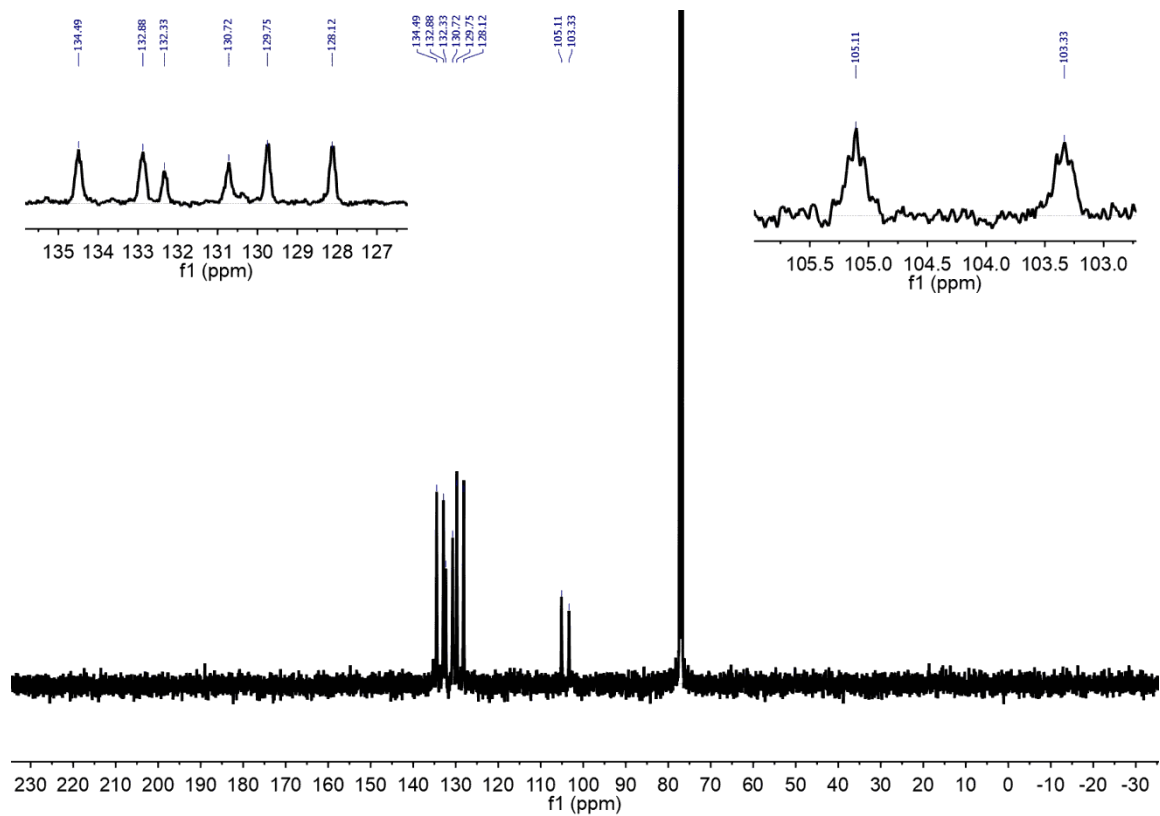


Рисунок Б.4 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H, gated decoupling mode}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр **1**

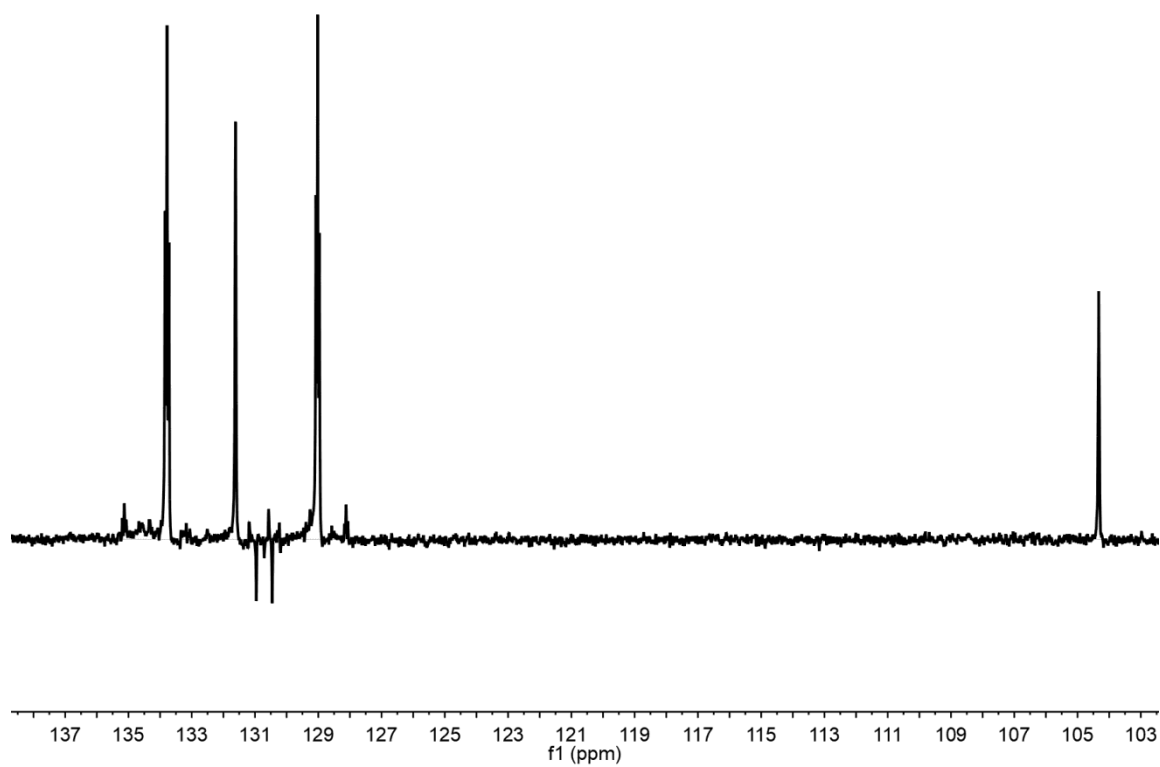


Рисунок Б.5 – J-modulated ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр **1**

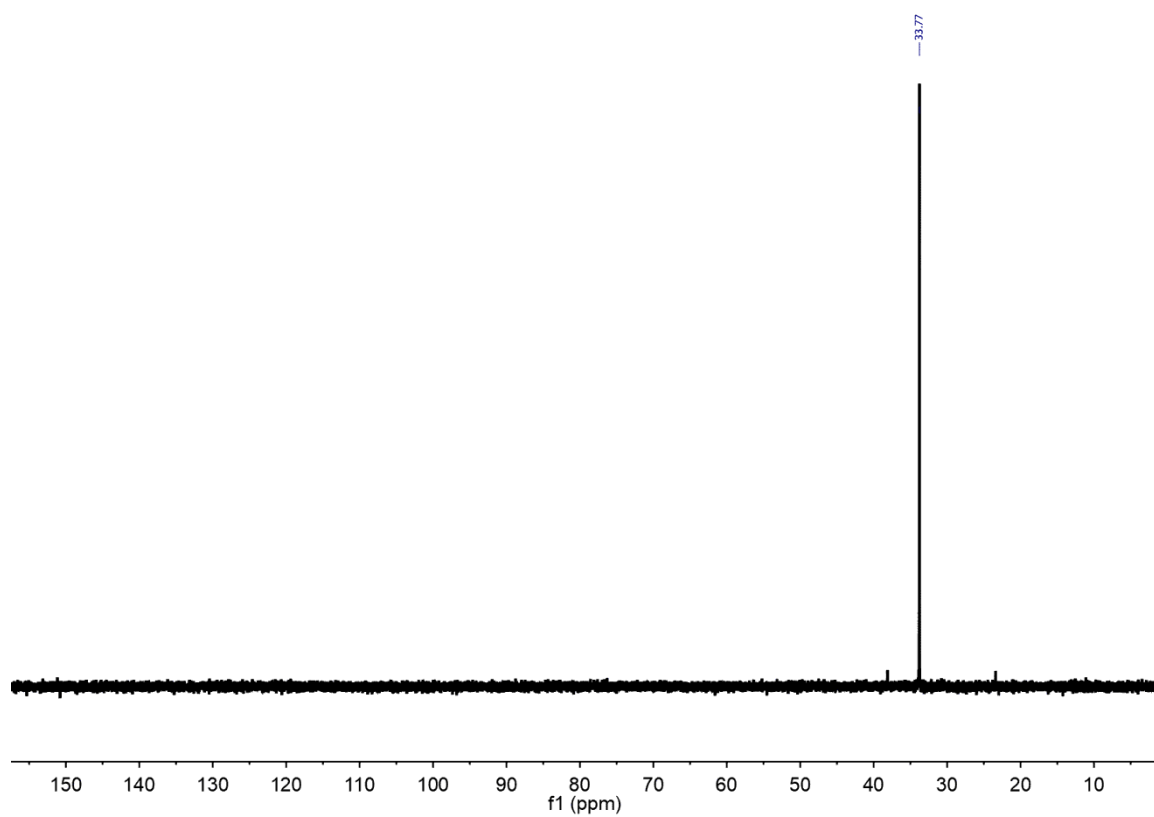


Рисунок Б.6 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр **1**

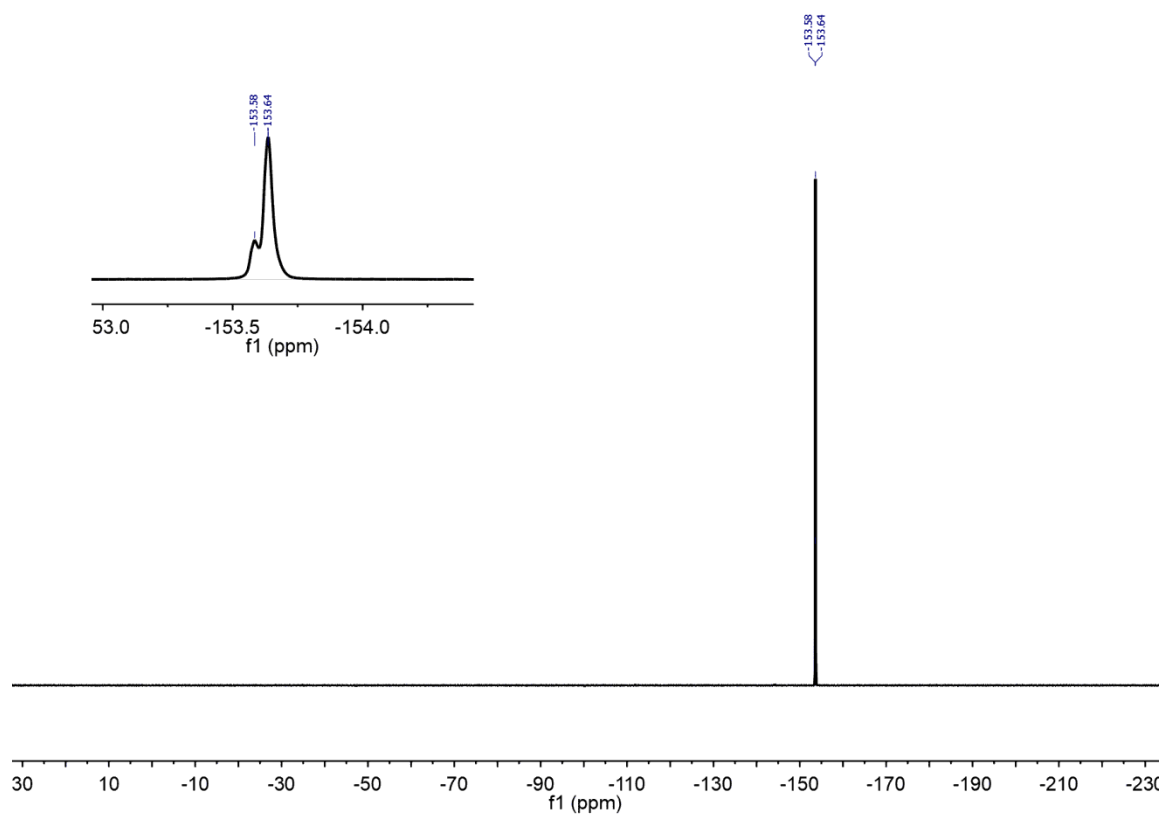


Рисунок Б.7 – ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр 1

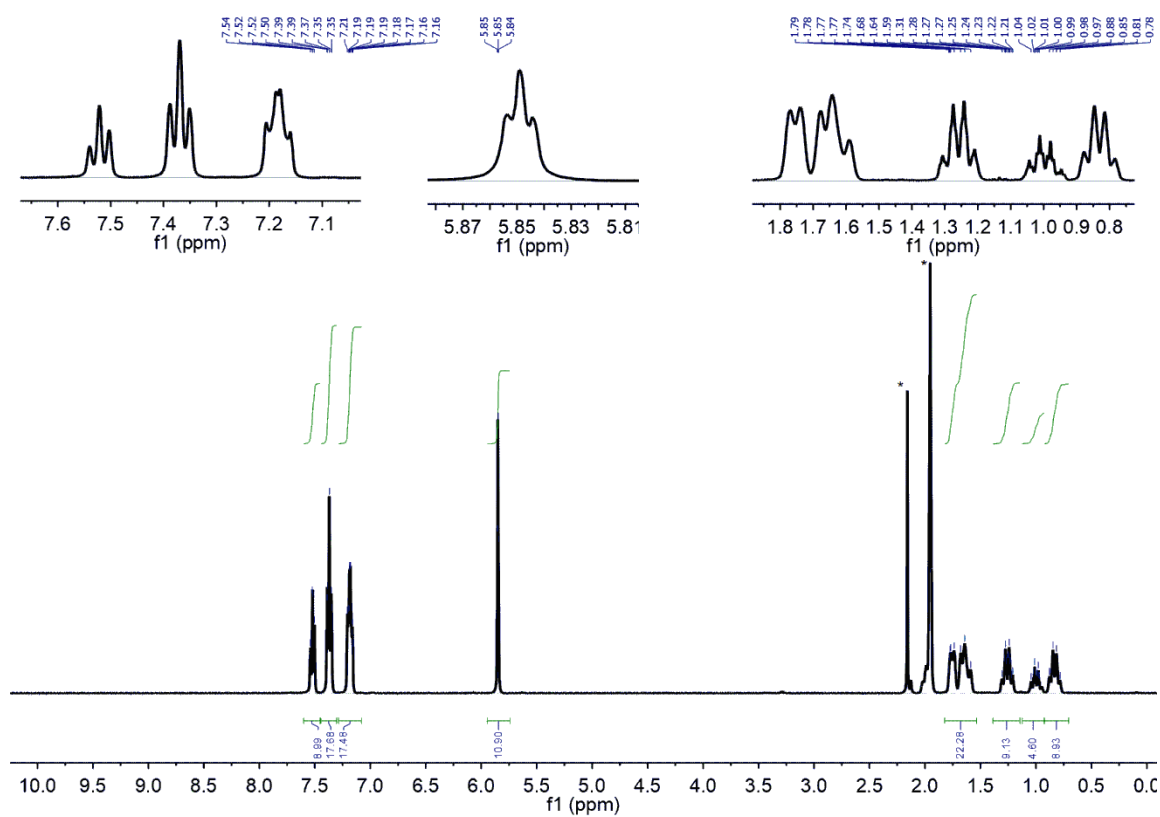


Рисунок Б.8 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 2

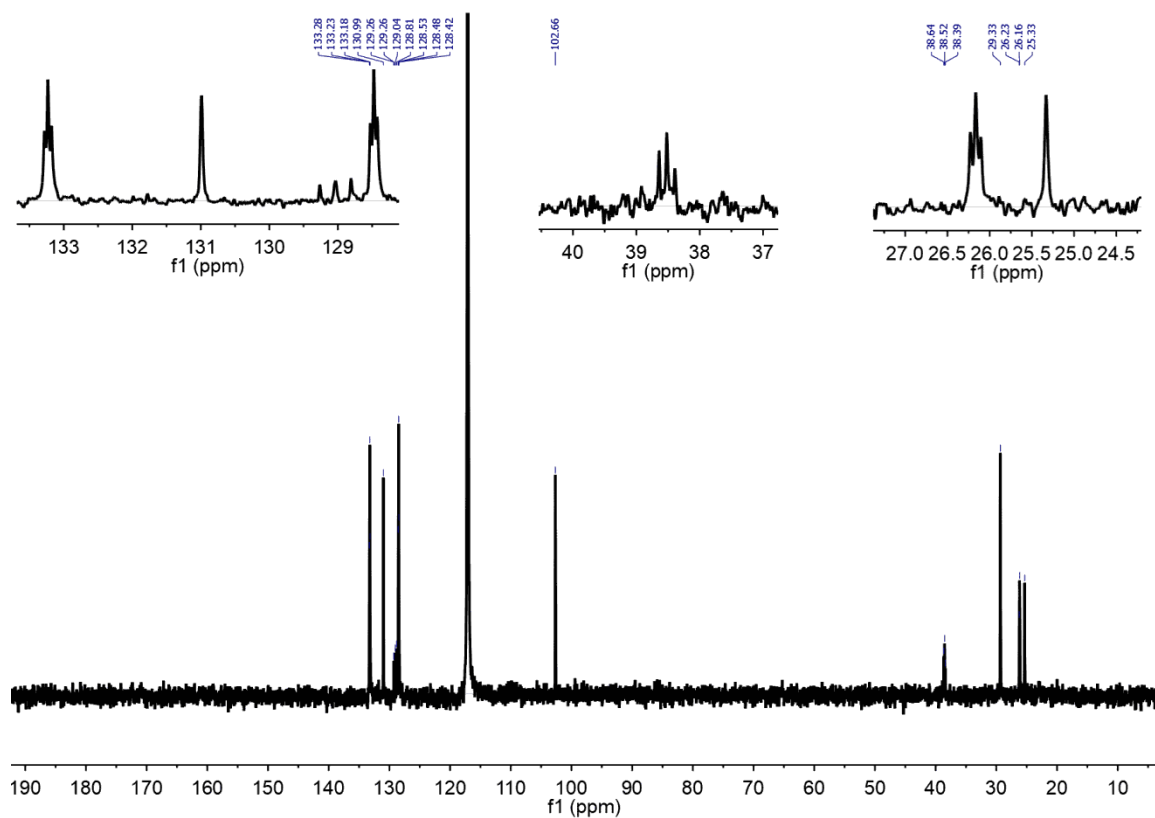


Рисунок Б.9 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 2

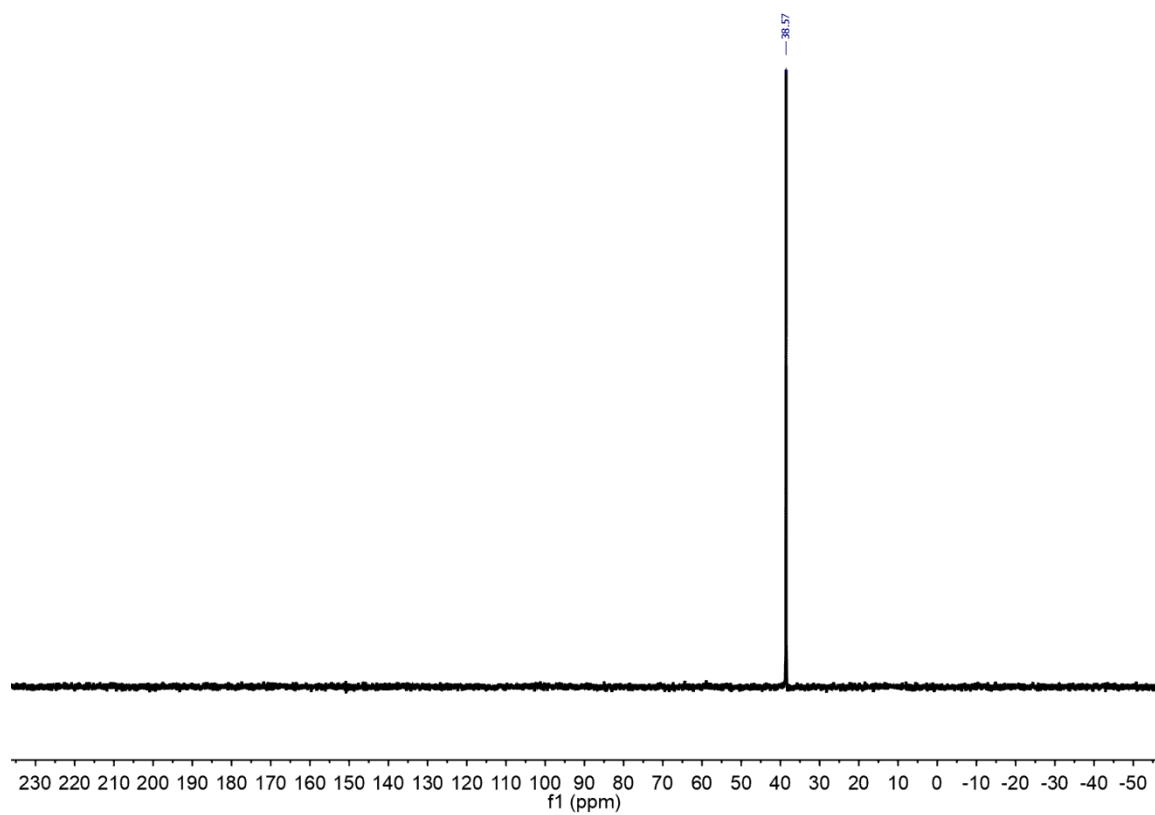


Рисунок Б.10 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 2

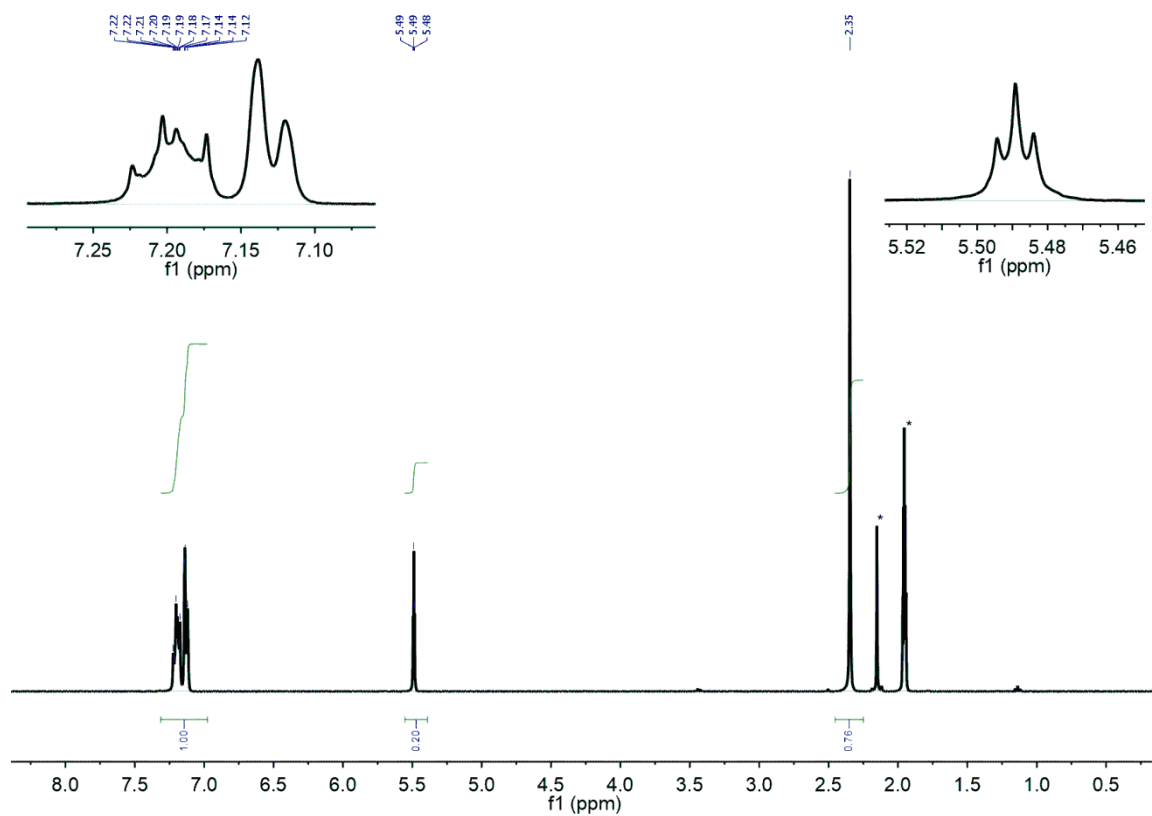


Рисунок Б.11 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 3

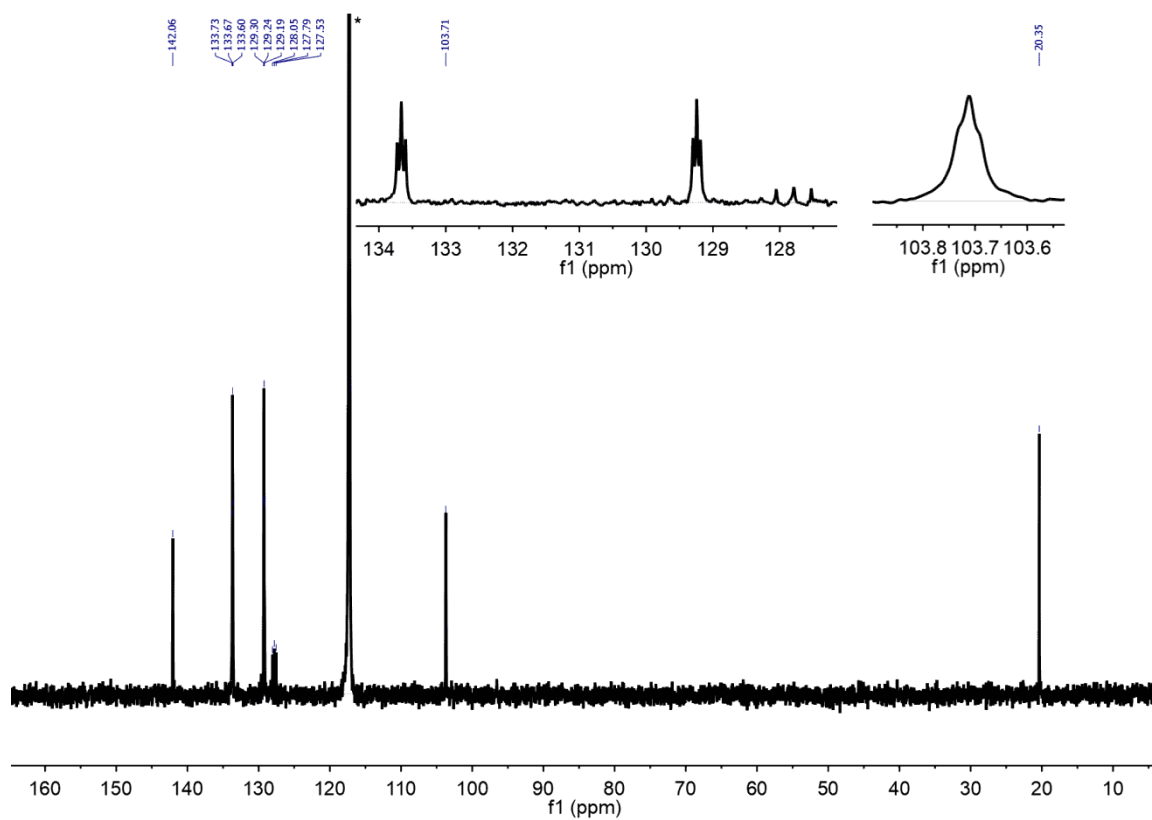


Рисунок Б.12 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 3

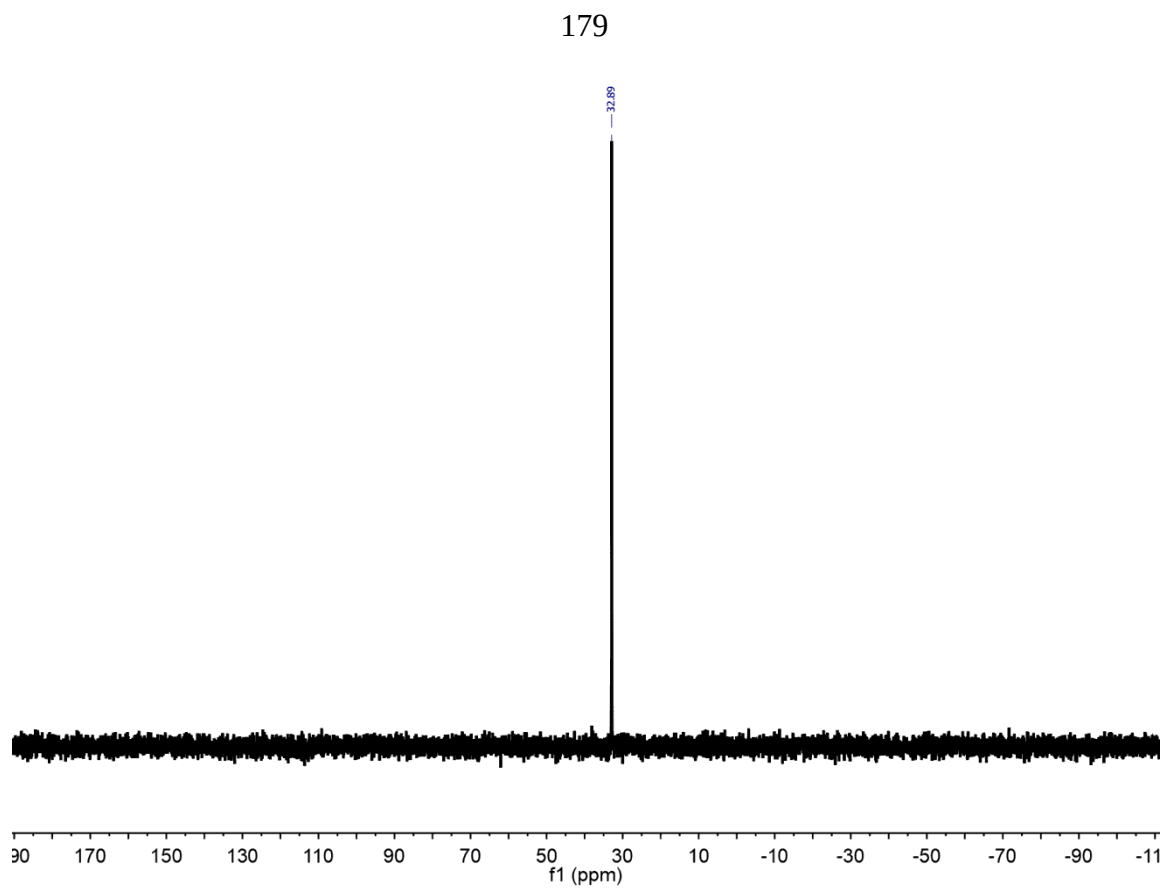


Рисунок Б.13 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 3

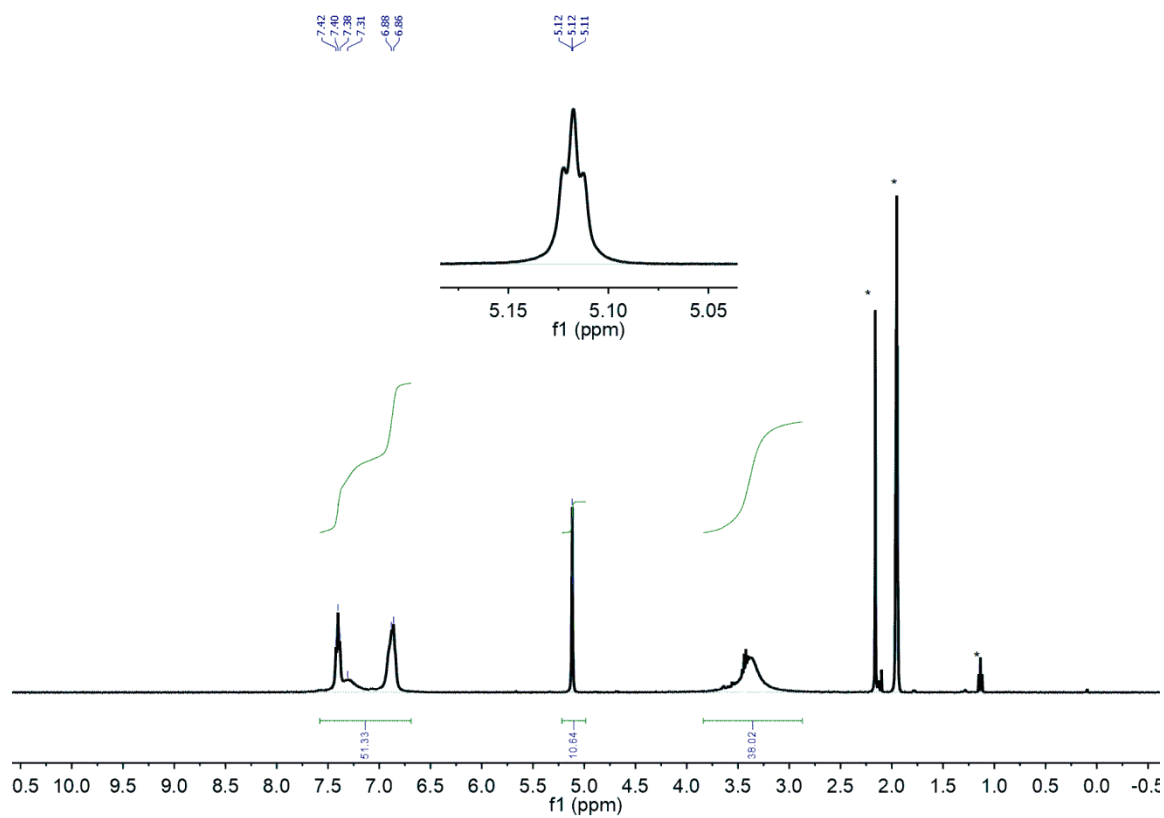


Рисунок Б.14 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 4

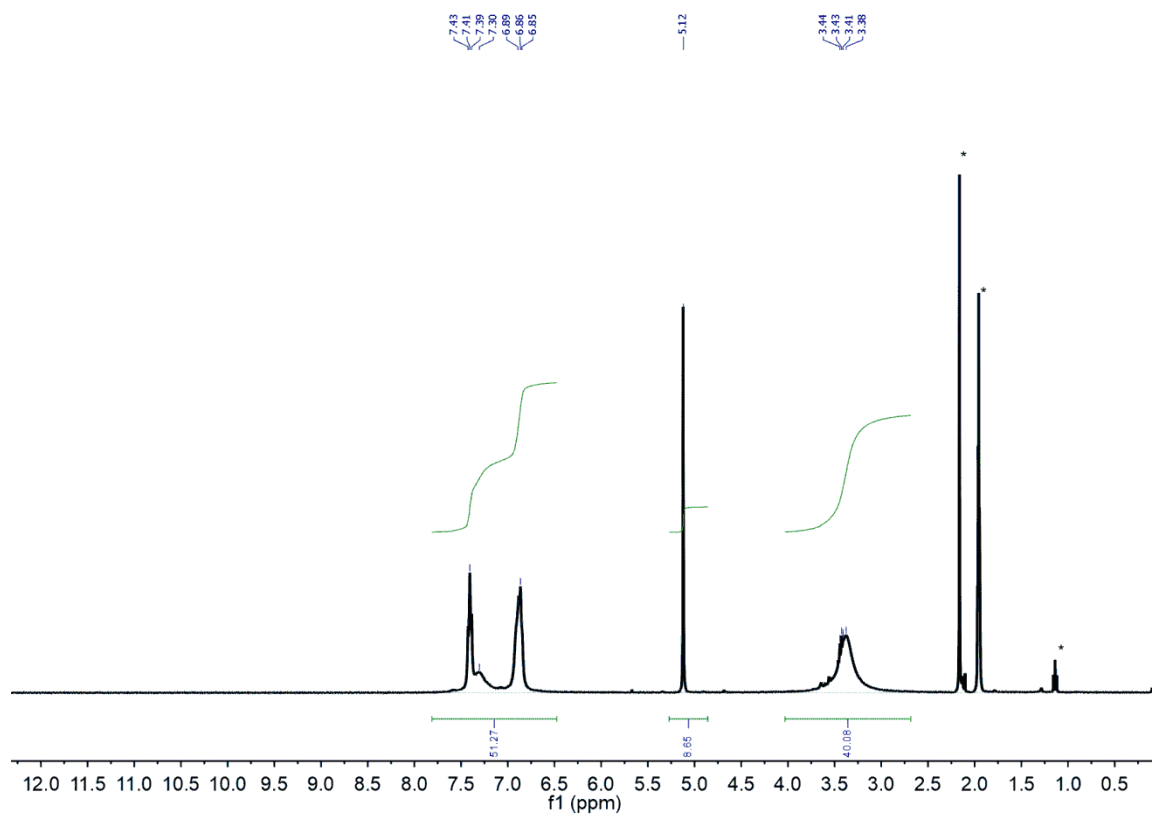


Рисунок Б.15 – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **4**

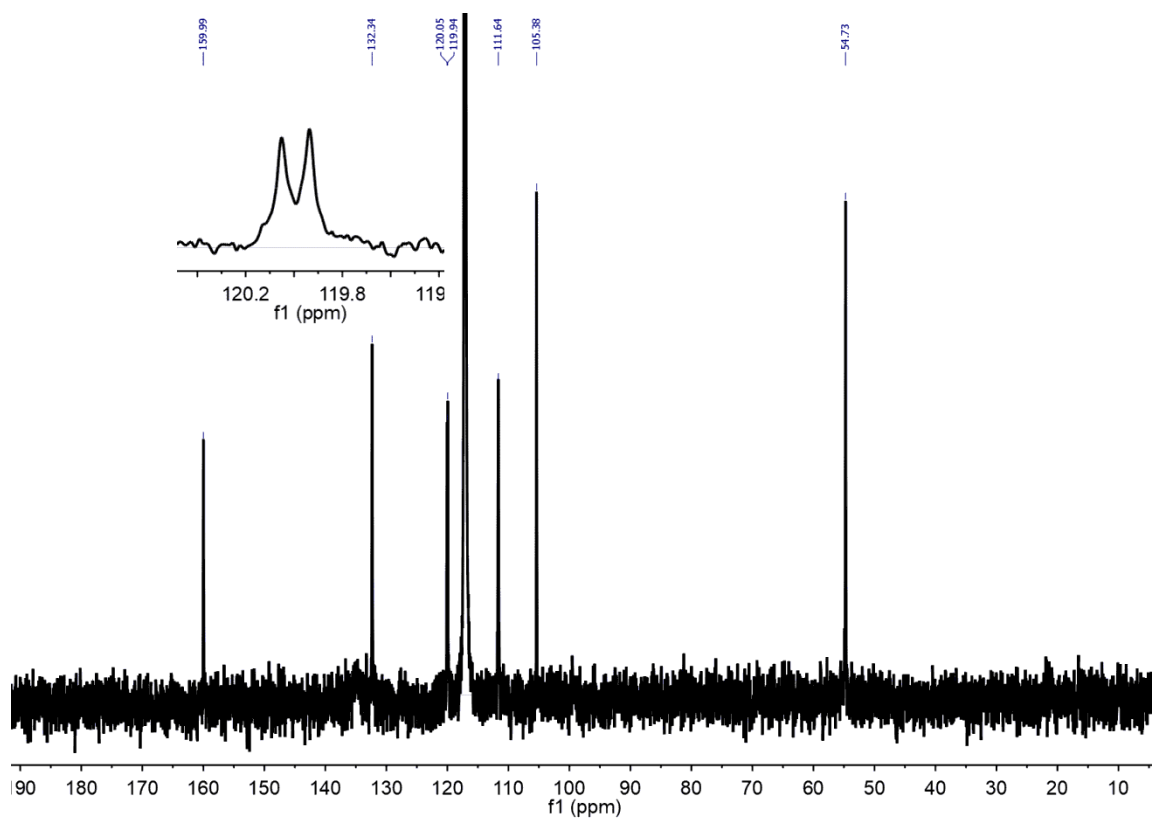
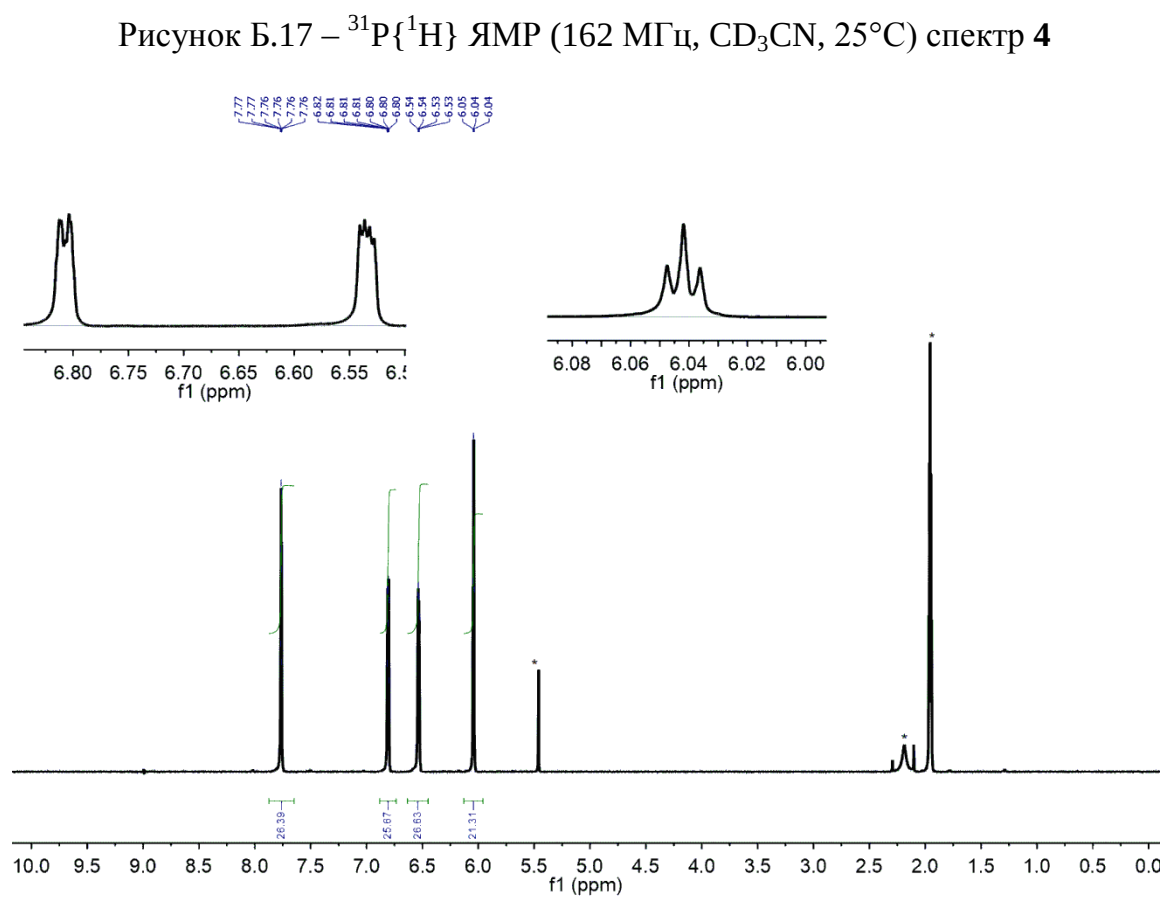
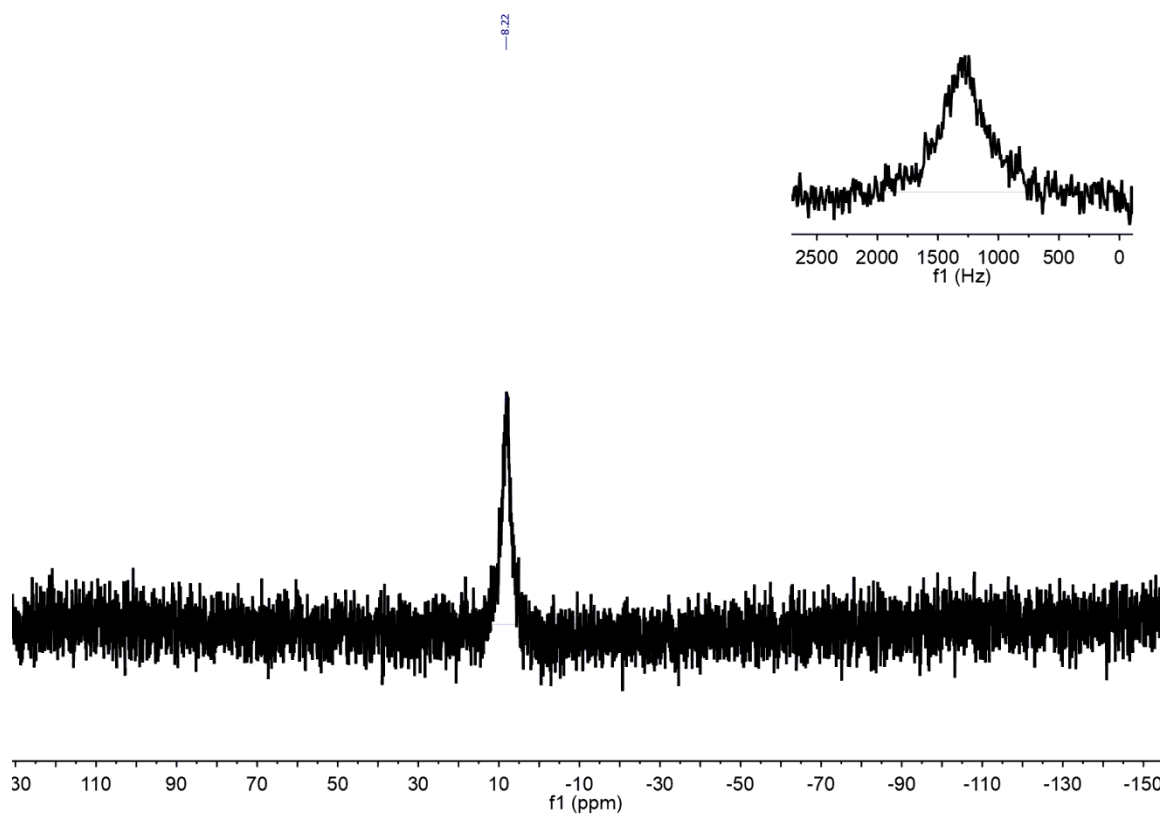


Рисунок Б.16 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **4**



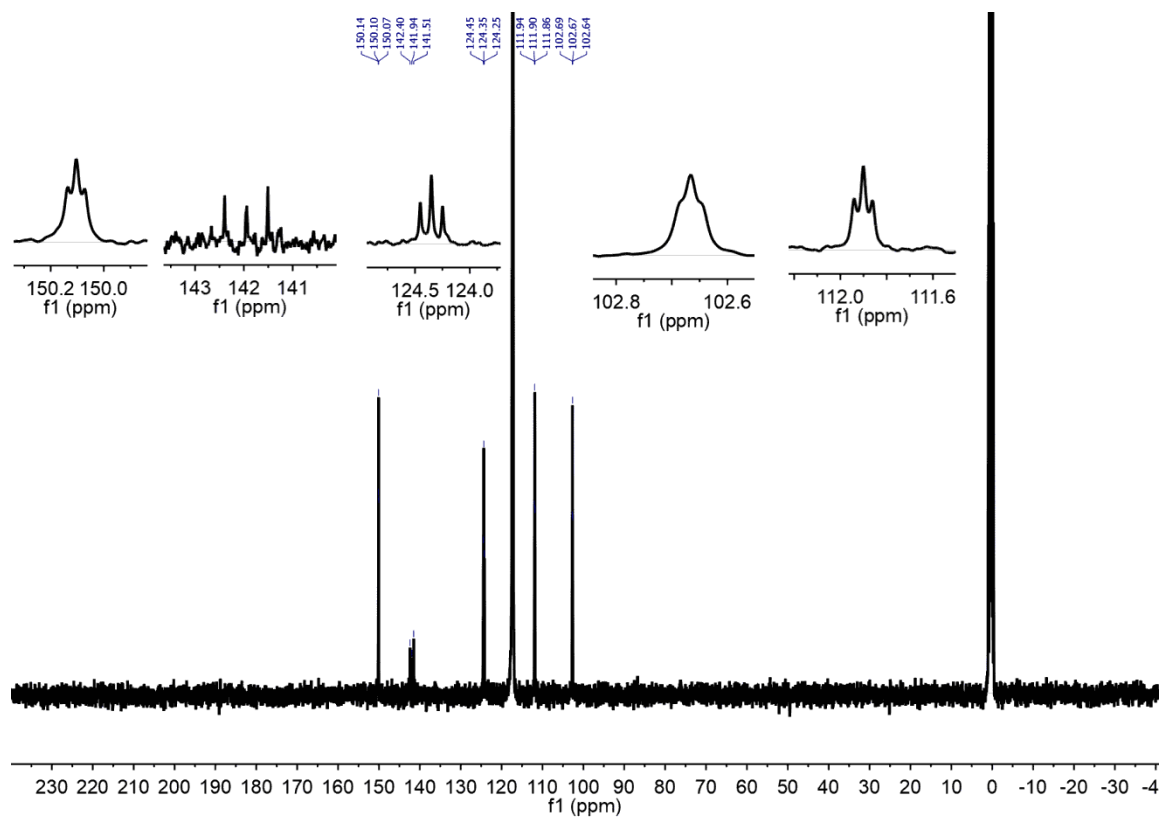


Рисунок Б.19 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 5

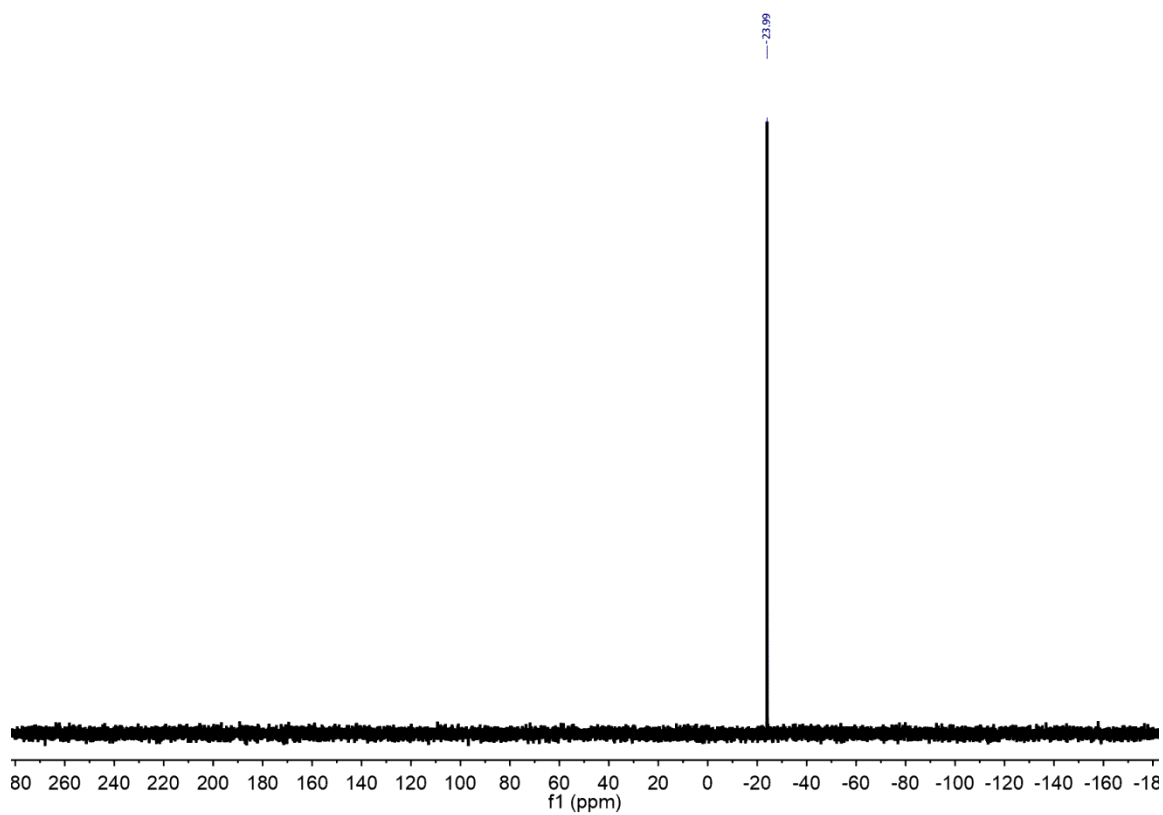
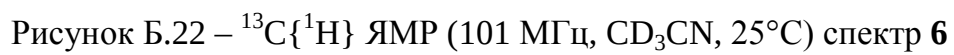


Рисунок Б.20 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 5



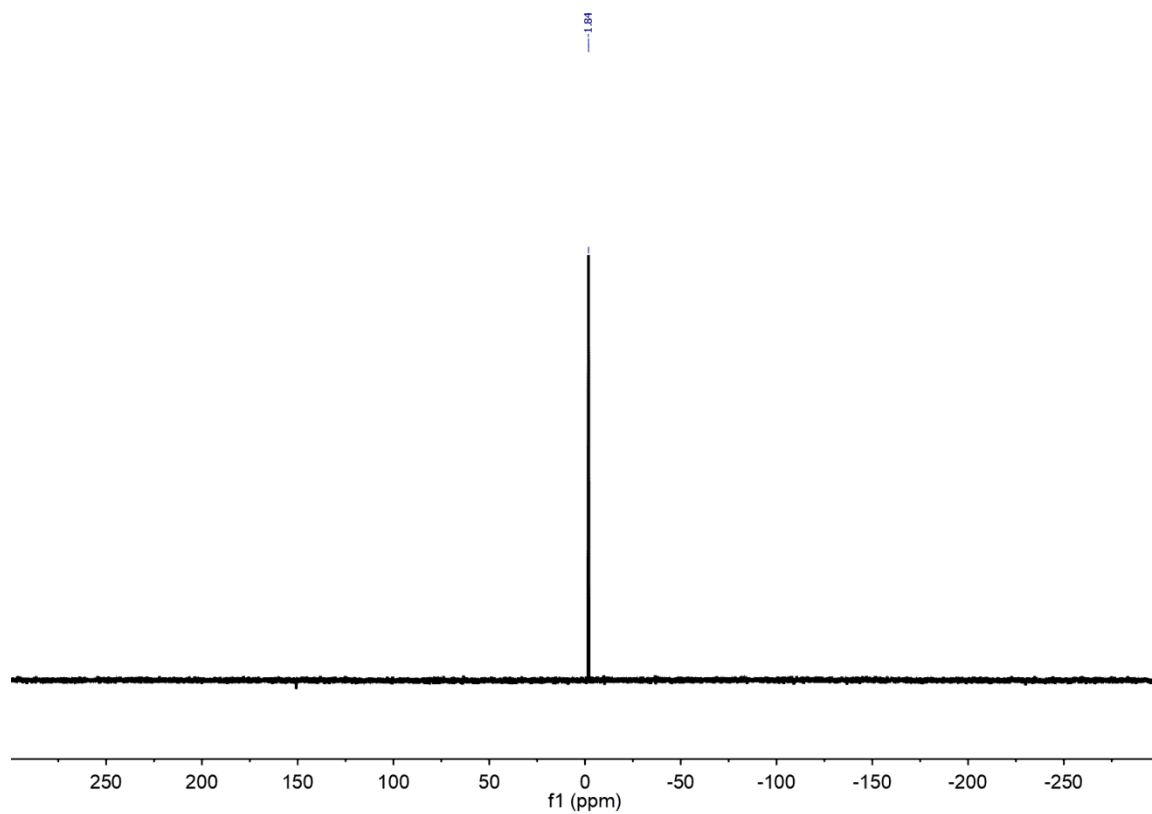


Рисунок Б.23 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 6

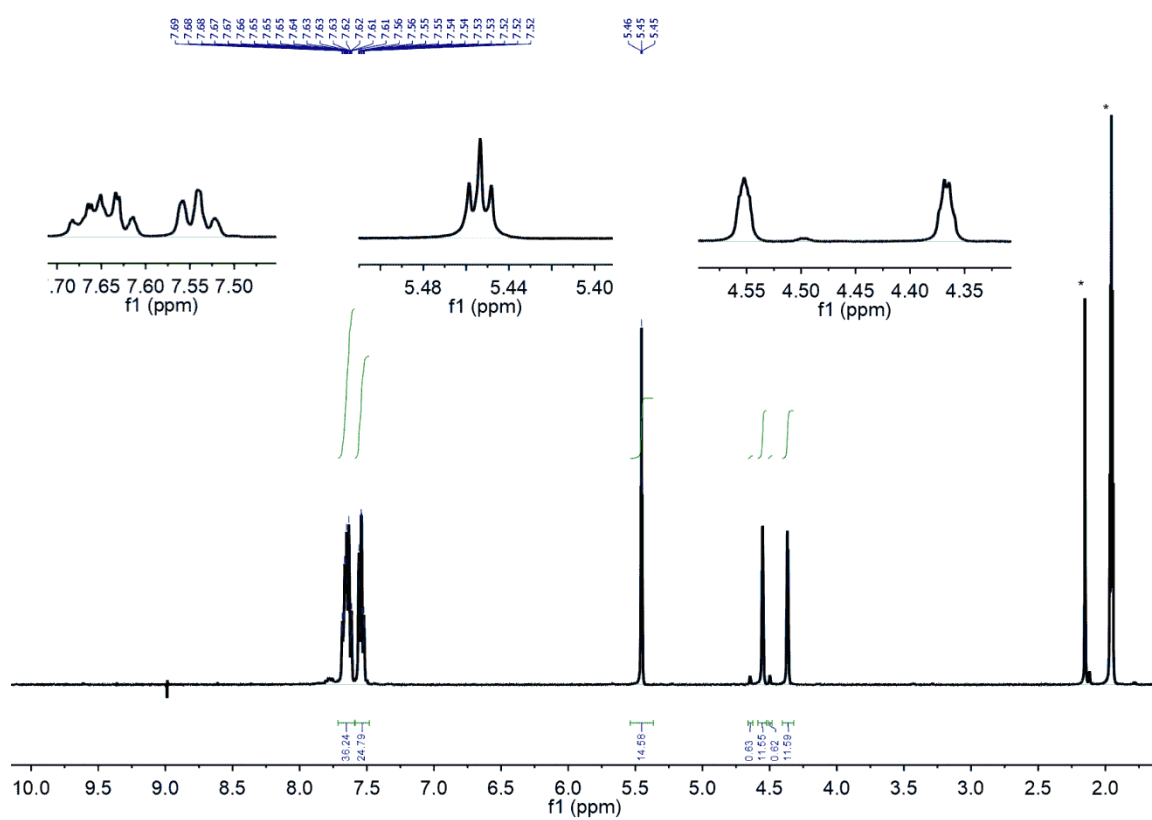


Рисунок Б.24 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 7

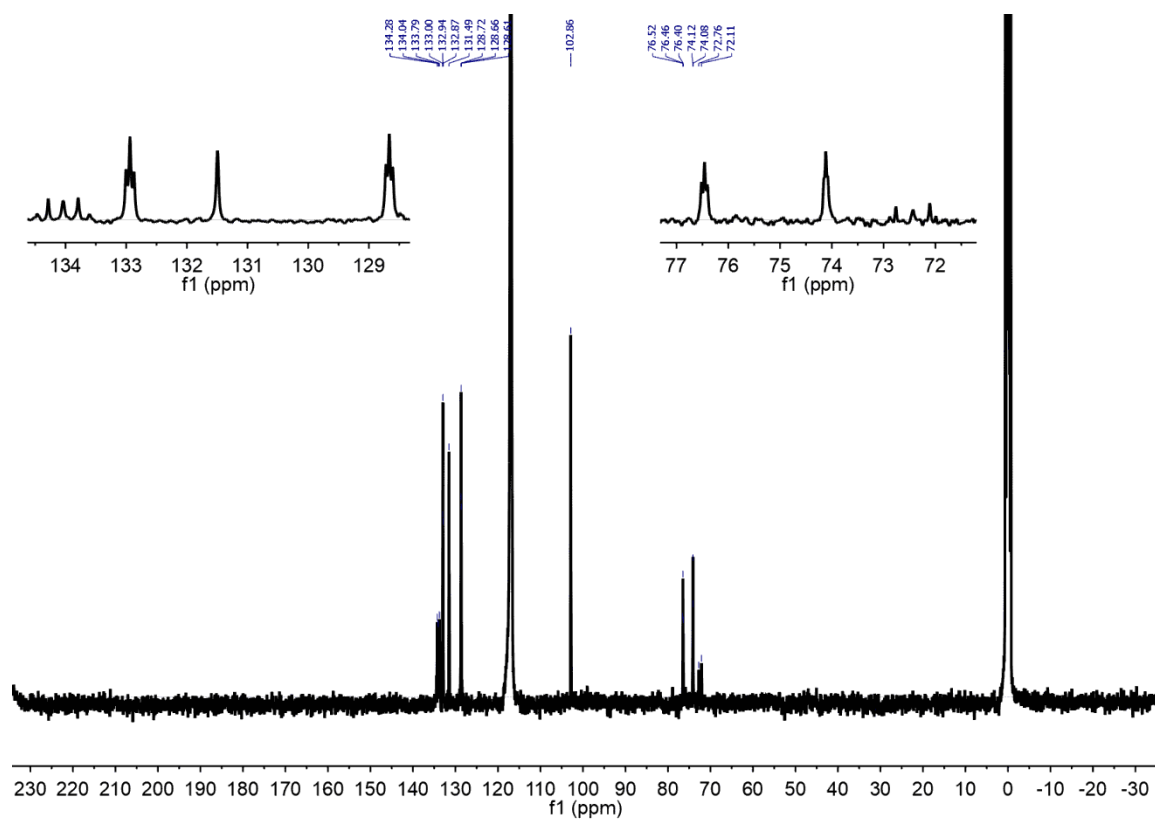


Рисунок Б.25 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 7

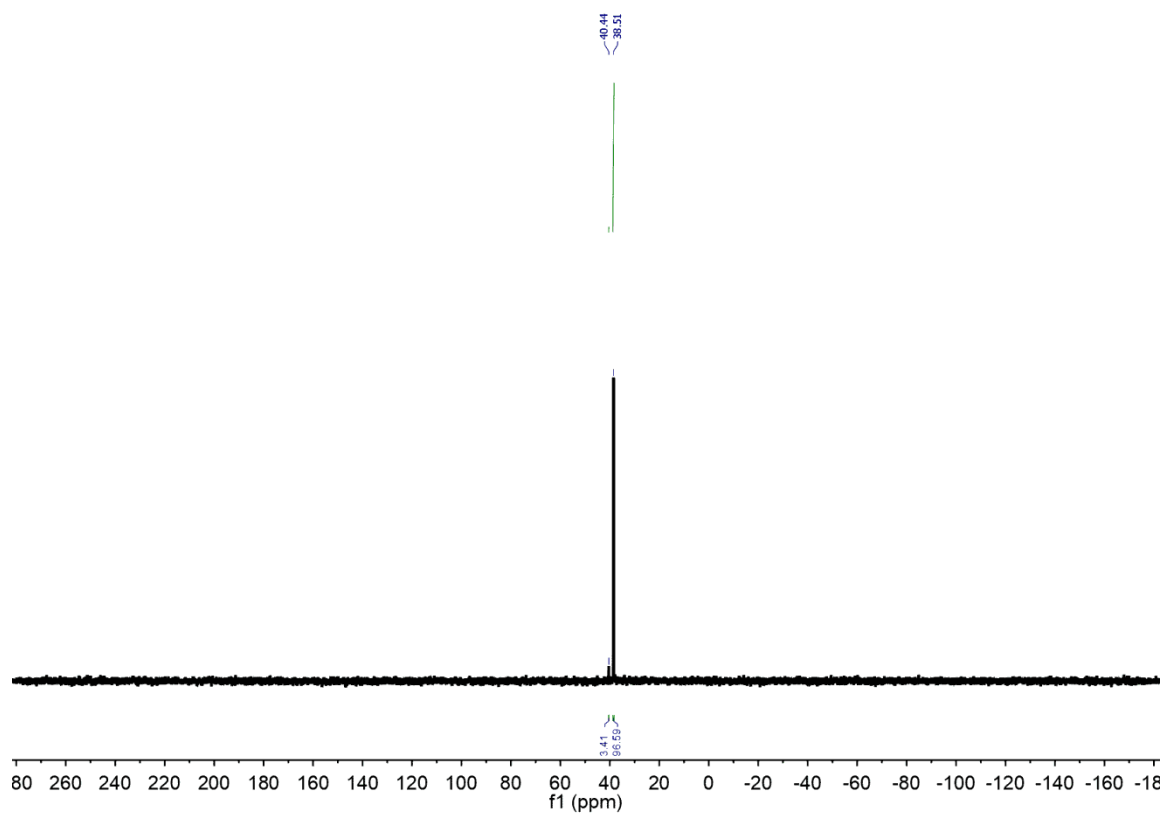
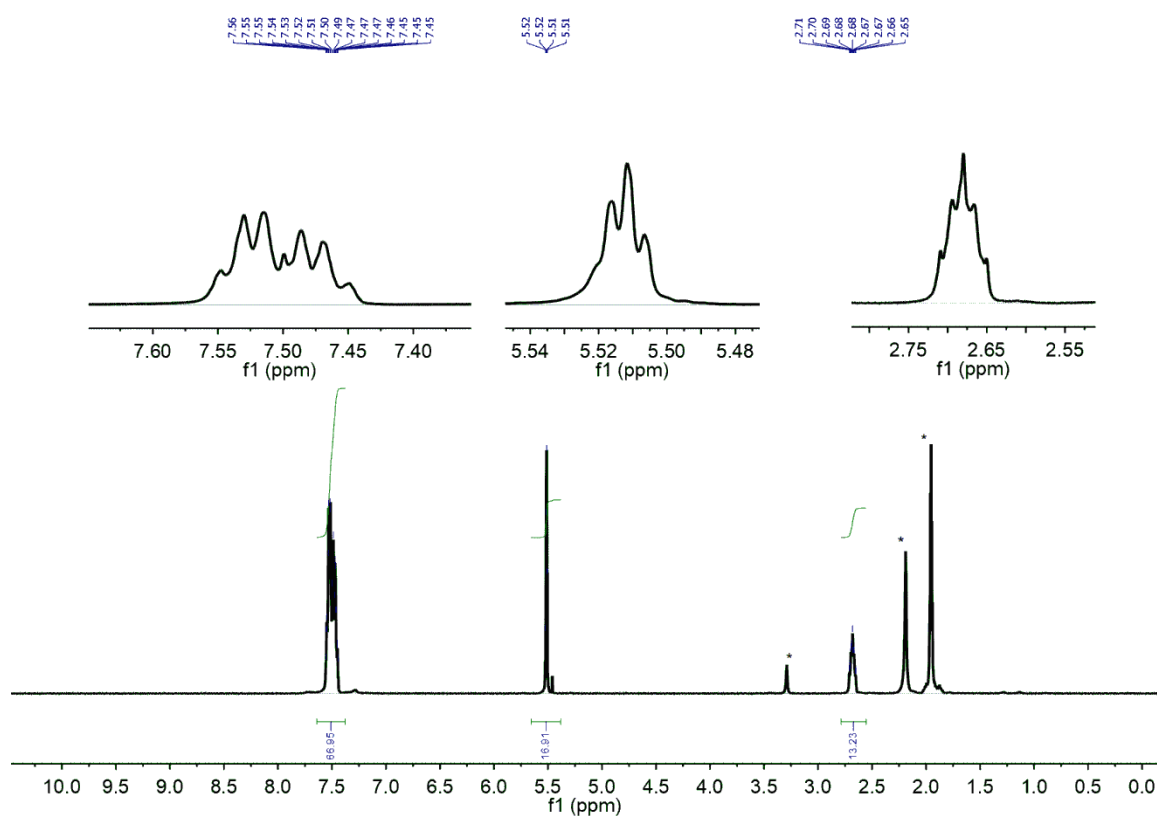
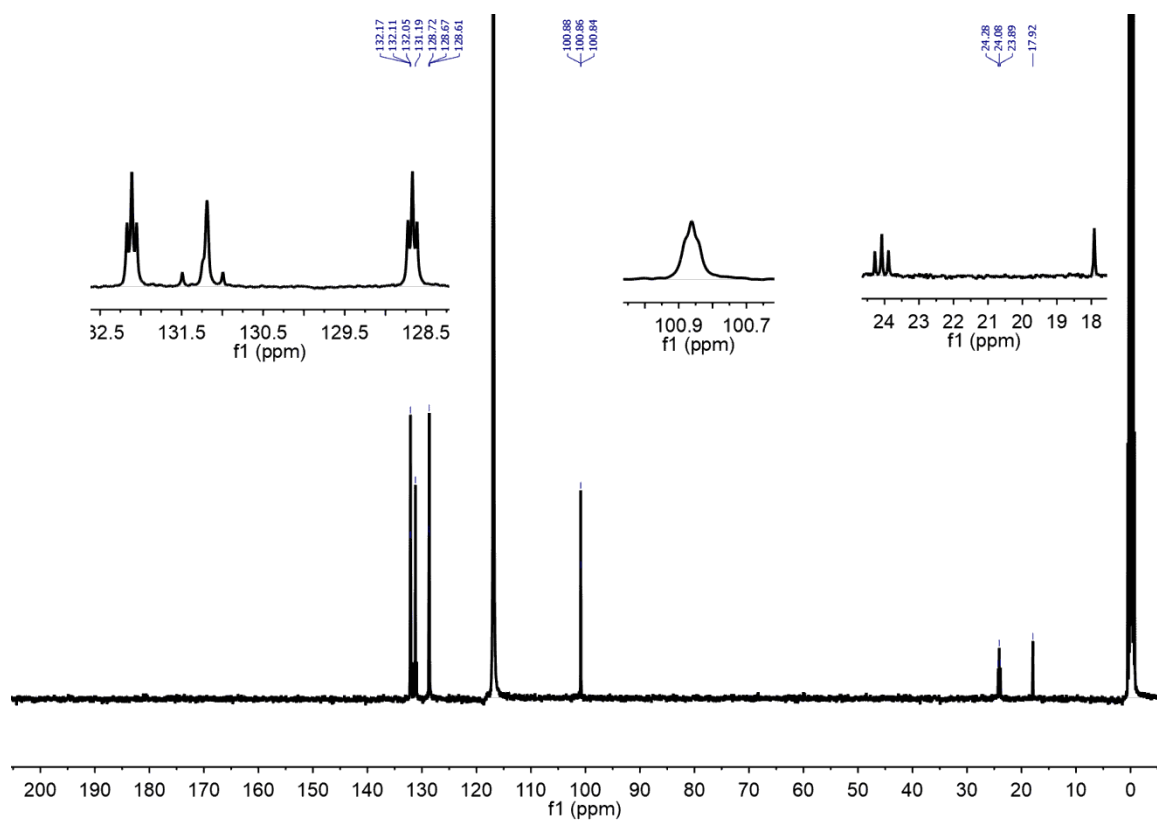


Рисунок Б.26 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр 7

Рисунок Б.27 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **8**Рисунок Б.28 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **8**

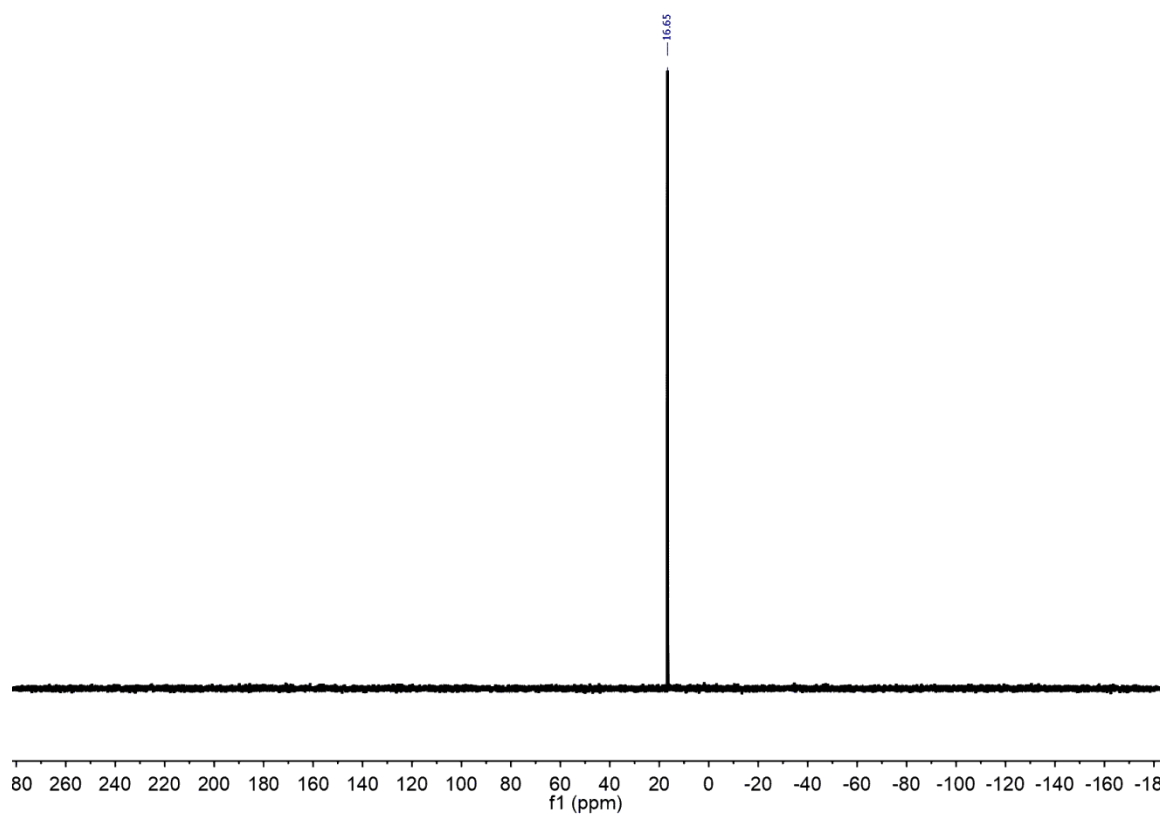


Рисунок Б.29 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **8**

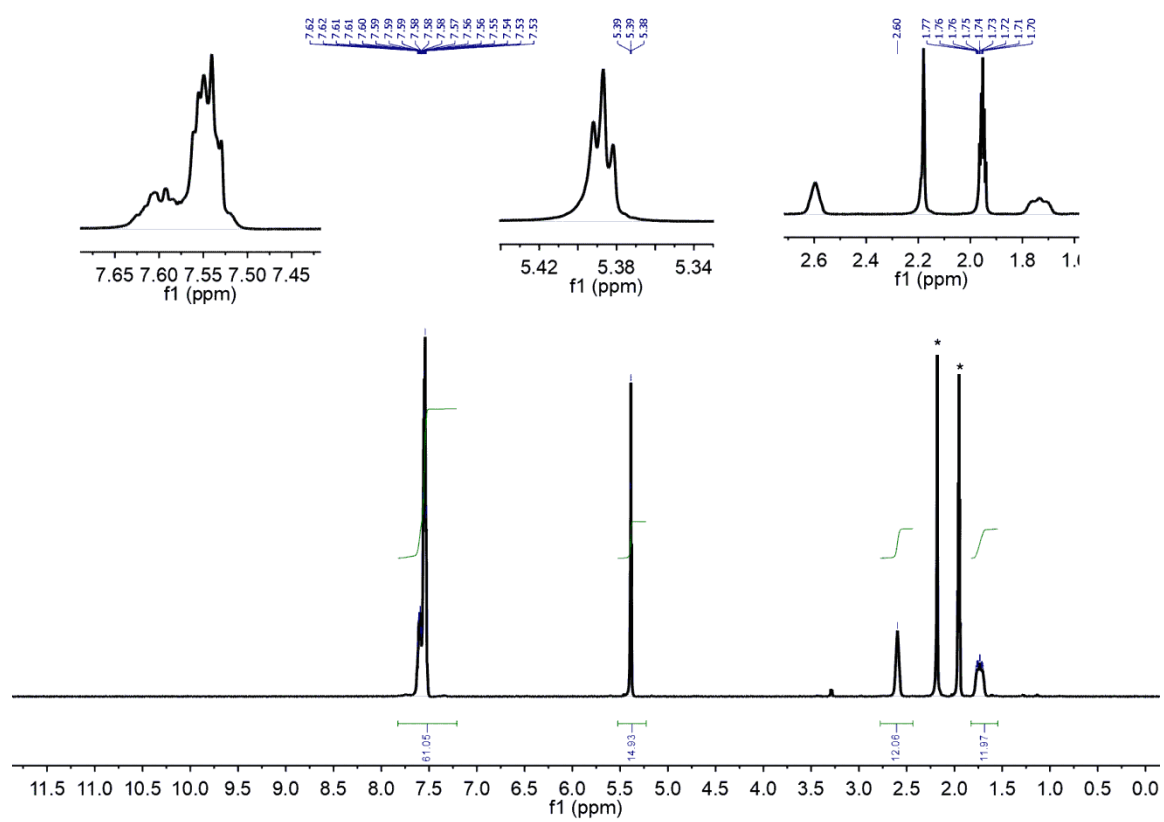


Рисунок Б.30 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **9**

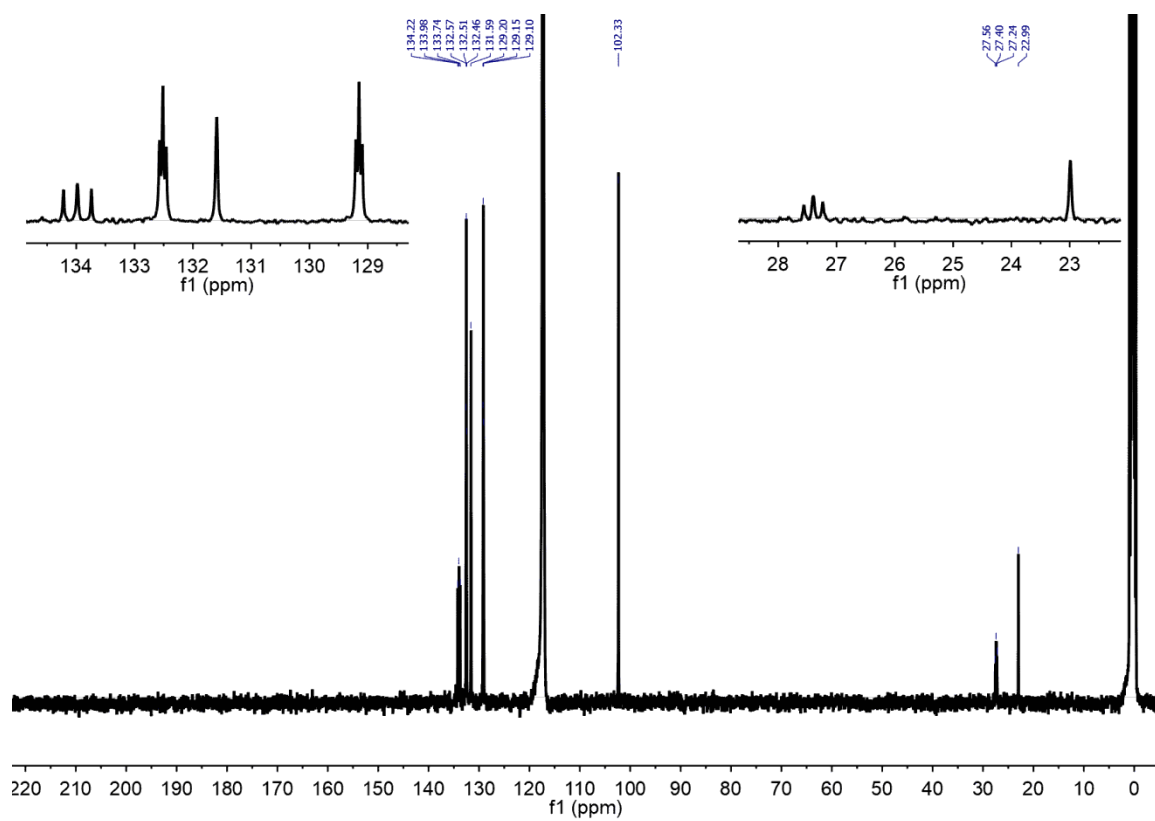


Рисунок Б.31 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **9**

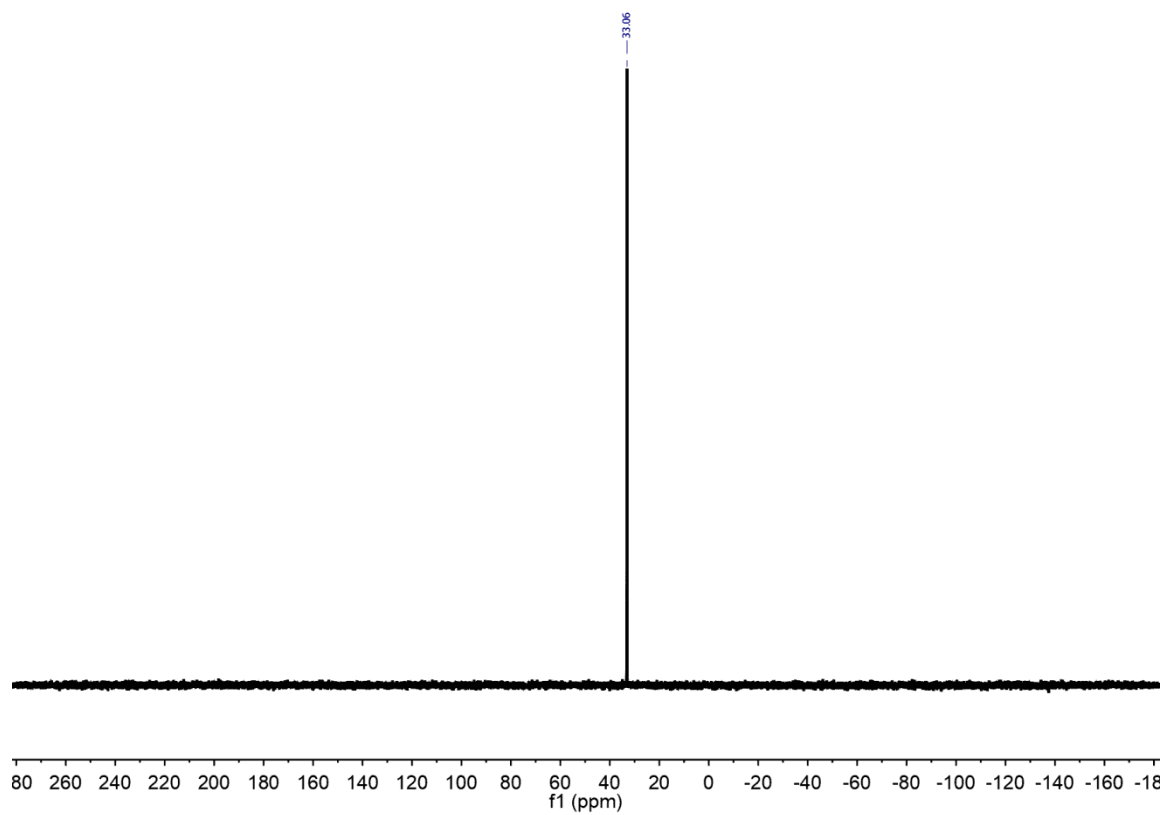
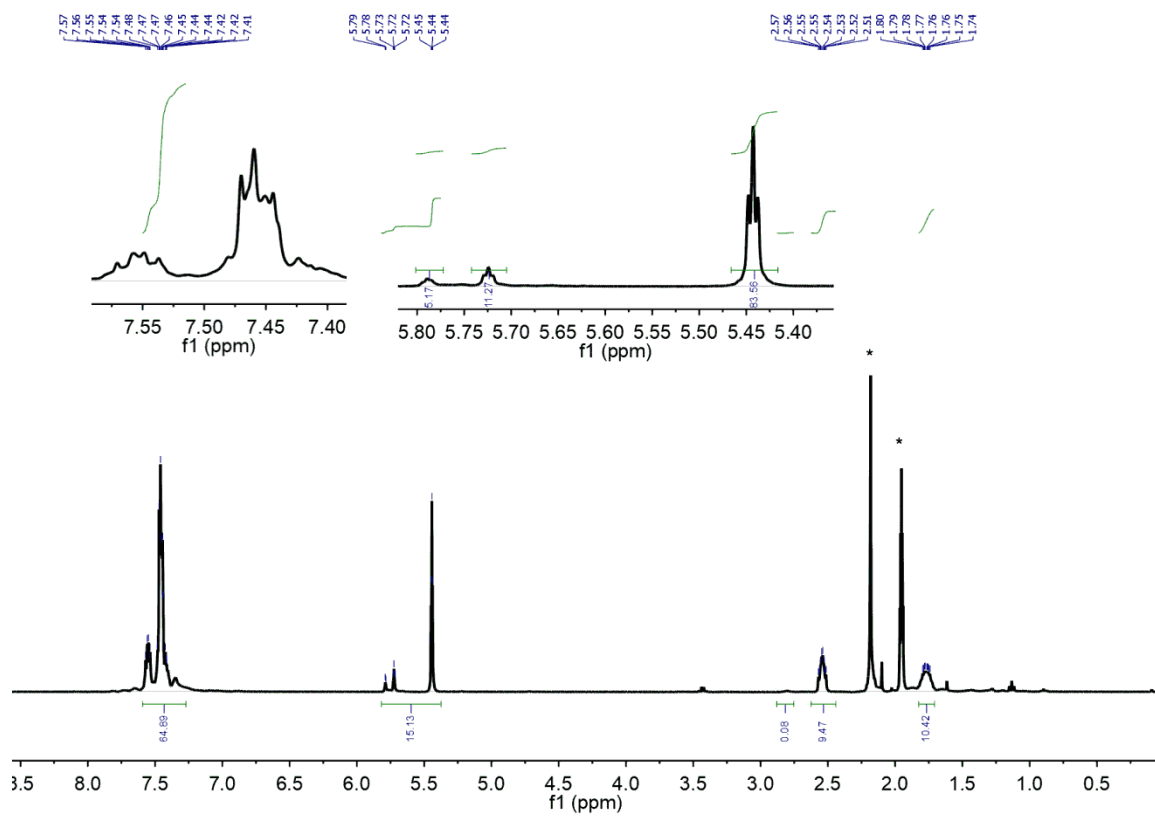
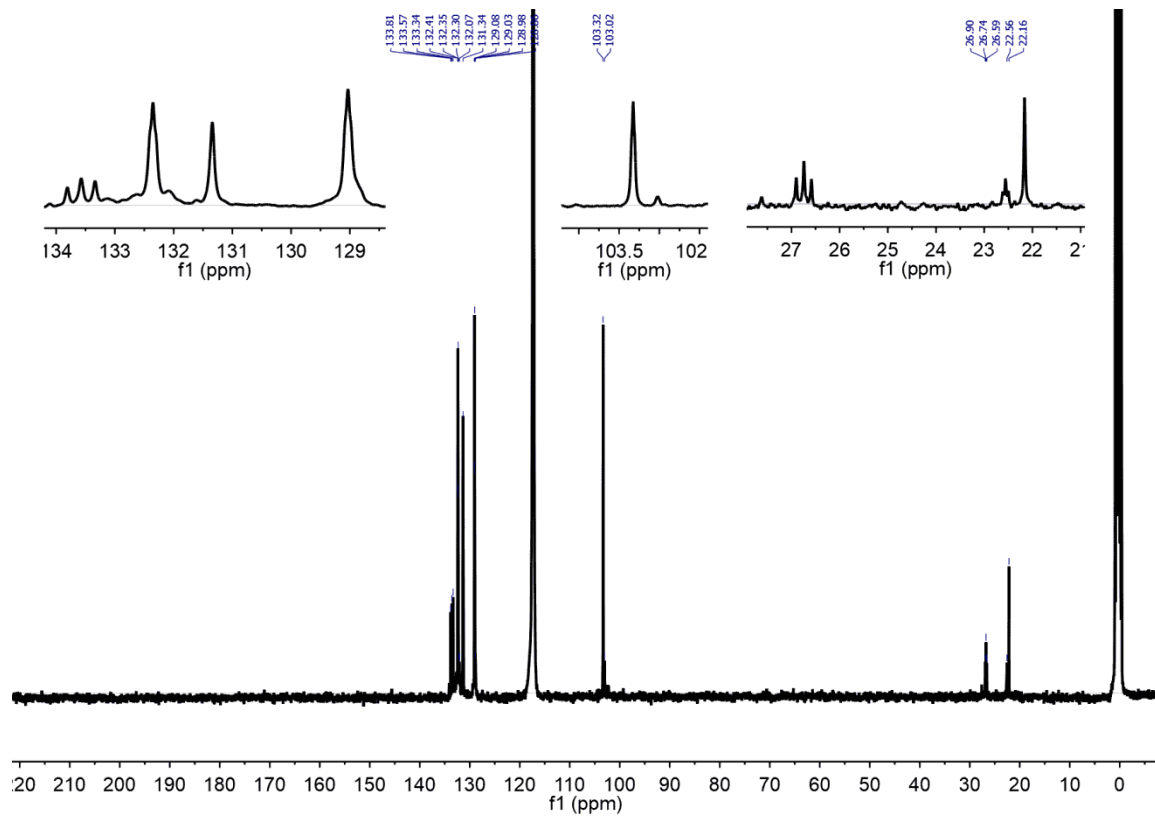
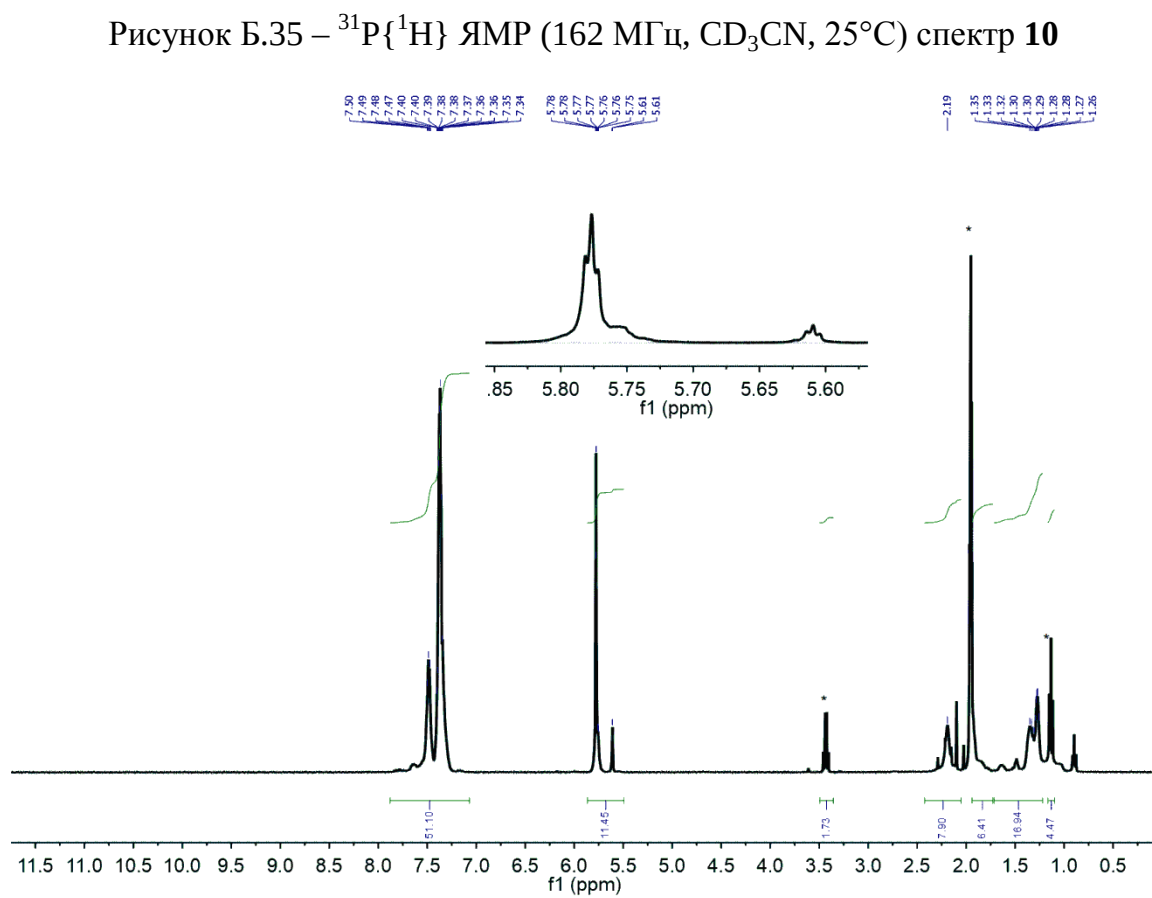
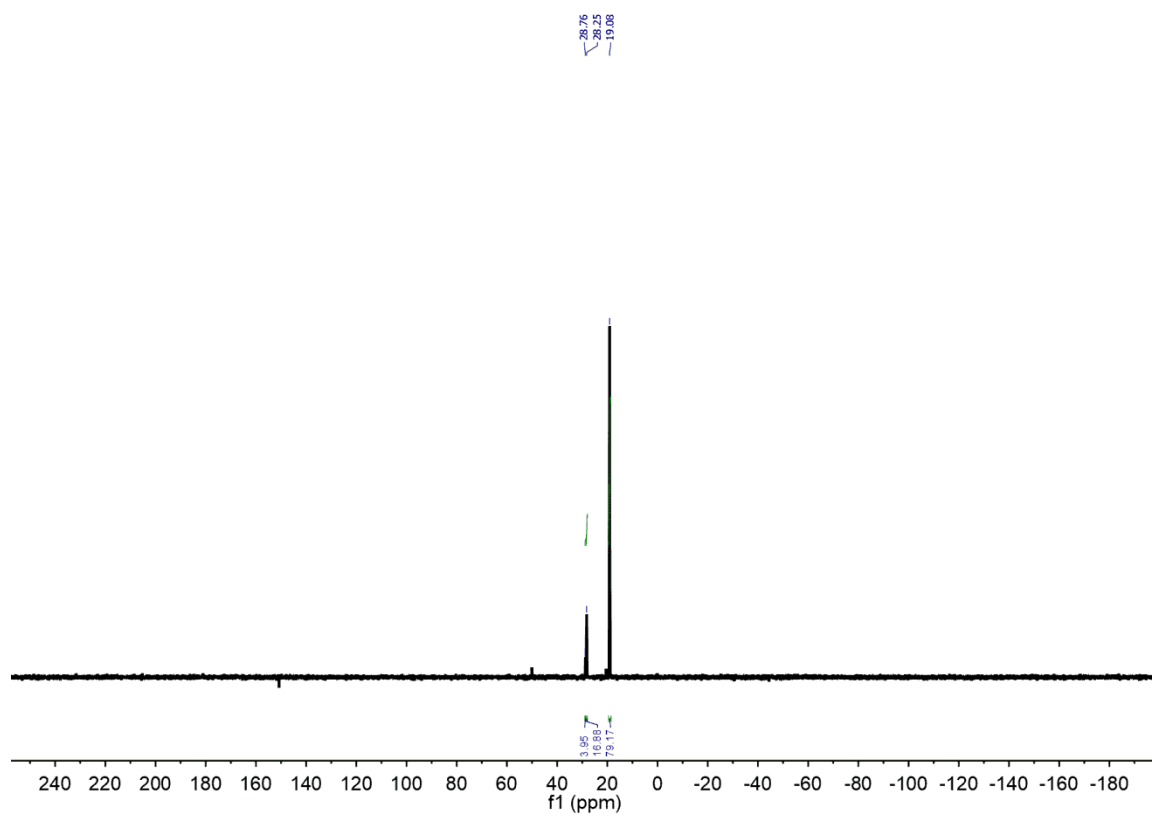


Рисунок Б.32 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **9**

Рисунок Б.33 – ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **10**Рисунок Б.34 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25°C) спектр **10**



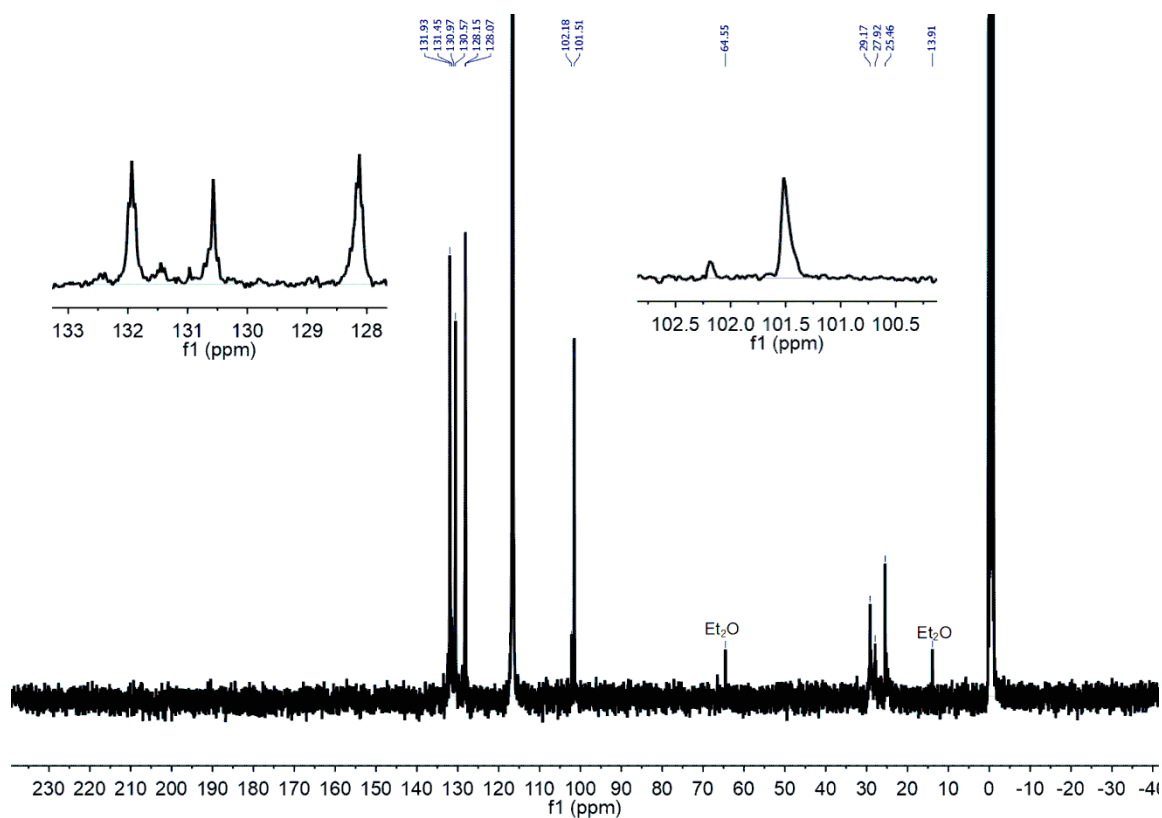


Рисунок Б.37 – ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CD₃CN, 25°C) спектр **11**

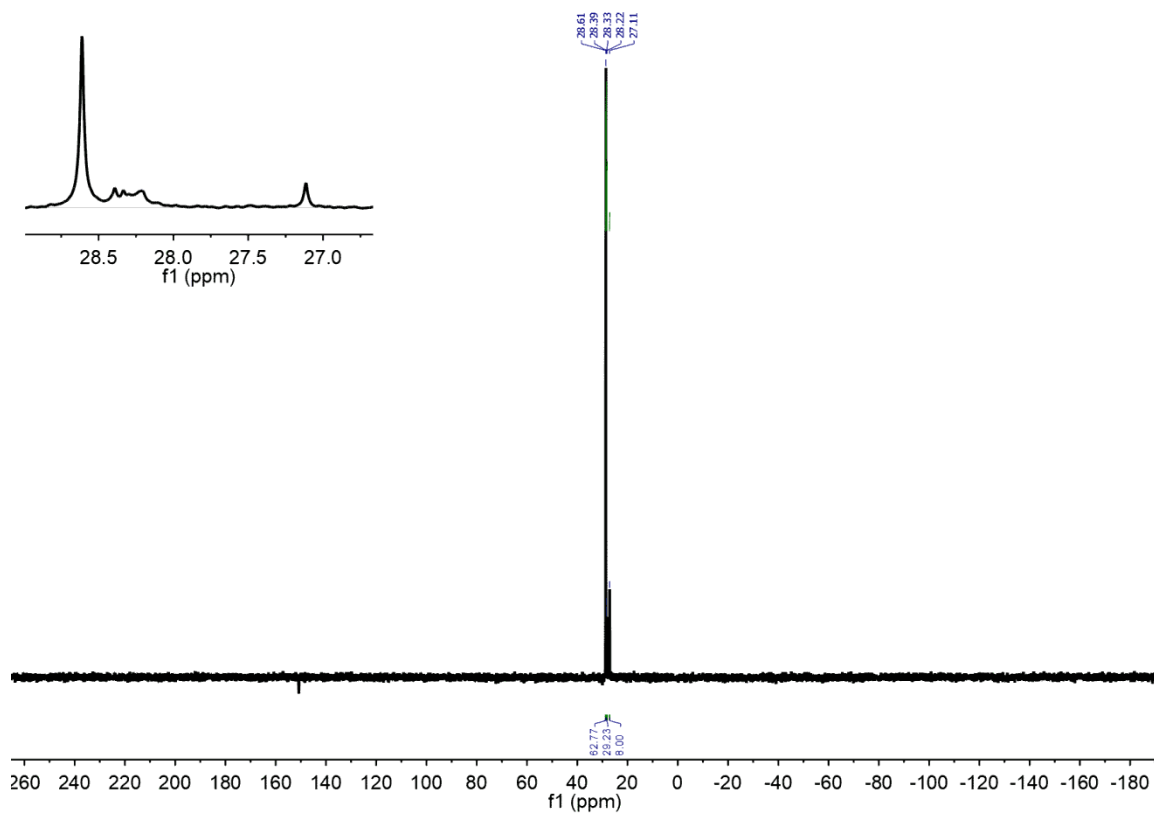


Рисунок Б.38 – ³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, CD₃CN, 25°C) спектр **11**

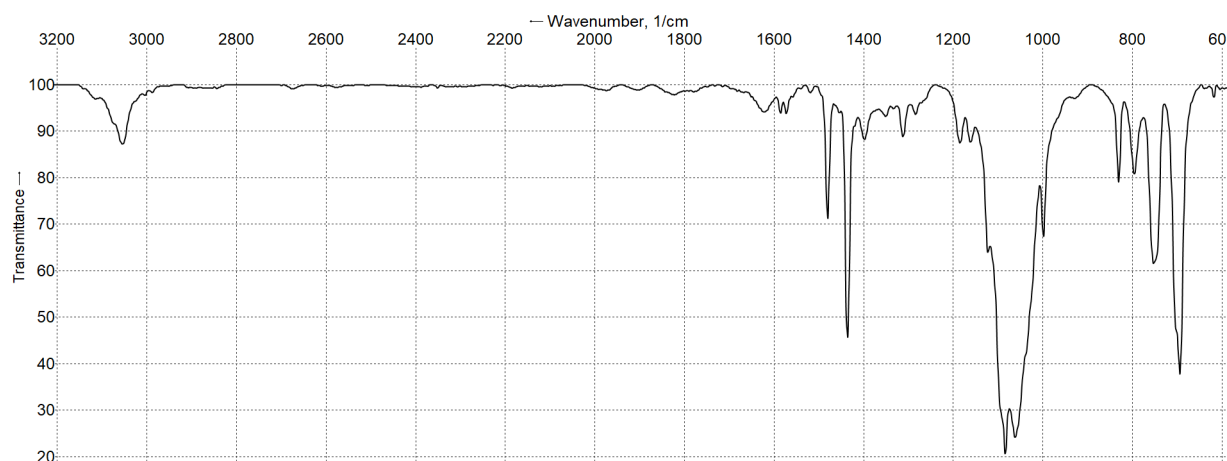
Б.2 ИК-спектры

Рисунок Б.39 – ИК-спектр 1 (KBr)

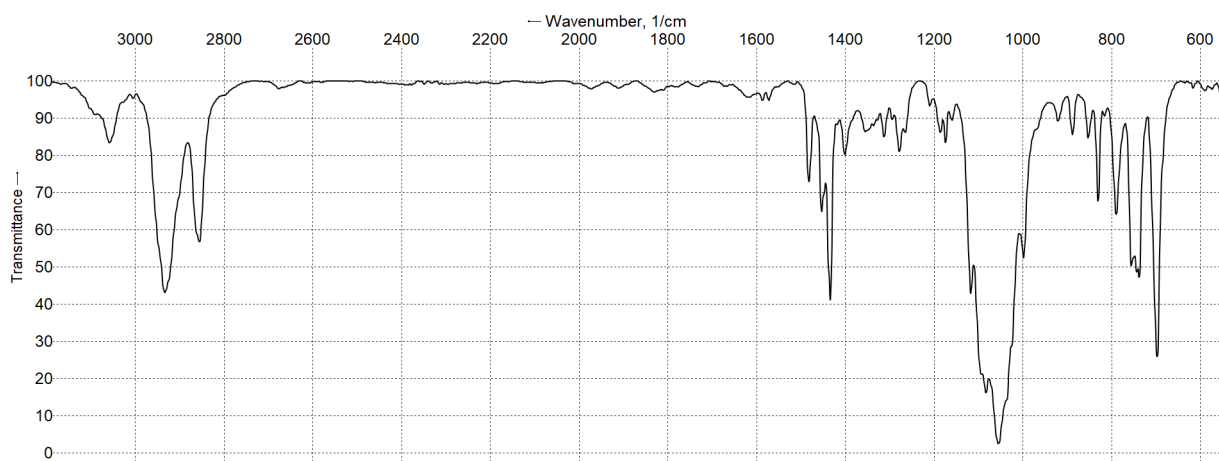


Рисунок Б.40 – ИК-спектр 2 (KBr)

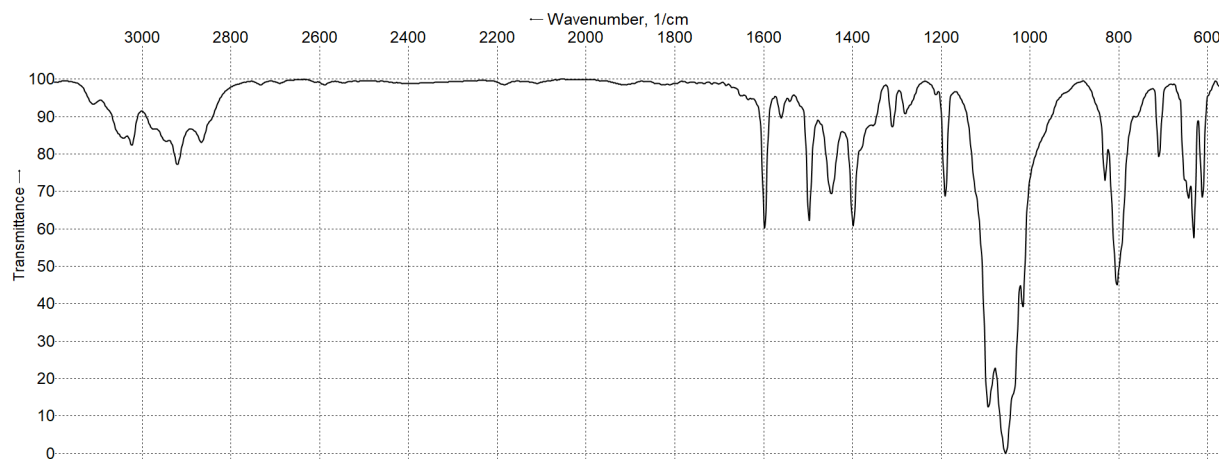


Рисунок Б.41 – ИК-спектр 3 (KBr)

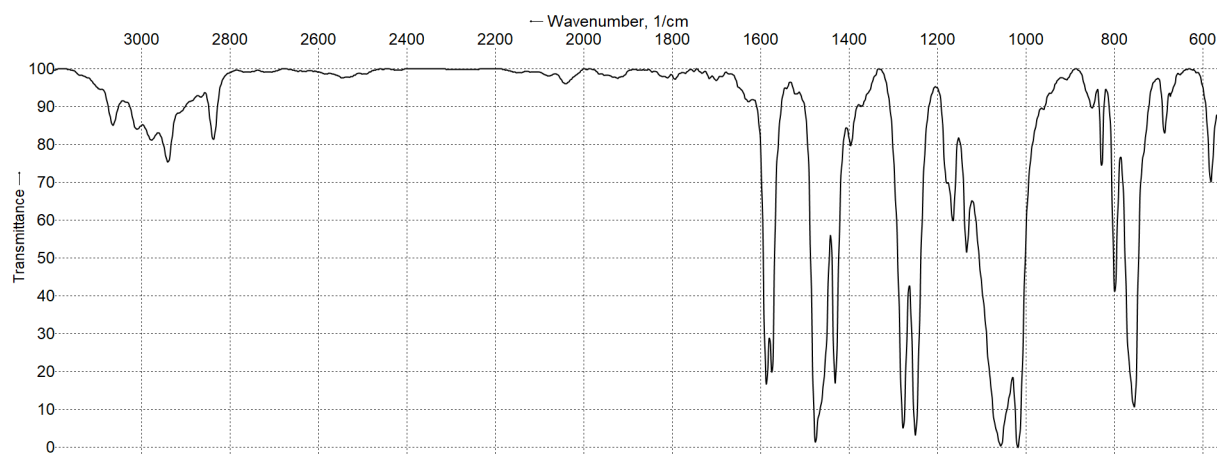


Рисунок Б.42 – ИК-спектр 4 (KBr)

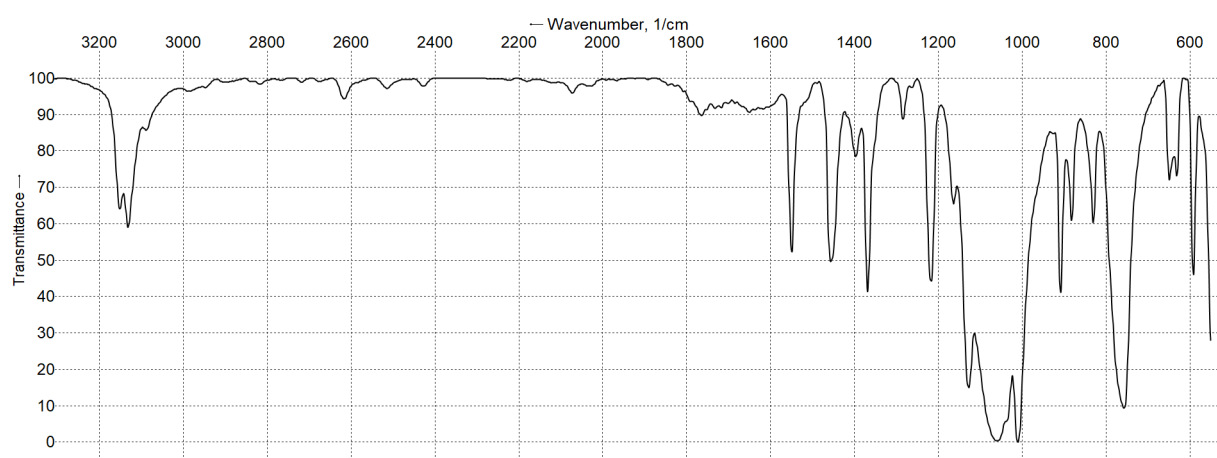


Рисунок Б.43 – ИК-спектр 5 (KBr)

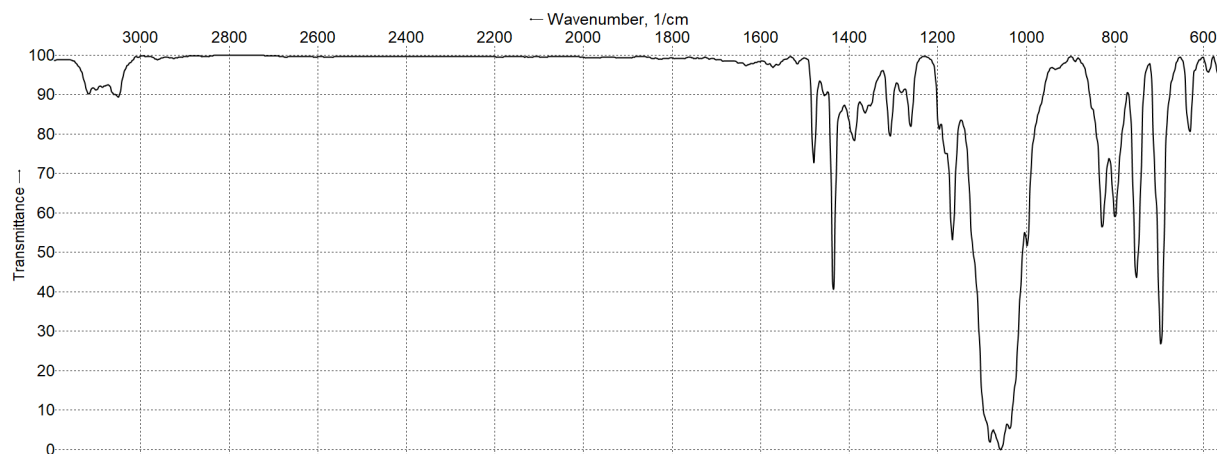
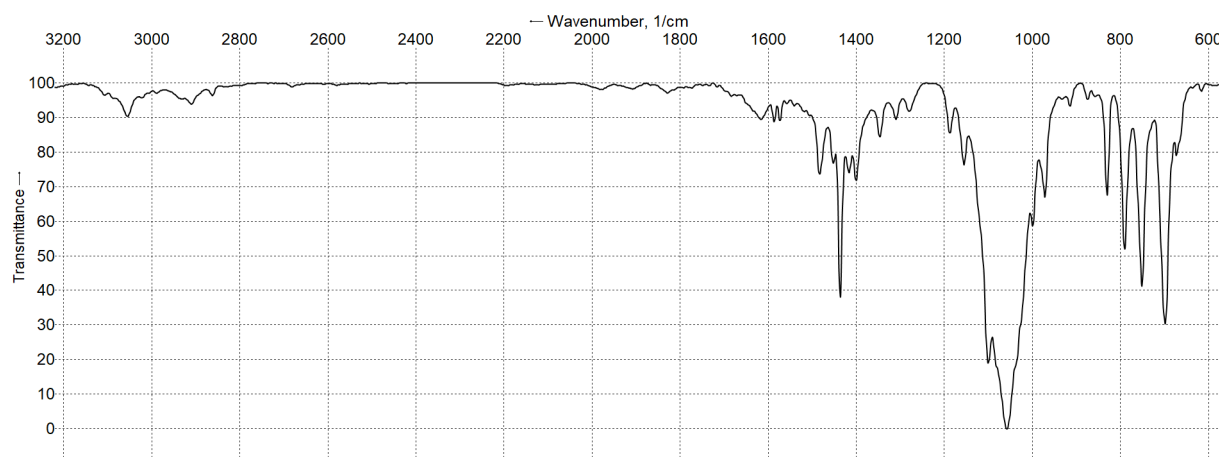
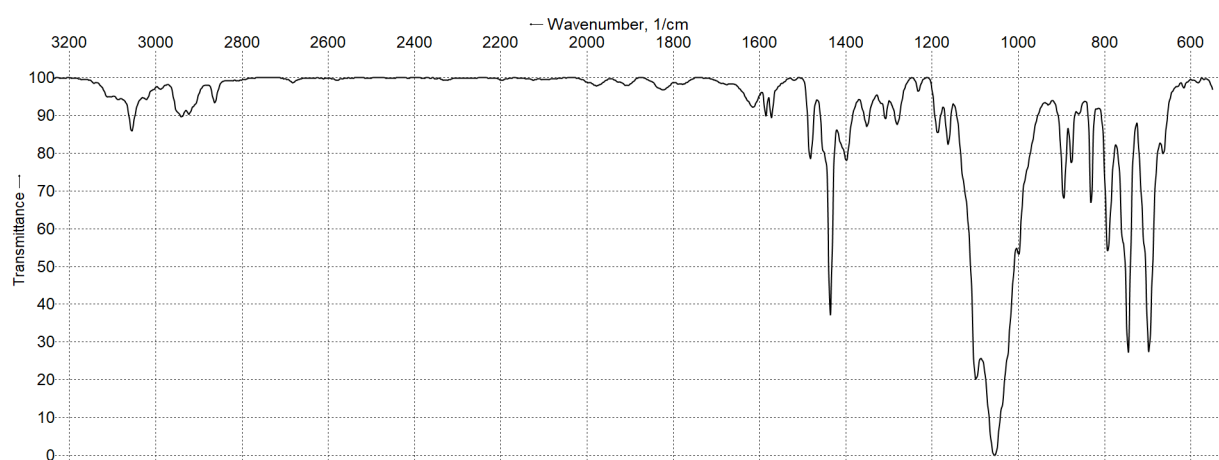
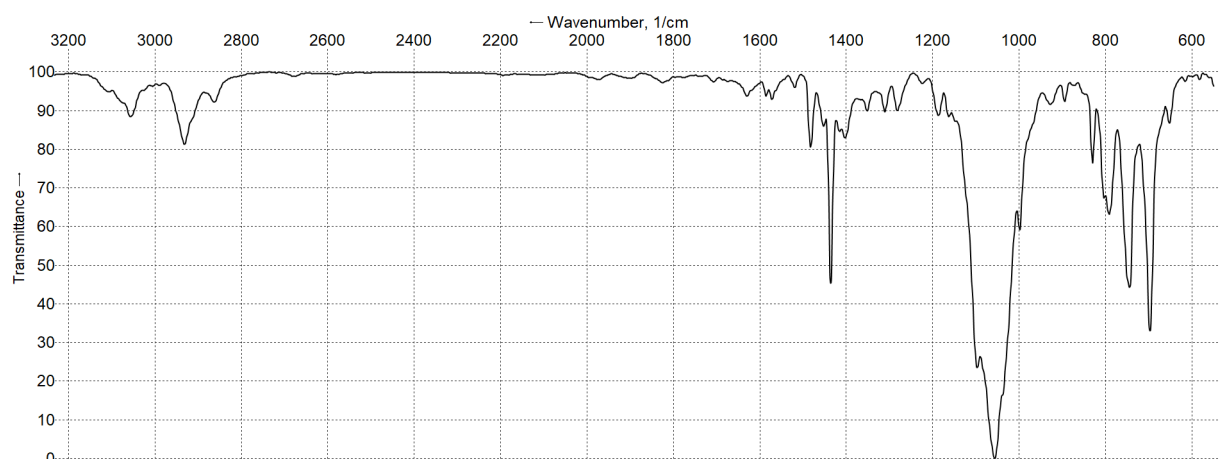
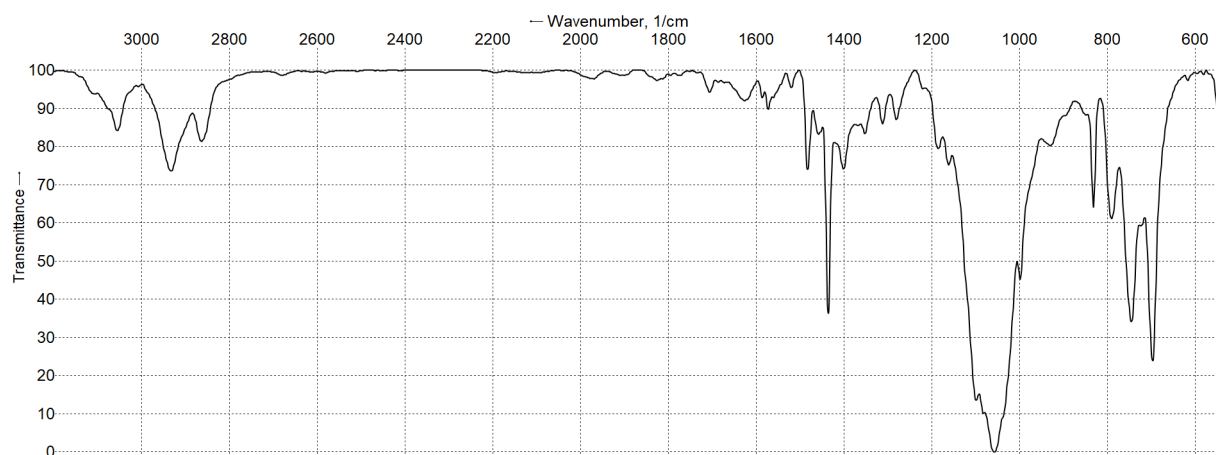
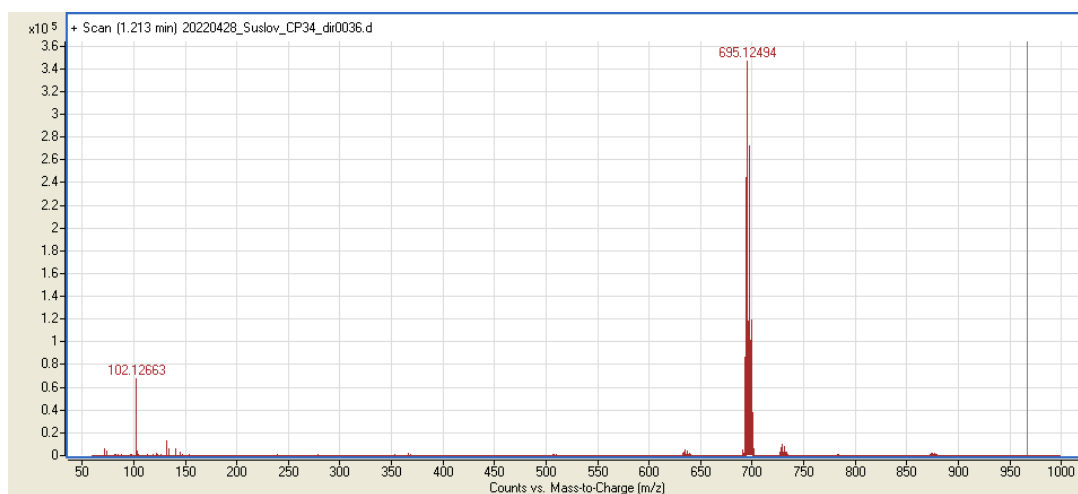
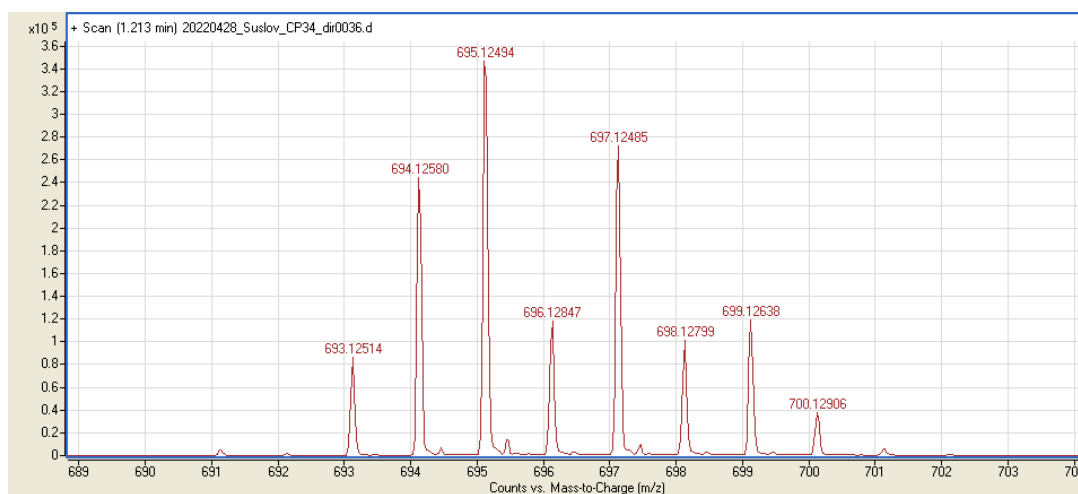


Рисунок Б.44 – ИК-спектр 7 (KBr)

Рисунок Б.45 – ИК-спектр **8** (KBr)Рисунок Б.46 – ИК-спектр **9** (KBr)Рисунок Б.47 – ИК-спектр **10** (KBr)

Рисунок Б.48 – ИК-спектр **11** (KBr)

Б.3 ЭСИ-МС-спектры

Рисунок Б.49 – ЭСИ-МС-спектр **1** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)Рисунок Б.50 – ЭСИ-МС-спектр **1** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

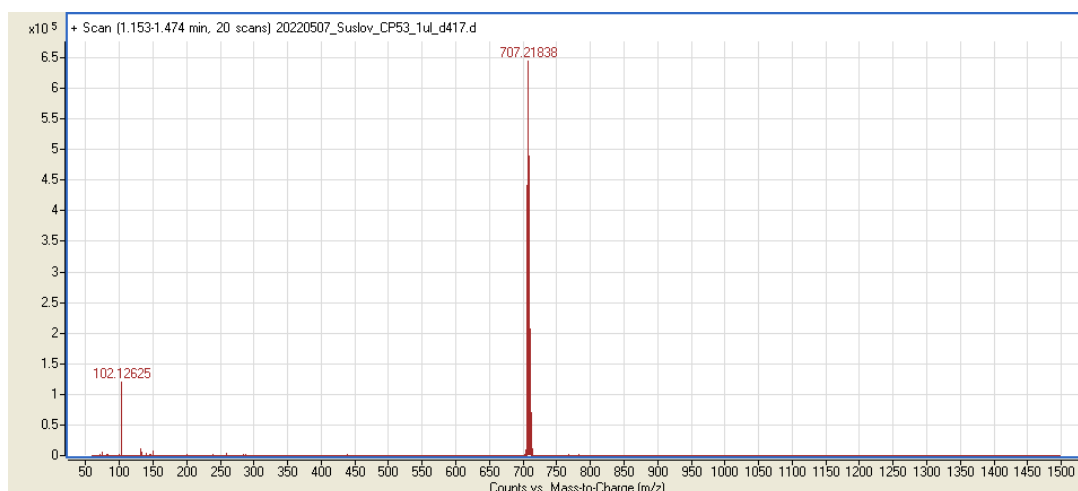


Рисунок Б.51 – ЭСИ-МС-спектр 2 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

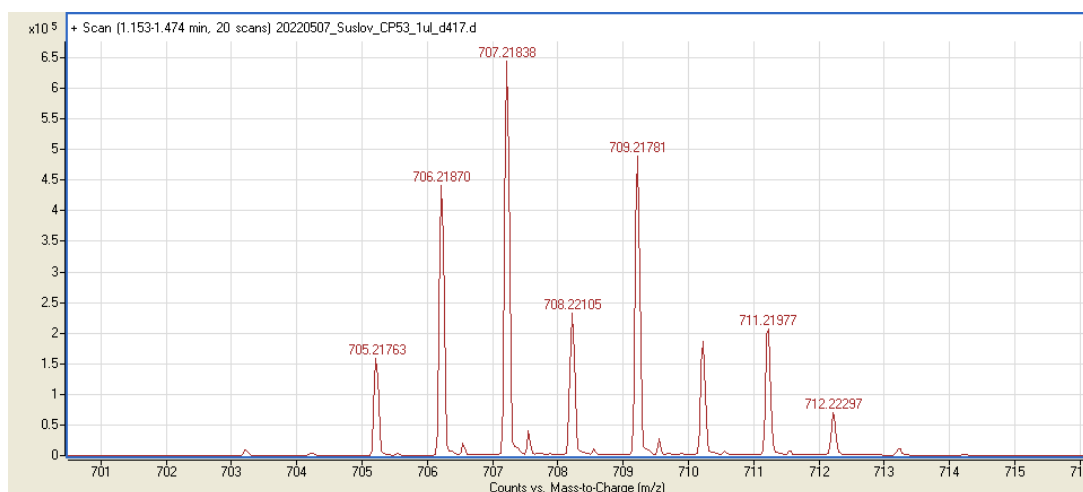


Рисунок Б.52 – ЭСИ-МС-спектр 2 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

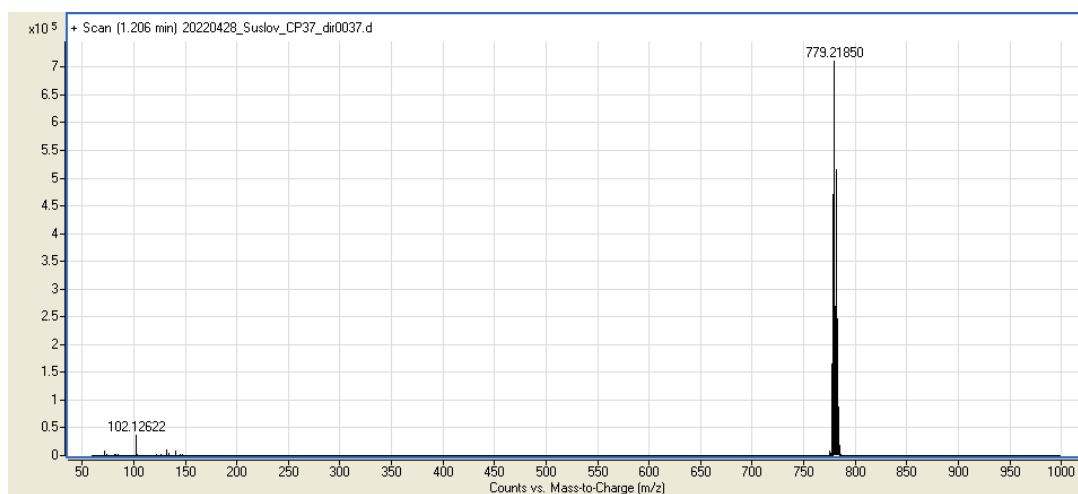


Рисунок Б.53 – ЭСИ-МС-спектр 3 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

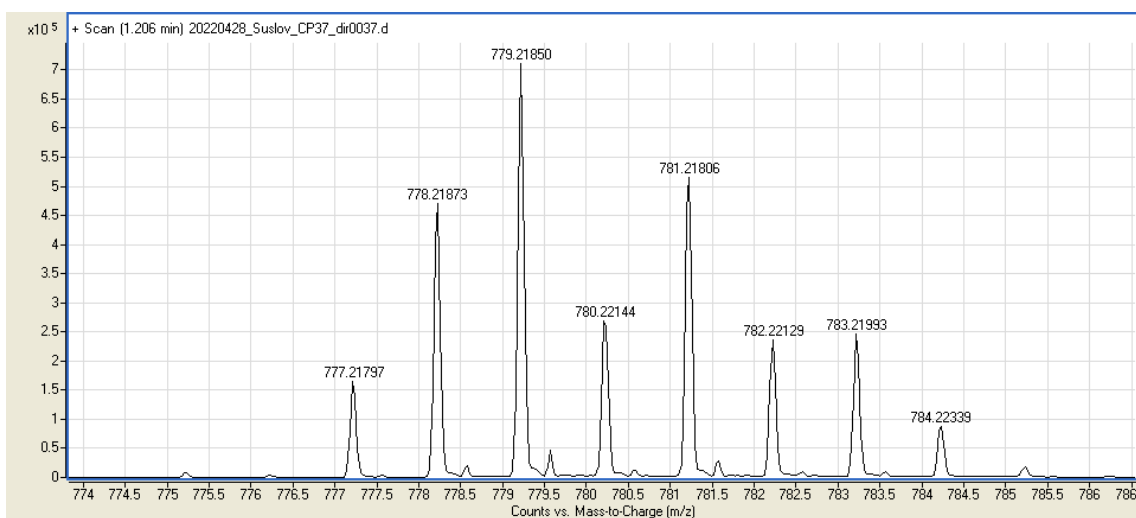


Рисунок Б.54 – ЭСИ-МС-спектр 3 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

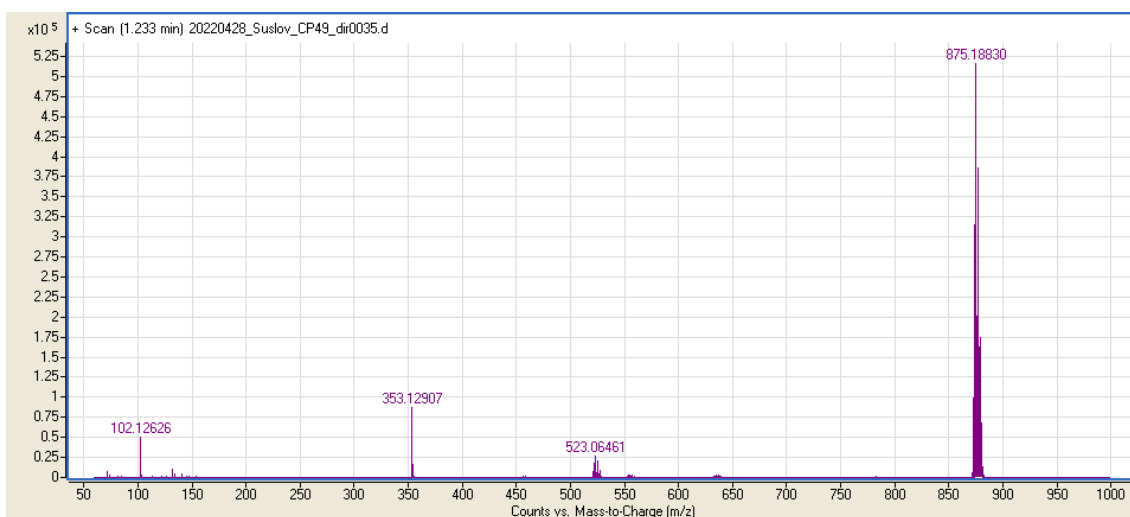


Рисунок Б.55 – ЭСИ-МС-спектр 4 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

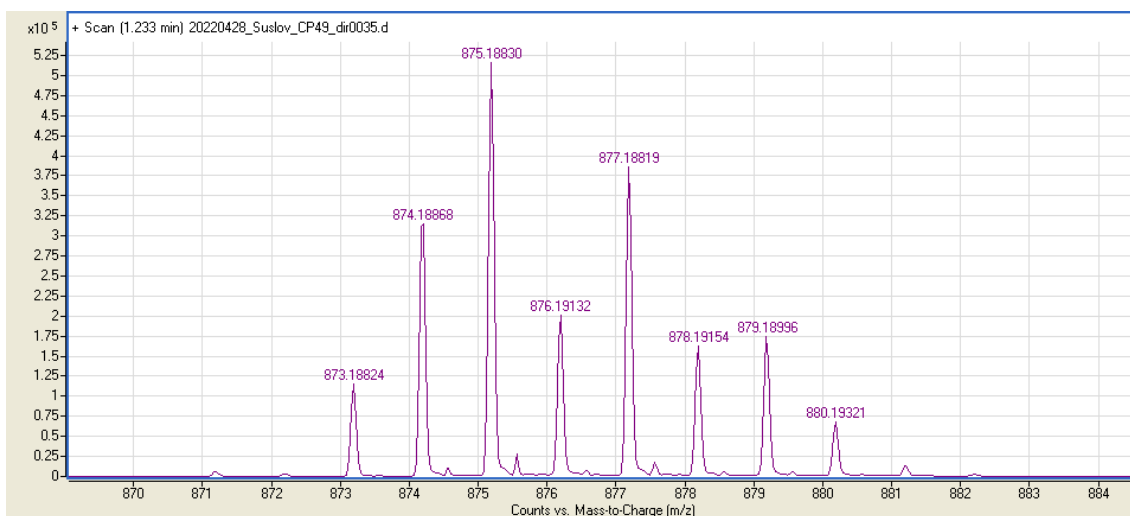


Рисунок Б.56 – ЭСИ-МС-спектр 4 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

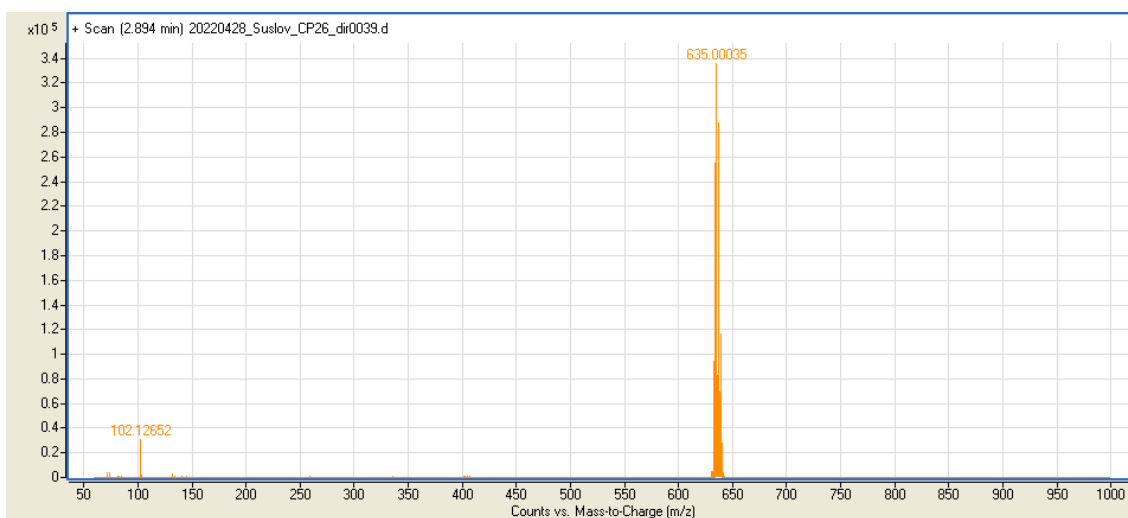


Рисунок Б.57 – ЭСИ-МС-спектр 5 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

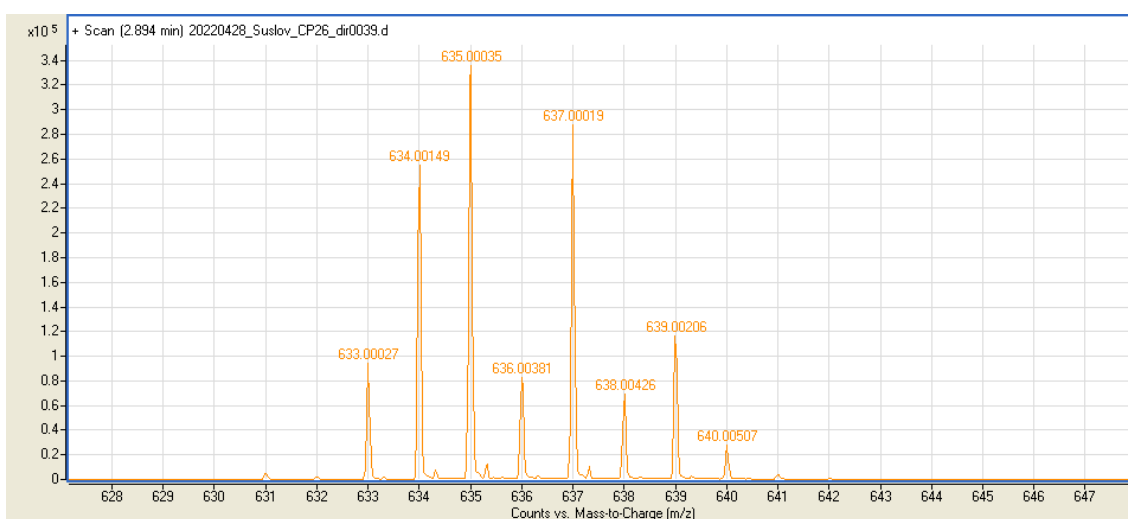


Рисунок Б.58 – ЭСИ-МС-спектр 5 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

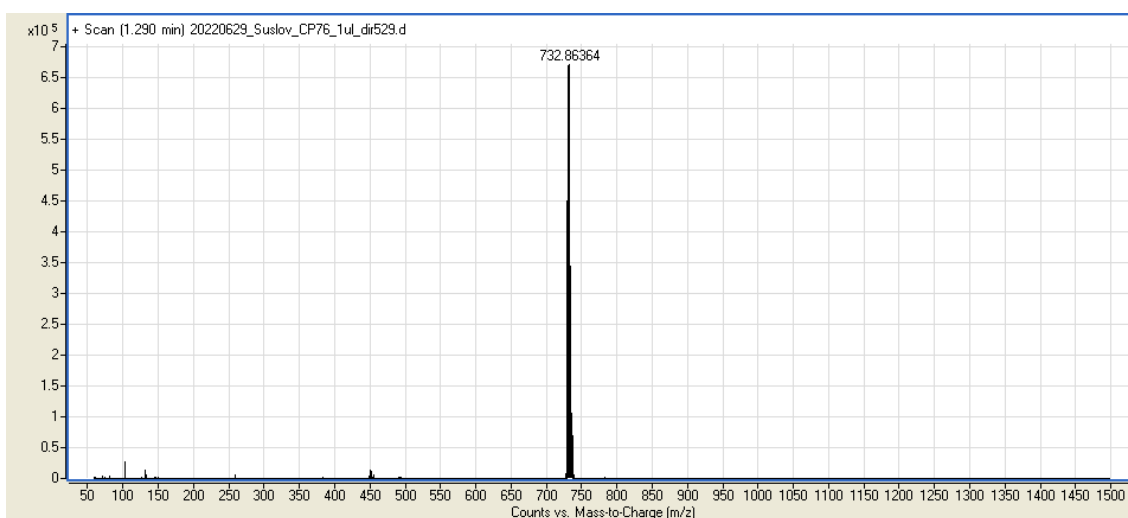


Рисунок Б.59 – ЭСИ-МС-спектр 6 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

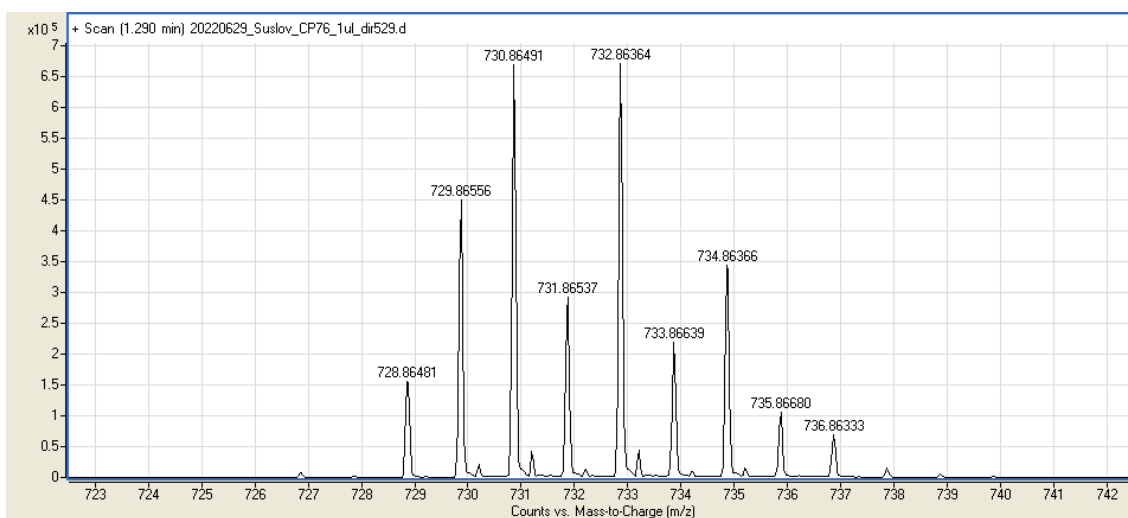


Рисунок Б.60 – ЭСИ-МС-спектр 6 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

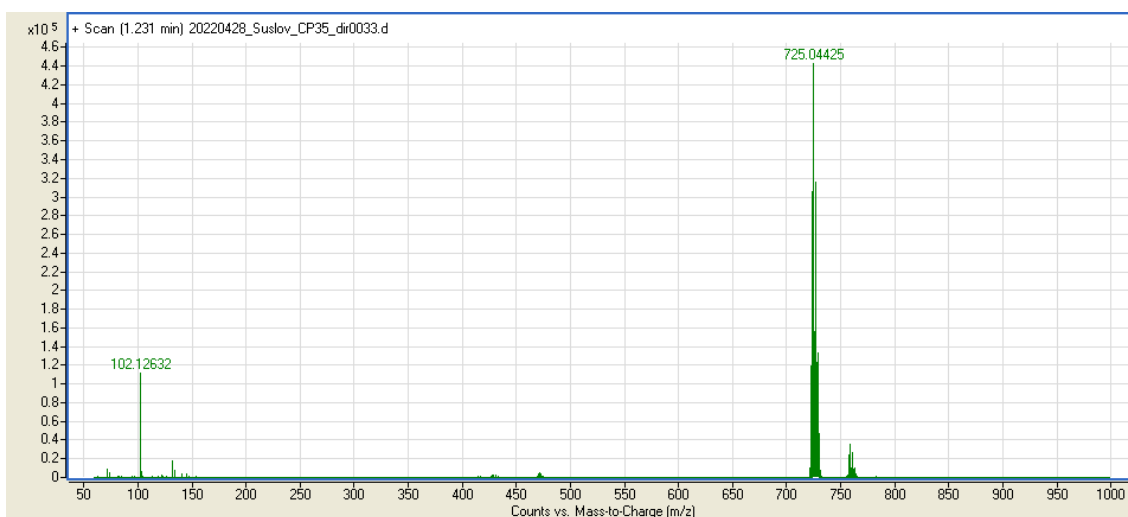


Рисунок Б.61 – ЭСИ-МС-спектр 7 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

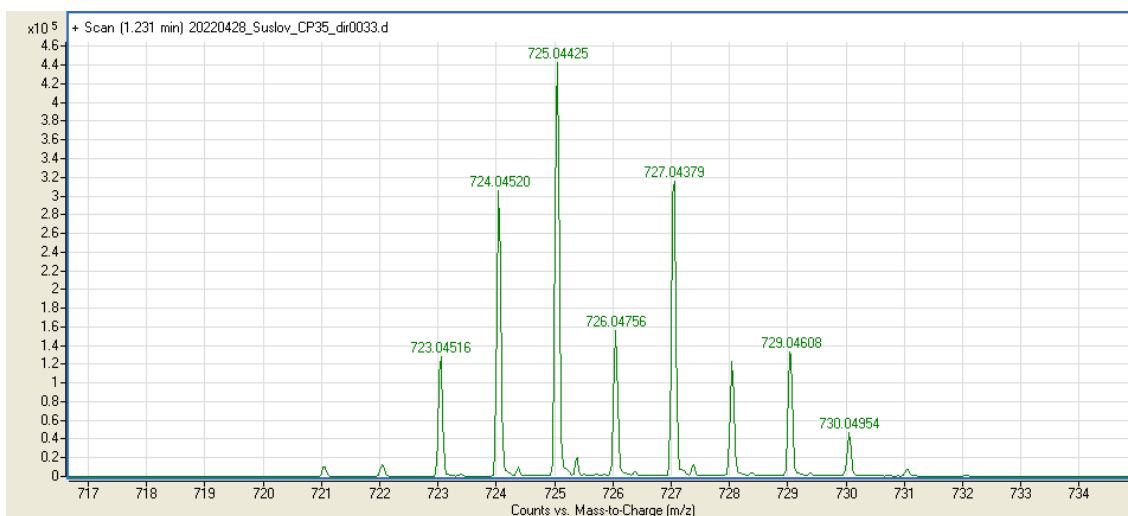


Рисунок Б.62 – ЭСИ-МС-спектр 7 (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

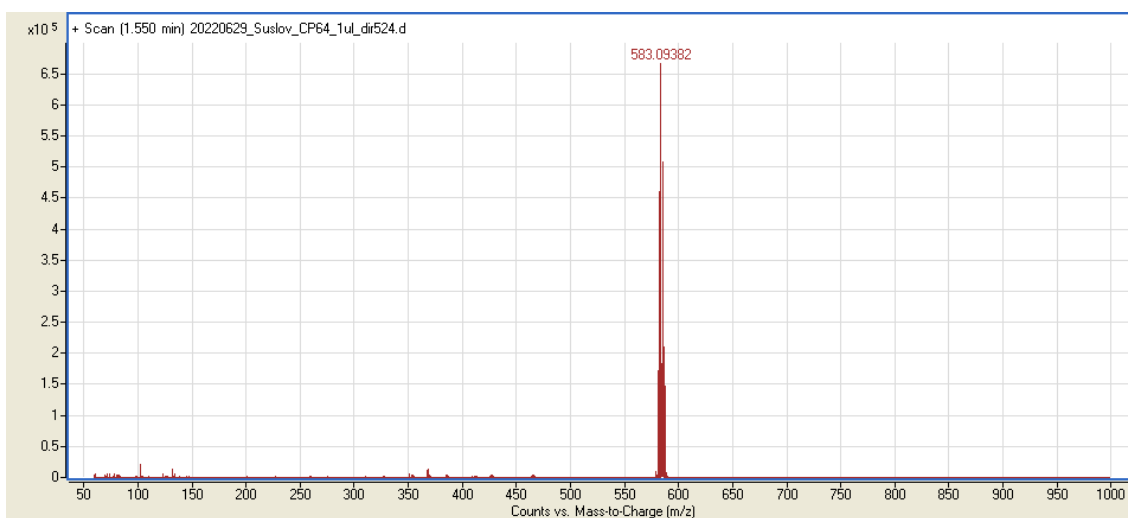


Рисунок Б.63 – ЭСИ-МС-спектр **8** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

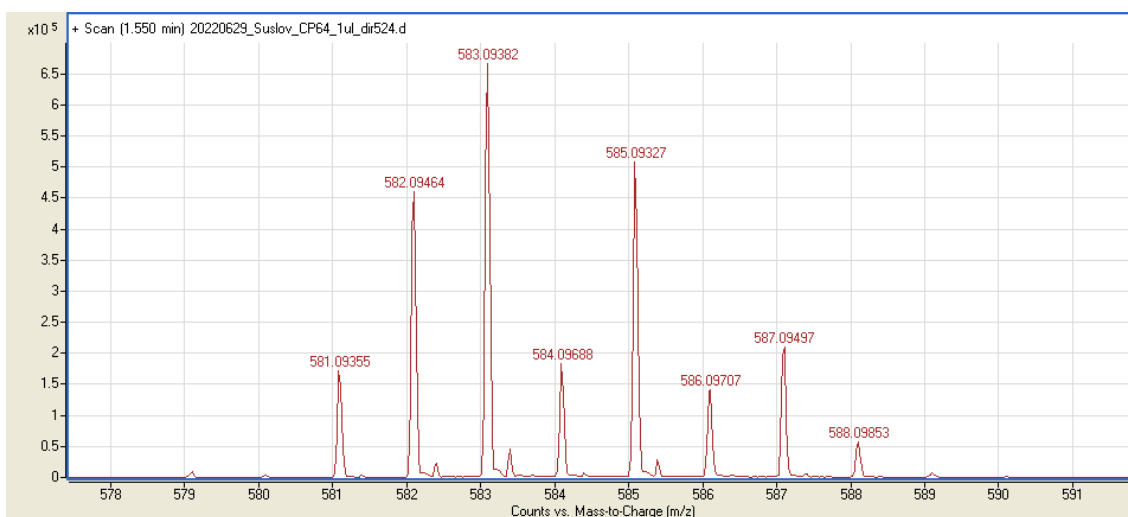


Рисунок Б.64 – ЭСИ-МС-спектр **8** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

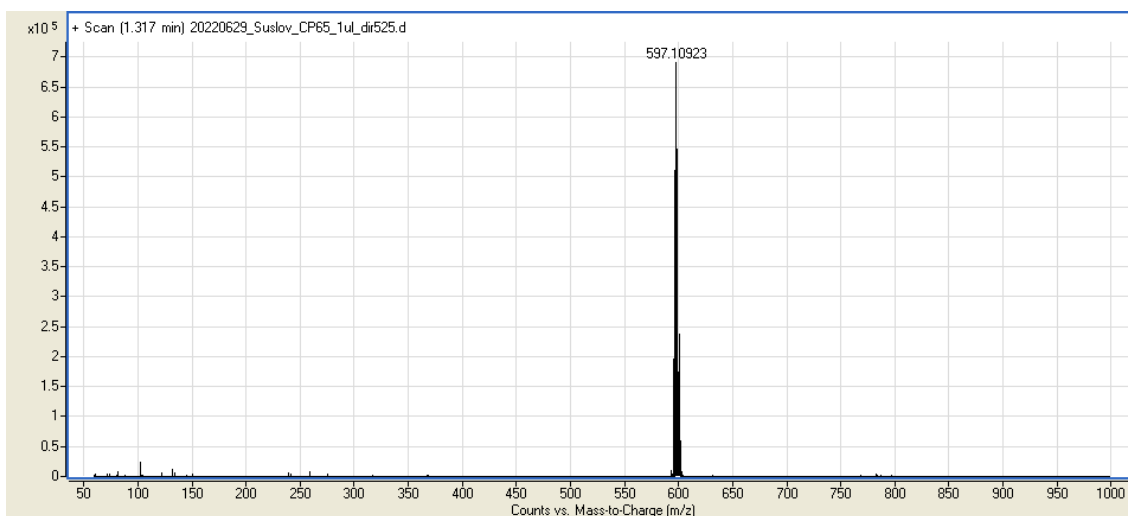


Рисунок Б.65 – ЭСИ-МС-спектр **9** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

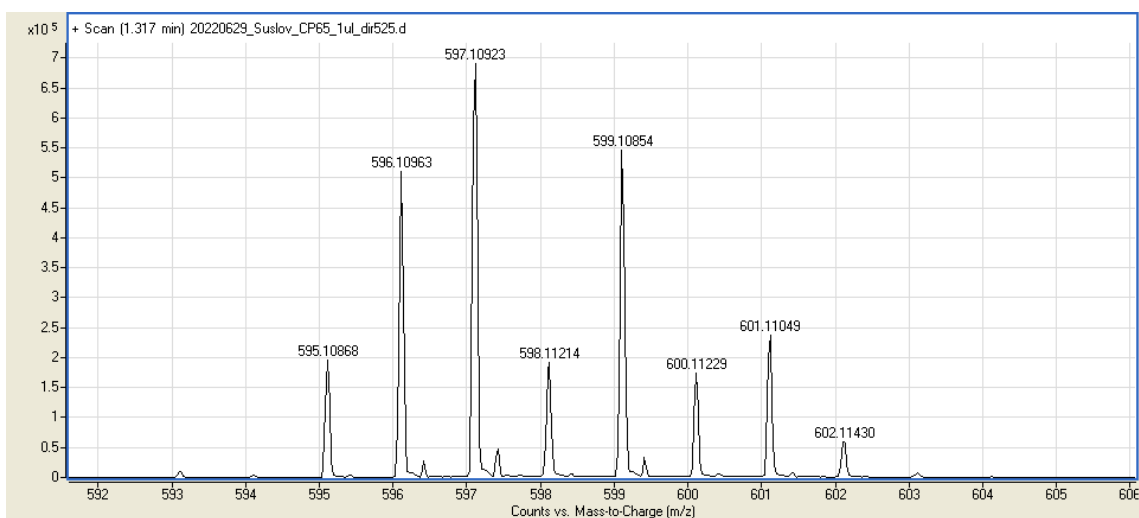


Рисунок Б.66 – ЭСИ-МС-спектр **9** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

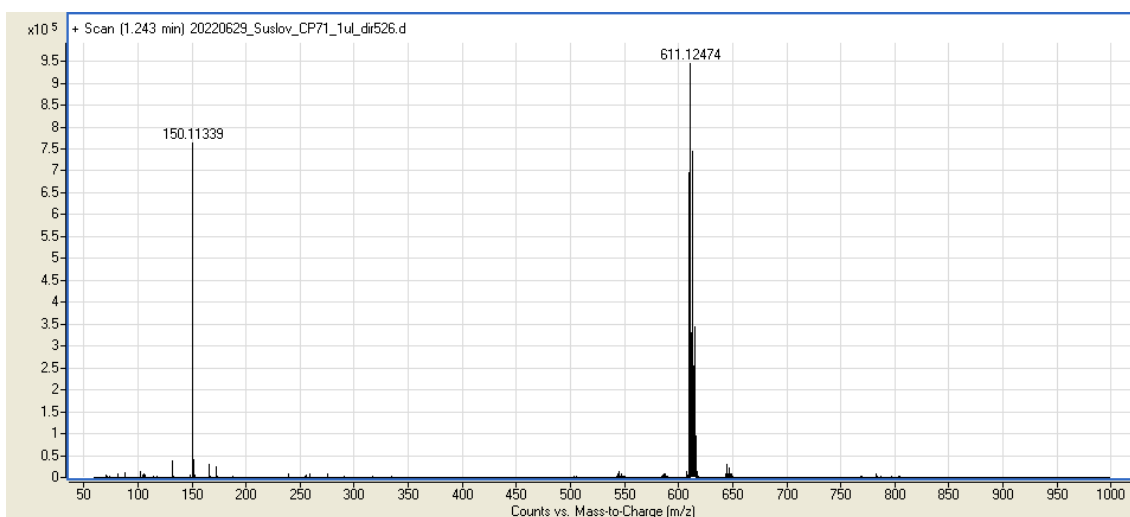


Рисунок Б.67 – ЭСИ-МС-спектр **10** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

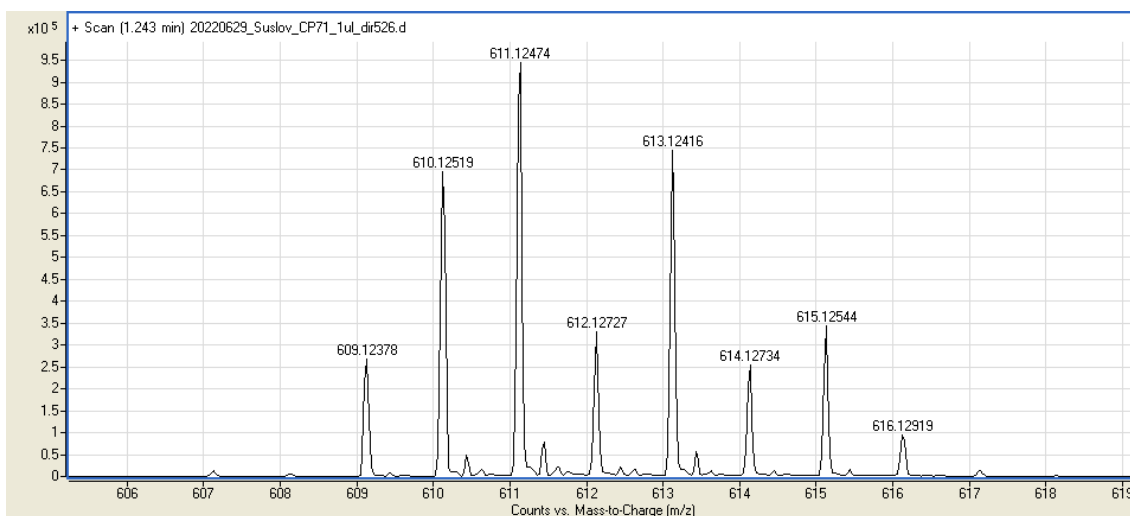


Рисунок Б.68 – ЭСИ-МС-спектр **10** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

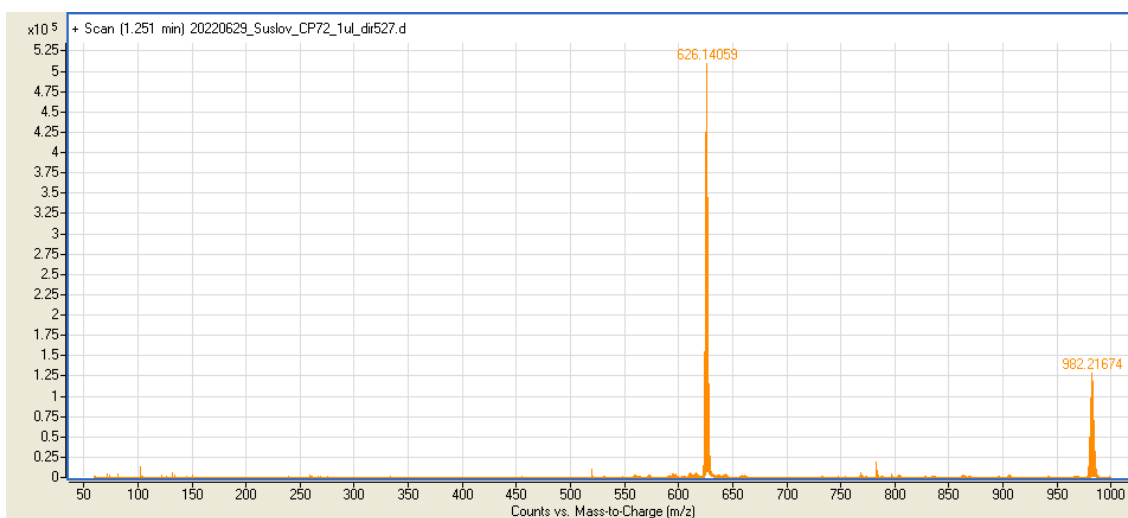


Рисунок Б.69 – ЭСИ-МС-спектр **11** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

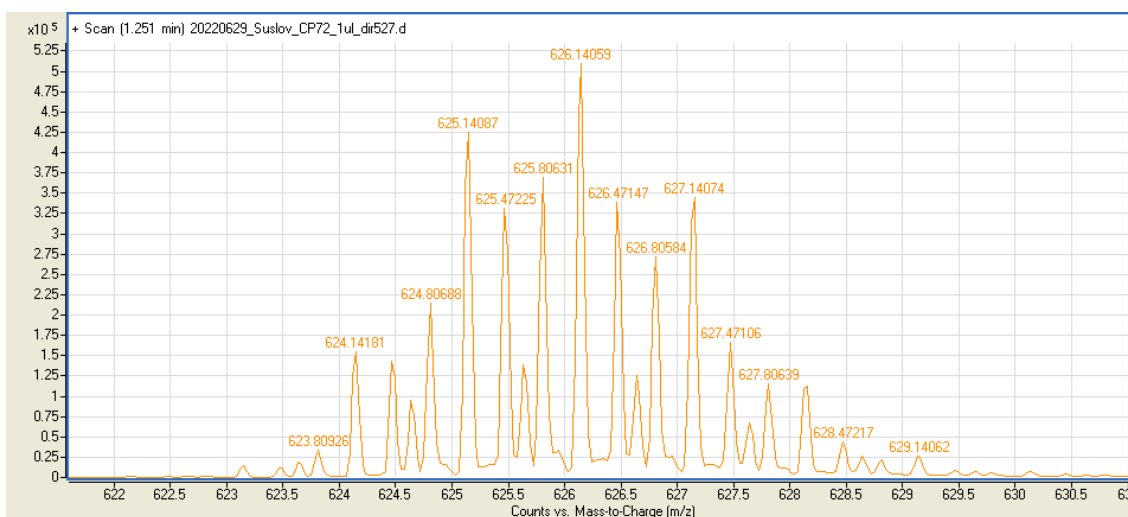


Рисунок Б.70 – ЭСИ-МС-спектр **11** (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

Б.4 Спектры УФС

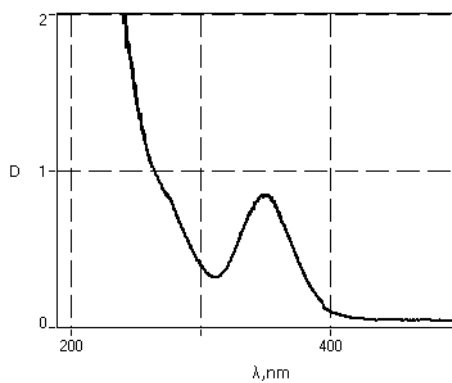


Рисунок Б.71 – Спектр УФС **1** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

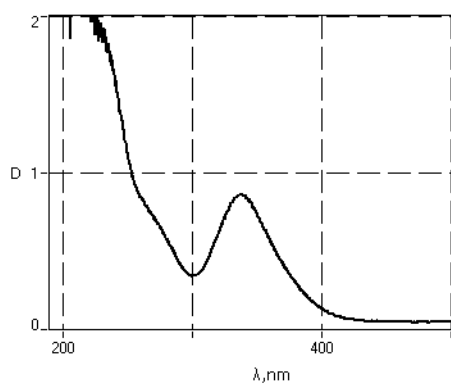


Рисунок Б.72 – Спектр УФС 2 ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

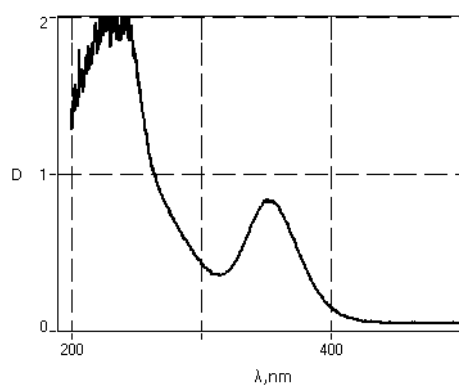


Рисунок Б.73 – Спектр УФС 3 ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

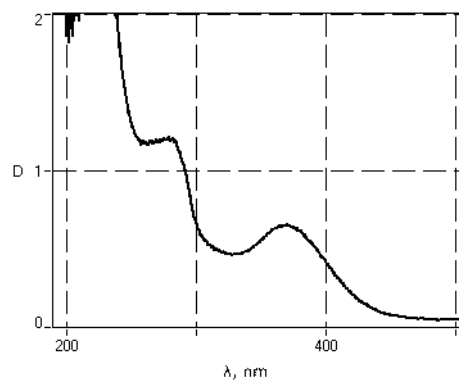


Рисунок Б.74 – Спектр УФС 4 ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

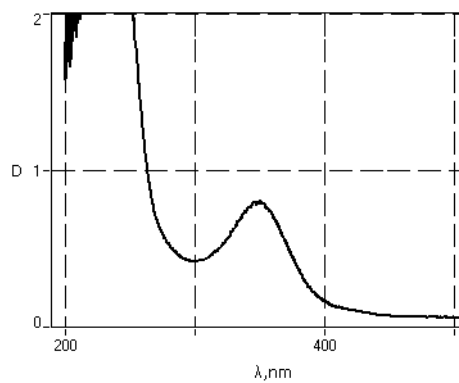


Рисунок Б.75 – Спектр УФС 5 ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

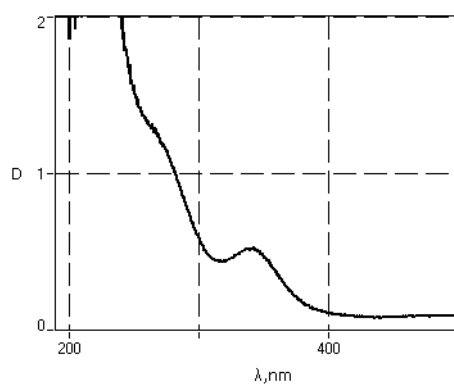


Рисунок Б.76 – Спектр УФС **7** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

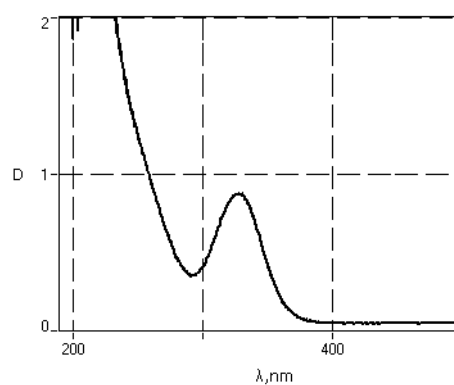


Рисунок Б.77 – Спектр УФС **8** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

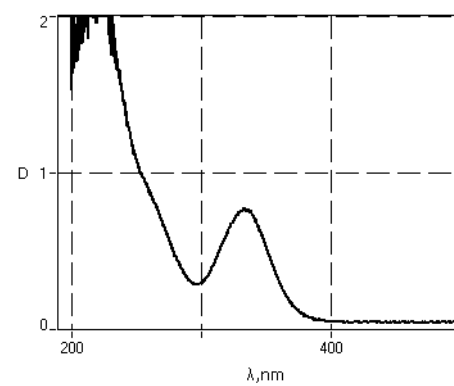


Рисунок Б.78 – Спектр УФС **9** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

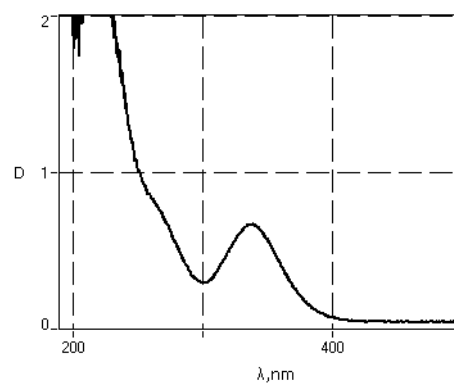


Рисунок Б.79 – Спектр УФС **10** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

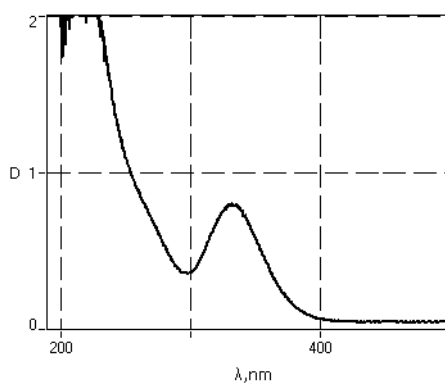


Рисунок Б.80 – Спектр УФС **11** ($C = 0.5$ мМ, растворитель – 1,2- $C_2H_4Cl_2$)

Б.5 Взаимодействие $[Pd(\kappa^2-O,O'-acac)(TOMMP)_2]BF_4$ с $BF_3 \cdot OEt_2$ в присутствии MeCN

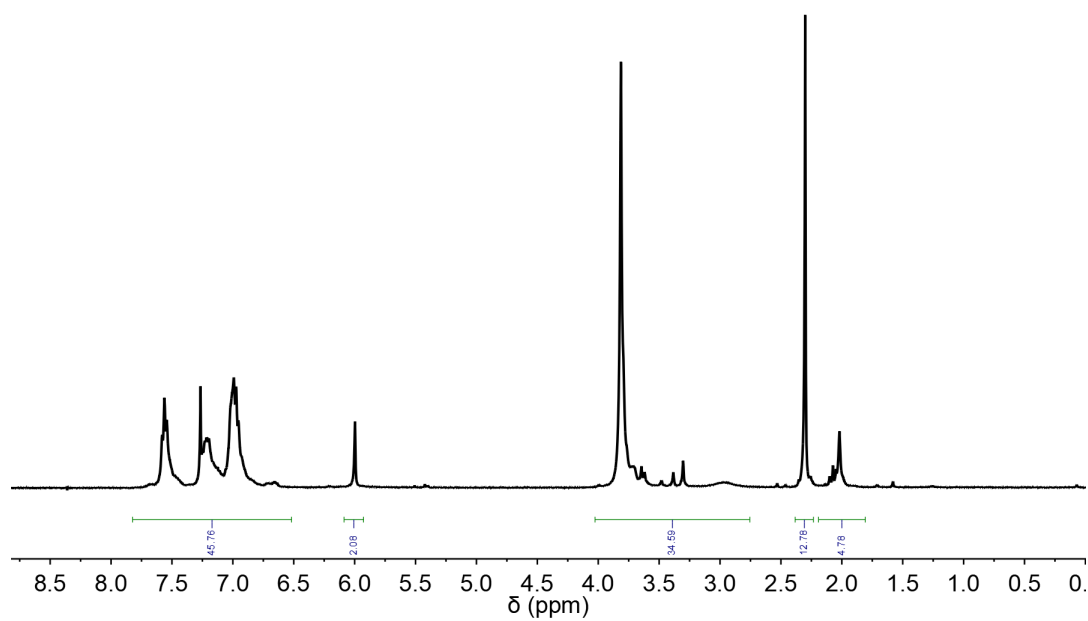


Рисунок Б.81 – ^1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25°C) спектр

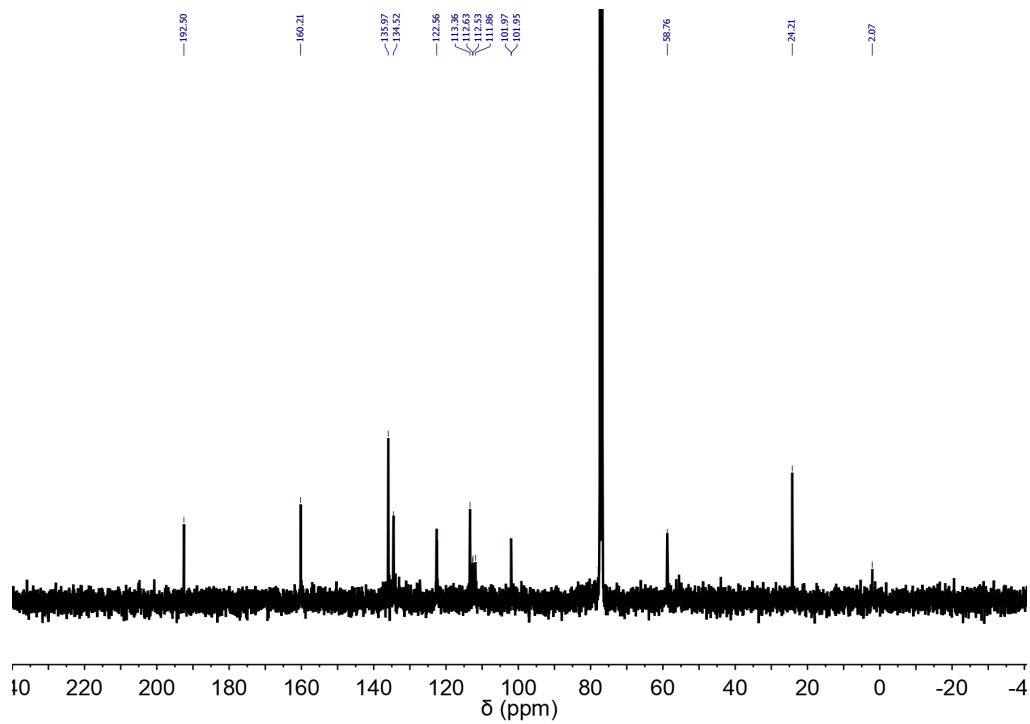


Рисунок Б.82 – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр

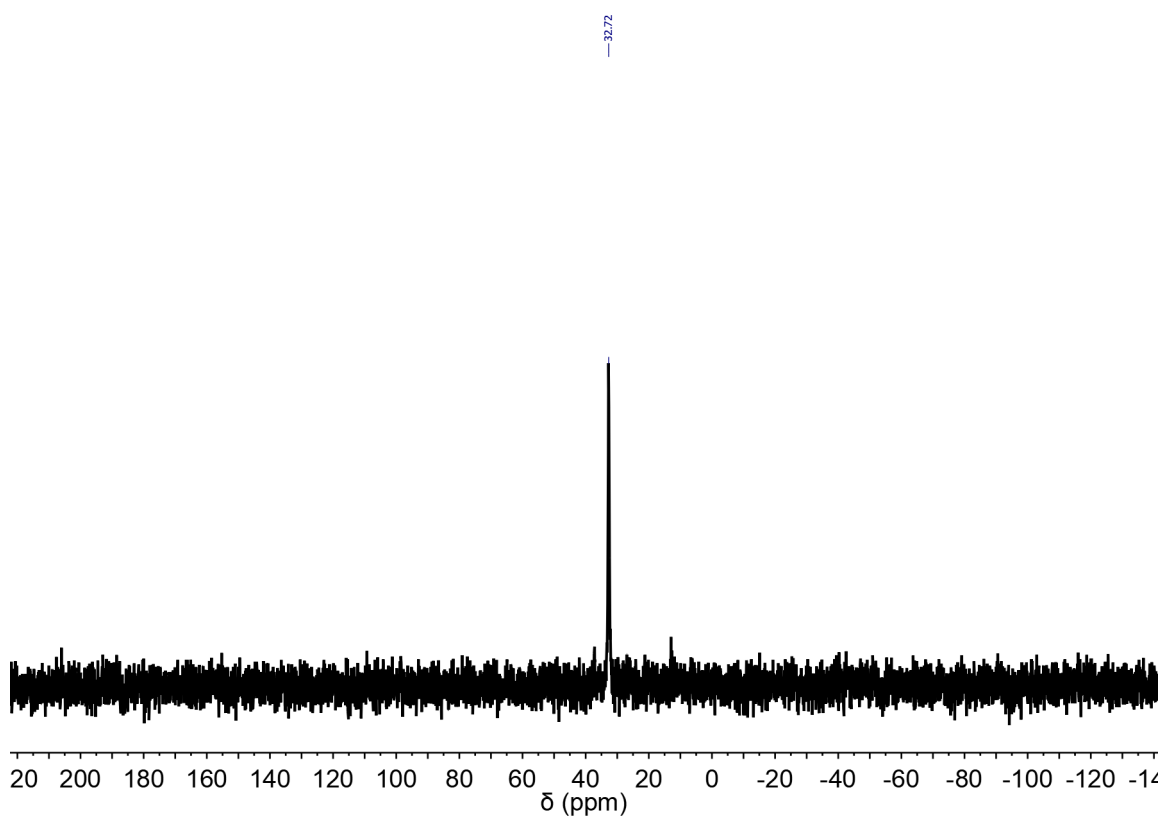


Рисунок Б.83 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр

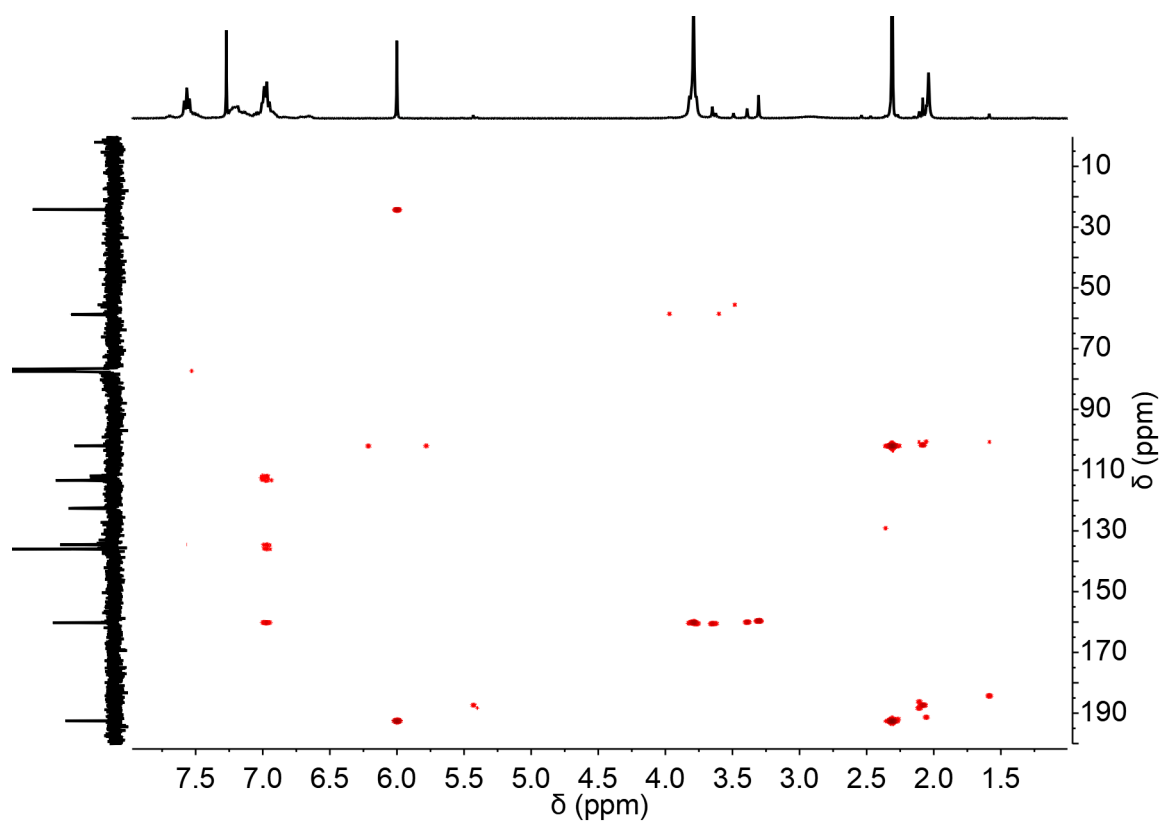


Рисунок Б.84 – ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр

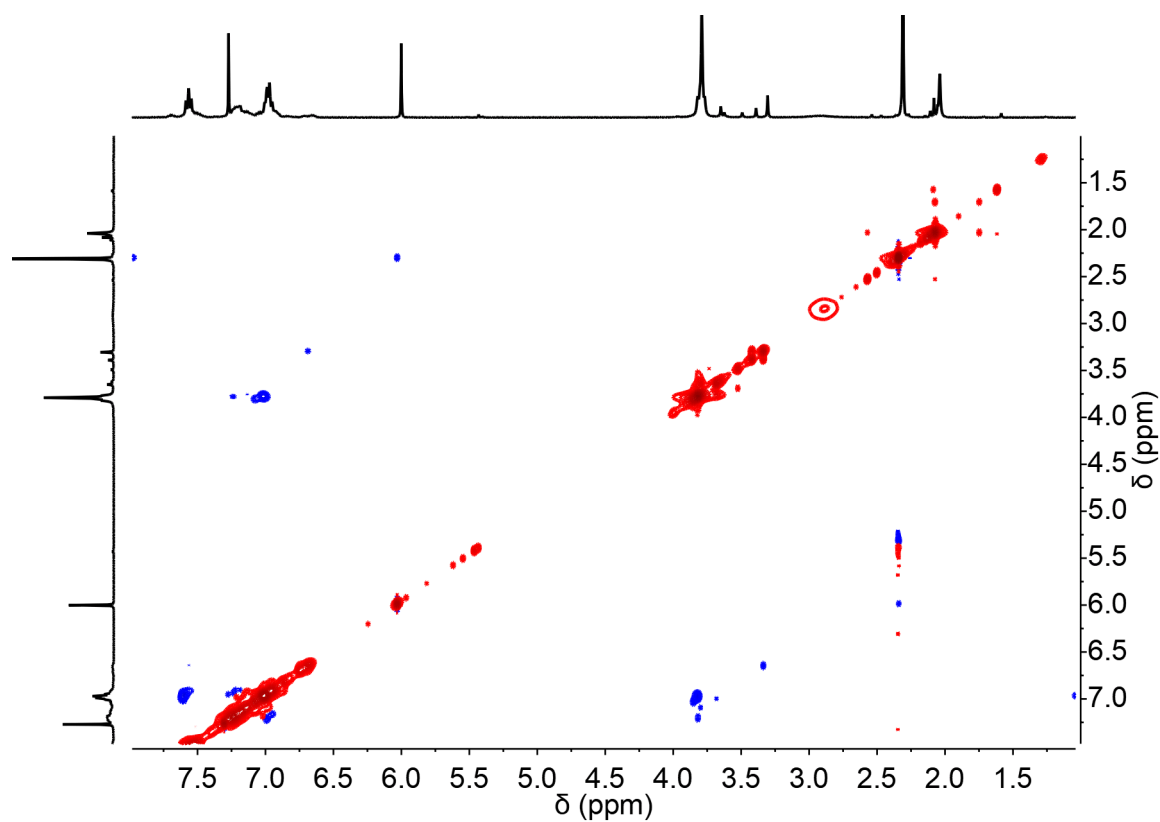


Рисунок Б.85 – ^1H - ^1H NOESY ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр 7

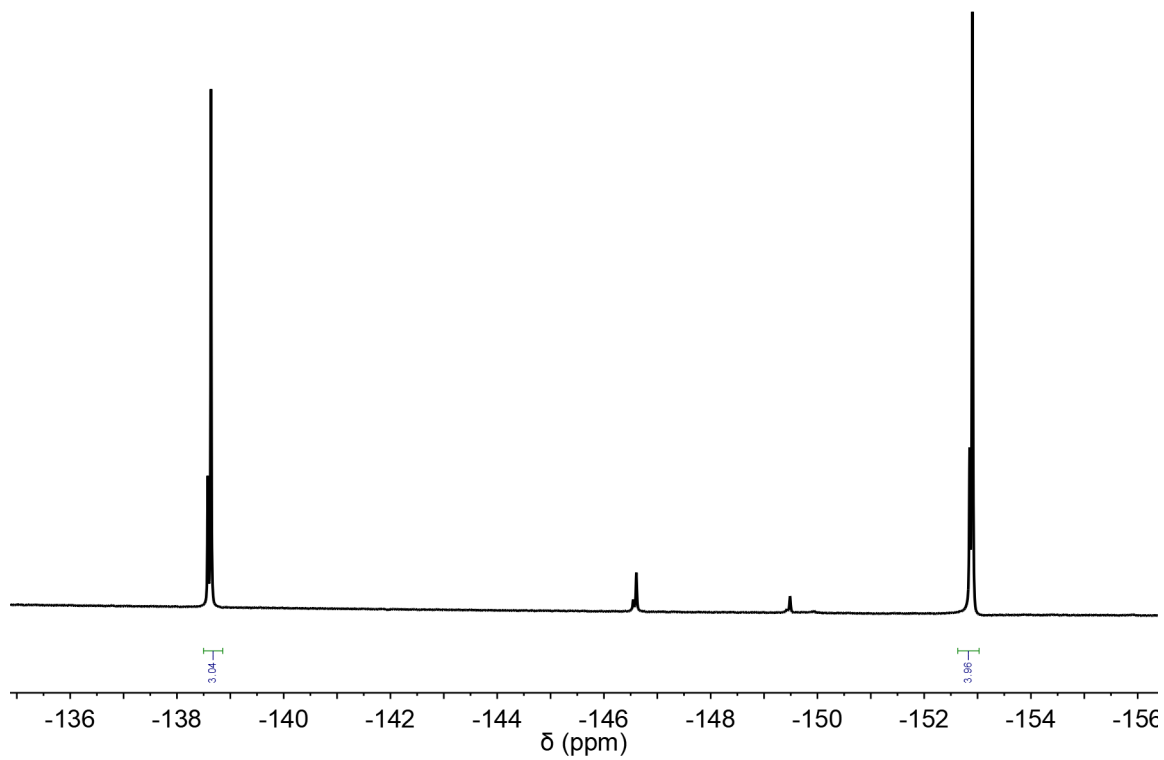


Рисунок Б.86 – ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр

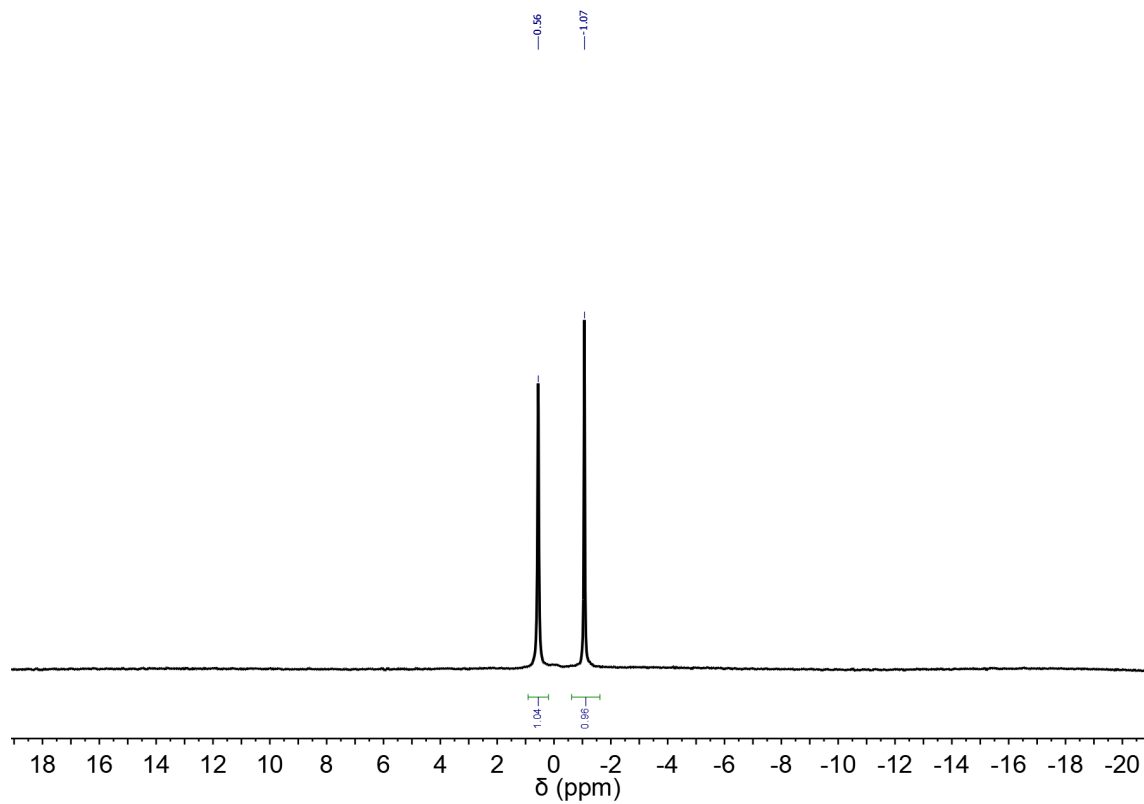


Рисунок Б.87 – ^{11}B ЯМР (128 МГц, CDCl_3 , 25°C) спектр

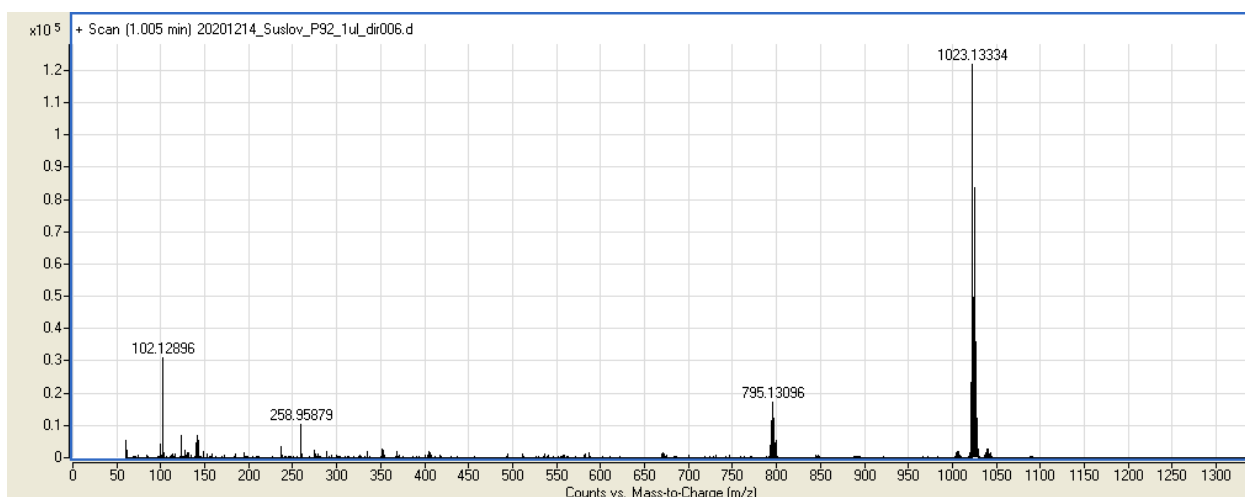


Рисунок Б.88 – ЭСИ-МС-спектр (MeCN, режим регистрации положительных ионов)

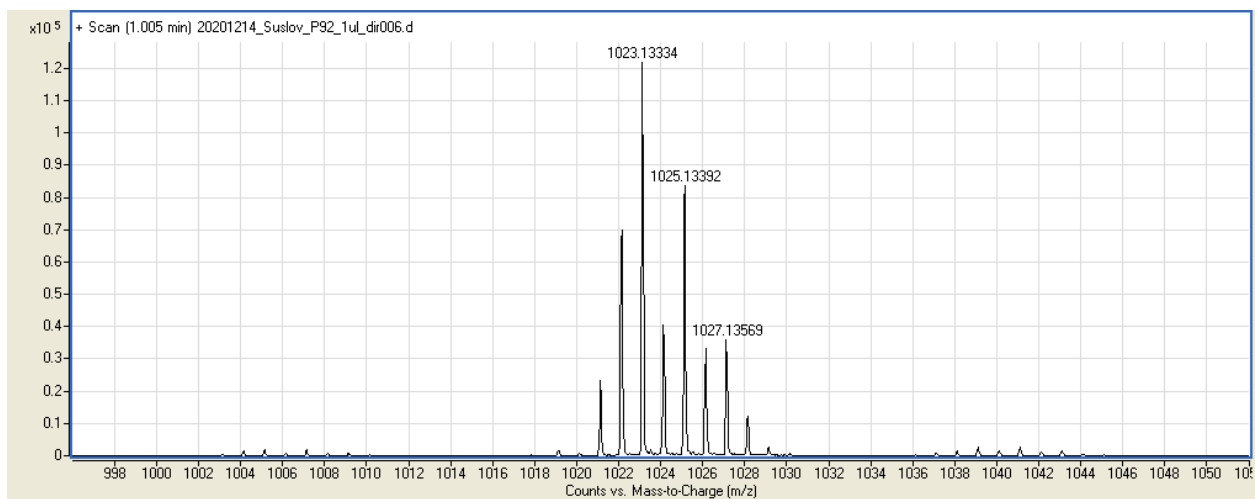


Рисунок Б.89 – ЭСИ-МС-спектр, сигнал основного катиона (MeCN, режим регистрации положительных ионов)