

110. *Litke A.F., Fu G.C.* Angew. Chem. Int. Ed., 1998, v. 37, p. 3387–3388.
111. a) *Calo V., Del Sole R., Nacci A. e. a.* Eur. J. Org. Chem., 2000, p. 869–871.
- 6) *McGuinness D.S., Green M.J., Cavell K.J. e. a.* J. Organomet. Chem., 1998, v. 565, p. 165–178.
112. *Grasa G.A., Viciu M. S., Huang J., Nolan S.P.* J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 7729–7737.
113. *Herrmann W.A., Reisinger C.-P., Spiegler M.* J. Organomet. Chem., 1998, v. 557, p. 93–96.
114. *Bohm V.P.W., Gstottmayr C.W.K., Weskamp T., Herrmann W.A.* Ibid., 2000, v. 595, p. 186–190.
115. *Herrmann W.A.* Angew. Chem. Int. Ed., 2002, v. 41, p. 1290–1309.
116. a) *Bohm W.T., Herrmann W.A.* J. Organomet. Chem., 1999, v. 585, p. 348–352; б) *Bohm W.T., Gstottmayr V.P.W., Reisinger G. M., Weskamp C.-P.* Ibid., 2001, v. 616, p. 617–618.
117. *Andersson C.M., Karabelas K., Hallberg A. Andersson C.* J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 3891–3895.
118. *Jang S.-B.* Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, p. 1793–1796.
119. *Zhang T.Y., Allen M.J.* Ibid., 1999, v. 40, p. 5813–5816.
120. *Anson M.S., Mirza A.R., Tonks L., Williams M.J.* Ibid., 1999, v. 40, p. 7147–7150.
121. *Cai M.-Z., Song C.-S., Huang X.* J. Chem. Res. Synop., 1998, 264–272.
122. *Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z.* Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 3667–3692.
123. *Clement N.D., Cavell K.J.* Angew. Chem. Int. Ed., 2004, v. 43, p. 3845–3847.
124. *Bergbreiter D.E., Osburn P. L., Liu Y.-S.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 9531–9538.
125. *Stevens P.D., Li G., Fan J. e. a.* Chem. Commun., 2005, p. 4435–4437.
126. *Phan N.T.S., Brown D.H., Styring P.* Tetrahedron Lett., 2004, v. 45, p. 7915–7919.
127. *Baleizao C., Corma A., Garcia H., Leyva A.* J. Org. Chem., 2004; v. 69, p. 439–446.
128. *Xiao J.-C., Twamley B., Shreeve J.M.* Org. Lett., 2004, v. 6, p. 3845–3847.
129. *Stetter J., Lieb F.* Angew. Chem. Int. Ed., 2000, v. 39, p. 1724–1744.
130. *Zapf A., Beller M.* Chem. Commun., 2005, p. 431–440.
131. *Li J.J., Johnson D.S., Sliskovic D.R., Roth B.D.* Contemporary drug synthesis. New York: Wiley-Interscience, 2004, p. 1–229.
132. US Patent 5,315,026, 1994.
133. *Beutler U., Mazacek J., Penn G., Schenkel B.* Chimia, 1996, v. 50, 154–159.
134. *Bader R.R., Baumeister P., Blaser H.-U.* Ibid., 1996, v. 50, 99–107.
135. *Beller M., Riermeier T.H., Haber S. e. a.* Chem. Ber., 1996, Bd. 129, S. 1259.
136. DE 7681771, 2000.
137. *Beller M., Zapf A., Riermeier T.* Spec. Chem. Mag., 2004, v. 24, p. 4–22.
138. *Wolfe J.P., Tomori H., Sadighi J.P. e. a.* J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 1158–1174.
139. *Zapf A., Ehrentraut A., Beller M.* Angew. Chem., Int. Ed., 2000, v. 112, p. 4315–4317.
140. *Ehrentraut A., Zapf A., Beller M.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, v. 182–183, p. 515–523.
141. *Ehrentraut A., Zapf A., Beller M.* Adv. Synth. Catal., 2002, v. 344, p. 209–217.
142. *Herrmann W.A.* Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Weinheim: VCH, 1996, p. 712.
143. *Beller M., Zapf A.* Synlett, 1998, p. 792–793.
144. *Zapf A., Beller M.* Chem. Eur. J., 2000, v. 6, p. 1830–1833.
145. *Frisch A., Zapf A., Briel O. e. a.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, v. 214, p. 231–239.
146. *Jackstell R., Harkal S., Jiao H. e. a.* Chem. Eur. J., 2004, v. 10, p. 3891–3900.

УДК 546.98:541.49

Памяти нашего учителя профессора А.П. Белова посвящается

η³-Аллильные комплексы палладия(II): от стехиометрии к катализу

В. Р. Флид, Е. М. Евстигнеева, О. Ю. Ткаченко, Р. С. Шамсиев

ВИТАЛИЙ РАФАИЛОВИЧ ФЛИД — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Область научных интересов: гомогенный металлокомплексный катализ, механизмы каталитических реакций.

ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА ЕВСТИГНЕЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии МИТХТ. Область научных интересов: гомогенный металлокомплексный катализ, механизмы каталитических реакций.

ОЛЕГ ЮРЬЕВИЧ ТКАЧЕНКО — кандидат химических наук, ассистент кафедры физической химии МИТХТ. Область научных интересов: квантовая химия комплексов переходных металлов.

РАВШАН САБИТОВИЧ ШАМСИЕВ — кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической химии МИТХТ. Область научных интересов: квантовая химия металлокомплексного катализа.

119571 Москва, просп. Вернадского, 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, тел.(495)434-81-41,
E-mail shamsiev@pisem.net

В необъятной химии органических соединений палладия η³-аллильные комплексы **1** занимают особое место. В результате координации с металлом сразу трех атомов углерода олефин ориентируется определенным образом в пространстве и активируется для регио- и стереоселек-

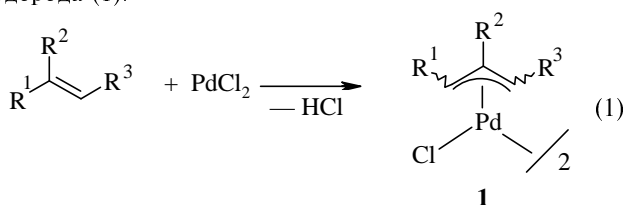
тивных каталитических превращений. Вариабельность химических свойств, толерантность к различным функциональным группам, наличие различных видов изомерии обуславливают ключевую роль **1** в большом числе каталитических реакций.

η^3 -Аллильные комплексы палладия известны с 1959 года, когда они были одновременно получены в СССР И. Моисеевым, Э. Федоровской и Я. Сыркиным [1] и в ФРГ Д. Шмидтом и В. Хафнером [2] реакцией аллилхлорида с хлоридом палладия в подкисленном водном растворе. В присутствии кислоты Вакер-окисление двойной связи олефина существенно замедляется, и основным направлением реакции (1) является ионизация уходящей галогенидной группы с образованием аллилпалладийгалогенида **1**.

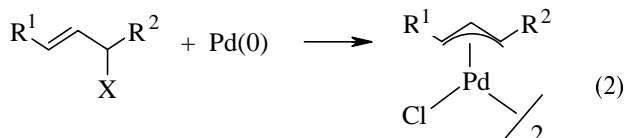
Димерное строение комплекса **1** с мостиковыми галогенидными лигандами является самой распространенной формой его существования. Комплексы могут легко разрушаться фосфинами, молекулами растворителя, галогенид-ионами, а также осаждаться ионами серебра с образованием катионных аллильных комплексов.

Набор органических субстратов и комплексов палладия, образующих η^3 -аллильные комплексы, постоянно расширяется. Можно выделить несколько основных методов их синтеза [3]:

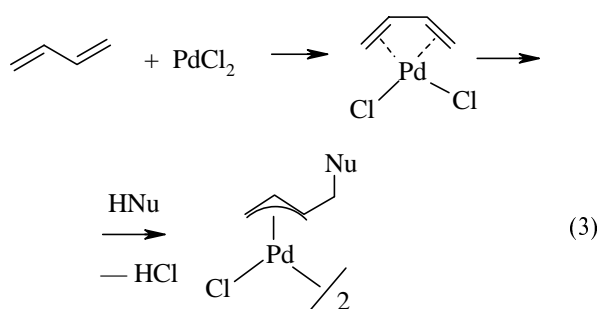
нагревание соли Pd(II), растворенной в массе олефина или в присутствии слабых акцепторов ионов водорода (1):



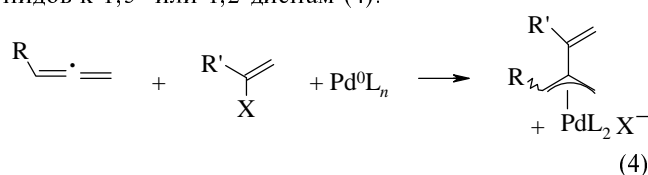
окислительное присоединение полученных предварительно или генерированных *in situ* комплексов Pd(0) к аллильным субстратам с различными уходящими группами (2):



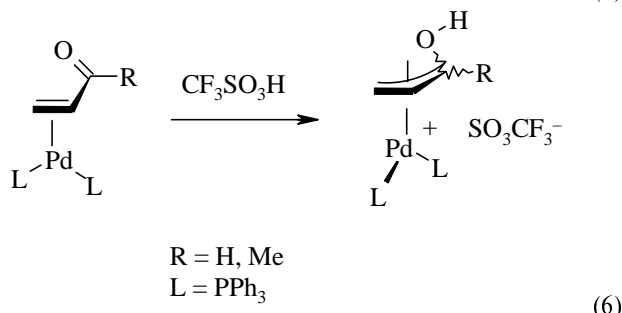
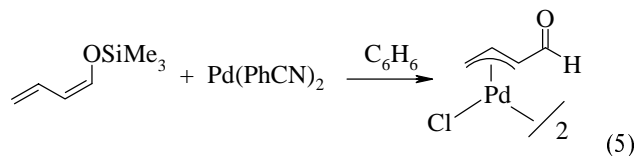
реакция сопряженных диенов с солями палладия в нуклеофильных растворителях (3):



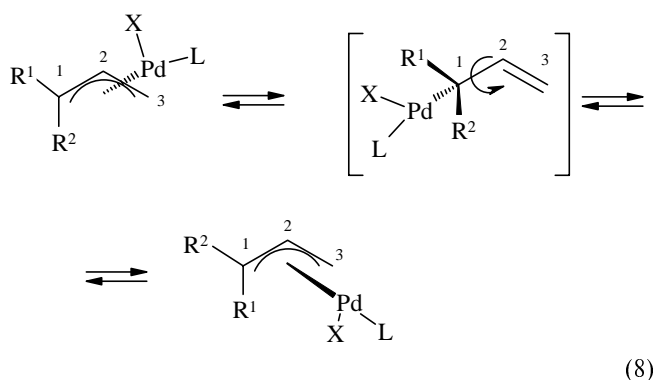
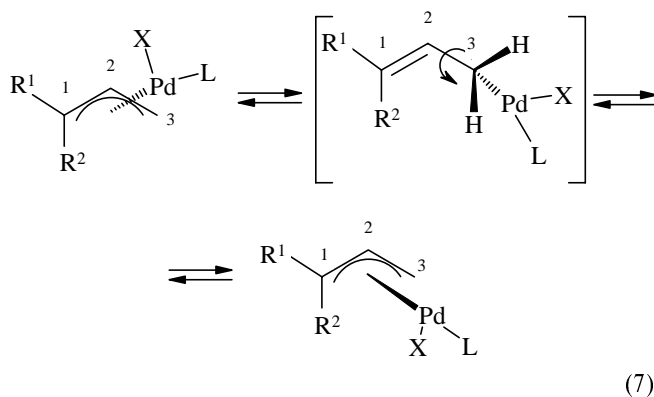
присоединение винил- или арилпалладий галогенидов к 1,3- или 1,2-диенам (4):

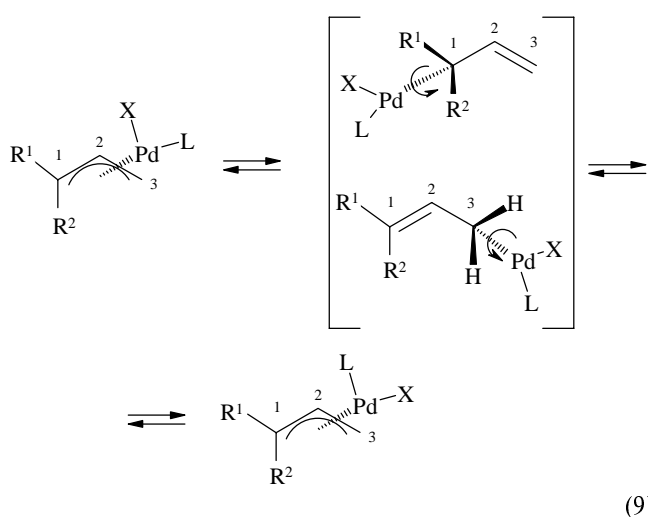


В данную классификацию не попадают синтезы комплексов с реакционноспособными функциональными группами, в частности, β -альдегидной (5) [4] и α -гидроксильной (6) [5]. Последний пример является единственным известным авторам комплексом с гетероатомом в α -положении.



Особенностью аллильных комплексов палладия(II) как интермедиатов каталитических реакций является их относительно высокая и направленно регулируемая устойчивость. Это позволяет выделять комплексы в индивидуальном виде, охарактеризовывать их различными физико-химическими методами, в том числе ЯМР и рентгеноструктурным анализом, а также изучать модельные стехиометрические реакции для отдельных стадий каталитического цикла. Аллильный лиганд в растворах участвует в процессах эпитеримизации (7), *син-анти*- (8) и *цис-транс*- (9) изомеризации, протекающих по η^3 - η^1 - η^3 механизму (R¹ ≠ R², L — фосфиновый лиганд, X — ионный лиганд) [5].





Доказано, что в присутствии хиральных лигандов именно быстро устанавливающееся по одному из указанных механизмов равновесие между диастереомерными комплексами в большинстве случаев определяет асимметрическую индукцию. При этом соотношение скоростей маршрутов изомеризации тонко настраива-

ется электронными и стерическими эффектами заместителей и лигандов, изучение которых продолжает оставаться в центре внимания исследователей [6].

В отличие от большинства металлоорганических соединений, являющихся нуклеофилами, η^3 -аллильные комплексы палладия электрофильны и вступают в стехиометрические реакции с карбо- и гетеронуклеофилами [3]. В каталитической версии нуклеофильного замещения, лежащей в основе многих методов рацемического или асимметрического синтеза, ключевой интермедиат — η^3 -аллильный комплекс — образуется в результате окислительного присоединения Pd(0) к аллильному производному (рис. 1). Далее комплекс способен не только вступать в реакцию с «мягким» или «жестким» нуклеофилом, но также внедрять молекулу CO или олефина, восстанавливаться с образованием сопряженного диена и пр. В ходе этих стехиометрических реакций регенерируется частица Pd(0), которая вновь образует аллильный комплекс и возобновляет каталитический цикл.

Нуклеофильное замещение

Чрезвычайная популярность нуклеофильного замещения объясняется возможностью селективного

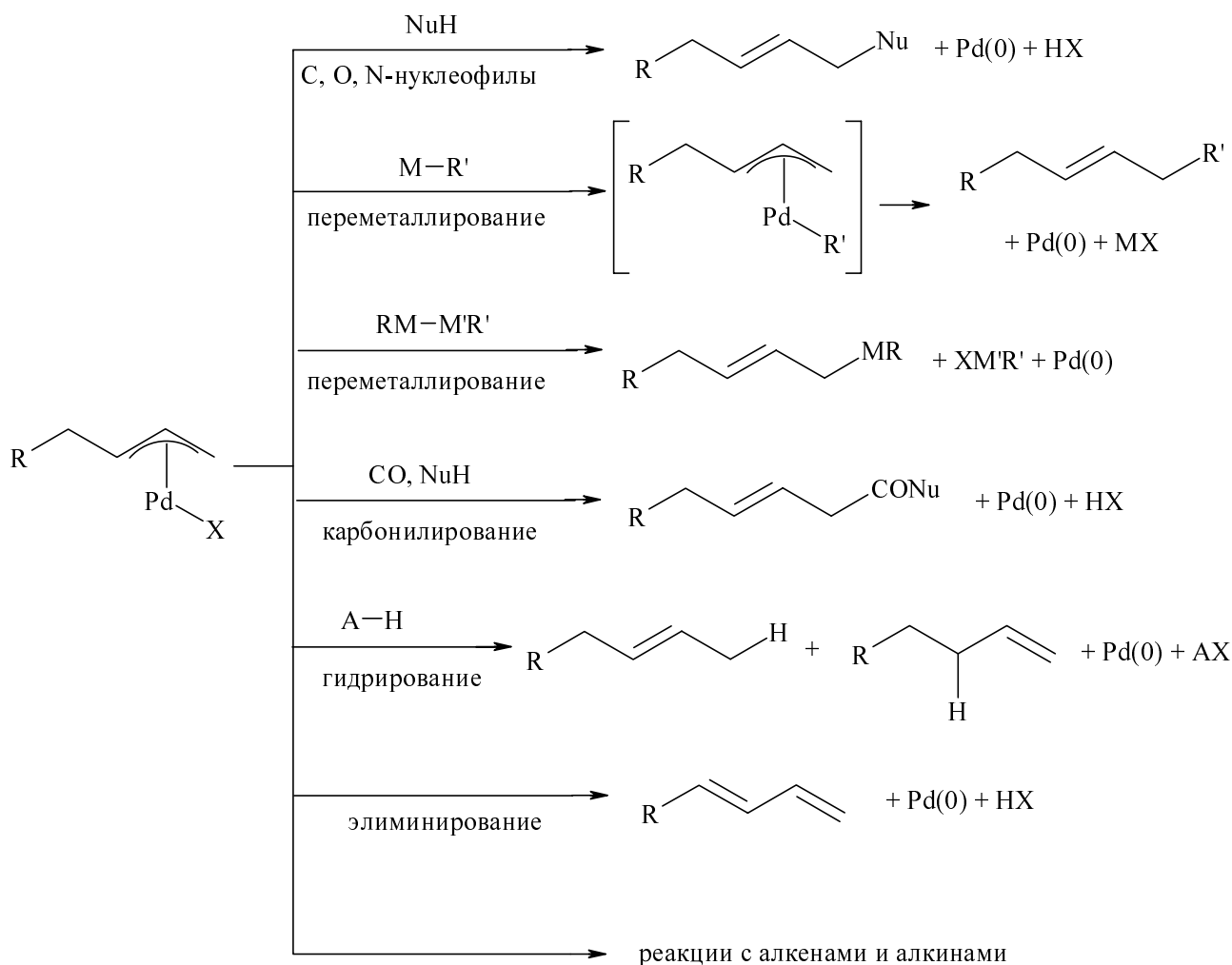
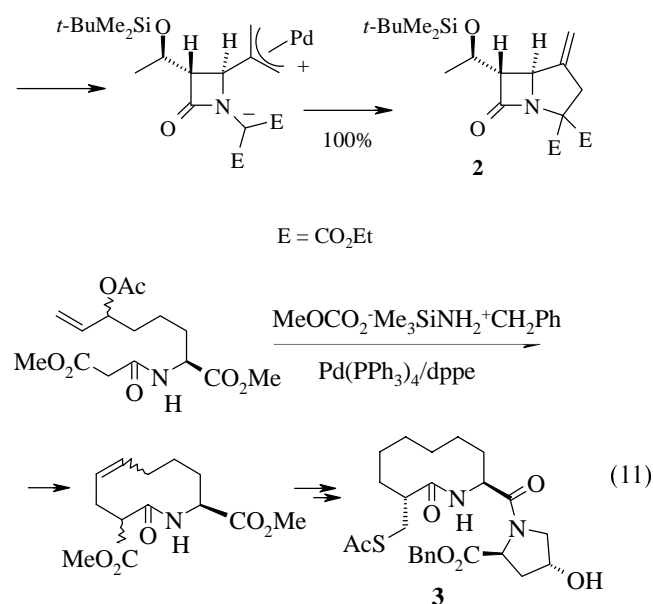
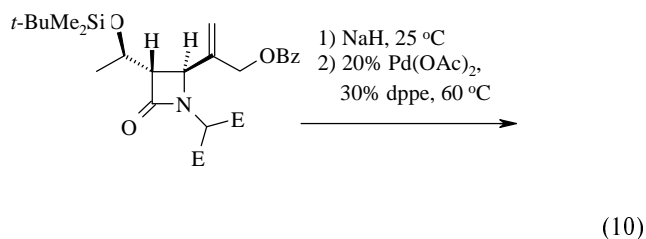


Рис. 1. Реакции η^3 -аллильных комплексов

образования η^3 -аллильного комплекса (*анти*- по отношению к уходящей группе) и присоединения мягких нуклеофилов (*анти*- по отношению к палладию), а также управляемой изомеризацией комплекса в условиях реакции [3].

Важным достоинством рассматриваемого метода является высокая энантиоселективность реакции, достигаемая даже в условиях гетерогенного катализа в водных растворах [7]. При этом в отсутствие хиральных лигандов оптически чистые субстраты сохраняют конфигурацию. Каталитическое аллильное замещение в присутствии хиральных лигандов интенсивно исследовалось в последние два десятилетия, и достигнутые результаты впечатляют [8].

Каталитическое нуклеофильное замещение приводит к циклическим продуктам по моно- или бимолекулярному маршрутам [9]. В первом случае молекула продукта содержит как уходящую аллильную группу, так и атакующий нуклеофил, во втором один из участников реакции содержит две аллильные уходящие группы, а другой является бифункциональным нуклеофилом.

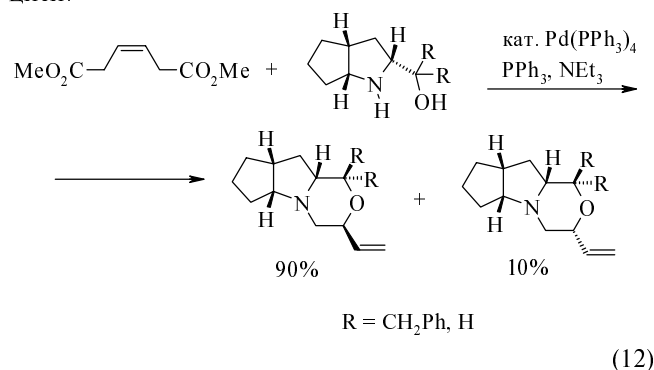


dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, Bn — бензил, CH_2Ph

По первой схеме, в частности, происходит создание бициклической системы лактама **2** (предшественника антибиотика β -метилкарбопенема) [10] и синтез биологически активного [11] 10-членного лактама **3**.

Двойное замещение (*E*)-2-бутен-1,4-диацетата или дикарбоната оптически активными ациклическими или циклическими аминспиртами приводит к ви-

нилморфолинам [12] и не сопровождается рацемизацией:



Гидрирование

Гидрид-ионы наряду с реактивами Гриньяра относятся к «жестким» нуклеофилам, атакующим палладий при взаимодействии с η -аллильным комплексом. Их использование в каталитических реакциях аллильного замещения позволяет селективно восстанавливать различные аллильные соединения в олефины с внутренней или терминальной двойной связью в зависимости от источника гидрид-иона. Гидрирование алюмогидридом лития, боргидридами, гидросиланами, гидридом олова, бутилцинкхлоридом, иодидом самария(II), а также электролитическое гидрирование предполагают образование палладийгидридного комплекса **4** путем переметаллирования (рис. 2). Далее происходит восстановительное элиминирование в σ -комплексе **5**, в ходе которого гидрид атакует наименее замещенный атом аллила, приводя к образованию 2-олефинов **6**. Принципиально другой механизм восстановления, исключая образование связи Pd—H, наблюдается при взаимодействии с формиат-ионами [13]. В этом случае гидрид, образующийся одновременно с декарбосилированием формиатного комплекса **7**, атакует наиболее замещенный атом углерода аллильной системы через циклическое переходное состояние **8** с образованием терминального олефина **9**. В асимметрическом варианте наиболее эффективны монодентатные хиральные лиганды типа (*R*)-MOP-Phen (рис. 2) [14]. Каталитическое восстановление формиат-ионами используется, в частности, для получения стероидов с заданной конфигурацией атома углерода C-20. Стадией, определяющей в данном случае стереоспецифичность реакции, является изомеризация первоначально образующегося *анти*-изомера π -аллильного комплекса в термодинамически более устойчивый *син*-изомер. При этом происходит перемещение палладия из α -плоскости стероидной системы в β -плоскость, в которой впоследствии осуществляется перенос водорода.

Окисление диенов

Диены легко образуют η^3 -аллильные комплексы в растворах солей Pd(II) в присутствии различных нуклеофилов, роль которых могут играть молекулы растворителя (воды, спирта, уксусной кислоты) (3). Присоединение второго нуклеофила к комплексу приводит к дизамещенному олефину (как правило, к *транс*-1,4-изомеру). Для завершения каталитического цикла и регенерации Pd(II) необходимо присутствие

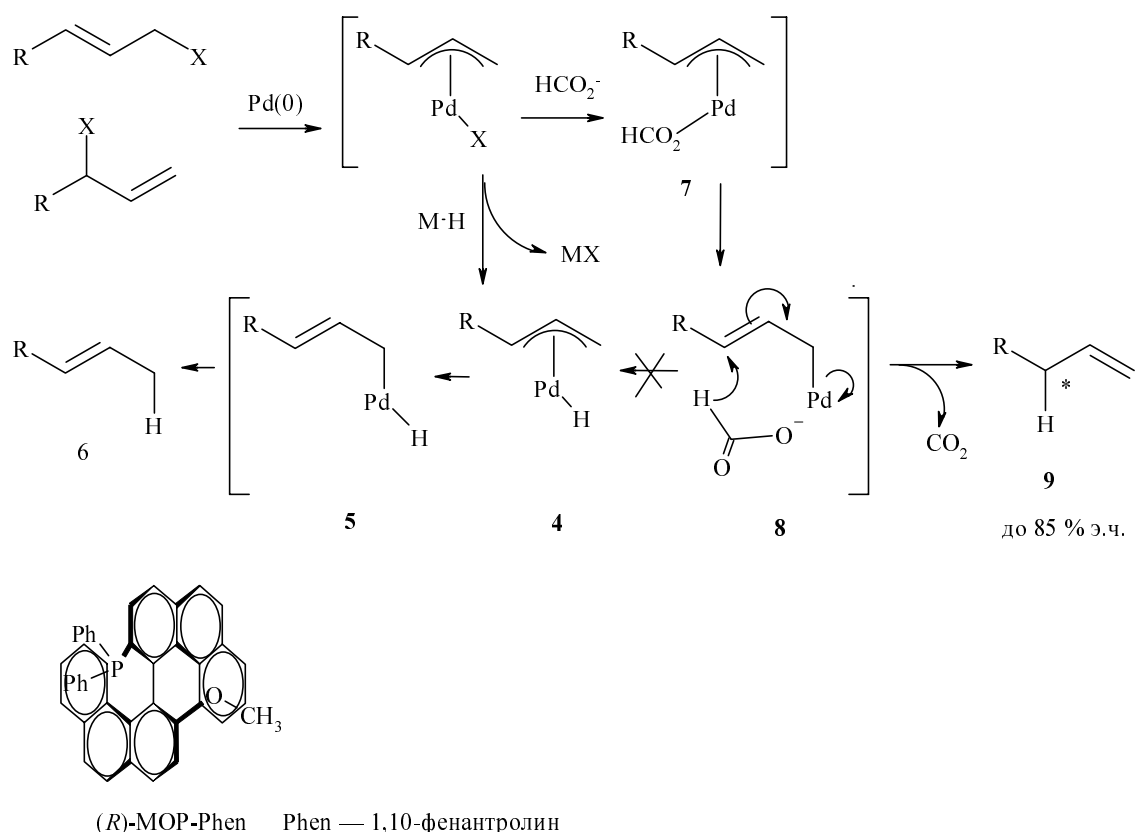
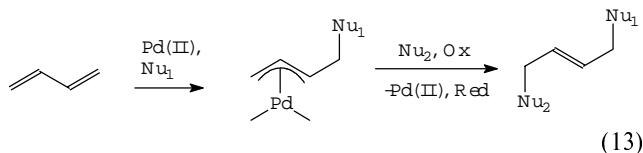
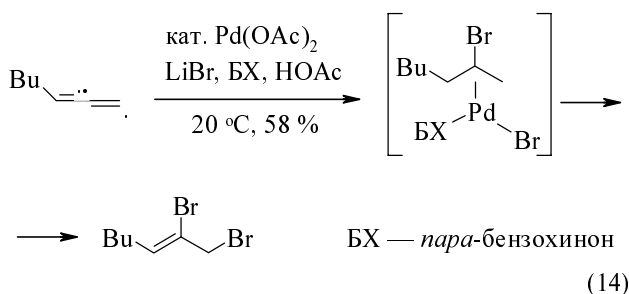


Рис. 2. Восстановление аллильных субстратов гидрид-ионами

окислителя, роль которого также заключается в облегчении разрыва связи аллил—палладий [15]. Наиболее часто используются в качестве окислителя *para*-бензохинон (БХ), CuBr_2 , H_2O_2 (13).

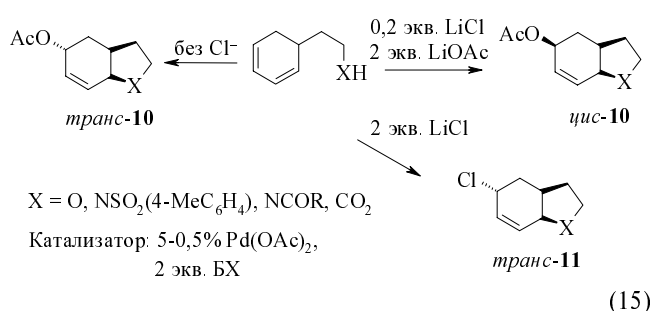


Данная реакция нашла практическое применение в функционализации бутадиена, окисление которого в метаноле в присутствии Pd(II)/ CuCl_2 -катализатора приводит к 1,2- и *транс*-1,4-диметилowym эфирам [16]. При использовании бромид-ионов [17] возможно 1,2-окисление алленов (14).

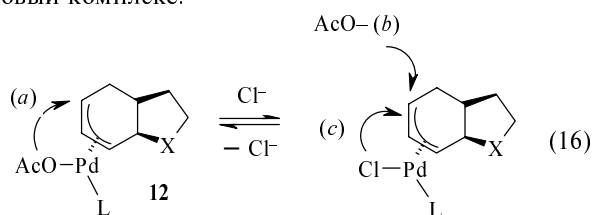


Внутримолекулярный вариант каталитического 1,4-окисления сопряженных диенов реализуется в случае, когда молекула субстрата содержит хотя бы один нуклеофильный заместитель. Баквалл с сотрудниками

разработали универсальный метод регио- и стереоселективного окисления циклических диенов, несущих нуклеофилсодержащий заместитель, в *цис*-аннелированные пяти- и шестичленные гетероциклы [18]:



Формирование *цис*-бициклической системы происходит одновременно с образованием π -аллильного комплекса **11** в результате *транс*-атаки гетероатомного нуклеофила на первоначально образующийся η^4 -диеновый комплекс.



Концентрация LiCl оказывает решающее влияние на стереоселективность 1,4-присоединения. В отсутствие

ионов Cl^- образованию *транс*-**10** предшествует внутрисферная (*цис*- по отношению к палладию) атака ацетата на аллильный лиганд (*a*) (реакция 16). Добавление LiCl в количестве 0,2 экв. приводит, вследствие более высокой координационной способности хлорид-ионов, к изменению состава координационной сферы палладия и внешнесферной атаке ацетат-иона с образованием *цис*-**10** (*b*). Присоединение ионов Cl^- к аллильному лиганду возможно только *транс*-относительно палладия, и таким образом, в условиях отсутствия в растворе других ионов продуктом реакции является хлор-производное *транс*-**11** (*c*).

В «каскадном» процессе получения 2-метилфурана из 1,3-пентадиена в водных растворах хлорида палладия(II) для селективного окисления аллильного комплекса в *транс*-пентен-1,4-диол и Вакер-окисления последнего (селективность по **13** до 80%) используется тот же соокислитель, что и для окисления аллильного комплекса — *пара*-бензохинон (рис. 3). На завершающей стадии кислота катализирует циклизацию **13** в 2-метилфуран, легко выделяющийся из каталитиче-

ского раствора. Все интермедиаты данного процесса охарактеризованы [19].

Внедрение CO и олефинов по связи Pd—аллил

Карбонилирование аллильных субстратов в спиртовых растворах широко используется для получения сложных эфиров [3]. Внедрение олефинов по связи палладий-аллил происходит внутримолекулярно, за исключением циклических напряженных норборнена и норборнадиена, для которых исследовался в деталях механизм сначала стехиометрической [20], а позднее каталитической реакции [21]. Нетрадиционный характер этой реакции связан также со строением продуктов. В результате [2+2] или [2+4]-циклоприсоединения аллильный фрагмент может претерпевать разрыв C—C-связи с образованием метиленвинильного производного **14** или становиться частью метиленциклобутанового **15** или метиленциклогексанового **16** кольца (рис. 4). Метилен-винильное производное норборнена является единственным продуктом при использовании кластерного катализатора

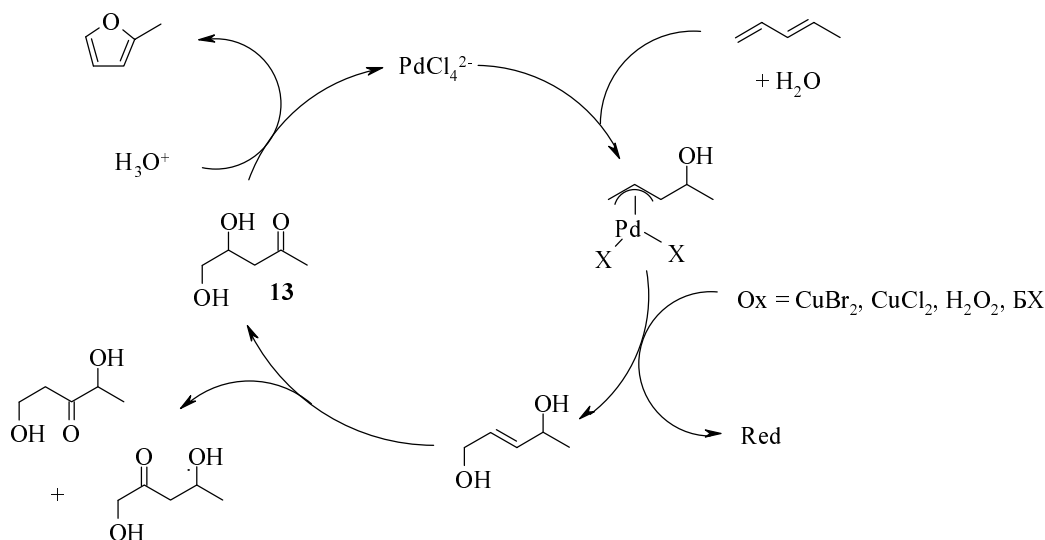


Рис. 3. Каталитическое окисление 1,3-пентадиена в 2-метилфуран

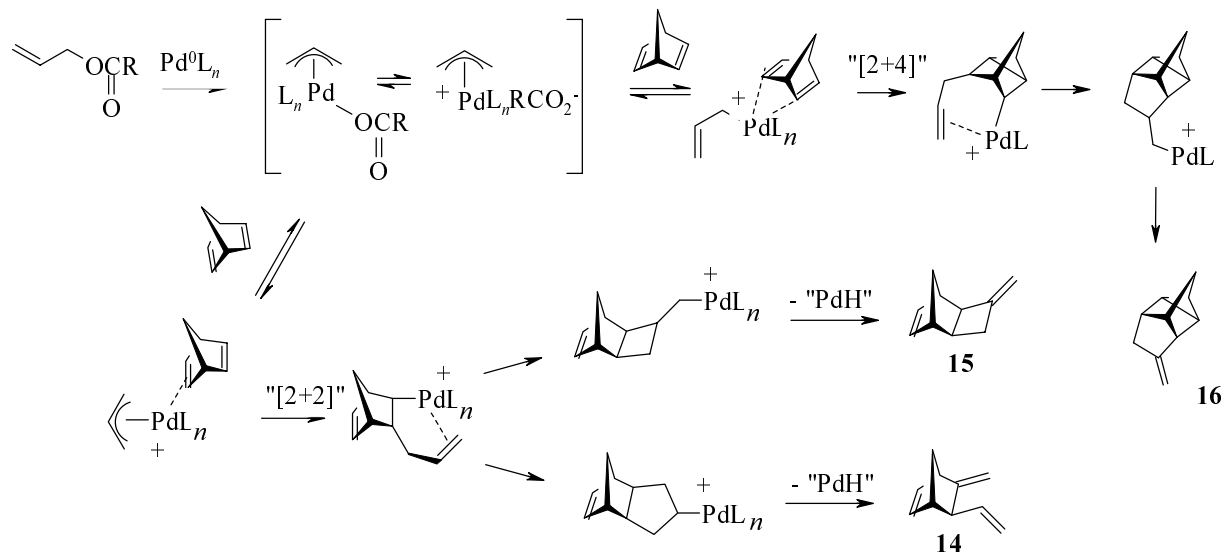


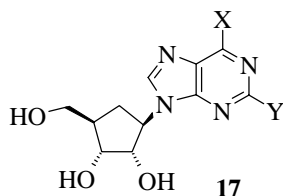
Рис. 4. Механизм катализируемого комплексами Pd(0) аллирования норборнадиена (НБД) сложными эфирами карбоновых кислот

$\text{Pd}_{147}\text{Phen}_{32}\text{O}_{60}(\text{OCO}-t\text{-Bu})_{30}$, в среде ионной жидкости $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (bmim — 1-бутил-3-метилимидазолий), стабилизирующей кластер [22].

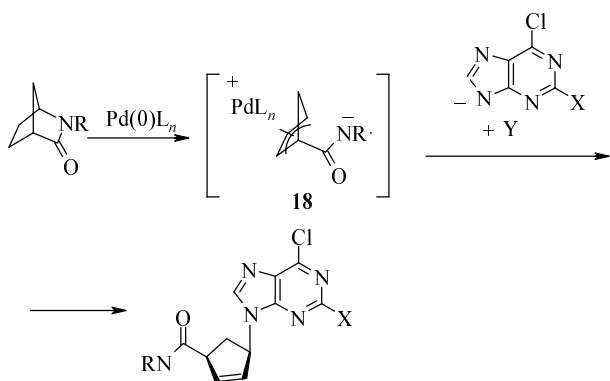
Синтез биологически активных соединений, ароматизаторов и продуктов парфюмерной промышленности

Поскольку металлокомплексные катализаторы на основе палладия весьма дороги, их применение экономически оправдано, главным образом, для получения продуктов «тонкого органического синтеза» в фармацевтической или парфюмерной промышленности [23]. Использование хиральных лигандов значительно увеличивает затраты, но позволяет получать оптические изомеры с заданной абсолютной конфигурацией и энантиомерной чистотой более 99%.

Нуклеофильное замещение в циклических субстратах лежит в основе каталитического синтеза карбоциклических нуклеозидов, оказывающих селективное ингибирующее действие на обратную транскриптазу ВИЧ [16]. Химия η^3 -аллильных комплексов используется как на стадии синтеза исходных 1,4-дизамещенных циклопентенов, так и при образовании гликозидной связи путем аллильного замещения натриевой солью гетероциклического основания. Важным преимуществом данного метода являются полное сохранение конфигурации циклопентенильного субстрата в результате двойной инверсии: при образовании комплекса **17** и в процессе присоединения нуклеофила, а также региоселективность присоединения нуклеофила к углероду, удаленному от наиболее замещенного атома циклопентена.



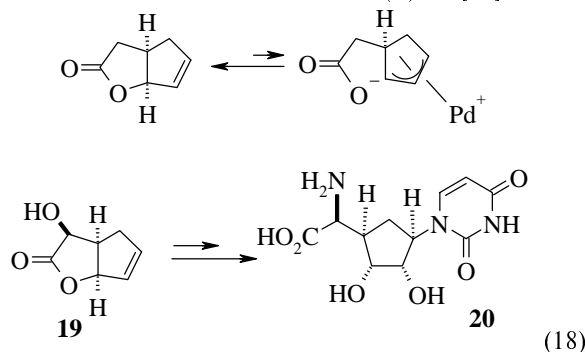
Атом азота, несущий электроноакцепторный заместитель и находящийся в пятичленной бициклической системе, является хорошей внутримолекулярной уходящей группой при образовании η^3 -аллильного комплекса **18**, присоединяющего соль пуринового основания [24].



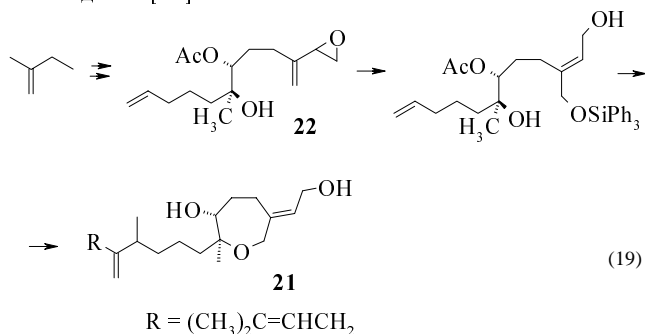
R — электроноакцепторный заместитель

(17)

Бициклические ненасыщенные лактоны образуют π -аллильные комплексы, реагирующие с нуклеофилами. Введение *эндо*-заместителей в α -положение относительно карбонильной группы увеличивает стерическое напряжение и смещает вправо равновесие комплексообразования. Присоединение урацила к оптически чистому α -*эндо*-замещенному лактону (**-**)-**19** лежит в основе семистадийного синтеза карбоциклического аналога никотицинов и полиоксинов (**+**)-**20** [25].



В полном асимметрическом синтезе биологически активного оксепина **21** из металилового спирта нужная стереохимия двойной связи создается благодаря *син*-конфигурации η^3 -аллильного интермедиата в каталитическом аллильном замещении в винил-эпоксице **22** [26].



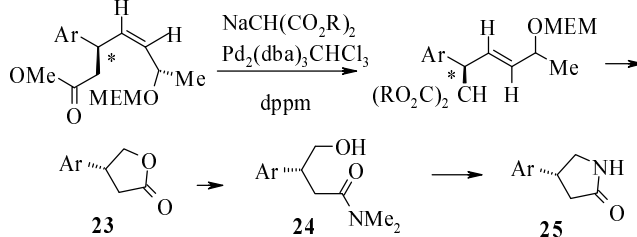
Условия второй стадии:

25% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$, 25% $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$,

Ph_3SiOH , ТГФ, 20°C, 67%

dba — *транс, транс*-дибензилиденацетон

Синтез β -арилзамещенных лактонов (*R*)-**23**, γ -гидрокси-амидов (*R*)-**24** и лактама (*R*)-**25**, используемого в качестве антидепрессанта под маркой *rolipam*[®] [27], включает стадию алкилирования карбонатов **7**.



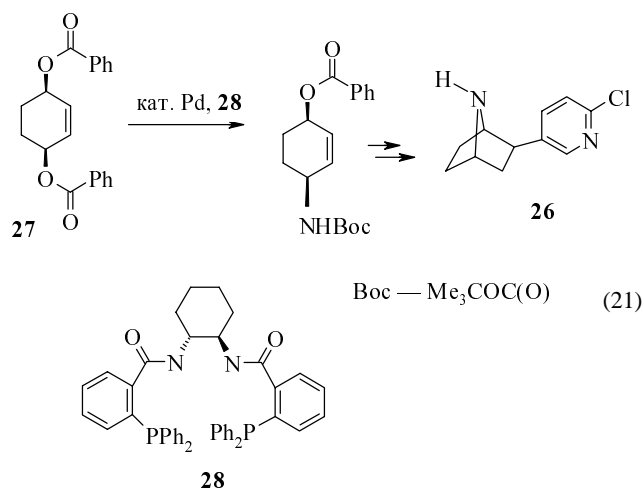
R = Me, Et

MEM = $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

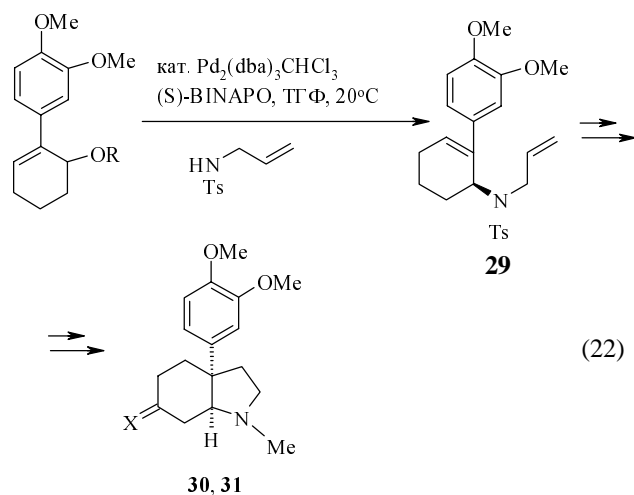
dppm — бис(дифенилфосфино)метан

(20)

Асимметрический синтез алкалоида (–)-эпibatидина **26**, являющегося в 200–500 раз более сильным анальгетиком, чем морфин, и не обладающего наркотическими свойствами, предполагает энантиоселективное азидирование дибензоата **27** в присутствии лиганда **28** [28].



Аллиламин **29**, полученный по реакции каталитического аминирования (22) с выходом 89% и оптической чистотой 89%, использовался в синтезе алкалоидов индольного типа мезембрана (**30**, X = CH₂) и мезембрин (**31**, X = O) [29].



Ts — SO₂(4-Me-C₆H₄)
(S)-BINAP — оптически активный лиганд

Теоретические исследования η³-аллильных комплексов палладия

Необычный тип связи аллил–палладий побудил теоретиков обратить пристальное внимание на этот класс интереснейших соединений. Первые расчеты η³-аллильных комплексов палладия, связанные с орбитальным анализом, были выполнены в 1960-е годы [30]. В 70-е и 80-е годы выполнялись немногочисленные полумпирические расчеты этих соединений, а также реакций с их участием [31, 32].

Более интенсивные теоретические исследования η³-аллильных комплексов палладия, начавшиеся в 1990-е годы, были посвящены главным образом их реакционной способности. Особое внимание уделялось нуклеофильной атаке на аллильный лиганд — ключевой стадии многих каталитических превращений органических соединений с участием этих комплексов [33]. Развитие вычислительной техники и успешное применение теории функционала плотности (DFT) [34] в этот период дало возможность с приемлемой точностью рассчитать важные свойства этих соединений (геометрия, энергии связей и др.). Расчеты методом DFT в общем дают более надежные описания структуры и относительных энергий для соединений переходных металлов, чем неэмпирические методы Хартри–Фока и теории возмущения Меллера–Плессета (MP2) [35], что и было показано для (η³-аллил)палладийхлорида с применением трехпараметрового функционала [36]. Эти результаты были значительно улучшены группой А. Белова (Россия), использовавшей неэмпирический функционал [37, 38].

Кроме успешных расчетов измеряемых свойств соединений проводились и интерпретационные теоретические исследования, цель которых — представление моделей химической связи, помогающих качественно понять и предсказать структуру и реакционную способность комплексов [34].

Качественная модель связи аллил–металл — схема Дьюара–Чатта–Данкансона была предложена еще в 1950-е годы [39] (рис. 5). Она включает ковалентное взаимодействие между несвязывающей π*-орбиталью аллильного радикала и d_π-орбиталью металла подходящей симметрии, а также некоторое донорно-акцепторное взаимодействие между дважды занятой π-орбиталью аллила и вакантными 5s и 5p орбиталями палладия.

В этой модели, согласно неэмпирическим расчетам систем [Pd(η³-C₃H₅)]⁺, [Pd(η³-C₃H₅)Cl₂][–] и [Pd(NH₃)₂(η³-C₃H₅)]⁺, выполненным группой Б. Акермарка (Швеция), основной вклад в связь аллил–металл вносит перекрывание между атомом Pd и концевыми атомами углерода в аллиле, тогда как связь

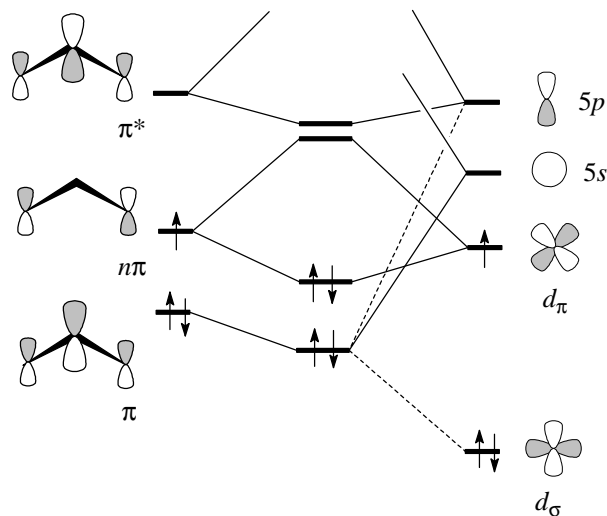


Рис. 5. Схема взаимодействия валентных орбиталей η³-аллильного лиганда и орбиталей металла подходящей симметрии

между атомами Pd и центральным С — слабая [40]. Однако анализ топологии плотности заряда, выполненный группой К. Сзабо (Швеция), показал, что связь с центральным углеродом аллила почти такая же прочная, как и с концевыми атомами С. Выявленная таким образом ковалентная природа связи Pd—С позволила объяснить, почему в системе $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}_2]$ σ -донорные лиганды ($\text{L} = \text{F}, \text{Cl}$ и NH_3) не активируют, а π -акцепторы ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{PH}_3$) активируют комплексы для нуклеофильного присоединения [41].

Подобная модель связи аллил—металл была получена группой Сакаки (Япония) при расчете систем $[\text{Pd}(\text{PH}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}$) и $[\text{Pd}(\text{PH}_3)_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ методами MP2 и MP4 [42]. Она позволила объяснить наличие большого угла ($110\text{--}125^\circ$) между плоскостями η^3 -аллила и PdL_2 и смещение аллильного скелета вниз под плоскость PdL_2 отталкиванием между занятой d_σ -орбиталью и π -орбиталью (см. рис. 5).

Эта же модель применялась при изучении региоселективности нуклеофильной атаки на аллильный фрагмент. Рассматривая разрыхляющую $n_\pi\text{-}d_\pi$ -орбиталь как НСМО, можно объяснить фактически более вероятное нуклеофильное присоединение к концевому атому С. Однако наклон и сдвиг аллильного лиганда приводят к искажениям, которые увеличивают вероятность атаки на центральный атом С [43]. Расчеты на уровне MP2 и экспериментальные исследования подтвердили, что при правильном выборе вспомогательного лиганда можно направить нуклеофильное присоединение на центральный атом С аллила. Так, в системе $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}_2]^+$ бидентатный σ -донор ($\text{L} = \text{TMEDA}, \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин) способствует атаке на центральный атом С, а π -акцептор ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$) — на концевые атомы углерода [44]. Однако на региоселективность нуклеофильной атаки влияет не только вспомогательный лиганд, но и заместитель в аллильном фрагменте. Например, расчеты методами MP2 и MP4(SDQ) (SDQ — Single Double Quarta — тип учитываемых возбуждений электронной системы) систем $[\text{Pd}(\text{I-CH}_2\text{X-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{PH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{H}$) показали, что взаимодействие β -заместителя с атомом палладия приводит к дезактивации наиболее замещенного и активации наименее замещенного атома углерода, тогда как вспомогательный лиганд активирует и тот и другой атом С [45]. Для подобного прогноза влияния вспомогательных лигандов и заместителя в аллильном фрагменте на региоселективность нуклеофильной атаки была использована концепция локальной электроноакцепторной способности реакционных центров [46].

Тем не менее, реакционная способность определяется не только электронными эффектами. Так, в комбинированном экспериментальном и теоретическом (методы DFT и молекулярной механики) исследовании региоселективности нуклеофильной атаки в реакциях асимметричного аллильного замещения в больших хиральных η^3 -комплексах палладия с Р, N-лигандами не удалось однозначно предсказать направление атаки из-за очень небольшой разницы в зарядах и в составе коэффициентов при АО в НСМО на концевых атомах С аллила в рассчитанных соединениях [47]. В большинстве случаев региоселективность атаки

определялась выбором пути реакции с минимальными стерическими затруднениями.

Присоединение внешнего нуклеофила с расчетом активационных барьеров одними из первых изучили авторы работы [48]. Исследование методами молекулярной динамики атаки молекулы NH_3 на два концевых положения в аллильном фрагменте комплекса $[\text{Pd}(\text{PH}_3)(\text{pyrazol})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ показало, что более предпочтительна атака в *транс*-направлении к фосфину.

Исследовалась и внутрисферная нуклеофильная атака. Например, расчеты системы $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ClL}]$, где $\text{L} = \text{NH}_{3-n}(\text{CH}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) методом DFT позволили выявить связь между составом комплекса, его строением и реакционной способностью: изменения геометрии, происходящие с ростом числа n в ряду лигандов отвечают усилению трансвлияния амина и увеличению вероятности его атаки на концевой углерод аллильного фрагмента [49].

При изучении нуклеофильной атаки использовались и более сложные модели, учитывающие влияние растворителя. Это позволило улучшить результаты расчетов. Например, при расчетах методом DFT в приближении газовой фазы реакции для системы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ атаки анионами F^- и CN^- оказались безбарьерными [50]. При использовании континуальной модели растворителя барьеры атак уже заметно различались. В другом исследовании учет растворителя позволил лучше воспроизвести экспериментальные зависимости [51].

Кроме нуклеофильной атаки на аллильный лиганд изучались и другие аспекты реакционной способности комплексов. Например, методом DFT с последующей экспериментальной проверкой изучалось влияние заместителей ($\text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$) в бензохиноне на *цис*-миграцию координированного хлоридного лиганда к η^3 -аллильному фрагменту системы $[\text{PdCl}(\text{BQ})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (BQ-бензохинон) [52].

Результаты исследования методом молекулярной механики свойств лигандов в хиральных комплексах [53] и влияния стерических эффектов на регио- и стереоселективность реакций каталитического аллилирования [54], а также *син-анти*-равновесия, наблюдаемого в этих реакциях [55], подтвердились в эксперименте.

Взаимное превращение между $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ и $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ в комплексах $[\text{M}(\text{H})(\text{PH}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), изученное методом MP4(SDQ) [56], показало, что η^3 -изомер более устойчив, чем η^1 -изомер. Дальнейшее исследование *син-анти*-изомеризации, протекающей по механизму $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$, выполненное методом DFT [57], позволило установить, что освобождающееся на стадии $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ координационное место занимают молекулы растворителя или вспомогательного лиганда, способность которых к комплексообразованию определяет скорость всего процесса. Например, моделирование изомеризации показало, что в метаноле реакция протекает медленнее, чем в воде [58]. Предпочтительное протекание реакции в сторону образования *син*-изомеров было обнаружено при расчетах хлор- и гидроксизамещенных комплексов [59], что объясняет низкую концентрацию *анти*-изомеров в эксперименте по окислению диенов.

Изучался механизм внедрения алкенов и алкинов. Например, расчеты методом DFT комплексов $[\text{PdL}(\eta^2\text{-$

$C_2H_4(\eta^3-C_3H_5)]^+$ ($L = H_2O, PH_3, Cl, CH_2=CH_2$) позволили заключить, что внедрение олефинов происходит непосредственно в η^3 -аллильный комплекс, без предварительного образования η^1 -комплекса [60].

Недавно появились работы, в которых теоретически исследованы каталитические циклы с участием η^3 -аллильных комплексов палладия. Согласно расчетам методом DFT, оптимальным направлением реакции карбонилирования аллилхлорида [61] является путь, не связанный с образованием η^3 -аллильного комплекса. А при моделировании процесса окисления 1,3-бутадиена [38] был выявлен оптимальный маршрут образования замещенных η^3 -аллильных комплексов, дальнейший распад которых в диолы связан с промежуточным формированием шестикоординационных интермедиатов. Вычисленные термодинамические и активационные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Заключение

Химия аллильных комплексов палладия за свою почти 50-летнюю историю неоднократно проходила путь по спирали от открытия новых стехиометрических реакций до создания эффективных каталитических процессов. В последнее время, возможно, происходит зарождение нового витка, связанного с достижениями синтетической и теоретической химии и значительным прогрессом инструментальных методов анализа. Квантово-химические исследования все более стимулируют экспериментальные изыскания. Расчеты поверхностей потенциальной энергии отдельных стадий и механизмов каталитических реакций в целом принципиально способны определить все возможные маршруты на пути от реагентов к продуктам. На первом описательном этапе такие расчеты призваны объяснить и систематизировать уже имеющийся огромный экспериментальный материал. Следующий этап должен носить предсказательный характер, когда расчеты предваряют эксперимент, сужают круг поиска наилучших условий проведения процесса, дают информацию об оптимальном строении реакционного центра.

Представленные выше результаты иллюстрируют и подтверждают важнейшую роль аллилпалладиевых интермедиатов во многих практически значимых процессах. Появление огромного количества новых моно- и полидентатных лигандов позволит осуществлять широкий скрининг каталитических систем с целью направленного воздействия на их производительность и селективность. Например, недавно обнаруженные лиганды нового типа — N-гетероциклические карбены — обладают некоторыми очевидными преимуществами по сравнению с другими σ -донорными лигандами [62–64].

Комплексы палладия с такими лигандами очень устойчивы и практически не диссоциируют из-за многоточечного связывания, что позволит использовать их меньшие количества. Изучение каталитических свойств комплексов этого типа представляется исключительно актуальным. Предварительные теоретические расчеты призваны оптимизировать такой поиск.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32258-а, № 05-03-08134 ОФИ-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mouceev И.И., Федоровская Э.А., Сыркин Я.К. Ж. неорганической химии, 1959, т. 4, с. 2641.
2. Smidt J., Hafner W. *Angew. Chem.*, 1959, v. 71, p. 284.
3. Tsuji J. *Palladium reagents and catalysts: innovations in organic synthesis*. John Wiley & Sons: Chichester, 1995.
4. Ogoshi S., Hirako K., Nakanishi J., Ohe K., Murai S. J. *Organomet. Chem.*, 1993, v. 445, p. C13.
5. Ogoshi S., Morita M., Kurosawa H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, p. 9020.
6. Fernández F., Gómez M., Jansat S. e. a. *Organometallics*, 2005, v. 24, p. 3946.
7. Felip F.-X., Landais Y. *J. Org. Chem.*, 2005, v. 70, p. 6441.
8. Trost B.M., Crawley M.L. *Chem. Rev.*, 2003, v. 103, p. 2921.
9. Heumann A., Réglie M. *Tetrahedron*, 1995, v. 51, p. 975.
10. Roland S., Durand J.O., Savignac M., Genet J.P. *Tetrahedron Lett.*, 1995, v. 36, p. 3007.
11. Johnson E.P., Chen G.-P., Fales K.R. e. a. *J. Org. Chem.*, 1995, v. 60, p. 6595.
12. Thorey C., Wilken J., Henin E. e. a. *Tetrahedron Lett.*, 1996, v. 36, p. 5527.
13. Боданов Г.М., Белов А.П. Ж. органической химии, 1977, т. 13, с. 932.
14. Kawatsura M., Uozumi Y., Ogasawara M. e. a. *Tetrahedron*, 2000, v. 56, p. 2247.
15. Bäckvall J.-E., Jonasson C. *Tetrahedron Lett.*, 1997, v. 38, p. 291.
16. Леванда О.Ю., Пек Г.Ю., Mouceev И.И. Ж. органической химии, 1971, т. 7, с. 217.
17. Bäckvall J.-E., Jonasson C. *Tetrahedron Lett.*, 1997, v. 38, p. 291.
18. Nilsson Y.I.M., Gatti R.G.P., Andersson P.G., Bäckvall J.-E. *Tetrahedron*, 1996, v. 52, p. 7511.
19. Евстигнеева Е.М. Дисс. ... канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1993, 107 с.
20. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. *Металлоорганическая химия*, 1991, № 4, с. 864.
21. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. *Кинетика и катализ*, 2004, т. 45, с. 188.
22. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, № 6, с. 1292.
23. Chapuis C., Jacoby D. *Applied Catalysis A: General*, 2001, v. 221, p. 93.
24. Katagari N., Takebayashi M., Kokufuda H. e. a. *J. Org. Chem.*, 1997, v. 62, p. 1580.
25. Aggarwal V.K., Monteiro N., Tarver G.J. e. a. *Ibid.*, 1996, v. 61, p. 1192.
26. Trost B.M., Greenspan P.D., Geissler H. e. a. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, v. 33, p. 2182.
27. Braun M., Opdenbusch K., Unger C. *Synlett.*, 1995, p. 1174.
28. Trost B.M., Cook G.R. *Tetrahedron Lett.*, 1996, v. 37, p. 7485.
29. Mori M., Kuroda S., Zhang C.-S., Sato Y. *J. Org. Chem.*, 1997, v. 62, p. 3263.
30. Kettle S.F.A., Mason R. *J. Organomet. Chem.*, 1966, v. 5, p. 573.
31. Brown D.A., Owens A. *Inorg. Chim. Acta*, 1971, v. 5, p. 675.
32. Sakaki S., Nishikawa M., Ohyoshi A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4062.
33. Dedieu A. *Chem. Rev.*, 2000, v. 100, p. 543.
34. Frenking G., Fröhlich N. *Ibid.*, 2000, v. 100, p. 717.
35. Nui S., Hall B.M. *Ibid.*, 2000, v. 100, p. 353.
36. El-Bahraoui J., Molina J.M., Olea D.P. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 1998, v. 426, p. 207.
37. Ткаченко О.Ю., Белов А.П. Ж. структурной химии, 2004, т. 45, с. 442.
38. Шамсиев Р.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, МИТХТ, 2005, 154 с.
39. Chatt J., Dunkanson L.A. *J. Chem. Soc.*, 1953, part III, p. 2939.
40. Norrby P.O., Åkermark B., Hæffner F. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, v. 115, p. 4859.
41. Szabo K.J. *Organomet.*, 1996, v. 15, p. 1128.

42. Sakaki S., Takeuchi K., Sugimoto M. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 2995.
43. Carfagna C., Galarini R., Linn K. e. a. Ibid., 1993, v. 12, p. 3019.
44. Aranyos A., Szabó K.J., Castaño A.M. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 1058.
45. Szabo K.J. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 7818.
46. Suzuki T., Fujimoto H. Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 370.
47. Widhalm M., Nettekoven U., Kalchhauser H. e. a. Organomet., 2002, v. 21, p. 315.
48. Blöchl P.E., Togni A. Ibid., 1996, v. 15, p. 4125.
49. Ткаченко О.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, МИТХТ, 2005, 163 с.
50. Hagelin H., Åkermark B., Norrby P.-O. Chem. Eur. J., 1999, v. 5, p. 902.
51. Delbecq F., Lapouge C. Organomet., 2000, v. 19, p. 2716.
52. Szabó K.J. Ibid., 1998, v. 17, p. 1677.
53. Pregosin P.S., Rüegger H., Salzmann R. e. a. Ibid., 1994, v. 13, p. 83.
54. Oslob J.D., Åkermark B., Helquist P. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 3015.
55. Sjögren M., Hansson S., Norrby P.-O. e. a. Ibid., 1992, v. 11, p. 3954.
56. Sakaki S., Satoh H., Shono H. e. a. Ibid., 1996, v. 15, p. 1713.
57. Solin N., Szabo K.J. Ibid., 2001, v. 20, p. 5464.
58. Шамсиев P.C., Белов A.П. Ж. неорган. химии, 2005, т. 50, с. 1499.
59. Шамсиев P.C., Белов A.П. Там же, 2005, т. 50, с. 1118.
60. Cárdenas D.J., Echavarren A.M. New J. Chem., 2004, v. 28, p. 338.
61. Carvajal M.A., Miscione G.P., Novoa J.J. e. a. Organomet., 2005, v. 24, p. 2086.
62. Ding Y., Goddard R., Purshke K.-R. Ibid., 2005, v. 24, p. 439.
63. Roland S., Audouin M., Mangeney P. Ibid., 2004, v. 23, p. 3075.
64. Ketz B.E., Cole A.P., Waymouth R.M. Ibid., 2004, v. 23, p. 2835.