

УДК 542.8:544.14

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ ФОРМЫ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

**Н.В. Звягинцев**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

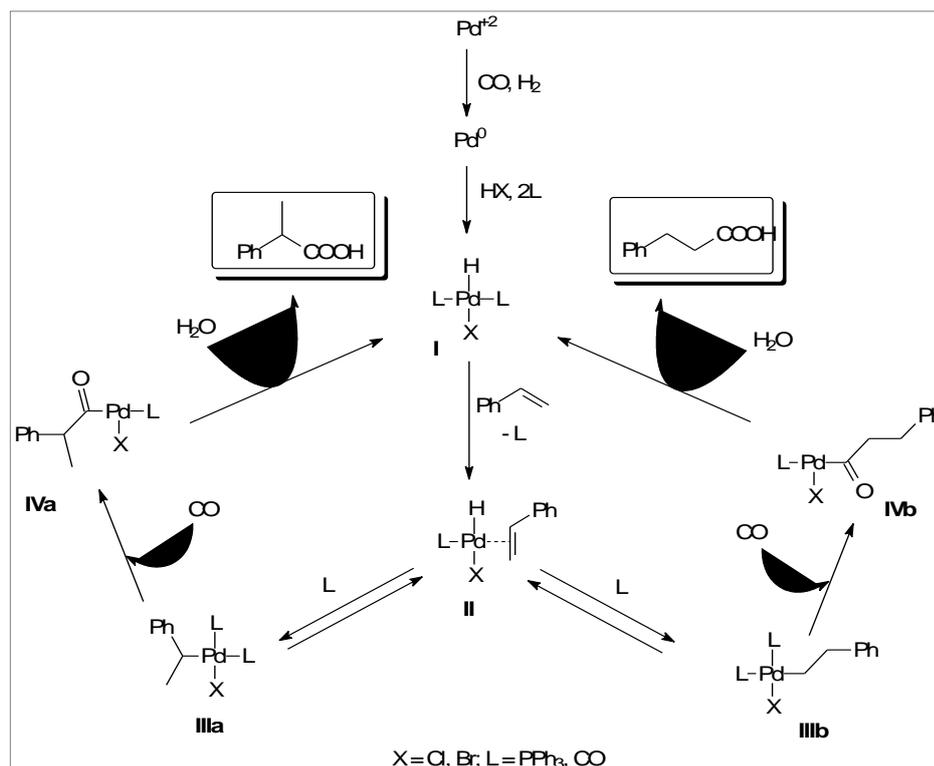
Исследована структура активной формы палладиевого катализатора реакции карбенилирования олефинов при отсутствии фосфиновых стабилизаторов. Структура данного комплекса определяет расположение лигандов при атоме палладия последующих промежуточных продуктов реакции.

**Ключевые слова:** комплексы палладия, карбенилирование олефинов, квантовая химия.

Реакция карбенилирования олефинов широко применяется в органическом синтезе. В частности, в результате карбенилирования ряда производных стирола получают нестероидные жаропонижающие препараты группы ибупрофена [1]. Поэтому интерес к исследованию механизма данной реакции весьма велик.

В общем виде механизм реакции представлен на рис. 1. В соответствии со схемой каталитически активной частицей является гидридный комплекс  $HPd(L)_2X$ , где  $L$  – лиганд (в большинстве случаев используются фосфорорганические соединения, например трифенилфосфин  $PPh_3$ ), и  $X$ -галоидный анион [2; 3]. Взаимодействие гидридного палладиевого комплекса **I** с олефином протекает по схеме с дальнейшим образованием продуктов реакции.

В случае, когда реакция проводится в присутствии трифенилфосфина, в системе образуется гидридный комплекс  $HPd(PPh_3)_2X$ . В среде ионных жидкостей, где не требуется стабилизировать систему фосфиновыми лигандами, используют каталитический предшественник  $Pd(OAc)_2$  [4, 5]. При этом активной формой катализатора является комплекс  $HPd(CO)_2X$ . Также очевидно, что при проведении реакции с трифенилфосфином возможен обмен фосфинового лиганда на более компактную молекулу  $CO$ .



Р и с . 1 . Механизм реакции карбонилирования олефинов

Как показано на схеме реакции (рис. 1), для систем с объемными лигандами предполагается их транс-положение в комплексе I. Однако в случае более компактных лигандов, например CO, где нет значительных стерических взаимодействий между лигандами, невозможно однозначно утверждать о структуре комплекса I.

В случае цис-изомера комплекса  $HPd(PPh_3)_2X$  с трифенилфосфином очевидна стерическая напряженность, связанная с расположением в пространстве объемных лигандов. Это подтверждается литературными данными, в соответствии с которыми каталитически активной частицей является комплекс  $trans-HPd(PPh_3)_2X$ . Однако в случае комплекса  $HPd(CO)_2X$  исследование стабильности различных пространственных изомеров является важной задачей.

Обмен лиганда L на молекулу олефина с образованием гидридного пи-комплекса (превращение I в II) протекает путем отделения молекулы лиганда L от комплекса I и последующего взаимодействия образовавшегося интермедиата с молекулой олефина.

Очевидно, что если в системе реализуются оба изомера, то при изучении механизма реакции необходимо учитывать возможность различного расположения лигандов в металлоорганической группе всех последующих промежуточных продуктов реакции. Это усложняет

задачу моделирования данной реакции, но является необходимым шагом исследования профиля ППЭ реакции.

Цель данной работы заключается в определении относительной стабильности изомеров комплекса **I** с компактными лигандами. На основе результатов расчета можно сделать вывод о том, какие изомеры могут реализовываться в реакционной системе.

Структура комплекса  $HPd(CO)_2X$  в литературе не рассматривалась. На рис. 2 представлены структуры цис- и транс-изомеров данного комплекса. Цис-изомер (а) обладает низшей симметрией  $C_1$ , транс-изомер – симметрией  $C_{2v}$ .

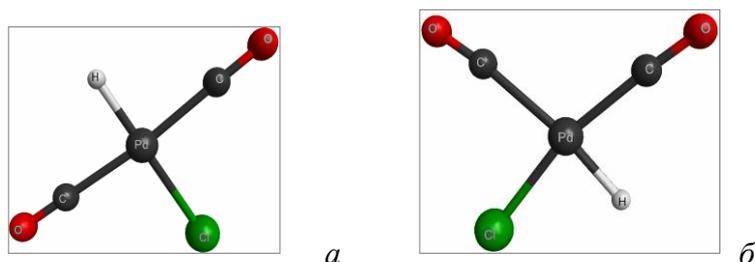


Рис. 2. Структуры транс - (а) и цис - (б) изомеров комплексов  $HPd(CO)_2X$

Теоретическое исследование комплексов  $HPd(CO)_2Cl$  проводилось путем оптимизации по всем параметрам на уровне B3LYP с использованием различных базисных наборов. Использовался базисный набор SBKJC(d,p) с соответствующим псевдопотенциалом, а также комбинированные базисные наборы LANL2DZ & 6-31G(d, p) и DZVP & 6-31G(d, p). Значения полных энергий цис- и транс-изомеров (обозначенных  $E_{trans}$  и  $E_{cis}$  соответственно) комплексов  $HPd(CO)_2Cl$ , а также разность их энергий  $\Delta E = E_{trans} - E_{cis}$ , представлены в таблице.

**Таблица**

Полные энергии  $E_{trans}$  и  $E_{cis}$  (а.е.) и их разности  $\Delta E$  (кДж/моль)

Энергия	Базис *		
	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
$E_{trans}$	-186.1785	-814.2433	-5626.8333
$E_{cis}$	-186.1765	-814.2415	-5626.8319
$\Delta E$	5.251	4.726	3.676

\* b<sub>1</sub> – SBKJC(d,p), b<sub>2</sub> – LANL2DZ+6-31G(d,p), b<sub>3</sub> – TZVP 6-31G(d,p)

В соответствии с представленными в таблице результатами расчетов, транс-изомер несколько более стабилен, чем цис-изомер. Параметры геометрического строения по данным использованных методов хорошо согласуются. В транс-изомере средние рассчитанные

длины связей Pd–C, Pd–H и Pd–Cl составляют 1.974, 1.568 и 2.411 Å соответственно. Рассчитанные длины связей Pd–C в цис-изомере указывают на определенную стерическую напряженность.

Исследование цис-изомера в кислых средах (в присутствии протона) показало, что возможна перегруппировка лигандов, в результате которой цис-изомер переходит в транс-изомер, взаимодействуя с протоном среды.

В результате данного исследования установлено, что в случае компактного лиганда CO транс-изомер также более стабилен цис-изомера. Однако разность их энергий незначительна, и при изучении механизма реакции необходимо рассматривать возможность образования в системе цис- и транс-изомеров.

Все расчеты, представленные в статье, произведены с использованием программы GAMESS/Firefly [6; 7].

#### Список литературы

1. Baird J. M., Kern L. R., Lee G. R., Morgans D. J., Sprarcino M. L. // J. Org. Chem., 1991, V. 56, 1928.
2. Петров Э. С. // Журн. Физ. Химии 1988. Т. 62, №10. С. 2858–2868.
3. Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2001. V. 176. P. 11–18.
4. Lapidus A.L., Eliseev O.L., Bondarenko T.N., Stepin N.N. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2006, V. 252, p. 245.
5. Лapidус А.Л., Елисеев О.Л., Стёпин Н.Н., Бондаренко Т.Н. // Изв. АН. Сер. хим., 2004, №11, С. 2458.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14, P. 1347–1363.
7. Alex A. Granovsky, PC GAMESS/Firefly version 7.1.F, URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

**THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURE THE ACTIVE  
FORM CATALYST OF OLEFINS CARBONYLATION REACTION**

**N. Zvyagintsev**

Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

In this paper we investigate the structure of the active form of palladium catalyst the carbonylation reaction of olefins in the absence of phosphine stabilizers. The structure of the complex determines the location of the ligands in the palladium atom, the next intermediate reaction products. **Keywords:** *complexes of palladium, carbonylation of olefins, quantum chemistry.*

*Сведения об авторах.*

ЗВЯГИНЦЕВ Николай Васильевич – м.н.с. лаборатории №30 ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. e-mail: n.zvyagintsev@gmail.com