

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С МЕТАНОЛОМ ТЕТРАФТОРОБОРАТА
БИС(ДИФЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛФОСФИН)(η^5 -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)
ПАЛЛАДИЯ(II)**

**Д.С. Суслов¹, М.В. Быков¹, М.В. Пахомова¹, Т.С. Орлов¹, З.Д. Абрамов¹,
А.В. Сучкова¹, А.А. Павлова¹, П.А. Абрамов²**

¹Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: suslov@chem.isu.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила
17.08.2023

С доработки
17.08.2023

Принята к публикации
24.08.2023

Реакцией $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ с циклопентадиеном в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ получен новый катионный комплекс палладия состава $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ (**I**). Строение комплекса **I** определено методом РСА. Теоретическое исследование в рамках DFT на уровне BP86-D3/def2-TZVP с применением методов QTAIM и NOCV-анализа позволило предположить, что гаптичность циклопентадиенильного лиганда в **I** находится в промежуточном типе координации между η^3 и η^5 . Комплексное соединение **I** демонстрирует каталитическую активность в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, характеризуемую значением числа оборотов катализатора до $\text{TON} = 43100$ (моль $\cdot$ BD)/(моль $\cdot$ Pd) за 6 ч с селективностью по теломерам 76 %.

DOI: 10.26902/JSC_id118772
EDN: HUPJAE

Ключевые слова: палладий(II), дифенилциклогексилфосфин, циклопентадиенил, теломеризация бутадиена.

ВВЕДЕНИЕ

Установление в середине XX в. строения ферроцена (бис- η^5 -циклопентадиенилжелезо(II)) [1, 2] вдохновило химиков на широкое изучение циклопентадиенильных комплексов переходных металлов. Ферроцен оказался очень стабильным и надежным соединением железа с лигандами состава C_5H_5^- за счет образования прочной многоцентровой связи, формально представляющей собой сочетание одной ковалентной σ -связи и двух координационных π -связей. Энергия диссоциации этой связи составляет около 80–90 ккал/моль [3, 4], что сравнимо с энергиями одинарных связей C—C в алканах [5]. Вскоре после определения структуры ферроцена и синтеза других металлоценов со структурой типа «сэндвич» Фишер и Хафнер сообщили о синтезе тетракарбонил(η^5 -циклопентадиенил) ванадия $(\text{Cr})\text{V}(\text{CO})_4$ ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) [6]. В более поздних работах опубликованы данные по синтезу комплексов марганца и кобальта $(\text{Cr})\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $(\text{Cr})\text{Co}(\text{CO})_2$ [7, 8]. Поскольку атом металла в этих соединениях только с одной стороны окружен циклопентадиенильным кольцом (как в металлоценах), а с другой стороны связан с обыч-

ными лигандами, структура напоминает «полусэндвич». Такие «полусэндвичевые» комплексы с лабильными вспомогательными лигандами, например СО, олефины и галогениды, оказались более реакционно-способными, чем металлоцены. Они ведут себя как основания Льюиса и, реагируя с широким спектром электрофилов, образуют продукты с новой связью металл–элемент [9, 10]. Поэтому Cr^- -анион может служить хорошим вспомогательным лигандом для дизайна катализаторов.

Несмотря на широкое применение циклопентадиенильных комплексов различных переходных металлов и большое количество их исследований [11–16], химия циклопентадиенильных соединений палладия, особенно катионных, изучена в меньшей степени. Это может быть связано с ограничениями для существующих способов их получения, которые можно классифицировать по природе реагирующих веществ. Известны следующие варианты синтеза: (1) взаимодействием дигалогенидных диеновых комплексов палладия состава (диен) PdBr_2 с циклопентадиенильными комплексами железа $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$, приводящим к образованию катионных комплексов состава $[(\text{диен})\text{Pd}(\text{Cp})][\text{FeBr}_4]$, где диен = Ph_4C_4 , C_8H_{12} , $\text{X} = \text{Br}$, $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2$ [17, 18]; (2) взаимодействием галогенидных η^5 -иленных комплексов палладия $[(\eta^5\text{-ил})\text{PdX}]_2$ с циклопентадиенилом таллия (или натрия) при последующей атаке образовавшихся комплексов-интермедиатов $(\eta^5\text{-ил})\text{PdCr}$ электрофилами (например, $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$), приводящей к образованию $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PdCp}]\text{BF}_4$, где $\eta^5\text{-ил} = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{асас}$ или $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ОМе}$, $\text{X} = \text{Cl}$ или Br , $\text{асас} = \text{ацетилацетонат}$, $\text{C}_8\text{H}_{12} = 1,5$ -циклооктадиен [19, 20]; (3) взаимодействием дигалогенидных фосфиновых комплексов палладия общей формулы $\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_4\text{X}_4$ с циклопентадиенилом таллия и при последующем добавлении либо олефина и солей серебра AgY [21], либо фосфина (например, PEt_3), где $\text{R} = \text{Et}$, Ph , Bu ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{Y} = \text{ClO}_4$, BF_4 [22]; (4) взаимодействием дихлоридных комплексов палладия PdCl_2L_2 с солями серебра AgY и при последующем добавлении циклопентадиена, где $\text{Y} = \text{PF}_6$, NO_3 , L или L_2 – монодентатные или бидентатные фосфор-, мышьяк- и сурьмасодержащие соединения [23–25].

Недавно нами предложен маршрут синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с моно- и бидентатными фосфинами [26] путем взаимодействия катионных ацетилацетонатных комплексов палладия непосредственно с циклопентадиеном в присутствии эфира трифторида бора при комнатной температуре. Новый способ синтеза [26] имеет ряд преимуществ, он не требует использования токсичного [27] циклопентадиенила таллия, солей серебра или таллия, содержащих слабокоординирующий анион, а также исключает дополнительную стадию отделения продуктов реакции (катионных комплексов палладия) от галогенидов этих металлов. При этом исходные ацетилацетонатные комплексы могут быть синтезированы практически с количественными выходами методом лигандного замещения ацетонитрила в комплексе $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ [28, 29], получаемого путем взаимодействия коммерчески доступных реактивов: $\text{Pd}(\text{асас})_2$, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ и MeCN [30]. С другой стороны, каталитические свойства циклопентадиенильных комплексов палладия также слабо изучены, о чем свидетельствует небольшое количество публикаций, посвященных исследованиям свойств нейтральных циклопентадиенильных комплексов палладия в реакции Соногаширы (без медьсодержащих сокатализаторов) [31], полимеризации норборнена [32, 33] и реакции бензилирования активированных соединений метина (без добавок основания) [34].

В настоящей работе сообщается о синтезе и исследовании структуры нового комплекса бис(дифенилциклогексилфосфин-кР)(η^5 -циклопентадиенил)палладия(II) тетрафторобората, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ (**I**) на основе данных РСА, также представлены результаты изучения каталитических свойств **I** в реакции теломеризации 1,3-бутадиена (BD) с метанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона (ОСЧ) или в вакууме с помощью стандартной аппаратуры Шленка. Аргон (Арника-Пром-Сервис) перед применением очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО «Вектон»), КОН (ЗАО «Вектон») и молекулярными ситами 4 Å (Aldrich). Исходные реагенты использовали из коммерчески доступных источников (Acros Organics, Sigma-Aldrich, ABCR или

Вектон). Диэтиловый эфир (99 %) (ЗАО «Вектон») очищали перегонкой в атмосфере аргона над натрием в присутствии бензофенон-кетила. CH_2Cl_2 (ХЧ) (ЗАО «Вектон»), CH_3CN (99.9 %) (ЗАО «Вектон»), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (ХЧ) (ЗАО «Вектон»), ацетон (ЧДА) (ЗАО «Вектон») и метанол (99 %) (ЗАО «Вектон») кипятили, перегоняли в присутствии CaH_2 (ЗАО «Вектон») и хранили в бутылках из темного стекла над цеолитами 3 Å (ABCR). Циклопентадиен получали непосредственно перед применением путем термической ретро-реакции Дильса–Альдера из дициклопентадиена (95 %) (Acros Organics). Эфират трифторида бора (ЗАО «Вектон») перегоняли над гидридом кальция также непосредственно перед синтезом. Остальные реактивы, приобретенные в Acros Organics, Sigma-Aldrich и ABCR, использовались без дополнительной очистки. Всю стеклянную посуду сушили не менее 2 ч в сушильном шкафу при 150 °C и охлаждали в атмосфере аргона. $\text{Pd}(\text{acac})_2$ синтезирован согласно [35] и очищен перекристаллизацией из ацетона. $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ синтезировали по методике, описанной в [28].

ИК спектры образцов регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ-801. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400. Масс-спектры получены на HR-TOF-ESI-MS Agilent 6210 в режиме регистрации положительных ионов.

Синтез I. К желтому раствору комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ (0.250 г, 0.30 ммоль) в смеси растворителей 5 мл MeOH и 3 мл CH_2Cl_2 добавили 0.18 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.51 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения данного раствора до 0 °C 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.) в течение 8 ч, выход составил 0.183 г (76.4 % от теоретического). Кристаллы, пригодные для PCA, получены диффузией толуола в раствор I в ацетонитриле. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$ – С 61.94, Н 5.96; экспериментально получено – С 61.87, Н 6.01. ЭСИ-МС (режим съемки положительных ионов, MeCN): m/z 707.22 $[\text{M}]^+$. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , 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}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 133.23 (вирт. т, $J = 5.3$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph,ortho}}$), 130.99 (с, $\text{C}_{\text{Ph,para}}$), 129.04 (вирт. т, $^1J(\text{P}, \text{C}_{\text{Ph,ipso}}) = 22.9$ Гц), 128.48 (вирт. т, $J = 5.2$ Гц, $\text{C}_{\text{Ph,meta}}$), 102.66 (с, C_{Cp}), 38.52 (вирт. т, $J = 12.5$ Гц, $\text{CH}_{\text{Cy},1}$), 29.33 (с, C_{Cy}), 26.17 (вирт. т, $J = 6.2$ Гц, C_{Cy}), 25.33 (с, $\text{C}_{\text{Cy},4}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_3CN , 25 °C): δ , м.д.: 38.57 (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3145 (очень слабая интенсивность полосы) о. сл., 3124 о. сл., 3103 о. сл., 3092 (средняя интенсивность полосы) ср. $\nu(\text{C}—\text{H}$ от Cp); 3075 (плечо) пл., 3058 ср., 3028 сл., 3005 сл., 2989 сл. $\nu(\text{C}—\text{H}$ от Ph); 2934 (сильная интенсивность полосы) с. $\nu_{\text{as}}(\text{C}—\text{H}$ от CH_2 в Cy); 2855 с. $\nu_{\text{s}}(\text{C}—\text{H}$ от CH_2 в Cy); 1586 сл., 1573 сл., 1483 с., 1434 (очень сильная интенсивность) о.с. $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ph) и деформация фенильных колец; 1454 с. $\delta(\text{CCH}$, ножничные от CH_2 в Cy); 1401 ср., 1358 ср., 1314 ср. $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Cp) и деформация циклопентадиенильного кольца; 1348 сл., 1337 сл., 1329 сл., 1296 сл., 1265 сл. $\delta(\text{CCH}$, веерные от CH_2 в Cy); 1279 ср., 1186 сл. и 1160 сл. $\delta(\text{CCH}$, плоскостные от Cp, основной вклад) и $\delta(\text{CCH}$, плоскостные от Ph); 1211 сл., 1178 сл. и 1118 ср. $\delta(\text{CCH}$, крутильные от CH_2 в Cy); 1093 пл., 1055 о.с., 1038 пл. $\nu_{\text{as}}(\text{B}—\text{F})$; 1084 ср. $\delta(\text{CCH}$, плоскостные от Ph) и деформация фенильного кольца; 1025 (пл.) $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ph и Cp) и деформация колец; 999 ср. $\nu(\text{C}—\text{C}$ от Cy) и $\nu(\text{C}=\text{C}$ от Ph) и деформация колец; 969 сл., 922 ср. $\delta(\text{CCCH}$, маятниковые от CH_2 в Cy) и $\delta(\text{CCCH}$, вне плоскостные от Ph) и деформация колец; 889 ср., 854 ср., 818 ср. $\delta(\text{CCCH}$, маятниковые от CH_2 в Cy) и деформация циклогексильных колец; 831 ср., 790 ср. $\delta(\text{CCCH}$, вне плоскостные от Cp); 756 с. $\delta(\text{CCCH}$, вне плоскостные от Cp), $\nu(\text{P}—\text{C}_{\text{Ar}}$ от Ph, в противофазе) и $\nu_{\text{s}}(\text{B}—\text{F})$; 744 пл. $\delta(\text{CCCH}$, вне плоскостные от Ph); 738 с. $\delta(\text{CCCH}$, маятниковые от CH_2 в Cy) и $\nu(\text{P}—\text{C}$ от Cy), 698 с. $\delta(\text{CCCH}$, вне плоскостные от Ph) и $\nu(\text{P}—\text{C}_{\text{Ar}}$ от Ph, в фазе); 618 сл. деформация фенильных и циклогексильных колец.

РСА. Дифракционные данные для монокристалла соединения **I** получены при 150 К на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III с использованием монохроматического MoK_α излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS (набор ПО Bruker Apex3: Apex3, SADABS-2016/2 и SAINT, версия 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017), кристаллические структуры расшифрованы по программе SHELXT [36] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием SHELX 2019/3 [37] в программе ShelXle [38]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC №2288969; данные могут быть получены по запросу по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Структуры исследованных соединений оптимизировали в рамках программного пакета ORCA [39, 40] (версия 5.0.3) в приближении DFT-BP86 [41, 42] по алгоритму RI (resolution of the identity approximation) [43] и с учетом дисперсионных поправок по методу Гримме (D3BJ) [44, 45]. Для расчетов оптимальной геометрии использовали базисные наборы Карлсруэ [46, 47] def2-SVP (C, H, B, F, O), def2-TZVP (P, Pd) и эффективный остоновый потенциал (ECP) для Pd [48]. Применимость функционала BP86 для предсказания структур соединений переходных металлов хорошо известна [49–54]. Топологический анализ распределения электронной плотности, определенной из расчетов методом PBE0 (базисные наборы: def2-TZVP (C, H, B, F, O), def2-TZVPP (P, Pd)) по квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) [55], а также локализацию занятых молекулярных орбиталей осуществляли с помощью программы Multiwfn (версия 3.8) [56]. Анализ и подготовку файлов для визуализации взаимодействия фрагментов

Т а б л и ц а 1

Детали РСА эксперимента и результаты уточнения структуры комплекса **I**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pd}$
M_r	794.93
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1$
$a, b, c, \text{\AA}$	10.0357(2), 17.8881(3), 10.7119(2)
β , град.	107.306(1)
$V, \text{\AA}^3$	1835.94(6)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.438
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.64
$F(000)$	820
Размер кристалла, мм	0.18×0.10×0.10
Область сканирования, град.	$\theta_{\text{max}} = 33.3, \theta_{\text{min}} = 2.0$
Диапазон индексов h, k, l	$-15 \leq h \leq 14, -27 \leq k \leq 27, -16 \leq l \leq 16$
N_{hkl} измеренных, независимых, с $I > 2\sigma(I)$	44312, 13979, 12663
R_{int}	0.038
$R(F^2 > 2\sigma(F^2)), wR(F^2), S$	0.036, 0.083, 1.04
Остаточная электронная плотность (max / min), $\text{e/\AA}^3$	1.21 / –0.83

Примечание. Программное обеспечение: APEX3 (Bruker-AXS, 2016), SAINT (Bruker-AXS, 2016), SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014), SHELXL2019/3 (Sheldrick, 2019).

Cr^- и $[\text{Pd}(\text{PCyPh}_2)_2]^{2+}$ по методу NOCV (натуральных орбиталей для химической валентности) [57–59] проводили в этих же программах с учетом ограничений ORCA на анализ только для систем с закрытой оболочкой.

Методика теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Все эксперименты проводили в пальчиковых автоклавах из нержавеющей стали объемом 20 мл. В подготовленный реактор (просушенный, заполненный аргонном и снабженный магнитным мешальником) поместили навеску комплекса **I** (в большинстве экспериментов 0.0016 г / 2.03 мкмоль). Далее в реактор конденсировали 1,3-бутадиен (97.5 ммоль), контроль осуществляли методом вольюметрии (2.5 л газообразного бутадиена при нормальных условиях). После этого в реактор с помощью шприца с длинной иглой вводили необходимое количество метанола (в большинстве экспериментов 48.8 ммоль). Затем реактор закрывали, перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин (для инициирования) и помещали в масляную баню с необходимой температурой (в большинстве экспериментов 70 °C). Реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при 700 об./мин в течение 3 ч, 6 ч или 9 ч. Реакцию останавливали путем охлаждения в бане со льдом. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием с плазменно-ионизационным детектором, коэффициент отклика для теломеров определяли, используя чистую фракцию теломеров, полученную после вакуумной перегонки реакционной смеси (идентифицировано с помощью газожидкостной хроматографии МС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тетрафтороборат бис(дифенилциклогексилфосфин)(η^5 -циклопентадиенил)палладия(II) получен (схема 1) при взаимодействии в смеси метанола и хлористого метилена тетрафторобората бис(дифенилциклогексилфосфин)(ацетилацетонато)палладия(II): с 15 эквивалентами циклопентадиена, в присутствии пяти эквивалентов эфира трифторида бора, при комнатной температуре. В ходе синтеза наблюдалось изменение окраски раствора с желтого на фиолетовый.

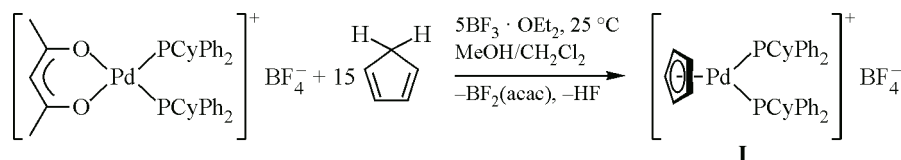


Схема 1. Синтез комплекса **I**

По данным РСА для **I** определена кристаллическая структура. Структурные исследования показали, что обсуждаемое соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$ моноклинной сингонии (параметр Флэка $-0.031(8)$). В комплексе **I** атом Pd(II) (рис. 1) координирует циклопентадиенильный лиганд (формально два атома углерода, C1, C4) и два атома фосфора двух RPh_2Cu -лигандов. Координационная сфера палладия в **I** характеризуется некоторым искажением плоской геометрии координационного полиэдра центрального атома: $\angle \text{P1—Pd1—P2} = 101.00(3)^\circ$, минимальный угол между плоскостями C1—Pd1—C4 и P1—Pd1—P2 составляет 10.83° , выходы атомов углерода C1 и C4 из плоскости P1—Pd1—P2 равны $0.018 \text{ \AA}$ и $0.363 \text{ \AA}$ соответственно. Для сравнения, в комплексе $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ минимальный угол между плоскостями O1—Pd1—O2 и P1—Pd1—P2 не превышает 6.39° [28]. Расчет конического угла (Θ) дифенилциклогексилфосфина в **I** из данных РСА по уравнению, предложенному в [60], дает значение 158° , близкое к рассчитанному для *транс*- $\text{PdCl}_2(\text{PCyPh}_2)_2$ ($\Theta = 151^\circ$) [61]. Длины связей Pd—C и Pd—P в **I** находятся в интервале $2.252(4)$ – $2.382(4) \text{ \AA}$ и $2.3014(7)$ – $2.2894(8) \text{ \AA}$ соответственно. В целом обсуждаемые значения длин связей сходны с иными представителями комплексов семейства $[\text{Pd}(\text{Cr})(\text{PR}_3)_2]\text{X}$ и некоторых других аналогичных соединений (табл. 2).

В структуре **I** плоскость, содержащая металл и два атома фосфора лиганда, находится под углом 86.44° к усредненной плоскости, проведенной через атомы углерода Cr. При этом, рас-

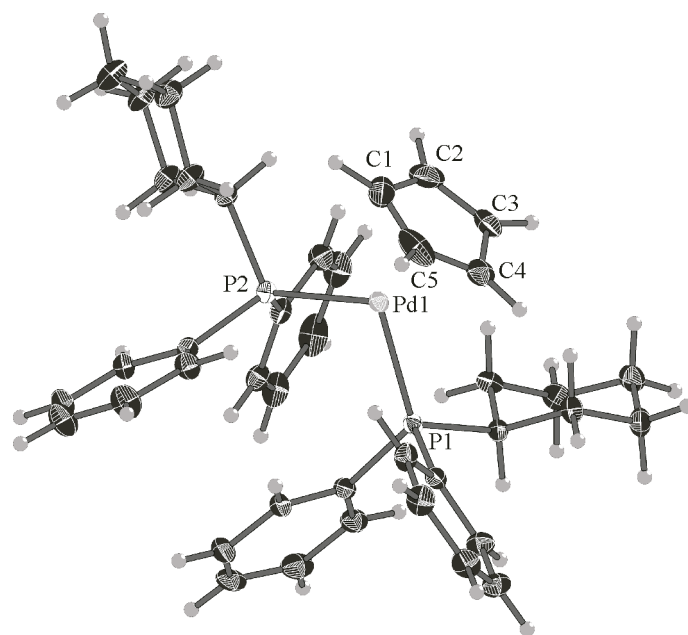


Рис. 1. Строение катиона $[\text{CpPd}(\text{PPhCy})_2]^+$ в кристаллической структуре комплекса **1** по данным РСА. Тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности

Т а б л и ц а 2

Длины связей Pd—C и Pd—P в некоторых комплексах палладия

Комплекс	Pd—C, Å	M—P, Å	Литература
$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	2.268(2)–2.372(2)	2.2880(6)–2.2685(6)	[26]
$[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{ClO}_4$	2.252(8)–2.343(6)	2.250(2)–2.253(2)	[24]
$[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$	—	2.2766(9)–2.2835(8)	[28]
<i>транс</i> - $\text{PdCl}_2(\text{PCyPh}_2)_2$	—	2.3256(10)	[61]
$\text{Pd}^0(\text{PCyPh}_2)_3$	—	2.308(1)–2.315(1)	[62]
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PCyPh}_2)$	—	2.2328(6)	[63]

стояния Pd1—C1 и Pd1—C4, равные 2.316(4) Å и 2.252(4) Å, оказываются несколько короче таковых Pd1—C2, Pd1—C3 и Pd1—C5 (2.382(4) Å, 2.378(4) Å и 2.336(4) Å соответственно). Согласно классификации типов конформации для полусэндвичевых комплексов переходных металлов [64], расположение цикlopentadiенильного цикла относительно плоскости L—M—L можно охарактеризовать как заторможенное (схема 2a) или заслоненное (схема 2b). Эти две конформации отличаются друг от друга вращением на $\sim 18^\circ$ цикlopentadiенильного кольца вокруг вектора направленного к металлу от центра Cp. Заслоненный тип конформации по данным РСА сообщали для комплексных катионов *цис*-бис-фосфиновых комплексов палладия, например, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ и $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ [24–26], в то же время для комплексных катионов типа $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{P}^*\text{P})]^+$ (где $\text{P}^*\text{P} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppb}$) типична заторможенная конформация цикло-



Схема 2. Расположение цикlopentadiенильного цикла: заторможенное (a), заслоненное (b) и промежуточное (c)

пентадиенильного лиганда [24–26, 65]. Обсуждаемый структурный фрагмент в комплексе **I** находится в промежуточном положении между двумя предельными случаями (схема 2с). Об этом свидетельствует и анализ длин связей С—С циклопентадиенила в **I**. Связь $l(\text{C2—C3}) = 1.366(5) \text{ \AA}$ в **I** короче остальных аналогичных связей в кольце ($l(\text{C1—C2}) = 1.427(7) \text{ \AA}$, $l(\text{C3—C4}) = 1.441(6) \text{ \AA}$, $l(\text{C4—C5}) = 1.430(6) \text{ \AA}$, $l(\text{C5—C1}) = 1.390(6) \text{ \AA}$) и близка по длине к двойной связи в циклопентадиене ($1.356 \text{ \AA}$, согласно расчету CCD/сс-pVDZ из [66]). Практически аналогичная последовательность длин связей циклопентадиениле наблюдалась ранее в димере $(\mu\text{-Cr})_2\{\text{Pd}(\text{PEt}_3)\}_2$, для которого авторы [67] предполагают η^3 -тип связывания. В то же время другой индикатор гаптической (предложен [68] для инденильных комплексов) – угол перегиба пятичленного кольца (двугранный угол между плоскостями, определяемыми тремя «аллильными» и «бензоидными» атомами углерода [68]), для **I** составляет 7.4° и не выходит из диапазона η^5 -комплексов (η^3 -комплексы характеризуются значениями угла $20\text{--}26^\circ$ [69–71]).

Анализ межмолекулярных расстояний свидетельствует о наличии коротких контактов между атомами фтора тетрафтороборатного аниона и атомами водорода циклопентадиенильного и фенильных фрагментов ($l = 2.467\text{--}2.568 \text{ \AA}$), что меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и F ($2.67 \text{ \AA}$). В свою очередь, анализ длин связей и углов иона $[\text{BF}_4]^-$ указывает на искажение его тетраэдрической геометрии (например, $l(\text{B1—Fi}) = 1.354(6)\text{--}1.376(7) \text{ \AA}$). 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 наличествуют межмолекулярные С—H... π и H...F контакты.

С целью уточнения природы данных взаимодействий в **I** мы провели квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (PBE0/def2-TZVPP) и топологический анализ распределения электронной плотности по методу квантовой теории атомов в молекулах [55]. Ранее такой подход успешно применяли для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий в металлокомплексах [72–74]. Для расчета использовалась стартовая геометрия металлокомплекса **I** из данных PCA 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, а также в молекулярной структуре по данным PCA составляет $0.0611 \text{ \AA}$. Расчет этого параметра с учетом всех атомов комплекса **I** дает СКО, равное $0.4595 \text{ \AA}$, что главным образом обусловлено изменением геометрического положения аниона и заместителей при атоме фосфора (рис. 2а). Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, плотностей суммарной, потенциальной и кинетической энергий в некоторых критических точках связей (3, –1) (табл. 3), соответствующих взаимодействиям H...F в **I**, типичны для такого рода контактов с участием атомов фтора [75, 76]. 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 **I** варьируется в диапазоне $3.1\text{--}4.0$ ккал/моль в вакууме и $1.8\text{--}2.9$ ккал/моль с учетом окружения кристалла (табл. 3). Наиболее сильное взаимодействие наблюдается между атомом водорода циклопентадиенила (H5A) и атомом F3 аниона, для которого в качестве иллюстрации на рис. 2b представлена карта распределения градиента электронной плотности. Для определения типа связываний удобно использовать отношение $k = |V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, которое согласно [77] позволяет классифицировать ван-дер-ваальсовы ($k = 0\text{--}0.8$), водородные ($1\text{--}1.5$) и ковалентные (>2) связи, а также комплексы с переносом заряда или координационные связи ($1.0\text{--}1.8$). Значение индикатора $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 1$ (табл. 3) в критических точках связей (3, –1) также соответствует нековалентным взаимодействиям H...F в **I**.

При анализе топологических характеристик связей для DFT-модели **I** в пространстве между атомом палладия и η^5 -циклопентадиенилом обнаружено две критических точки типа (3, –1), при этом координаты данных точек расположены в плоскости координационного полиэдра и соединяют атом палладия с атомами углерода C1 и C4. Присутствие указанных точек – необходи-

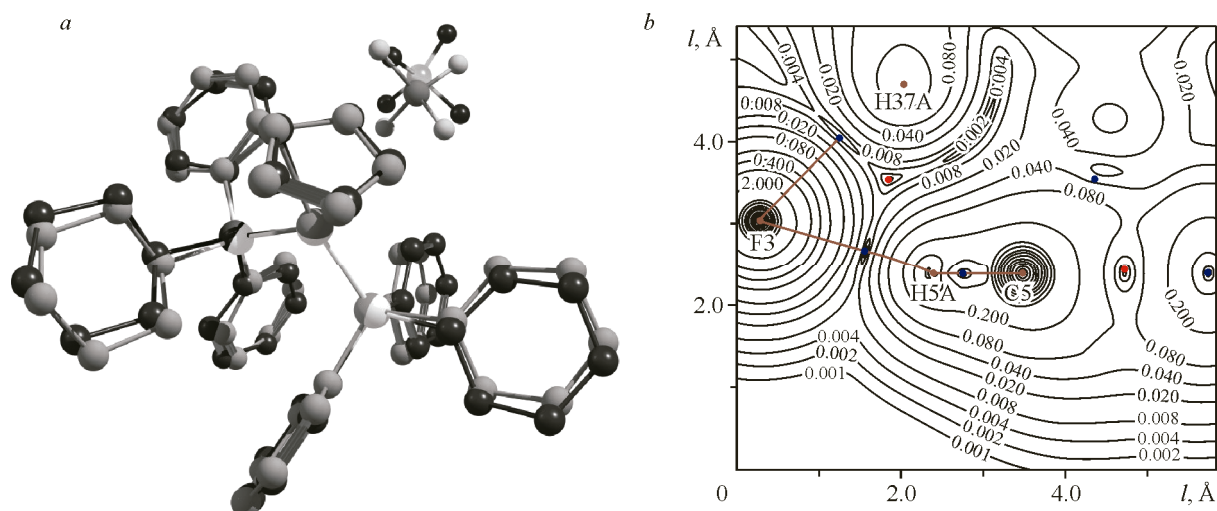


Рис. 2. Визуальное сравнение координат расчетной модели молекулы **I** (серым) и данных PCA (черным) (a); карта распределения градиента электронной плотности в модели молекулы **I** (CPCM), плоскость сечения проведена через атомы цикlopentadiенила (C5, H5A) и аниона (F3), нумерация атомов приведена аналогично PCA, цветными точками обозначены критические точки (3, –1) и (3, –3) (b) (см. эл. версию)

Т а б л и ц а 3

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 $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (а.е.) в критических точках связей (3, –1), соответствующих взаимодействиям C—H $\cdots$ F—B (водородные связи) и Pd—C в модели **I** по результатам DFT-расчетов, длины данных контактов (l , Å) и их оценочные энергии (E , ккал/моль)

Атомы	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	$E^{\#1}$	$E^{\#2}$	l
В вакууме										
H _{Cp} ...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 _{1,Cp}	0.0624	0.1821	–0.0680	0.0568	–0.0112	0.229	1.198	21.3	—	2.347
Pd...C _{4,Cp}	0.0669	0.1662	–0.0719	0.0568	–0.0152	0.249	1.268	22.6	—	2.295
CPCM, $\epsilon = \infty$										
H _{Cp} ...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 _{1,Cp}	0.0636	0.1766	–0.0686	0.0564	–0.0122	0.229	1.217	21.5	—	2.333
Pd...C _{4,Cp}	0.0664	0.1680	–0.0664	0.0559	–0.0139	0.242	1.249	21.9	—	2.311

^{#1} $E = -0.5V(\mathbf{r})$ [75, 78].

^{#2} $E = 0.429G(\mathbf{r})$ [79].

мое условие существования межатомной связи [55]. При расчете с использованием только для комплексного катиона **I** стартовых координат из данных PCA с последующей оптимизацией геометрии в вакууме в Γ^+ обнаруживается еще одна дополнительная критическая точка такого же типа на пути между Pd1 и C5 (рис. 3a, табл. 4). Неэквивалентность контактов Pd—C(Cp)

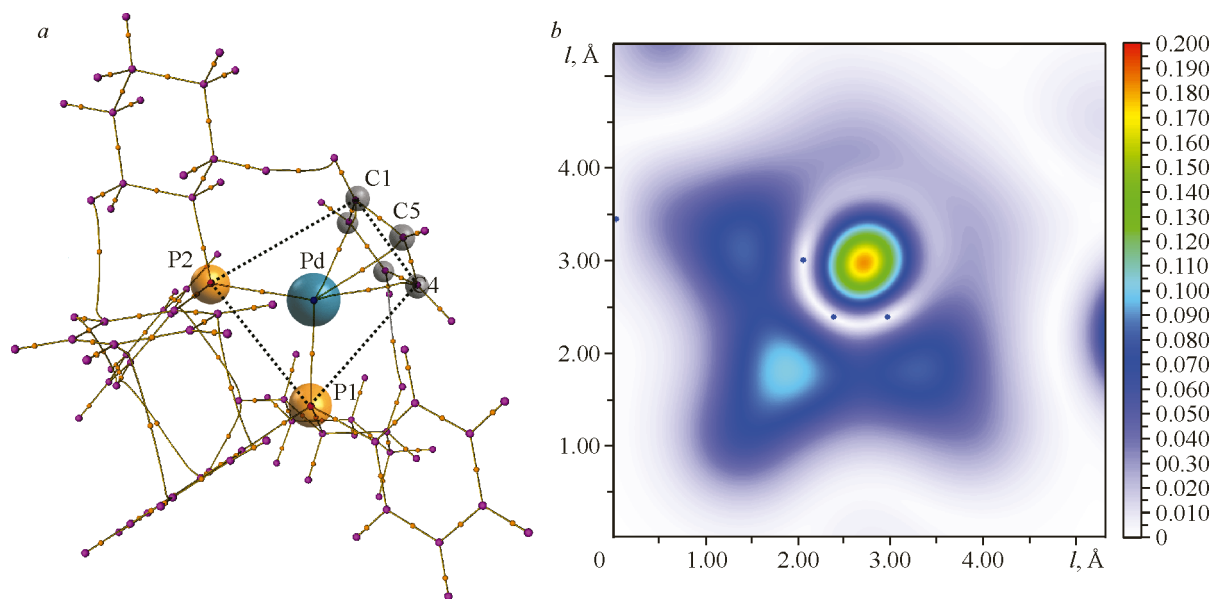


Рис. 3. Молекулярный граф Γ^+ : критические точки (3, -1) – оранжевого цвета и (3, +3) – фиолетового цвета (см. эл. версию), пунктирной линией представлен воображаемый координационный полиэдр (a); распределение градиента электронной плотности в плоскости, параллельной Sr-кольцу и проведенной через обнаруженные в нем критические точки (3, -1) (b)

Т а б л и ц а 4

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 $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ (а.е.) в критических точках связей (3, -1), соответствующих взаимодействиям Pd—P, Pd—C и C—C в модели Γ^+ по результатам DFT-расчетов в вакууме, длины данных контактов (l , Å) и их оценочные энергии (E , ккал/моль) по уравнению Эстинозы

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})$	$E^{\#1}$	l
Pd1—C1	0.0628	0.1698	-0.0666	0.0545	-0.0121	0.230	1.79	1.22	20.9	2.339
Pd1—C4	0.0648	0.1672	-0.0681	0.0550	-0.0132	0.236	1.38	1.24	21.4	2.323
Pd1—C5	0.0622	0.2073	-0.0773	0.0626	-0.0108	0.195	12.0	1.17	23.0	2.341
C1—C2	0.2760	-0.7227	-0.3446	0.0820	-0.2627	1.733	0.14	-4.20	—	1.464
C2—C3	0.3107	-0.8648	-0.4375	0.1107	-0.3268	2.057	0.25	-3.95	—	1.400
C3—C4	0.2765	-0.7230	-0.3465	0.0829	-0.2636	1.738	0.15	-4.18	—	1.463
C4—C5	0.2915	-0.7775	-0.3874	0.0965	-0.2909	1.876	0.21	-4.01	—	1.433
C5—C1	0.2952	-0.7943	-0.3970	0.0992	-0.2978	1.911	0.22	-4.00	—	1.426
Pd1—P1	0.1079	0.0900	-0.1151	0.0688	-0.0463	0.349	0.03	-1.67	36.1	2.274
Pd1—P2	0.1124	0.0860	-0.1221	0.0718	-0.0503	0.361	0.04	-1.70	38.3	2.254

^{#1} $E = -0.5V(\mathbf{r})$ [75, 78], указанное выражение помимо оценки энергии водородных связей было эффективно использовано для оценки энергии дативных связей в соединениях олова [85].

также наблюдается в распределении градиента электронной плотности (рис. 3b). 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 топологи-

ческого исследования молекул скошенных титаноценов [80, 81], где также наблюдалось две или три критические 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 [81–84]. Как видно из данных табл. 4, 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 [75, 78] из данных, сообщенных ранее для ферроцена и рутеноцена (35–36 ккал/моль) [81–84]. Кроме того, наблюдается отличие связи Pd1—C5 от остальных по величине эллиптичности, это вероятно и определяет ее неустойчивость. Стоит отметить, что в расчетных моделях непосредственно комплекса **I** вблизи этой точки пространства наблюдается кольцевая критическая точка типа (3, +1). Аналогичная особенность отмечалась ранее при исследовании комплекса $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ [82, 84].

Также произведен анализ результатов DFT-расчета катиона I^+ 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 [57–59, 86]. Для указанной цели I^+ 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, а вклады различных типов взаимодействий – орбитального, стерического (комбинированный вклад электростатического взаимодействия и отталкивания по Паули), дисперсионного, -144.1 ккал/моль, -90.3 ккал/моль, -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 [87] 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 [4]. По методу NOCV долю изменения энергии при орбитальном взаимодействии ($\Delta E_{\text{orb}} = -144.1$ ккал/моль) разделяют на комплементарные пары NOCV, представляющие собой орбитальные взаимодействия между фрагментами $[\text{Pd}(\text{PCyPh}_2)_2]^{2+}$ и Cr^- . Для каждой пары NOCV (так называемого канала NOCV) можно рассчитать график изменения электронной плотности ($\Delta\rho_k$), который представляет собой перенос заряда между молекулярными фрагментами, и его соответствующий энергетический вклад (ΔE_k) в ΔE_{orb} [57–59]. 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 (рис. 4). Следует подчеркнуть, что, несмотря на большое количество полученных для I^+ NOCV орбиталей (170), обнаруживаются доминирующие каналы, которые характеризуют отдельные компоненты химической связи.

$\Delta\rho_k$ в случае I^+ визуализированы для всех пар NOCV, в которых $\Delta E_i \leq -3$ ккал/моль (рис. 4). 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 C1 и C4 (σ -донор), а также частично с орбиталей металла на связь Pd—P (рис. 4a). Представленные на рис. 4b и c $\Delta\rho_2$ и $\Delta\rho_3$ отражают аналогичный перенос в область между Pd и C5, а также частично между Pd, C2 и C3. Однако визуальный анализ суммы $\Delta\rho = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 + \Delta\rho_3$ (рис. 4d) 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 $\Delta\rho_4 + \Delta\rho_5$ (рис. 4e) вносит несущественный энергетический вклад в понижение ΔE_{orb} (около 6 %). В рамках QTAИМ-анализа координацию циклопентадиенила в I^+ следует отнести к η^3 -типу, с другой стороны, как видно из рис. 4, перенос электронной плотности осуществляется со всей поверхности кольца и в связывании участвуют пять атомов углерода. В отличие от η^3 -аллильных или η^3 -инденильных лигандов, которые связываются с металлическим центром как «чистые» трех-

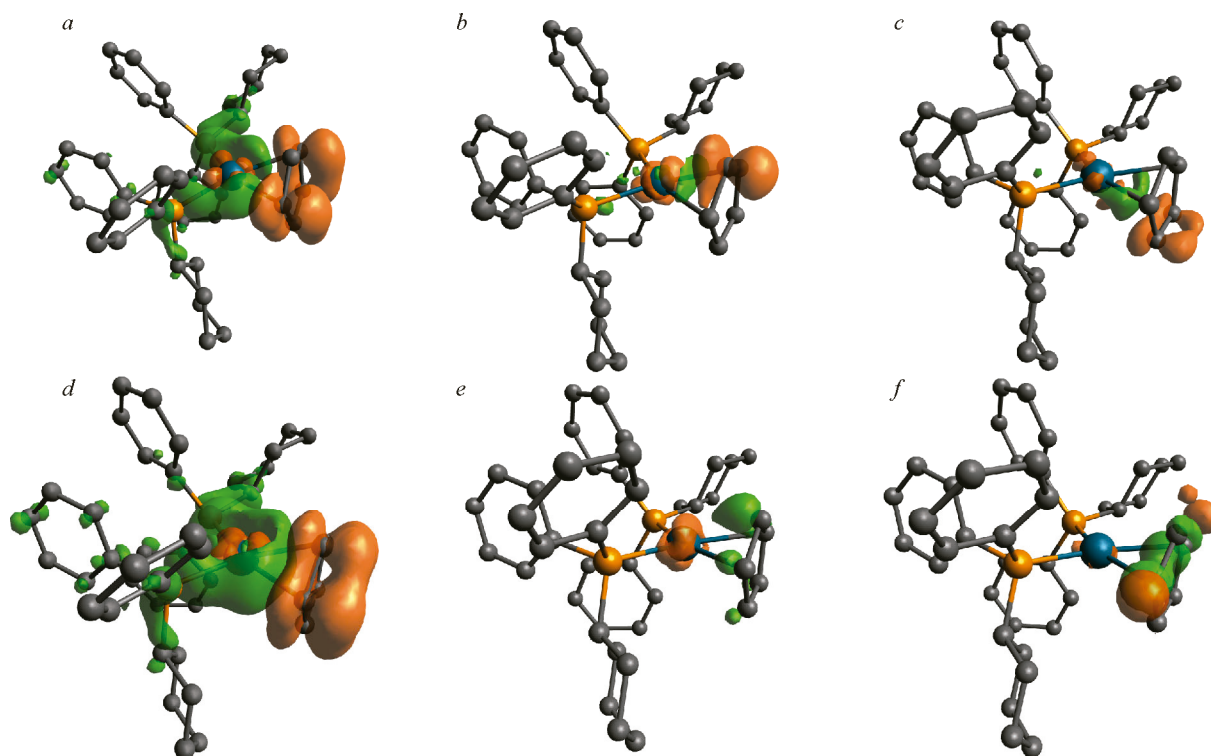


Рис. 4. Выбранные по наиболее высокому энергетическому вкладу изменения электронной плотности и их суммы, связанные с взаимодействием металл-циклопентадиенил в Γ^+ . Поток заряда идет от отрицательной изоповерхности (оранжевый) к положительной изоповерхности (зеленый) (см. эл. версию). Все изоповерхности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

электронные (LX-типа) лиганды, в случае циклопентадиенила в **I** происходит некоторое дополнительное донирование электронной плотности с π -орбитали-Sr, расположенной ниже координационной плоскости. В результате Sr-лиганд, вероятно, отдает более трех электронов на связывание. Таким образом, имеет место промежуточный между пента- и тригаптосвязыванием вариант.

Комплекс **I** также охарактеризован методами ЯМР и ИК спектроскопии. Значения химических сдвигов (δ), полученные из ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектров ЯМР **I**, согласуются с данными ЯМР для лигандов или соответствующих известных комплексов переходных металлов [28, 88–91]. В спектре ^1H ЯМР **I** наблюдается характерный триплет от циклопентадиенильного лиганда при 5.85 м.д. с $J_{\text{CP}} = 2.1$ Гц. Для циклогексильного фрагмента наблюдается набор мультиплетов (рис. 5), который соответствует паттерну расщеплений для конформации *кресло*, предсказываемому посредством уравнения Карплуса [92] по углам и расстояниям из данных РСА для **I**. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются характерные для *cis*-бис-фосфиновых комплексов палладия [93, 94] псевдотриплеты (виртуальные триплеты), при этом порядок химических сдвигов в спектре аналогичен таковым для некоординированного лиганда PCuPh_2 [91].

На рис. 6 представлены ИК спектр поглощения **I**, снятый в таблетке KBr, и рассчитанный спектр его комплексного катиона Γ^+ . При квантово-химических расчетах соответствие оптимизированной геометрии локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждается отсутствием мнимых частот рассчитанных колебаний. Как видно из представленных данных, значения частот валентных колебаний связей C—N примерно на 3 % выше таковых

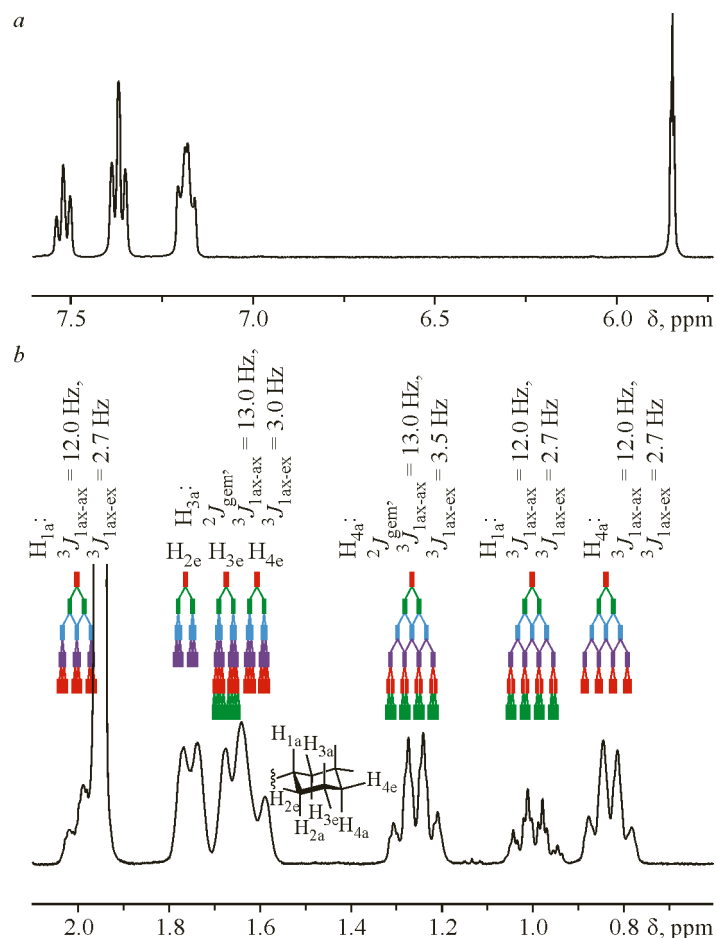


Рис. 5. Фрагменты ^1H ЯМР спектра **I** (CD_3CN , 25 °C, 400 МГц) (a), для циклогексильного фрагмента на (b) указана использованная нумерация атомов водорода и их отношение

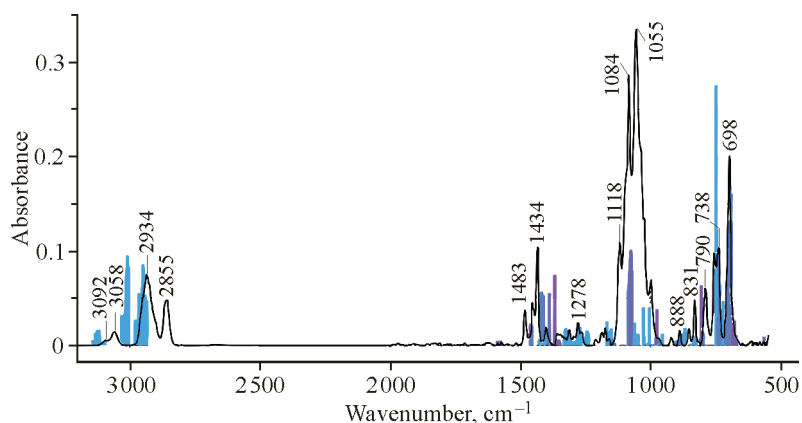


Рис. 6. ИК спектр поглощения **I** (черная линия), полученный в таблетке KBr, и модельный спектр катиона I^+ (цветные полосы) (см. эл. версию) по данным DFT-расчета методом BP86/def2-TZVP

в реальном спектре, частоты валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ в цикlopentadiенильном лиганде так же завышены по данным расчета в среднем на 3 %. Однако значения частот аналогичных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в фенильном кольце и деформационных колебаний CH_2 -групп занижены на 1–

1.5 %. В области спектра ниже 1000 см^{-1} результаты расчета дают близкие к экспериментальным значения, а отклонение составляет не более 1 %. Таким образом, между рассчитанным и реальным колебательными спектрами существует корреляция, поэтому результаты расчета можно использовать для уточнения вида колебаний при отнесении полос в реальном спектре. В спектре наблюдается набор характеристических полос, подтверждающих строение синтезированного комплекса. Полосам средней интенсивности 3092 см^{-1} и 3058 см^{-1} соответствуют валентные C—H колебания ароматических колец, причем в первую основную вклад вносят колебания цикlopentadiенильного кольца, а во вторую – фенильных колец. Валентные колебания связей C=C ароматических колец, сопряженные с деформацией этих колец, проявляются в спектре набором сильных по интенсивности полос 1483 см^{-1} и 1434 см^{-1} от фенильных заместителей в PCuPh_2 , а также средних по интенсивности полос 1401 см^{-1} , 1358 см^{-1} и 1314 см^{-1} от цикlopentadiенильного лиганда. Среди характеристических, относящихся к внеплоскостным колебаниям C—H ароматических колец, следует отметить полосы 831 см^{-1} , 790 см^{-1} и 756 см^{-1} цикlopentadiенильного фрагмента и полосы 744 см^{-1} и 698 см^{-1} фенильных фрагментов. Циклогексильные кольца в структуре исследуемого образца проявляются в спектре полосами 2934 см^{-1} и 2855 см^{-1} , соответствующими антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей C—H от CH_2 -групп, и полосами деформационных колебаний на 1454 см^{-1} (ножничные) и 738 см^{-1} (маятниковые). Таким образом, наличие в спектре указанных характеристических полос органических фрагментов лигандного окружения палладия подтверждает состав комплексного катиона. Детальное отнесение полос в ИК спектре **I** представлено в разделе «Экспериментальная часть». Некоординированному аниону BF_4^- отвечают в спектре полосы 1093 см^{-1} , 1055 см^{-1} , 1038 см^{-1} , соответствующие валентным антисимметричным колебаниям связей B—F. Симметричные же колебания данных связей проявляются слабоинтенсивной полосой около 777 см^{-1} , которая перекрывается интенсивной полосой вне плоскостных деформационных колебаний связей C—H цикlopentadiенильного кольца на 756 см^{-1} . Активность данной полосы в ИК спектре обусловлена искажением тетраэдрической структуры BF_4^- при нековалентных взаимодействиях аниона и комплексного катиона.

Анализ научной литературы последних лет указывает на возможность использования **I** в качестве предшественника катализатора реакции теломеризации диенов. В области гомогенного катализа термин теломеризация относится к катализируемой переходными металлами реакции димеризации 1,3-диенов с присоединением нуклеофилов в конце цепи. В результате реакции 1,3-бутадиена (BD) с метанолом целевым продуктом является 1-метокси-2,7-октадиен (1-MOD), который используется в качестве прекурсора для пластифицирующих спиртов (октанолов), растворителей, ингибиторов коррозии и мономеров (октенов). Однако на стадии нуклеофильной атаки возможно образование и изопродукта – 3-метокси-1,7-октадиена (3-MOD). Побочными реакциями при данном процессе выступают каталитическая димеризация бутадиена до 1,3,7-октатриена (ОСТ), причем хемоселективность зависит от природы нуклеофила и лигандов, координированных к реакционному центру [95, 96] (схема 3), и некаталитическая реак-

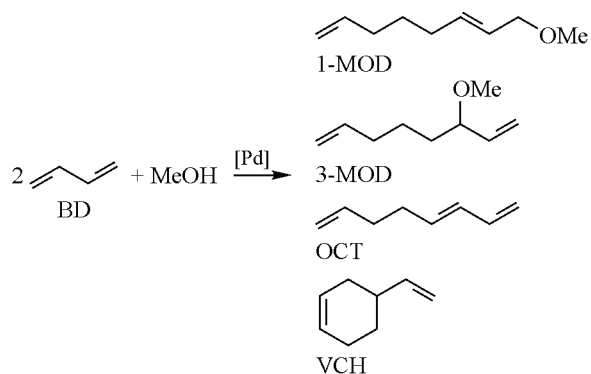


Схема 3. Теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом

ция Дильса–Альдера с получением 4-винилциклогексена (VCH). Тем не менее получаемые в ходе реакции не основные продукты теломеризации также представляют некоторый коммерческий интерес [97].

Синтезированный комплекс **I** исследован в качестве катализатора реакции теломеризации бутадиена с метанолом (табл. 5). Следует отметить, что данный комплекс проявил каталитическую активность в индивидуальном виде без использования добавок алколюлятов щелочных металлов.

На первом этапе проведены эксперименты по варьированию начального соотношения субстрат/катализатор, при этом соотношение между бутадиеном и метанолом использовалось стехиометрическое (2:1). Согласно представленным данным (табл. 5, строки 1–5) с увеличением отношения $[BD]_0/[Pd]_0$ 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 $[BD]_0/[Pd]_0$ затруднено

Т а б л и ц а 5

Результаты теломеризации бутадиена с метанолом в присутствии **I**

№	$[BD]_0/[Pd]_0$ ^{#1}	$[MeOH]_0/[BD]_0$	t , ч	T , °C	Конверсия BD, моль. %	Селективность, моль. %			S ^{#2} моль. %	E/Z ^{#3}	TON ^{#4}
						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 ^{#5}	48000	0.5	3	70	32.3	25.1	4.5	69.1	73.6	17	15500
7 ^{#6}	48000	0.5	3	70	18.3	21.1	4.3	72.4	76.7	16	8800
8 ^{#7}	48000	0.5	3	70	3.3	27.6	3.4	57.1	60.5	11	1600
9 ^{#8}	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

^{#1} Условия реакции: $n(BD) = 97.5$ ммоль. Последовательность: навеска **I** + BD + MeOH.

^{#2} Хемоселективность = $(3-MOD + 1-MOD)(3-MOD + 1-MOD + OCT + VCH)^{-1}$.

^{#3} Стереоселективность = $(trans-1-MOD)(cis-1-MOD)^{-1}$.

^{#4} Число оборотов, $(\text{моль}_{BD})(\text{моль}_{Pd})^{-1}$.

^{#5} 2 мл раствора комплекса **I** в дихлорметане.

^{#6} 2 мл раствора комплекса **I** в 1,2-дихлорэтане.

^{#7} 2 мл раствора комплекса **I** в ацетонитриле.

^{#8} 2 мл раствора комплекса **I** в ацетоне.

из-за существенного роста влияния погрешности взятия навески катализатора (непосредственно в опыт) на получаемые результаты. Поэтому далее была проведена серия экспериментов, в которых катализатор вводился в реакционную смесь в виде раствора в доступных полярных растворителях (табл. 5, строки 1–5). Результаты показали, что введение растворителя в реакционную смесь негативно сказывается на конверсии и селективности по продуктам теломеризации. В координирующих растворителях реакция протекает в меньшей степени, что обусловлено конкуренцией за координационное место молекул растворителя и субстрата. Наилучшие результаты в случае использования в качестве растворителя хлористого метилена, 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 использованы соотношения субстраты/катализатор как в эксперименте № 4 (табл. 5, строка 4). Из представленных данных (табл. 5, строки 10, 11) видно, что с увеличением времени с 3 ч 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 развиваются побочные реакции димеризации, что и обеспечивает рост *TON*. Согласно экспериментальным данным по варьированию температуры реакции (табл. 5, строки 12–16), при 50 °C наблюдаемая конверсия BD не более 3 %. Однако при увеличении температуры на 10 °C она существенно возрастает, увеличивается селективность. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению селективности по теломерам, что свидетельствует в пользу развития побочного процесса каталитической димеризации. Увеличение температуры до 130 °C (табл. 5, 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 возрастание селективности при увеличении отношения субстрат/катализатор обусловлено накоплением количества метанола в реакционной смеси. В пользу этого предположения свидетельствует понижение селективности при увеличении времени реакции, так как концентрация метанола также уменьшается со временем. Поэтому далее проведена серия экспериментов по изучению влияния избыточного количества метанола на конверсию и селективность реакции по теломерам (табл. 5, строки 17–21). Наиболее благоприятны для протекания реакции условия с двукратным избытком метанола относительно стехиометрического (табл. 5, 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 °C и трехкратном избытке метанола позволяет получить высокие [98] значения числа оборотов до $TON = 43100$ (моль BD)/(моль Pd) за 6 ч с селективностью 76 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00862, <https://rscf.ru/project/22-23-00862/>.

Авторы благодарят к.х.н. И.А. Ушакова, к.х.н. А.В. Кузьмина за съемку спектров ЯМР и ЭСИ-МС. Основные результаты физико-химических методов анализа получены с использованием оборудования материально-технической базы ЦКП АО ИГУ (<https://ckp-rf.ru/ckp/3264/>), байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН (<https://ckp-rf.ru/ckp/3050/>), приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/77542/>).

П.А. Абрамов благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за возможность проведения характеристики образцов с использованием приборной базы ЦКП ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74(8), 2125–2126. <https://doi.org/10.1021/ja01128a527>
2. W. Pfab, E.O. Fischer. Zur Kristallstruktur der Di-cyclopentadienyl-verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, 274(6), 316–322. <https://doi.org/10.1002/zaac.19532740603>
3. K.E. Lewis, G.P. Smith. Bond dissociation energies in ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106(16), 4650–4651. <https://doi.org/10.1021/ja00328a077>
4. M.F. Ryan, J.R. Eyler, D.E. Richardson. Adiabatic ionization energies, bond disruption enthalpies, and solvation free energies for gas-phase metallocenes and metallocenium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(22), 8611–8619. <https://doi.org/10.1021/ja00048a040>
5. H.J. Bernstein. Bond energies in hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.*, **1962**, 58, 2285. <https://doi.org/10.1039/tf9625802285>
6. E.O. Fischer, W. Hafner. Notizen: Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl. *Z. Naturforsch. B*, **1954**, 9(7), 503–505. <https://doi.org/10.1515/znb-1954-0722>
7. E.O. Fischer, H.P. Fritz. Compounds of aromatic ring systems and metals. In: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1 / Eds. H.J. Emeléus, A.G. Sharpe. New York, USA: Academic Press, **1959**, 55–115. [https://doi.org/10.1016/s0065-2792\(08\)60252-6](https://doi.org/10.1016/s0065-2792(08)60252-6)
8. G. Wilkinson, F.A. Cotton. Cyclopentadienyl and arene metal compounds. In: *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 1 / Ed. F.A. Cotton. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, **1959**, 1–124.
9. S. Bajo, M.G. Alférez, M.M. Alcaide, J. López-Serrano, J. Campos. Metal-only Lewis pairs of rhodium with *s*, *p* and *d*-block metals. *Chem. – Eur. J.*, **2020**, 26(70), 16833–16845. <https://doi.org/10.1002/chem.202003167>
10. H. Werner. Electron-rich half-sandwich complexes – metal bases *par excellence*. *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **1983**, 22(12), 927–949. <https://doi.org/10.1002/anie.198309271>
11. T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson. Cyclopentadienyl-carbon monoxide and related compounds of some transitional metals. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, 1(3), 165–174. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(55\)80053-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(55)80053-x)
12. S. Arndt, J. Okuda. Mono(cyclopentadienyl) complexes of the rare-earth metals. *Chem. Rev.*, **2002**, 102(6), 1953–1976. <https://doi.org/10.1021/cr010313s>
13. P. Jutzi, N. Burford. Structurally diverse π -cyclopentadienyl complexes of the main group elements. *Chem. Rev.*, **1999**, 99(4), 969–990. <https://doi.org/10.1021/cr941099t>
14. T.E. Bitterwolf. Photochemistry and reaction intermediates of the bimetallic group VIII cyclopentadienyl metal carbonyl compounds, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ and their derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 206–207, 419–450. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00251-4](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00251-4)
15. V.B. Kharitonov, D.V. Muratov, D.A. Loginov. Cyclopentadienyl complexes of group 9 metals in the total synthesis of natural products. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214744. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214744>
16. P.C. Möhring, N.J. Coville. Group 4 metallocene polymerisation catalysts: Quantification of ring substituent steric effects. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250(1–2), 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.024>
17. P.M. Maitlis, M.L. Games. A General synthesis of tetraphenylcyclobutadiene-metal complexes by ligand-transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85(12), 1887–1888. <https://doi.org/10.1021/ja00895a054>
18. P.M. Maitlis, A. Efraty, M.L. Games. Cyclobutadiene-metal complexes. IV. (π -Cyclopentadienyl)(π -tetraphenylcyclobutadiene) palladium halides and related complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87(4), 719–724. <https://doi.org/10.1021/ja01082a007>
19. D.A. White. Some hydroxycyclo-octenyl complexes of palladium(II). *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 145. <https://doi.org/10.1039/j19710000145>
20. B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.A. White. Reactions of co-ordinated ligands. Part V. Reactions of triphenylmethyl tetrafluoroborate and fluoroboric acid with a variety of enyl metal complexes. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1738. <https://doi.org/10.1039/j19700001738>
21. H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada. Synthesis, structures, stabilities, and reactions of cationic olefin complexes of palladium(II) containing the η^5 -cyclopentadienyl ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102(23), 6996–7003. <https://doi.org/10.1021/ja00543a016>
22. R.J. Cross, R. Wardle. Cyclopentadienyls of palladium and platinum. *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2000. <https://doi.org/10.1039/j19710002000>
23. N.K. Roberts, B.W. Skelton, A.H. White, S.B. Wild. 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 mo-

- lecular structure of $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, (10), 2093–2097. <https://doi.org/10.1039/dt9820002093>
24. L. Manojlović-Muir, R.J. Cross, R.W. Hoyle. Structure of $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{bis}(\text{dimethylphenylphosphine})\text{palladium(II) perchlorate}$. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, 49(9), 1603–1606. <https://doi.org/10.1107/s0108270193002604>
 25. R.J. Cross, R.W. Hoyle, A.R. Kennedy, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir. Distortion of cyclopentadienyl rings in $\mu^5\text{-cyclopentadienyl-palladium complexes}$: Crystal structures of $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ and $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{PF}_6$. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 468(1–2), 265–271. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(94\)80059-6](https://doi.org/10.1016/0022-328x(94)80059-6)
 26. 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. Novel route to cationic palladium(II)–cyclopentadienyl complexes containing phosphine ligands and their catalytic activities. *Molecules*, **2023**, 28(10), 4141. <https://doi.org/10.3390/molecules28104141>
 27. R.D. Pike. Thallium: Organometallic chemistry. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* / Eds. P. Low, B. Sarkar. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **2011**. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0225>
 28. D.S. Suslov, M.V. Bykov, Z.D. Abramov, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach. Cationic palladium(II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and aminophosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1,3-butadiene with methanol. *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 923, 121413. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121413>
 29. D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Belova, P.A. Abramov, V.S. Tkach. Palladium(II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and diphosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1,3-dienes with diethylamine. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 752, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.11.017>
 30. D.S. Suslov, M.V. Bykov, P.A. Abramov, M.V. Pakhomova, I.A. Ushakov, V.K. Voronov, V.S. Tkach. $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$: air-tolerant, activator-free catalyst for alkene dimerization and polymerization. *RSC Adv.*, **2015**, 5(126), 104467–104471. <https://doi.org/10.1039/c5ra24591e>
 31. B.E. Jaksic, J. Jiang, A.W. Fraser, M.C. Baird. $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-}\eta^3\text{-1-phenylallyl palladium}$, 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. *Organometallics*, **2013**, 32(15), 4192–4198. <https://doi.org/10.1021/om4003973>
 32. S. Kaita, K. Matsushita, M. Tobita, Y. Maruyama, Y. Wakatsuki. 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. *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27(20), 1752–1756. <https://doi.org/10.1002/marc.200600464>
 33. F. Blank, J.K. Vieth, J. Ruiz, V. Rodríguez, C. Janiak. $\eta^5\text{-Cyclopentadienylpalladium(II) complexes}$: Synthesis, characterization and use for the vinyl addition polymerization of norbornene and the copolymerization with 5-vinyl-2-norbornene or 5-ethylidene-2-norbornene. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696(2), 473–487. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.08.050>
 34. R. Kuwano, Y. Kondo. Palladium-catalyzed benzylation of active methine compounds without additional base: Remarkable effect of 1,5-cyclooctadiene. *Org. Lett.*, **2004**, 6(20), 3545–3547. <https://doi.org/10.1021/ol048540e>
 35. I. Yoshida, H. Kobayashi, K. Ueno. Differential thermal analysis of some divalent metal chelates of 1,5-dialkylpentane-2,4-diones. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35(12), 4061–4070. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80394-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80394-x)
 36. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
 37. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
 38. C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44(6), 1281–1284. <https://doi.org/10.1107/s0021889811043202>
 39. F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152(22). <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
 40. F. Neese. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2(1), 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
 41. J.P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8822>

42. A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/physreva.38.3098>
43. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240(4), 283–290. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00621-a](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00621-a)
44. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132(15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
45. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32(7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
46. F. Weigend. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8(9), 1057. <https://doi.org/10.1039/b515623h>
47. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7(18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
48. D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77(2), 123–141. <https://doi.org/10.1007/bf01114537>
49. M. Bühl, H. Kabrede. Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2(5), 1282–1290. <https://doi.org/10.1021/ct6001187>
50. M. Bühl, C. Reimann, D.A. Pantazis, T. Bredow, F. Neese. Geometries of third-row transition-metal complexes from density-functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4(9), 1449–1459. <https://doi.org/10.1021/ct800172j>
51. C.J. Cramer, D.G. Truhlar. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11(46), 10757. <https://doi.org/10.1039/b907148b>
52. M.P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, M. Bühl. Geometries of second-row transition-metal complexes from density-functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, 3(6), 2234–2242. <https://doi.org/10.1021/ct700178y>
53. M.J. Szabo, R.F. Jordan, A. Michalak, W.E. Piers, T. Weiss, S.-Y. Yang, T. Ziegler. 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. *Organometallics*, **2004**, 23(23), 5565–5572. <https://doi.org/10.1021/om049485g>
54. S. Tobisch, T. Ziegler. 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 catalytic activity and selectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(29), 9059–9071. <https://doi.org/10.1021/ja0488611>
55. R.F.W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, **1991**, 91(5), 893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
56. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33(5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
57. M. Mitoraj, A. Michalak. Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J. Mol. Model.*, **2007**, 13(2), 347–355. <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0149-4>
58. M. Mitoraj, A. Michalak. Donor–acceptor properties of ligands from the natural orbitals for chemical valence. *Organometallics*, **2007**, 26(26), 6576–6580. <https://doi.org/10.1021/om700754n>
59. M.P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler. A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis. *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, 5(4), 962–975. <https://doi.org/10.1021/ct800503d>
60. T.E. Müller, D.M.P. Mingos. Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base. *Transit. Met. Chem.*, **1995**, 20(6), 533–539. <https://doi.org/10.1007/bf00136415>
61. A.M.M. Meij, A. Muller, A. Roodt. *trans*-Dichlorobis(cyclohexyldiphenylphosphine)palladium(II). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2003**, 59(1), m44–m45. <https://doi.org/10.1107/s1600536802022924>
62. T. Ohkubo, K. Takao, T. Tsubomura. Blue to orange emitters; palladium(0) monodentate phosphine complexes. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 20, 27–29. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.006>
63. A. Brink, A. Roodt, H.G. Visser. (Acetylacetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)carbonyl(cyclohexyldiphenylphosphine- κP)rhodium(I). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63(11), m2831–m2832. <https://doi.org/10.1107/s1600536807052427>
64. N.J. Coville, K.E. du Plooy. Mono-substituted cyclopentadienyl half-sandwich transition metal complexes: Ligand orientational effects. *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 209(1), 5–17. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)84973-7](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)84973-7)

65. F. Bachechi, R. Lehmann, L.M. Venanzi. Crystal and molecular structure of $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{bis-1,2-diphenylphosphinoethane})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1988**, 18(6), 721–728. <https://doi.org/10.1007/bf01164293>
66. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101. Release 22, May 2022 / Ed. R.D. Johnson III. USA: National Institute of Standards and Technology, **2022**, <http://cccbdb.nist.gov/> (accessed Aug 17, 2023).
67. M.J. Chalkley, L.M. Guard, N. Hazari, P. Hofmann, D.P. Hruszkewycz, T.J. Schmeier, M.K. Takase. Synthesis, electronic structure, and reactivity of palladium(I) dimers with bridging allyl, cyclopentadienyl, and indenyl ligands. *Organometallics*, **2013**, 32(15), 4223–4238. <https://doi.org/10.1021/om400415c>
68. J.W. Faller, R.H. Crabtree, A. Habib. Control of slippage and conformation in indenyl complexes. *Organometallics*, **1985**, 4(5), 929–935. <https://doi.org/10.1021/om00124a022>
69. J. Vicente, J.-A. Abad, R. Bergs, P.G. Jones, M.C. Ramírez de Arellano. Palladium-assisted formation of carbon–carbon bonds. 5. 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. *Organometallics*, **1996**, 15(5), 1422–1426. <https://doi.org/10.1021/om950847h>
70. M.J. Calhorda, L.F. Veiros. Ring slippage in indenyl complexes: Structure and bonding. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185–186, 37–51. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00247-1](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00247-1)
71. R.M. Kowaleski, A.L. Rheingold, W.C. Troglor, F. Basolo. Synthesis and structure of dicarbonyl(η^3 -indenyl)(η^5 -indenyl)vanadium(II). An unusual slipped ring in a metal radical. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108(9), 2460–2461. <https://doi.org/10.1021/ja00269a062>
72. A.S. Novikov, D.M. Ivanov, M.S. Avdontceva, V.Y. Kukushkin. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides. *CrystEngComm*, **2017**, 19(18), 2517–2525. <https://doi.org/10.1039/c7ce00346c>
73. S.A. Adonin, A.S. Novikov, V.P. Fedin. Crystal structure of the heteroligand complex $[(2\text{-Br-5-MePy})_2\text{CoCl}_2]$ (2-Br-5-MePy): Formation of supramolecular associates due to the halogen bond. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2020**, 46(1), 37–41. <https://doi.org/10.1134/s1070328420010017>
74. A.S. Novikov. Non-covalent interactions in coordination and organometallic chemistry. *Crystals*, **2020**, 10(6), 537. <https://doi.org/10.3390/cryst10060537>
75. E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving $\text{X-H}\cdots\text{F-Y}$ systems. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117(12), 5529–5542. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>
76. Q. He, J. Yang, X. Meng. Hydrogen bonding character between the glycine and BF_4^- . *Chin. J. Chem. Phys.*, **2009**, 22(5), 517–522. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/22/05/517-522>
77. W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara. 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. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(37). <https://doi.org/10.1021/jp903622a>
78. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 285(3–4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00036-0)
79. M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov, V.G. Tsirelson. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions. *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33(29), 2303–2309. <https://doi.org/10.1002/jcc.23062>
80. R.F.W. Bader, C.F. Matta. Bonding to titanium. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40(22), 5603–5611. <https://doi.org/10.1021/ic010165o>
81. C.L. Firme, D. de L. Pontes, O.A.C. Antunes. Topological study of bis(cyclopentadienyl) titanium and bent titanocenes. *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 499(4–6), 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.038>
82. A.O. Borissova, M.Y. Antipin, K.A. Lyssenko. Mutual influence of cyclopentadienyl and carbonyl ligands in cymantrene: QTAIM study. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(40), 10845–10851. <https://doi.org/10.1021/jp905841r>
83. A.O. Borissova, M.Y. Antipin, D.S. Perekalin, K.A. Lyssenko. Crucial role of $\text{Ru}\cdots\text{H}$ interactions in the crystal packing of ruthenocene and its derivatives. *CrystEngComm*, **2008**, 10(7), 827. <https://doi.org/10.1039/b716776h>
84. L.J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer. 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 $(E)\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CF=CF}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(3), 1251–1268. <https://doi.org/10.1021/ja808303j>
85. N.V. Alekseev. Quantum chemical study of tin–substituent bonds in tricoordinated tin compounds. *J. Struct. Chem.*, **2022**, 63(4), 510–523. <https://doi.org/10.1134/s0022476622040023>

86. Y. Liu, L.J. Taylor, S.P. Argent, J. McMaster, D.L. Kays. Group 11 *m*-terphenyl complexes featuring metal-lipophilic interactions. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(14), 10114–10123. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03623>
87. M. Swart. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360(1), 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
88. M. Altaf, H. Stoeckli-Evans. Silver(I) tertiary phosphine complexes: Influence of the anion on the structural and spectroscopic properties. *Polyhedron*, **2010**, 29(2), 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.10.008>
89. Y. Hirata, A. Yada, E. Morita, Y. Nakao, T. Hiyama, M. Ohashi, S. Ogoshi. Nickel/Lewis acid-catalyzed cyanoesterification and cyanocarbamoylation of alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(29), 10070–10077. <https://doi.org/10.1021/ja102346v>
90. P. Maity, D.M. Shacklady-McAtee, G.P.A. Yap, E.R. Sirianni, M.P. Watson. Nickel-catalyzed cross couplings of benzylic ammonium salts and boronic acids: stereospecific formation of diarylethanes via C—N bond activation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(1), 280–285. <https://doi.org/10.1021/ja3089422>
91. J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta. 31P and 13C NMR spectra of cyclohexylphenylphosphines, tricyclohexylphosphine and triphenylphosphine. *Magn. Reson. Chem.*, **1992**, 30(6), 544–547. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260300615>
92. H. Günther. NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry, 3rd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2013**.
93. J. Klosin, K.A. Abboud, W.M. Jones. Bis(triphenylphosphine)palladium cycloheptadienylium tetrafluoroborate: A palladium complex of tropyne. *Organometallics*, **1996**, 15(10), 2465–2468. <https://doi.org/10.1021/om9600396>
94. J.J.M. de Pater, D.S. Tromp, D.M. Tooke, A.L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, C.J. Elsevier. Palladium(0)-alkene bis(triarylphosphine) complexes as catalyst precursors for the methoxycarbonylation of styrene. *Organometallics*, **2005**, 24(26), 6411–6419. <https://doi.org/10.1021/om0506419>
95. M.J.-L. Tschan, J.-M. López-Valbuena, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. van Leeuwen. Large P—P distance diphosphines and their monophosphine analogues as ligands in the palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene and methanol. *Organometallics*, **2011**, 30(4), 792–799. <https://doi.org/10.1021/om100980m>
96. M.J.-L. Tschan, E.J. García-Suárez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P.W.N.M. van Leeuwen. Efficient bulky phosphines for the selective telomerization of 1,3-butadiene with methanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(18), 6463–6473. <https://doi.org/10.1021/ja100521m>
97. F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller. Palladium-catalyzed reactions for the synthesis of fine chemicals, 16 – Highly efficient palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, 343(1), 29–33. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(20010129\)343:1<29::aid-adsc29>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/1615-4169(20010129)343:1<29::aid-adsc29>3.0.co;2-i)
98. A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer. Telomerization: Advances and applications of a versatile reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48(20), 3598–3614. <https://doi.org/10.1002/anie.200804599>