Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН)

На правах рукописи

Полынский Михаил Вячеславович

Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами

Диссертация

На соискание ученой степени кандидата химических наук

02.00.04 — Физическая химия

02.00.03 — Органическая химия

Научный руководитель:

Академик РАН, д.х.н.,

Анаников Валентин Павлович

Москва — 2020

Оглавление

1. Введение 4

2. Литературный обзор 12

2.1. Катализ соединениями Pd в реакциях сочетания с арилгалогенидами 12

2.2. Классические молекулярные механизмы реакций сочетания с арилгалогенидами 12

2.3. Каталитические системы на основе наночастиц палладия, в том числе, нанесенных на поверхность-носитель 18

2.4. Химические и физические взаимодействия «углерод-металл» и «углерод-субстрат»: адсорбция на углероде 19

2.4.1. Регулярная поверхность графена 23

2.4.2. Поверхность допированного и дефектного графена 24

2.4.3. Химические превращения в системах с графеном и переходными металлами 26

2.5. Развитие представлений о каталитических системах с палладиевыми НЧ, явление вымывания 28

2.6. Методы экспериментальной дифференциации гомогенных и гетерогенных процессов 33

2.7. Деградация лиганда, образование НЧ и динамический катализ 34

2.8. Моделирование динамических превращений в Pd-системах 38

2.9. Заключение литературного обзора: проблемы динамического катализа и роль моделирования в их решении 42

3. Обсуждение результатов 45

3.1. Взаимодействия арилгалогенид-палладий и образование «коктейля» частиц Pd 45

3.1.1. Основные факторы, влияющие на выбор модели 45

3.1.2. Теоретическая модель: вымывание vs. обратный захват 47

3.1.3. Отрыв Pd_n от наночастиц Pd 49

3.1.4. Связывание лигандов и окислительное присоединение 55

3.1.5. Химические превращения моно-палладиевых комплексов 59

3.1.6. Общие энергетические характеристики отрыва 64

3.1.7. Олигомеризация и дополнительное связывание с лигандами 65

3.1.8. Резюме подраздела 3.1 74

3.2. Взаимодействие ZnX_2 с монометаллическими центрами в реакции Негиши 76

3.2.1. Предпосылки исследования реакции Негиши 76

3.2.2. Вводные замечания о параметрах расчетов, модели каталитической системы и реакционной среды 77

3.2.3. Взаимодействие ZnX_2 и $[Pd(PR_3)_2]$ 81

3.2.4. Взаимодействие ZnX_2 с интермедиатами $[(R_3P)_2ArM(II)X]$ 86

3.2.5. Взаимодействие ZnX_2 с интермедиатами $[(NHC)_2ArM(II)X]$ и $[(NHC)(THF)ArM(II)X]$ 90

3.2.6. Относительная стабильность органических и неорганических бромцинкатов лития в ТГФ 95

3.3. Взаимодействия с углеродной подложкой 97
3.3.1. Связывание Pd с регулярной и дефектной поверхностью 97
3.3.2. Поверхность углерода и органические молекулы 105
4. Заключение: сформулированные модели каталитических систем с Pd и их анализ 111
5. Основные результаты и выводы 117
6. Список сокращений и условных обозначений 118
7. Список литературы 125
8. Список иллюстративного материала 159
9. Приложение А. Использованные методы и параметры расчетов 165
9.1. Подраздел 3.1 165
9.1.1. Пункт 3.1.3 166
9.1.2. Пункты 3.1.4, 3.1.5 и 3.1.7 167
9.2. Подраздел 3.3 169
9.3. Пункт 3.3.1 172
9.1. Пункт 3.3.2 174
10. Приложение Б. Сопроводительные материалы к подразделу 3.1 175
10.1. Отделение Pd_n от Pd-наночастиц 175
10.2. Связывание NMe_3 и PMe_3 с Pd_n 181
10.3. Окислительное присоединение PhX, X_2 и PhPh к Pd_n 186
10.4. Олигомеризация PhPdX и PdX_2 190
10.5. Дополнительное связывание лигандов с олигомерами 205
11. Приложение В. Сопроводительные материалы к подразделу 3.2 216
11.1. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − Cl 216
11.2. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − Br 219
11.3. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − I 222
11.4. B97-3c, X − Cl 225
11.5. B97-3c, X − Br 228
11.6. B97-3c, X − I 231

1. Введение

Актуальность темы исследования.

Направленный дизайн катализаторов — одна из основных задач современного катализа [1–5]. С практической точки зрения это сложная задача, которая требует как глубокого понимания структуры каталитических центров, знания состояния покоя катализатора (catalyst resting state) и путей его дезактивации, так и факторов и условий, которые активируют и дезактивируют систему. Другими словами, для эффективного направленного дизайна идеально наличие модели эволюции катализатора в ходе реакции. Соответствующее такой задаче экспериментальное исследование может быть затруднительным ввиду множества побочных реакций [6] и динамической природы каталитических систем [7].

Вычислительная химия предоставляет набор уникальных средств для исследования динамических процессов в катализе. Ее методы позволяют напрямую моделировать интермедиаты каталитических циклов — короткоживущие частицы в (нередко) ультранизких концентрациях, которые с трудом могут быть обнаружены имеющимися в данный момент экспериментальными методами. Именно поэтому моделирование — эффективная основа направленного дизайна катализаторов. Эта область играет в настоящий момент незаменимую роль в исследовании механизмов каталитических реакций [6,8–14]. Однако на практике дизайн новых каталитических систем на основе моделирования — крайне непростая задача [1–5].

Понимание взаимодействий между компонентами каталитических систем на молекулярном и надмолекулярном уровнях — основа для реализации этой стратегии направленного компьютерного дизайна [6,15,16]. Немаловажно также предсказание структуры каталитических центров, так как их структура может кардинально отличаться от структуры прекатализатора [17–20].

Катализируемые палладием реакции образования связей углерод-углерод играют основополагающую роль в современной органической химии. Реакции Сузуки-Мияура [21], Негиши [22,23], Кумада [24–26] и Соногашира [27,28], а также реакция Хека [29–31] используются в синтезе органических соединений сложного молекулярного строения. Реакции прямого С-Н-арилирования представляются еще более перспективными, так как не требуют введения металлорганических реагентов, которые могут быть нестабильными, дорогими или токсичными [32–35]. Наряду с этим такие имеющие механистическое сходство реакции функционализации как, например, аминирование по Бахвальду-Хартвигу — один из зарекомендовавших себя способов введения функциональных групп в органические молекулы [36–38].

Важно отметить, что несмотря на основную роль гетерогенного катализа в промышленных процессах [39,40], реакции сочетания с переходными металлами нашли применение в крупномасштабных синтезах и в настоящее время востребованы в химической промышленности [41–44].

Соединения палладия в роли (пре)катализаторов сочетания известны как высокой активностью, так и универсальностью [45–51]. Исторически первый подход — введение соединений Pd в форме металлокомплексов или солей. Соответственно, первые предложенные механизмы реакций подразумевали гомогенный катализ [52]. После обнаружения активности наночастиц (НЧ) Pd фокус сместился в исследование поверхности Pd НЧ в ходе реакции [35,53–58]. Причем высокую активность показали как палладиевые НЧ, стабилизированные в форме коллоидного раствора различными поверхностно-активными веществами [59,60] и дендримерами [61–64], так и нанесенные каталитические системы, в том числе, и на основе углеродных материалов в роли подложки-носителя [65,66].

Оказалось, однако, что и гомогенный путь, и путь с участием НЧ могут комбинироваться в каталитических условиях, образуется «коктейль» каталитических центров, а каталитическая система претерпевает сложные динамические превращения в ходе реакции [7,60,67–73]. Ключевое значение для предсказания активности приобретает явление эволюции катализатора в ходе реакции — изменение природы реакционных центров. Важно также понимание путей активации и дезактивации катализатора, которые также можно отнести к области динамического катализа [6].

Таким образом, исследование превращений частиц как молекулярного строения, так и НЧ, а также физических и химических взаимодействий вне классического каталитического цикла — необходимая часть направленного компьютерного дизайна новых каталитических систем на основе Pd.

Цель представленной работы заключается в формулировке набора теоретических моделей, которые по возможности полно, обще и наглядно описывает эволюцию палладиевых каталитических систем в ходе реакций кросс-сочетания и функционализации с арилгалогенидами. Учитывая вышеозначенную динамическую природу этих систем в каталитических условиях, целевая модель должна учитывать формирование каталитической системы как с использованием металлокомплексного предшественника катализатора, так и с прекатализатором в форме наночастиц Pd. Более того, ввиду распространенности нанесенных Pd-катализаторов предлагается рассмотреть поверхность углерода как модельный пример подложки.

Для формулировки указанной модели предлагается исследовать химические и физические взаимодействия между компонентами каталитических систем квантово-химическими методами.

Поэтому **ключевыми задачами данного исследования** было исследование следующих взаимодействий на молекулярном и надмолекулярном уровнях:

1. ***Взаимодействия между Pd(0), субстратом реакции и различными растворенными молекулярными соединениями Pd.*** Неоднократно было показано, что в ходе реакций кросс-сочетания и функционализации в палладиевых каталитических системах могут как образовываться наночастицы, так и происходить вымывание Pd в раствор, деструкция НЧ. Поэтому на данном этапе необходимо рассмотреть энергетику вымывания-осаждения Pd. При теоретическом рассмотрении данного явления (то есть на уровне модельных систем) необходимо учесть гетерогенность поверхности наночастиц Pd и возможное разнообразие металлокомплексных форм Pd в растворе.
2. ***Взаимодействия между металлокомплексами Pd в растворе и продуктом реакции.*** Стоит отметить, что такой выбор нестандартен в исследованиях каталитических реакций кросс-сочетания. Нами была выбрана реакция Негиши как пример процесса, в котором взаимодействие катализатор-продукт может приводить к эффекту, влияющему на активность каталитической системы. Поэтому, необходимо исследовать взаимодействие побочного продукта реакции ZnX_2 (X − Cl, Br, I) и различных комплексов Pd(0) и Pd(II).
3. ***Поверхность углерода-Pd(0)***, поскольку общепризнано (см. обсуждение в подразделе 2.4), что различные формы Pd(0) выступают катализатором в изучаемых реакциях. Дефекты поверхности, как было показано ранее, формируют центры химической адсорбции металлического Pd на углеродной поверхности. Поэтому при выполнении данной задачи крайне важно оценить сродство различных дефектов поверхности к Pd(0).
4. ***Поверхность углерода-арилгалогенид.*** Немаловажно в данном случае оценить точность доступных квантово-химических методов, как и порядки величин энтальпий адсорбции органических молекул, включая арилгалогениды. Также, используя оптимальный вычислительный метод, стоит рассчитать свободные энергии Гиббса адсорбции молекул арилгалогенидов для оценки распределения данных субстратов между поверхностью углерода и раствором.

Для оценки **разработанности темы исследования** необходимо рассмотреть части представляемой диссертационной работы по отдельности.

Моделирование химических превращений наночастиц и металлокомплексов палладия в ходе реакций сочетания и функционализации с арилгалогенидами описаны в подразделе 3.1. В литературном обзоре данной диссертации подробно рассматриваются имеющиеся работы в

данной области. Указывается, что число работ на данный момент очень мало (единицы), выдвигаются гипотезы о причине малочисленности. Таким образом, систематическое квантово-химическое моделирование, учитывая вышеуказанную важность динамического катализа, является недостаточно хорошо описанной в международной литературе темой.

В подразделе 3.2 представлено квантово-химическое исследование образования интерметаллических частиц в ходе реакции Негиши и выдвигается модель, описывающая ингибирование реакции побочным продуктом реакции. В литературе очень детально описаны химические превращения палладиевых катализаторов, являющиеся элементарными стадиями в каталитических циклах реакций кросс-сочетания и функционализации, см. обзорные работы [6,9–11,52,74,75]. Образование же интерметаллических частиц цинк-палладий — мало описанная в литературе тема, известные примеры обсуждаются в подразделе 3.2.

В пункте 3.3.1 описаны результаты проведенного диссертантом компьютерного исследования адсорбции молекул Pd_2 на регулярной и содержащей дефекты поверхности углерода с использованием методов ТФП. Исследование систем типа абсорбированный металл-графен методами ТФП подробно описано в литературе, см. например, обзоры [76–80]. Критически важный аспект при моделировании физических и химических взаимодействий углеродных материалов с органическими соединениями — это репрезентативность модельных систем, в частности дефектов углеродной поверхности. Углеродные материалы — многослойные структуры, на их поверхности наблюдаются линейные дефекты, как, например, границы доменов и листов [81]. Стоит отметить, что моделирование систем такой атомарной и надмолекулярной сложности не распространено. В теоретических исследованиях углеродных материалов преимущественно используются однослойные модели углерода, а число дефектов различного типа также ограничено, см., например, [81].

В пункте 3.3.2 обсуждается квантово-химическое моделирование полуэмпирическими методами взаимодействий листов графена с органическими и неорганическими молекулами. Квантово-химические методы данного класса используются относительно редко. Распространенным выбором при моделировании систем с графеном являются методы теории функционала плотности (ТФП), как показал обзор литературы [80].

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Впервые рассмотрены Pd НЧ и молекулярные формы Pd в одной модельной системе в рамках одного исследования.
2. Впервые на основе компьютерного моделирования была сформулирована модель образования «коктейля» различных молекулярных частиц палладия под действием арилгалогенидов, фосфиновых лигандов, модельного основания триметиламина и галогенид-анионов.

3. Впервые рассмотрены биметаллические Zn(II)-Pd(II)-комплексы, образующиеся из Ar-Pd-X-интермедиатов в каталитическом цикле реакции Негиши и побочного продукта реакции ZnX_2.
4. Впервые рассмотрены биметаллические Zn(II)-Pd(0)-комплексы, образующиеся ассоциацией низкокоординированных комплексов $[Pd(PR_3)_2]$ в ТГФ и ZnX_2. На основе анализа распределения электронной плотности предложено, что Zn(II)-Pd(0)-связь в них можно отнести к донорно-акцепторному типу, а сами соединения — к классу биметаллических льюисовых пар.
5. Впервые была выдвинута теоретическая модель автозамедления реакции Негиши на основе ТФП-расчетов в результате образования побочного продукта — галогенидов цинка. Также была предложена новая модель, описывающая промотирующее действие добавок галогенидов лития в реакции Негиши.
6. Применена новая модель ступенчатой поверхности углерода для оценки сродства Pd(0) к поверхности.
7. Впервые была показана применимость и высокая точность полуэмпирического квантово-химического метода PM6-DH2 для расчета теплот адсорбции органических и неорганических молекул на поверхности графена.
8. Выдвинута гипотеза о существенной роли катализа вымытыми с поверхности Pd(0) физически иммобилизованными Pd-комплексами в реакциях сочетания ArX с катализатором Pd/C.

Следующие факторы обусловливают **теоретическую значимость работы**. Одна из сформулированных в диссертационной работе моделей описывает эволюцию палладиевых каталитических систем в общем случае реакций кросс-сочетания и функционализации арилгалогенидов. Модели автозамедления реакции Негиши и промотирующего действия добавок LiX (X − Cl, Br, I) расширяют понимание механизма данного синтетического метода. Предложены рекомендации по использованию полуэмпирических методов PM6-DH2 в квантово-химическом моделировании адсорбции на графене.

Детальное описание физических и химических взаимодействий, превращений интермедиатов, в том числе различных высоко реакционноспособных Pd-интермедиатов — вклад в теоретический базис для дальнейшего направленной разработки новых оптимальных катализаторов.

Практическая значимость работы: выявлены положительные аспекты динамического катализа, являющиеся основой разработки универсальных Pd-катализаторов. Используя выдвинутые модели, можно оценить влияние избытка субстрата, добавок основания или солей на стабильность систем при планировании или оптимизации синтезов с ArX целенаправленно

разрабатывать более эффективные (пре)катализаторы в реакции Негиши. Кроме этого, полезным в планировании синтеза нанесенных катализаторов Pd/C можно считать теоретически полученный ряд, сравнивающий сродство разных точечных и линейных дефектов углеродной поверхности.

Методология и методы исследования. Эта диссертация представляет собой теоретическую работу, выполненную посредством квантово-химического моделирования. Исследовались термодинамические параметры элементарных химических реакций и физические взаимодействия (адсорбция) на уровнях теории, включающих PM6-DH2, PM6-D3, RI-PBE/def2-TZVPD-gCP, B97-3c, RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, и другие. Все методы и модели перечислены в приложении А диссертации. Использовались как непериодические (молекулы), так и периодические модели металлического палладия (трехмерно-периодическая) и углеродных материалов (двумерно-периодическая).

Положения, выносимые на защиту.

1. Модель образования «коктейля» различных форм Pd — наночастиц, металлокомплексов, включая олигомерные, галогенидов и металлического Pd — в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX играет ключевую роль; модель описывает активацию и дезактивацию (эволюцию) каталитической системы в ходе реакции.
2. Модель дезактивации Pd-систем в результате восстановительного элиминирования биарилов комплексами Pd(IV) и сопряженного образования галогенидов PdX_2, требующих повторной химической активации.
3. Обоснование роли олигомерных частиц $L[ArPdX]_nL$ как «вымытого Pd» с помощью квантово-химических расчетов.
4. Модель самозамедления реакции Негиши в результате связывания ZnX_2 с каталитическими центрами.
5. Модель, объясняющая промотирующую роль LiX в реакции Негиши через образование цинкатов $[ZnX_4]^{2-}$, не способных связывать каталитические центры.
6. Теоретическое рассмотрение природы Pd(0)-Zn(0)-связи в биметаллических комплексах, образующихся в результате ассоциации PdL_2 и ZnX_2 в ТГФ.
7. Модель сродства дефектов на поверхности углерода по отношению к Pd(0), полученная на основе ТФП-расчетов.
8. Полуэмпирический квантово-химический метод PM6-DH2 рекомендуется как обеспечивающий высокую точность предсказания энергий адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на графене.
9. Адсорбция замещенных арилгалогенидов на поверхности углерод-органический растворитель (ДМФА) — термодинамически выгодный процесс согласно результатам

квантово-химического моделирования методами PM6-DH2 и PM6-D3 с использованием континуальной модели растворителя.

Достоверности результатов способствует точность современных квантово-химических методов. Результаты проведенного моделирования сравнивались с имеющимися экспериментальными данными. В частности, пунктах 3.1.8 и 3.2.6 приведены ссылки на работы других коллективов, отмечающие согласование выдвинутых моделей и экспериментальных наблюдений. Количественное соответствие с экспериментальными наблюдениями, где его можно было провести благодаря наличию данных, находится в пределах, ожидаемых для современных методов вычислительной химии.

Публикации по теме диссертации. По результатам диссертационной работы опубликовано двенадцать печатных работ, среди которых одна глава [80] в сборнике обзорных статей (индексирован в Scopus) и четыре статьи в международных рецензируемых журналах [82–85], индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также семь тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы. Промежуточные результаты диссертационной работы были представлены на четырех международных конференциях, среди которых: «International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014, Москва)», «5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Москва, 2018 г.)», «XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019" (Санкт-Петербург)» и «The International Conference "Catalysis and Organic Synthesis" (ICCOS-2019, Москва)». Кроме этого, по результатам работы были сделаны доклады на всероссийских конференциях: «Зимняя конференция молодых ученых по органической химии (WSOC-2015, Красновидово, Московская область)», «2-я Зимняя конференция молодых ученых по органической химии WSOC-2016 (Красновидово, Московская область)», «WSOC 2018. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово, Московская область)».

Личный вклад автора. Автор проводил сбор и анализ литературных данных, участвовал в планировании или самостоятельно планировал исследования, создавал модельные системы в программах-молекулярных редакторах, проводил все квантово-химические расчеты за исключением расчетов в рамках ТФП, представленных в таблице на стр. 106, которые выполнил к.х.н. Е. Г. Гордеев. Автор также выполнил весь анализ результатов, участвовал в подготовке рукописей, переписке с издательствами. Представленная финальная версия работы включает результаты более чем 1500 отдельных квантово-химических расчтов различной вычислительной сложности.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация содержит введение, основную часть, включающую литературный обзор и обсуждение результатов, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, список иллюстративного материала и три приложения. Объем работы составил 233 страницы; диссертация включает 68 рисунков (из них 22 в приложении Б) и 97 таблиц (из них 32 в приложении Б и 52 в приложении В). В списке цитируемой литературы 438 наименований.

Автор выражает **благодарность** к.х.н. Е. Гордееву за проведение совместных квантово-химических исследований, к.х.н. Е. Пенцаку за выполнение обширных исследований углеродных материалов и системы Pd/C методами электронной микроскопии, которые помогли выбрать модельные системы углеродной поверхности, а также к.х.н. А. Кашину за полезные обсуждения спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии. Также автор благодарен профессору Технологического университета г. Делфт Е. Пидько за плодотворное сотрудничество, в результате которого была опубликована одна из работ, представленных в диссертации, и за увлекательные обсуждения катализа и физической химии; также благодарен всем другим соавторам публикаций, составившим основу представленной диссертации. Кроме этого, Павлу Новикову за техническую поддержку, обеспечивающую высокую работоспособность ЭВМ в Лаборатории №30 ИОХ РАН им. Зелинского (особенно летом 2017 года); к.х.н. Г. Вирясовой, к.х.н. А. Абелю и А. Ерофеевой за полезные обсуждения, которые помогли оформить текст диссертации и подготовить документы. Также благодарен профессорам С. Козлову и К. Нейману за наставничество в области моделирования наночастиц квантово-химическими методами. Сердечно благодарю Екатерину Мартынко.

2. Литературный обзор

2.1. Катализ соединениями Pd в реакциях сочетания с арилгалогенидами

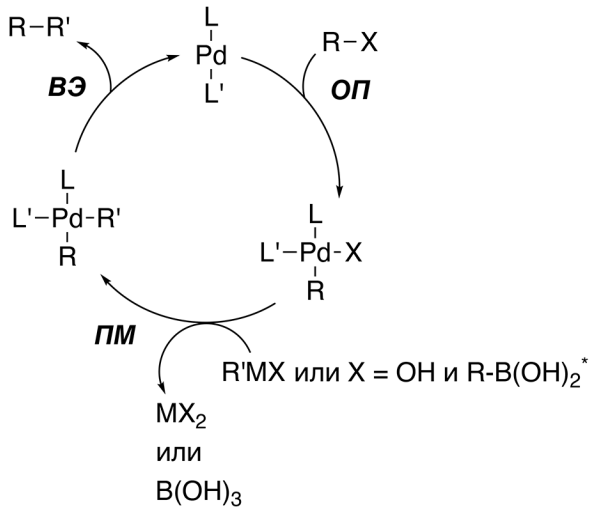
Каталитические реакции сочетания арилгалогенидов в присутствии соединений Pd — одни из основных синтетических методов в современной органической химии. В классических работах Кочи (Kochi) в качестве (пре)катализатора выступали металлокомплексы Ni [86]. Стоит отметить, что каталитические системы на основе соединений никеля и других 3d-металлов востребованы и активно изучаются с применением методов вычислительной химии [5,17]. Палладиевые катализаторы в отличие от никелевых, сочетают высокую активность и стабильность [87].

Металлоорганические соединения палладия в подавляющем большинстве случаев — молекулы с закрытой электронной оболочкой, не имеющие магнитного момента. Поэтому для экспериментального исследования их структуры эффективно применяются методы спектроскопии ЯМР, а теоретические исследования не затруднены, так как можно свободно использовать ограниченные по спину методы ТФП [17]. Это влечет за собой то, что для соединений-интермедиатов Pd характерны двухэлектронные элементарные химические превращения. Иначе говоря, в отличие от соединений никеля, с комплексами Pd крайне редко реализуется катализ по сложным радикальным механизмам и связанные с ними побочные реакции и механизмы дезактивации. И, таким образом, от реакций кросс-сочетания и функционализации с Pd-катализаторами, включая реакцию Хека, ожидается протекание по предсказуемым, общепринятым механизмам, которые обсуждаются далее.

2.2. Классические молекулярные механизмы реакций сочетания с арилгалогенидами

Рассмотрим один из основных в настоящий момент методов образования C-C-связи — реакции кросс-сочетания (рисунок 1). Данные реакции различаются на стадии переметаллирования (ПМ). В качестве переметаллирующего реагента выступают высоко активные металлоорганические соединения, указанные на рисунке 1. Среди реакций можно выделить из приведенного справа списка кросс-сочетание Сузуки-Мияура, в котором используются органоборные кислоты $RB(OH)_2$. При использовании этого ПМ-реагента после стадии окислительного присоединения (ОП) необходимо замещение галогенида X^- на гидроксил-анион. Энергетика стадии ПМ играет ключевую роль в модели, обобщающей реакции

кросс-сочетания на основе адаптированного на случай гомогенного катализа принципа Сабатье [88] и предсказывающей относительную скорость каталитических реакций этого типа [89–92].



ОП — окислительное присоединение;
ПМ — переметаллирование;
ВЭ — восстановительное элиминирование.

Переметаллирующий реагент:
[MX] = MgX ⟶ Кумада (Kumada);
[MX] = ZnX ⟶ Негиши (Negishi);
[MX] = SnR''_3 ⟶ Стилле (Stille);
[MX] = SiR''_3 ⟶ Хияма (Hiyama).

Рисунок 1 — Общий механизм реакций кросс-сочетания. * см. пояснения в тексте касательно стадии ПМ в реакции Сузуки-Мияура. Обзор теоретических исследований механизмов см. в [11,74].

В качестве конкретного примера рассмотрим реакцию кросс-сочетания по Негиши. Эта реакция между органическими (псевдо)галогенидами RX (X^- — галогенид-анион или псевдогалогенид, например, трифлат $CF_3SO_3^-$) и цинк-органическими соединениями строения R_2Zn и RZnX (здесь и далее по тексту, X — галогенид-анион), неустойчивыми к действию влаги и воздуха. Одно из существенных практических достоинств этой реакции — широкий спектр подходящих субстратов (известно сочетание sp-, sp^2- и sp^3- углеродных заместителей R) [22,23,93]. Цинкорганические реагенты активно вступают в стадию переметаллирования, и поэтому сочетания Негиши, в отличии от реакции Сузуки-Мияура и, в определенной степени, реакции Хека, протекает и при температурах существенно ниже комнатной, например, при минус 45 или минус 55 °C. В то же время, при оптимизированных условиях чи́сла оборотов катализатора (TON, turnover number) могут достигать ~10^6 [94]. Поэтому несмотря на неустойчивость цинк-органических реагентов к действию влаги и воздуха реакция кросс-сочетания Негиши зарекомендовала себя как одна из основных синтетических методик, используемая, кроме прочего, в синтезе фармацевтических соединений [42]. Эта реакция также часто используется в области полного синтеза (total synthesis) органических соединений, где очень важна эффективность реакции [23,95].

Стандартная модель каталитического цикла на рисунке 1 не учитывает ряд деталей на молекулярном уровне, которые, как выяснилось в результате ряда исследований, могут быть критически важными как для качественно точного описания работы каталитической системы,

так и для количественного предсказания активности с использованием квантово-химических методов [96,97]. Теоретические исследования кросс-сочетания по Негиши должны включать модель цинкорганических реагентов, таких как, например, RZnX. С использованием квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности и методов ИК-спектроскопии и калориметрии [97] было показано на примере каталитических систем с тетрагидрофураном (ТГФ) в роли растворителя, что репрезентативная каталитическая модель в случае реакции Негиши должна включать дативные взаимодействия Zn(II)-растворитель в явном виде (рисунок 2а). Кроме этого, цинкорганические реагенты могут образовывать биметаллические интермедиаты с палладиевыми каталитическими частицами (рисунки 2б и 2в), что, согласно результатам моделирования, может влиять на кинетику кросс-сочетания Негиши [98].

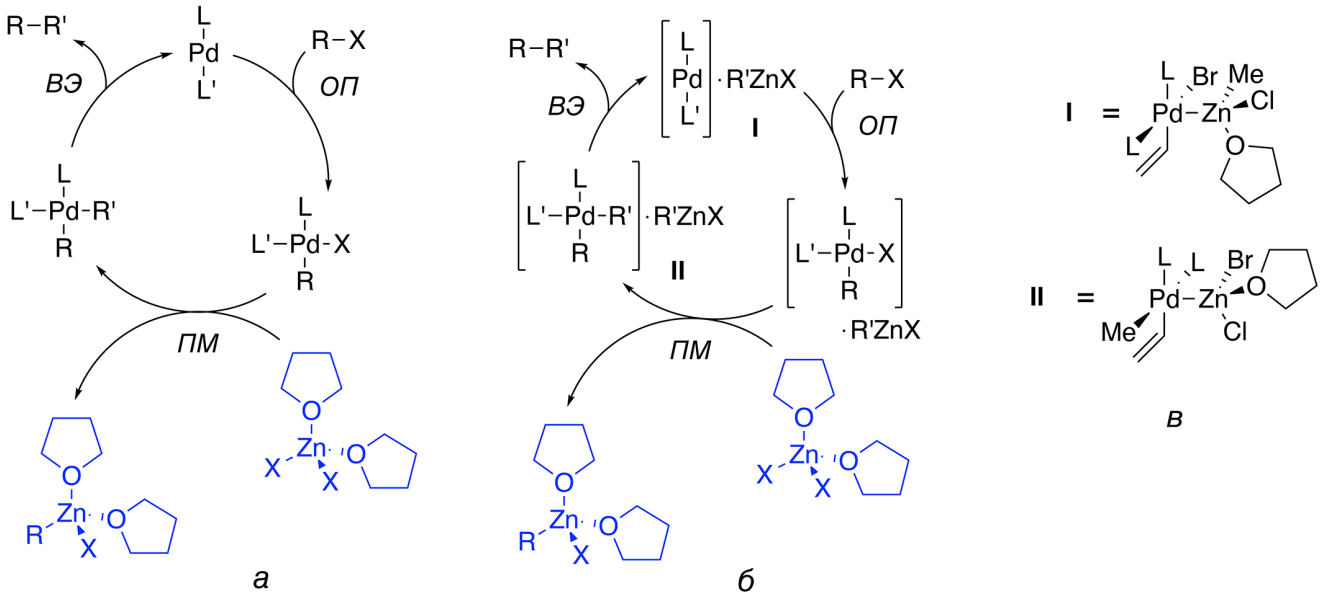


Рисунок 2 — Модели реакции Негиши: (а) учитывающая дативные взаимодействия Zn(II) с ТГФ, (б) учитывающая взаимодействия между RZnX и каталитическими центрами [98], (в) структуры модельных Zn-Pd-интермедиатов в [98].

Цинк-органические соединения Me_2Zn и MeZnCl в координирующих растворителях образуют комплексы тетраэдрического строения [97,99], в частности $[Me_2Zn(THF)_2]$ и $[RZnX(THF)_2]$ (показаны на рисунке 2). Кроме этого, добавка галогенидов лития LiX к реакционной смеси оказывает промотирующее действие в случае кросс-сочетания по Негиши. Промотирующее действие ранее было связано в серии работ с образованием органоцинкатов лития $[RZnX_2(THF)]^-$, $[R_2ZnX(THF)]^-$, $[RZnX_3]^{2-}$ и $[R_2ZnX_2]^{2-}$ в присутствии LiX [94,100–102].

В нашей работе [85] предлагается альтернативный модельный механизм промотирования (см. обсуждение в подразделе 3.2).

Среди часто используемых и активно изучаемых в современном органическом синтезе синтетических методов также отметим реакцию Хека, прямое арилирование C-H-связей и аминирование по Бахвальду и Хартвигу.

Согласно классическому, общепринятому механизму реакции Хека, представленному на рисунке 3а, на первом этапе происходит окислительное присоединение ArX к частице $[Pd(0)L_2]$. На следующей стадии алкен — второй органический реагент в этой реакции — координируется π-связью к атому Pd, и происходит его миграционное внедрение по Pd-C-связи. После нескольких конформационных переходов (не показаны для простоты) происходит β-элиминирование, в результате которого образуется продукт реакции и лиганд-гидрид (Pd-H). Каталитический цикл замыкается высвобождением π-координированного продукта реакции и восстановительным элиминированием HX при участии молекулы основания. При обсуждении этой реакции стоит упомянуть новаторскую на тот момент работу Мидзороки и соавторов [30], которая вышла годом ранее, чем работа Хека и коллег [29].

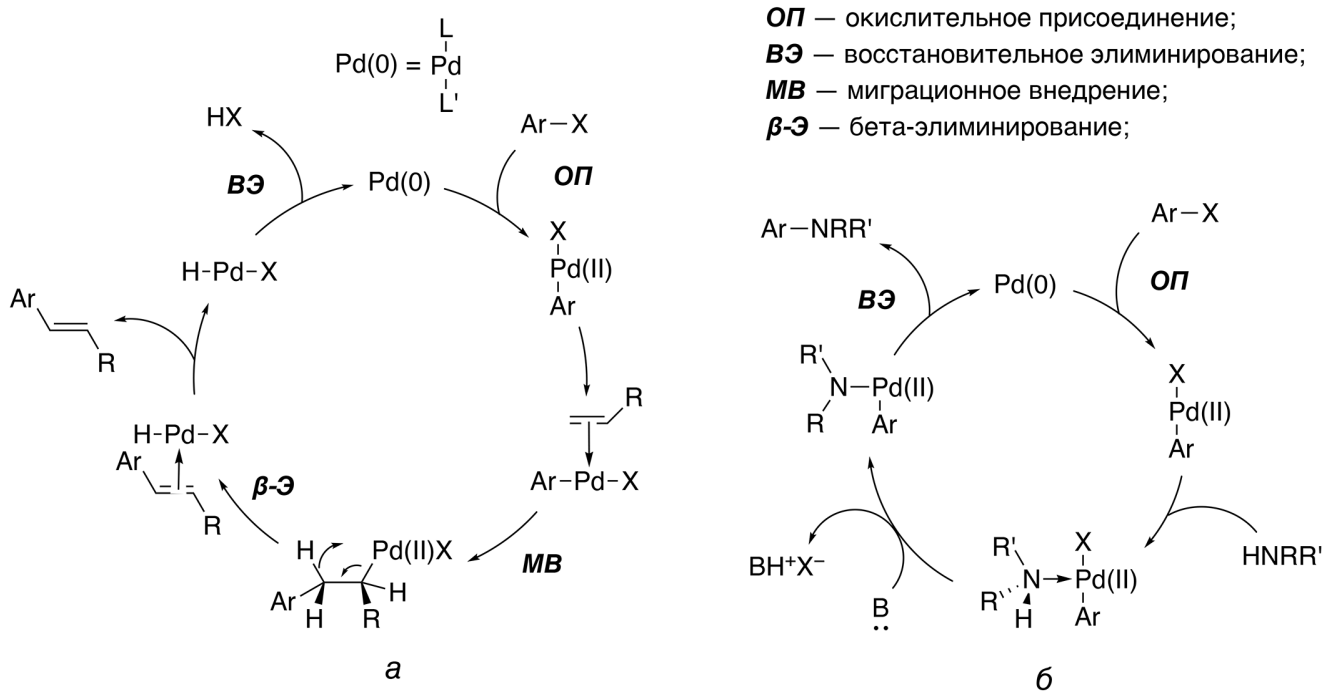


Рисунок 3 — упрощенные механизмы реакций Хека (а) и аминирования по Бахвальду-Хартвигу (б), детальные механизмы доступны по ссылкам в тексте.

Рассмотрим механизм аминирования Бахвальда-Хартвига [50,51,103–106] на упрощенном для ясности и общности примере (рисунок 3б). Процесс начинается с окислительного присоединения арилгалогенида. Затем происходит координация молекулы вторичного амина к

палладиевому центру, депротонирование лиганда-амина основанием и восстановительное элиминирование продукта реакции. Наряду с реакциями кросс-сочетания, аминирование по Бахвальду и Хартвигу стало одним из основных инструментов в фундаментальных синтетических исследованиях. Кроме того, данная реакция нашла применение и в прикладном синтезе биологически-активных соединений и зарекомендовала себя как один из ключевых методов органического синтеза [38,107,108].

Реакция C-H-арилирования имеет несколько более сложный механизм, см. [32–35]. В одном из подходов к C-H-арилированию (рисунок 4) пивалат-анион выступает в роли переносчика протона с Ar-H-связи в стадии синхронного металлирования-депротонирования [109]. С точки зрения эффективности синтеза реакции прямого C-H-арилирования представляют особый интерес вследствие того, что не требуют использования металлоорганических реагентов-партнеров по сочетанию (coupling partners), которые могут быть дорогими и (или) токсичными.

Рассматриваемые реакции сочетания, согласно общепринятым механизмам, представляют из себя последовательность стандартных элементарных стадий, таких как окислительное присоединение, переметаллирование, восстановительное элиминирование и β-элиминирование; более развернуто элементарные стадии обсуждаются в обзоре [110]. Механистические аспекты реакций кросс-сочетания и функционализации, включая и аспекты их теоретического моделирования, подробно освещены в обзорных работах [10,11,52,74].

Стоит обратить внимание на общую для всех освещенных процессов элементарную стадию — окислительное присоединение. Продукт ее — общая для всех модельных циклов частица Ar-Pd(II)-X. Известно, что металлокомплексы Pd с таким структурным фрагментом отличаются весьма высокой стабильностью: как лиганд-стабилизированные галогениды арилпалладия [111], так и «безлигандные» (без сильно связанного фосфинового или NHC-лиганда) могут быть выделены из реакционной смеси [112]. Кроме этого, они могут быть предварительно синтезированы и использованы в качестве высокоэффективных предшественников катализатора [112–114].

Классический подход к катализу с использованием солей и комплексов Pd подразумевает введение в систему лиганда (*in situ* или предварительно, при синтезе предшественника), сильно связывающегося с металлическими центрами и препятствующего таким образом агрегации или, например, связыванию с каталитическими ядами. В основополагающих работах Сузуки и Мияуры использовался ставший стандартным фосфиновый лиганд, трифенилфосфин, в составе прекатализатора — тетракис(трифенилфосфин)палладия (0), $[Pd(PPh_3)_4]$ [115]. В настоящее же время, среди прочих широко применяются в лабораторной практике объемные трис(третбутил)фосфин, полидентатные фосфиновые лиганды с ферроценильным фрагментом и другие [110,116–118].

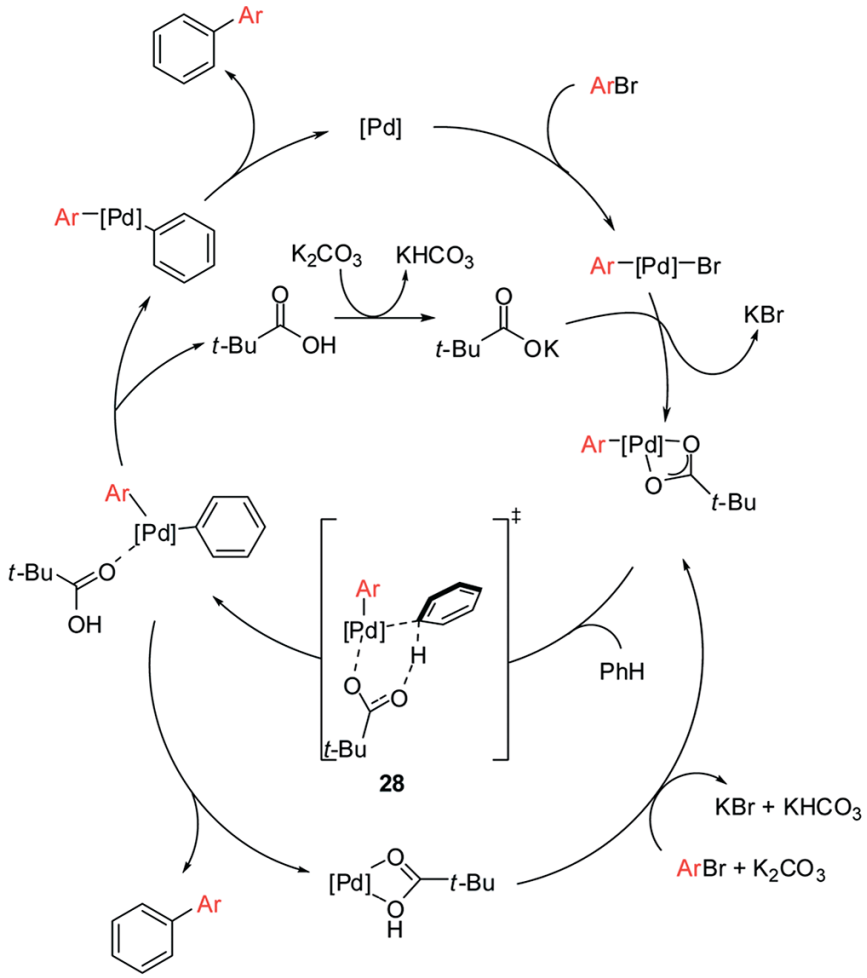


Рисунок 4 — Упрощенный механизм реакции прямого C-H-арилирования в присутствии пивалевой кислоты [109], схема механизма цитируется по [119] с разрешения Американского химического общества, © 2011.

Другой важный класс лигандов — N-гетероциклические карбены (NHC, N-heterocyclic carbene). Несколько популярных в лабораторной практике высоко активных прекатализаторов реакций кросс-сочетания, например, содержат димезитилимидазол-2-илиден (IMes) [120–122]. Существенное достоинство NHC — возможность предсказуемо, систематически варьировать донорно-акцепторные и стерические параметры лиганда, контролируя таким образом активность металлического центра [123–126]. В некоторых случаях замена фосфинового лиганда на NHC-аналог может существенно увеличивать активность [127].

Более подробное описание разработанных на данный момент фосфиновых и NHC-лигандов в составе прекатализаторов с Ni и Pd приведено в обзоре [110]. Общий недостаток такого подхода, то есть использования металлокомплексных катализаторов с сильно связанными лигандами сложного строения, в частности NHC-типа, — невозможность рециклизации в подавляющем большинстве случаев [128]. Кроме этого, сам лиганд, без учета металла, может быть дорогим [110].

Все описанные классические механизмы хорошо изучены, в том числе, теоретически [9,11,52,74,94,129]. Согласно приведенным механизмам, все эти реакции можно было бы отнести к классу гомогенных. Это отнесение, однако, было бы не вполне корректным, так как за последние двадцать лет накоплен большой материал, иллюстрирующий активность наночастиц палладия [35,53–58].

2.3. Каталитические системы на основе наночастиц палладия, в том числе, нанесенных на поверхность-носитель

Каталитическая активность Pd-наночастиц в реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом — факт, доказанный во множестве работ. Активность Pd НЧ в реакциях кросс-сочетания исследуется с начала первого десятилетия XXI века. Исследовались так называемые «безлигандные» каталитические системы, не содержащие лиганда, сильно связывающегося с металлическими центрами (например, фосфинового). Синтез наночастиц мог проводиться, в том же реакционном сосуде, предварительно, что и исследуемая реакция сочетания. Для стабилизации наночастиц в состав каталитических систем вводили поверхностно-активные вещества, такие, как бромид тетрабутиламмония [59,60].

Другой подход заключается в предварительном синтезе Pd НЧ, осаждении и, желательно, химической фиксации их в полимерной матрице с целью стабилизировать их по отношению к агрегации. Кроме исключительно полимерных матриц используются и композитные, содержащие твердую основу из силикагеля или графена. Таким образом были получены высокоэффективные и относительно стабильные катализаторы реакций кросс-сочетания [59,130–134], Хека [135] и других реакций C-H-функционализации [136,137]. Для создания матриц нередко используются дендримеры [61–64].

Конкретная роль Pd НЧ в каталитических системах — нетривиальный вопрос, заслуживающий отдельного развернутого обсуждения, приведенного в последующих подразделах литературного обзора.

Естественным развитием каталитических систем для различных реакций кросс-сочетания и функционализации на основе наночастиц палладия стали те, в которых частицы нанесены на поверхность-носитель. Этот подход к синтезу катализаторов, согласно предположениям исследователей, должен был упростить выделение отработанного катализатора из пост-реакционной смеси. Проблемы, связанные с данным подходом, описаны далее. Не смотря на сложности в применении к реакциям образования связи углерод-углерод, использование нанесенных Pd-катализаторов оказалось удачной стратегией для создания высокоактивных катализаторов.

Наиболее часто используемые реакции кросс-сочетания, Хека и другие реакции образования С-С-связи могут быть оптимизированы для прекатализаторов в форме нанесенных Pd НЧ [60,65,130,136,138–140]. В качестве материалов-носителей, стабилизирующих НЦ по отношению к быстрой агрегации в каталитических условиях, могут использоваться композиты сложного состава и строения [60,130,139]. Известно множество примеров использования углеродных наноструктурированных материалов для этой цели [65,66], а также металлоорганических каркасов [141].

Сделаем несколько замечаний по поводу катализа различными формами Pd(0) реакции Негиши, которой посвящен подраздел 3.2 данной диссертации. Наряду с этим, подраздел 3.3 посвящен теоретическому исследованию поверхности углерода — модельной подложки-носителя палладиевых НЧ.

Примеры эффективных каталитических систем для реакции Негиши, в которых ключевую роль играют различные формы Pd(0), (в том числе, наночастицы) известны [142,143]. С использованием металлического Pd, нанесенного на различные подложки-носители, под действием микроволнового излучения удалось реализовать сочетание галогензамещенных пиридинов по Негиши, в том числе стерически затрудненных. Использование углеродной подложки (Pd/C), однако, сопровождалось субоптимальной активностью [143], в то время как аналог, Ni/C, чрезвычайно эффективен [40,144–148].

Отметим, что научной литературе описано ограниченное количество катализаторов реакции Негиши на основе нанесенного Pd(0); их разработка — непопулярная тема. Непопулярность связывается с тем, что системы на основе Pd НЧ чаще всего разрабатываются для проведения реакций по упрощенным методикам: желательно проведение реакции в воде и атмосфере воздуха. Цинк-органические реагенты R_2Zn и RZnX, напротив, крайне реакционноспособны, чувствительны к присутствию воздуха и влаги [59].

2.4. Химические и физические взаимодействия «углерод-металл» и «углерод-субстрат»: адсорбция на углероде

Различные формы углерода, как отмечалось выше, часто выступают в качестве подложки-носителя для нанесения Pd(0). Поскольку углеродная подложка — частый компонент катализаторов для реакций образования С-С-связи, для корректного теоретического представления соответствующих процессов немаловажно понимание взаимодействий как между поверхностью углерода и палладием, так и взаимодействий между органическим субстратом и поверхностью углерода.

При проведении компьютерных расчетов углеродных материалов используются модели поверхности углерода двух типов. Различие между ними заключается в соответствующем математическом формализме — типе базисного набора для решения уравнения Шредингера в каком-либо приближении (Мёллера-Плессе, связанных кластеров, частный случай Кона-Шема и так далее). Традиционный в области квантовой химии подход заключается в применении базисных наборов гауссова типа [149,150]. При таком подходе используется простое кластерное приближение, в котором молекула достаточно большого сопряженного углеводорода, такого, как циркумкоронен $C_{54}H_{18}$, служит моделью регулярной, бездефектной поверхности (рисунок 5а). Для имитации допированной поверхности часть атомов в молекуле УВ может быть заменена на гетероатомы, а для имитации дефектной поверхности — часть атомов углерода может быть удалена.

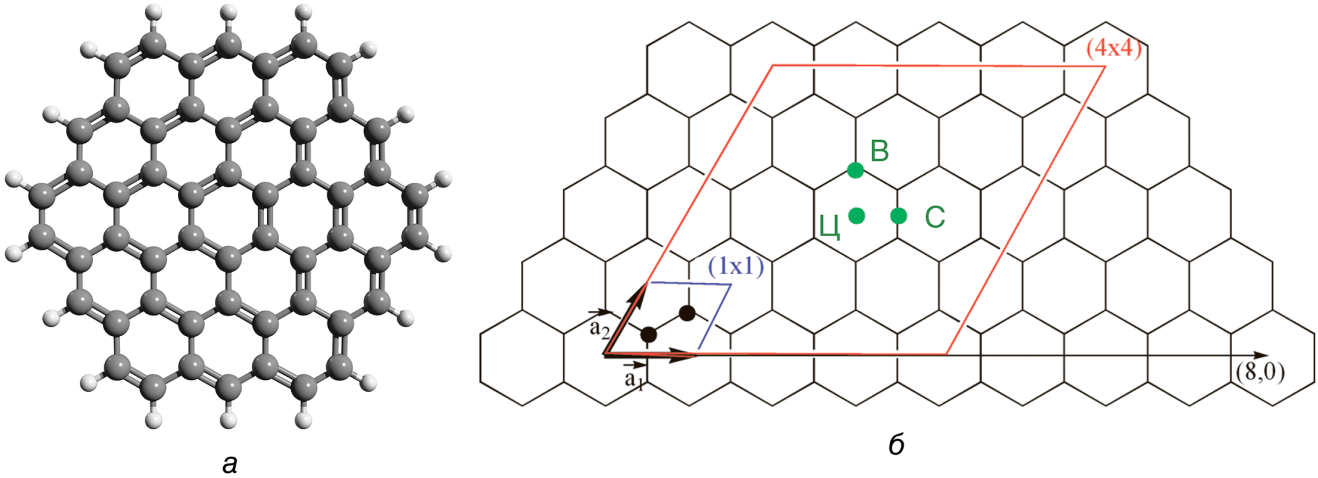


Рисунок 5 — (а) кластерная и (б) периодическая модели листа графена. В периодической модели зелеными точками отмечены места связывания атомов: В — вершина; С — связь; Ц — цикл. (б) адаптирован из [76] с разрешения Американского химического общества, © 2010.

Альтернативный вариант, традиционно популярный в области физики твердого тела, — использование базиса плоских волн и (или) вейвлетов в моделировании одномерно (углеродные наноленты), двумерно (графен) и трехмерно периодических (слэб-модель, slabs) моделей углерода. В периодической двумерной модели листа, более адекватной в силу учета зонной структуры материала, явно задается сектор, в котором C_2-фрагмент элементарной ячейки графита транслирован n и m раз вдоль векторов ячейки, как показано на рисунке 5б. Периодические модели листа, таким образом, обозначаются как $n \times m$, а k-слойный графит как $n \times m \times k$. В этом секторе моделируются интересующие процессы, в частности адсорбция. Как и в кластерной модели, часть атомов углерода может быть удалена или заменена на гетероатомы, чтобы

имитировать дефектную или допированную поверхность. Классификация и номенклатура дефектов на поверхности углерода (в графене) приводится в обзоре [81].

Отметим, что указанные модели относятся, безусловно, к аллотропным модификациям углерода с плоским листом. Литература, посвященная исследованиям структуру и свойств двух других немаловажных в катализе и материаловедении аллотропных модификаций — фуллерена и углеродных нанотрубок — крайне обширна, см, например, обзоры [151–153]. В данном же литературном обзоре моделирование этих аллотропных модификаций не затрагивается, так как не затрагивается и в основной части диссертационной работы.

Силу взаимодействия с поверхностью углерода характеризует энергия адсорбции атома, молекулы или наночастицы. Энергия адсорбции ΔE_{ads}^{AB}, как и энергия связывания ΔE_{bind}^{AB} любых двух молекул A и B, определяется как разность между энергией взаимодействующего надмолекулярного комплекса и суммы энергий изолированных частей:

$$\Delta E_{bind\,(ads)}^{AB} = E_{interacting}^{AB} - (E_{isolated}^{A} + E_{isolated}^{B}),$$

Где $E_{isolated}^{A}$ и $E_{isolated}^{B}$ — полные электронные энергии изолированных молекул A и B, а $E_{interacting}^{AB}$ — полная электронная энергия межмолекулярного (адсорбционного) комплекса. Таким образом, отрицательная ΔE_{ads}^{AB} показывает, что соответствующее взаимодействие имеет стабилизирующую природу. Отметим, что речь идет исключительно об энергетическом факторе: ввиду дестабилизирующего энтропийного вклада в свободную энергию Гиббса рассматриваемая элементарная реакция вполне может быть термодинамически невыгодной [154]. Явление адсорбции имеет фундаментально-теоретическую важность как первая стадия любой химической реакции на поверхности углеродных материалов [83]. Адсорбция на поверхности графена сопровождается регистрируемым изменением электронной плотности и структуры, что влечет практическую применимость [155–157].

Подробное описание методов, используемых в квантово-химическом моделировании физических и химических взаимодействий между поверхностью углерода и частицами (молекулярными и наноразмерными) переходных металлов, а также поверхностью углерода и органическими молекулами приведено в обзорной работе [80]. Относительно редко используются корреляционные квантово-химические методы, такие как методы теории функционала плотности Мёллера-Плессе (Møller и Plesset) различного порядка (MPn, n равно 2, 3, 4…), квадратичного конфигурационного взаимодействия (quadratic configuration interaction, QCI) и связанных кластеров (coupled cluster methods, CC). Основная область применения этих методов — высокоточные расчеты, результаты которых в дальнейшем используются для проверки точности параметрических расчетов, в частности — расчетов в рамках теории функционала плотности (так называемый «benchmarking») [158,159]. Другая область применения результатов высокоточных расчетов неэмпирическими (корреляционными) методами,

получившая наряду с широким использованием баз экспериментальных данных большое внимание в последние годы, — параметризация эмпирических поправок на дисперсионное взаимодействие для методов ТФП и полуэмпирических методов [160,161].

Эмпирические функции, описывающие энергию дисперсионного взаимодействия между атомами в классическом (не квантовом) приближении, вводятся ввиду того, что данное взаимодействие не учитывается в стандартных методах ТФП [162–166]. Наряду поправками на дисперсионное взаимодействие Гримме предложил использовать парные потенциалы для коррекции ошибки суперпозиции базисного набора [167–169].

При моделировании связывания с углеродной поверхностью методами ТФП учет дисперсионного взаимодействия, например, посредством использования эмпирических поправок Гримме, необходим для получения адекватных результатов [83,170]. Поскольку полуэмпирические методы в силу своего математического формализма также не учитывают дисперсионного взаимодействия [171–174], то введение эмпирических поправок для квантово-химических расчетов модельных системам с углеродом при их использовании также необходимо.

Основными при моделировании систем с углеродными материалами являются методы ТФП. Точность расчетов в рамках одной научной задачи может существенно варьироваться в зависимости от использованного электронного базиса, эффективных потенциалов ядра и, конечно, обменно-корреляционного функционала электронной плотности. Ранее нами на основе обзора литературы по тестированию точности функционалов было отмечено [80], что при рассмотрении широкого спектра задач по моделированию систем с переходными металлами наибольшую точность чаще всего показали обменно-корреляционные функционалы PBE0 [175], B97-1 [176] и ωB97X-D [177]. В нескольких работах по тестированию точности функционалов отмечается, что неэмпирические функционалы PBE и TPSS, названные по фамилиям разработчиков Пердю (Perdew), Берка (Burke), Эрнцерхофа (Ernzerhof) [178] и Тао (Tao), Пердю, Староверова и Скузейры (Scuseria) [179], обеспечивают относительно высокую точность в расчетах систем с переходными металлами как в форме периодических кристаллов M(0), так и металлокомплексов [180–186].

Отметим, что для получения дополнительной информации о динамической природе систем применяется метод борн-оппенгеймеровской молекулярной динамики с квантовым гамильтонианом, например, Кона-Шема. С использованием этого метода, в частности, изучались кластеры Pd_{2-7} на поверхности носителя MgO [187]. Симуляция молекулярной динамики с квантовым гамильтонианом требует значительных вычислительных ресурсов и, на данный момент, менее распространена как метод исследования систем с переходными металлами.

2.4.1. Регулярная поверхность графена

Рассмотрим взаимодействие регулярной поверхности углерода с атомами переходных металлов. Хобза (Hobza) и соавторы провели сравнительное исследование связывания атомов Ag, Au и Pd с графеном, используя корреляционные методы CCSD(T) и MP2 с гамильтонианом Дугласа-Кролла (Douglas-Kroll), стандартные методы ТФП (приближения локальной плотности, LDA, и обобщённого градиентного приближения, GGA) и методы с поправкой на дисперсионное взаимодействие (PBE-D3, M06-2X, vdW-DF и EE+vdW) [188]. Связывание этих металлов с графеном различается по своей природе, но во всех случаях это связывание чисто корреляционной природы, так как кривая потенциальной энергии на уровне теории ROHF/ANO-RCC-TZVP, не учитывающем электронную корреляцию, показывает отсутствие связывания.

Атом Pd, согласно моделированию, связывается с листом графена, образуя валентную η^2-связь. Связывание атома с молекулой бензола Au сопровождалось существенным переносом заряда, который был вызван релятивистским эффектами, а связывание Ag с бензолом имеет чисто ван-дер-ваальсову природу. Связывание Au с графеном, в отличие от бензола, происходит преимущественно за счет сил ван дер Ваальса [188].

Также известны систематические исследования взаимодействия атомов переходных металлов с поверхностью графена, в частности атомов 4d- и 5d-металлов [189], а также 3d-металлов [76]. Накада и Иши (Nakada, Ishii) провели систематическое моделирование атомов всех элементов от H до Bi (за исключением лантанидов и благородных газов), адсорбированных на поверхности графена. Атомы большей части переходных металлов занимали положение в середине шестиугольников листа. Нередко геометрия листа при этом существенно искажалась. Большая часть атомов могла свободно диффундировать по поверхности при комнатной температуре, и среди переходных металлов только металлы групп с пятой по восьмую оставались сильно связанными с поверхностью [190]. Симуляция молекулярной динамики методом Кара и Парринелло (CPMD, Car-Parrinello molecular dynamics) с каноническим ансамблем (NVT) при температуре 300 K подтверждает, что атомы Rh свободно диффундируют по регулярной поверхности графена и существенного захвата атомов не наблюдается [191].

Связывание малых, субнаноразмерных кластеров металлов, в отличие от атомов, может происходить в нескольких адсорбционных конфигурациях, поэтому адсорбции каждого отдельного кластера соответствует набор значений ΔE_{ads}. Если говорить об адсорбции $Pd_{1\text{-}5}$ в периодической ячейке типа 4 × 4 (см. номенклатуру выше), то расчеты в рамках ТФП с обменно-корреляционным функционалом PW91 и методом плоских волн предсказывают $E_{\text{адс}}$ от минус 42,1 до 11,2 минус ккал/моль [192]. Субнаноразмерные кластеры металлов могут быть

конформационно-нежесткими на поверхности графена. Например, согласно симуляции методом CPMD, структурно нежестким является кластер Rh_{20} [191].

2.4.2. Поверхность допированного и дефектного графена

Экспериментальные наблюдения показали, что точечные дефекты на поверхности углерода высоко реакционноспособны в отношении атомов переходных металлов, а компьютерное моделирование — что это общая закономерность (см. [191] и ссылки ниже). Энергии адсорбции (или энергии связывания с дефектами) по своей абсолютной величине обычно в несколько раз превышают аналогичные ΔE_{ads} на регулярной поверхности [80]. Структура типичных модельных дефектов изображена на рисунке 6 (см. также классификацию дефектов в обзоре [81]). Среди всех дефектов, исключительно высокое сродство к атомам переходных металлов имеет дефект типа «единичная вакансия» [80].

Рассматривая сродство дефектов к атомам Pt, был установлен следующий ряд (по абсолютной величине ΔE_{ads}) [193]:

Pristine < SV < DV < 5-8-5 < 555-777,

где Pristine — бездефектная поверхность, SV — единичная вакансия (“single vacancy”), DV — двойная вакансия (удалены два соседних атома без структурного перестроения поверхности, “double vacancy”), а дефекты типа 5-8-5 и 555-777 получаются удалением двух атомов углерода из регулярной поверхности и последующего перестроения поверхности.

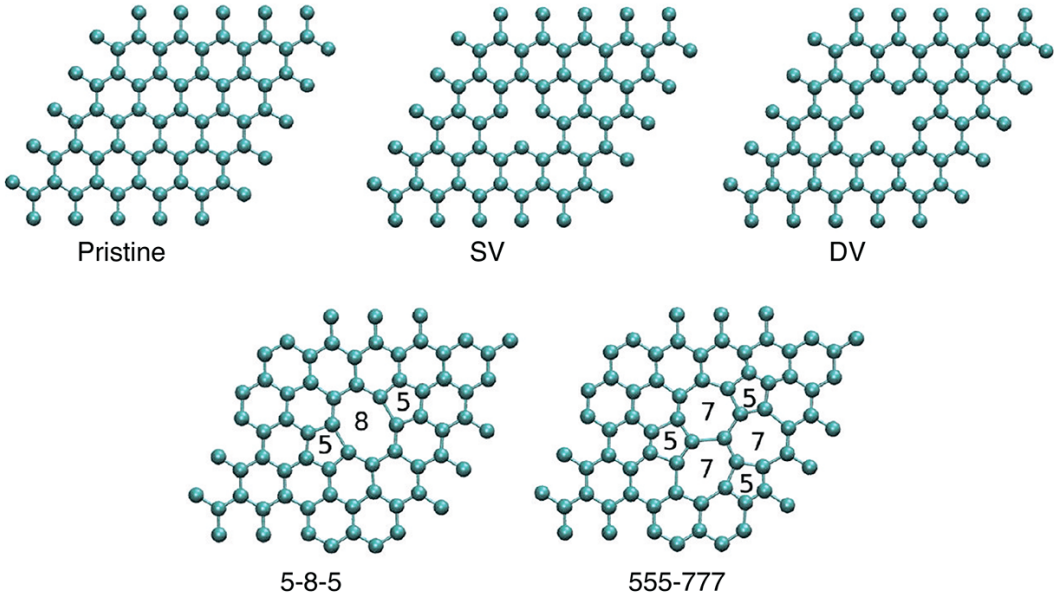


Рисунок 6 — Модели точечных дефектов на поверхности графена. Адаптировано из [193] с разрешения Американского химического общества, © 2012.

При связывания малых кластеров с поверхностью энергия адсорбции ΔE_{ads} очень сильно зависит как от структуры, изомера связывающегося кластера, так и от сайта связывания. Как общее правило, можно отметить, что дефекты имеют существенно большее сродство к кластерам переходных металлов, чем регулярная поверхность. В случае кластеров Pt, например, также наблюдается зависимость от типа дефекта, с которым происходит связывание [193].

Немаловажный вопрос: каким образом адсорбция субнаноразмерных кластеров переходных металлов влияет на структуру графенового листа? Можно, например, предположить, что изменение будет определяться силой взаимодействий металл-металл и металл-углерод. Как регулярная, так и дефектная поверхность искажаются в непосредственной близости от места связывания. На примере адсорбции Fe_{13} было показано, что атомы углерода в районе места связывания расположены выше плоскости углерода, и соответствующие C-C-связи длиннее относительно среднего значения длинны связи в графене (рисунок 7). Кластер создает фактически потенциальную яму вблизи него: атомы Fe адсорбировались с большими по модулю (экзотермическими) ΔE_{ads}, и этот эффект был более ярко выражен в случае связывания кластера с точечным дефектом, чем с регулярной поверхностью [194,195].

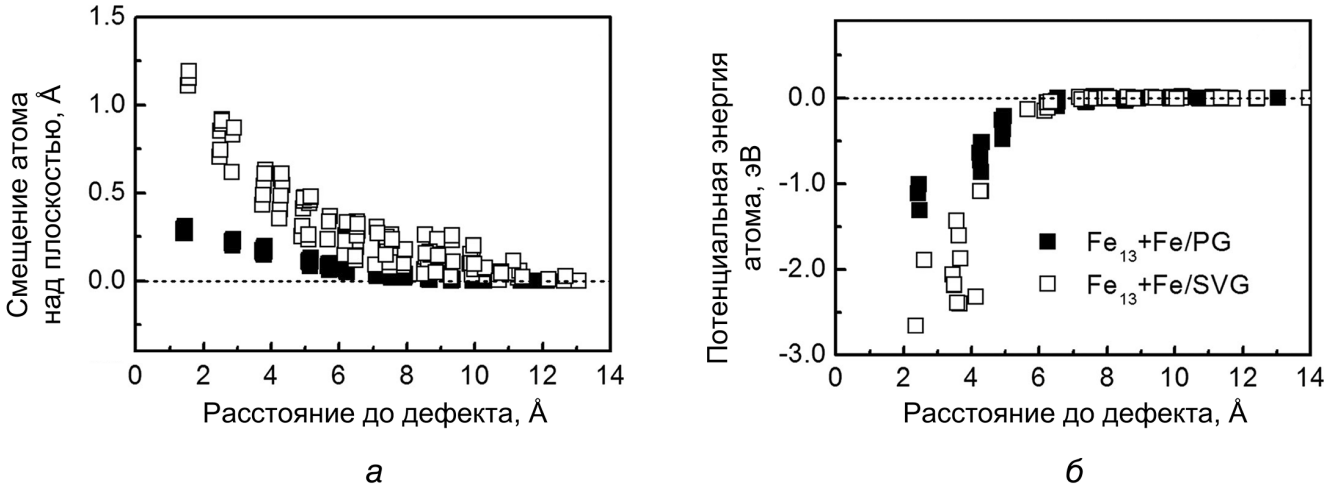


Рисунок 7 — Положение адсорбированного атома Fe над плоскостью листа (а) и его потенциальная энергия (б). Черные и белые квадраты — адсорбция около Fe_{13} на бездефектном графене и графене с единичной вакансией. Адаптировано из [194] с разрешения the Owner Societies, © 2012.

Это наблюдение носит важное следствие. Атомы переходных металлов могут перемещаться по бездефектной поверхности углерода. Тогда наиболее вероятно, что адсорбированный атом будет диффундировать до того момента, как он будет сильно связан с дефектом (образование зародыша роста). Если концентрация адсорбированных атомов в районе дефекта достаточно

высока, произойдет образование НЧ металла из атомов, попавших в потенциальную яму, образованную зародышем.

2.4.3. Химические превращения в системах с графеном и переходными металлами

В литературе описано множество работ, посвященных моделированию химических превращений с участием кластеров переходных металлов на графене [80]. Нередко для исследования выбирались крайне упрощенные модельные системы. В частности, теоретически исследовались процесс адсорбции водорода на атоме Pd, адсорбированном на графене [196], и активация водорода на частицах Pd_{1-5} на графене [197]. Псофояннакис (Psofogiannakis) и Фрудакис (Froudakis) изучали миграцию адсорбированных атомов водорода с Pd_4 на поверхность углерода, которую моделировали молекулой коронена [198].

Чжан (Zhang), Фен (Feng) и коллеги изучали окисление CO на кластерах Au_8 и Pd_4, адсорбированных на регулярной и SV-дефектной (рисунок 6) поверхности графена [199]. Кластеры Au_8 на бездефектном графене не активируют молекулу O_2. Будучи же связанными с SV-сайтами, они активно катализируют окисление CO по механизмам Ленгмюра-Хиншельвуда (энергия активации E_a менее 4,7 ккал/моль) и Элея-Ридела (E_a менее 6,0 ккал/моль). Каталитическая активность кластеров Pd_4 была также значительно увеличена, когда кластер был связан с SV-сайтом: E_a менее 3,7 ккал/моль в окислении по механизмам Ленгмюра-Хиншельвуда и Эли-Ридела (по сравнению с E_a примерно равной 11,6 ккал/моль для обоих механизмов, когда кластер был связан с бездефектным графеном).

Моделирование реакций кросс-сочетания и функционализации на модельных системах, включающих углеродную подложку и (нано-)кластер Pd, требует существенных затрат процессорного времени. Кроме того, стоит отметить сложность построения репрезентативных модельных систем, отражающих все множество возможных реакционных центров и путей реакции. Поэтому неудивительно, что количество работ по этой теме со сложными модельными системами невелико.

К их числу относится экспериментально-теоретическая работа [200], посвященная исследованию реакции Сузуки-Мияура между фенилборной кислотой и *п*-бромбензойной кислотой, катализируемой Pd(0), нанесенным на различные углеродные подложки. Исследователи обнаружили, что взаимодействие с подложной существенно влияет на активность. Влиять на взаимодействие с подложкой авторы предлагают с помощью предварительной обработки нанесенного катализатора и подложки микроволновым излучением. Это позволило им добиться почти десятикратного увеличения активности по сравнению со стандартным катализатором Pd/C.

Авторы отмечают, что такая предварительная обработка увеличивает количество дефектов, ссылаясь на свою более раннюю работу [201]. Исследования предобработки катализаторов с Pd(0), нанесенным на углеродные материалы, проводились и ранее. Было установлено, что частицы металла прожигают в углероде дефекты в виде отверстий и каналов, а в некоторых случая наблюдается рост углеродных нанотрубок, в котором НЧ металла выступают в роли зародышей роста [202].

В теоретической части работы [200] авторы исследовали элементарные стадии реакции Сузуки-Мияура на кластерах Pd_n в вакууме (n равно 1, 4, 13, 14, см. пример на рисунке 8), а также на связанных с дефектами на модельном листе графена. Моделирование проводилось методом проекционных присоединенных плоских волн (PAW, the projector-augmented wave method) [203] с обменно-корреляционным функционалом PBE [178] и эмпирической поправкой на дисперсионное взаимодействие D2 [204]. Показано, что энергия активации во всех стадиях реакции меньше в модельных системах, в которых присутствует графеновая подложка. На рисунке 8 сравниваются энергетические профили реакции Сузуки-Мияура в модельной системе с Pd_4 в вакууме и на графене. Авторы объяснили это тем, что дефектный графен выступает в роли лиганда, и показали, что в стадиях ОП и ВЭ наблюдалось существенное перераспределение заряда между Pd_n и графеном. Стабильность субнаноразмерных кластеров Pd_n не обсуждается, а кластеры рассматриваются без лигандной шубы (включая лабильные лиганды, такие, как молекулы растворителя), образование которой можно ожидать в каталитических условиях реакции Сузуки-Мияура.

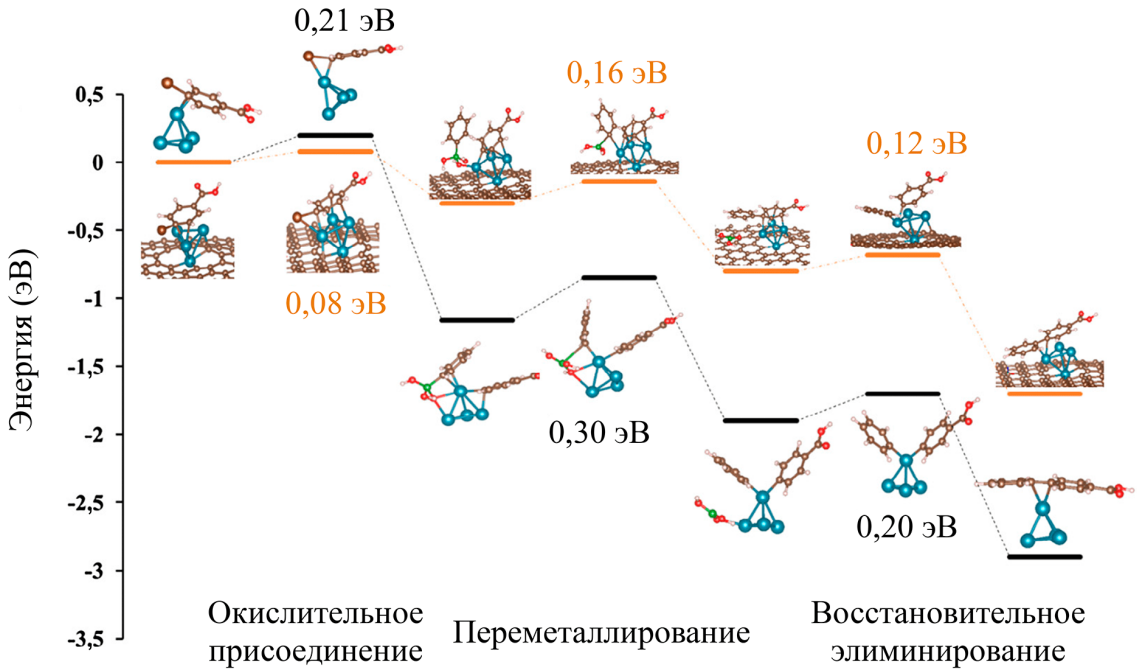


Рисунок 8 — Энергетический профиль реакции Сузуки-Мияура, моделирование методом PAW с функционалом PBE. Адаптировано из [200] с разрешения Elsevier, © 2018.

Учитывая, что Pd(0), по литературным данным, обсуждавшимся выше, сильно связывается с дефектами в графене, изменение активности катализатора в реакции Сузуки-Мияура при увеличении числа дефектов вполне ожидаемо. В работе [200], однако, экспериментально не исследовалась структура каталитических центров на атомарном масштабе. Неясно, например, будут ли субнаноразмерные кластеры Pd_{1-14} адекватной моделью каталитических центров, или после микроволновой обработки основная часть Pd(0) остается в форме НЧ.

Как важнейший итог обзорного рассмотрения литературы по исследованиям взаимодействий между поверхностью углерода и переходными металлами, а также взаимодействий между органическим субстратом и поверхностью углерода (см. более детальный обзор в [80]), стоит отметить, что поверхность углерода не инертна в отношении переходных металлов. Металлы *d*-ряда в общем случае весьма зкзотермично реагируют с дефектами на его поверхности. Рост кластеров-зародышей приводит к локальному изменению структуры углерода и локальному увеличению сродства поверхности к металлу-адсорбату. С другой стороны, углеродная подложка может существенно влиять на электронный свойства нанесенных субнаноразмерных кластеров, и, как следствие, на каталитическую активность. В случае Pd, химическое (валентное) связывание наблюдается не только с дефектами, но и с регулярной поверхностью углерода.

2.5. Развитие представлений о каталитических системах с палладиевыми НЧ, явление вымывания

С развитием методов стабилизации [205] и синтеза НЧ с заданными дисперсностью и морфологией поверхности появились работы, посвященные корреляции между строением Pd НЧ и активностью в каталитических реакциях функционализации и образования С-С-связи. Причина или, иначе говоря, механизм активности — предмет продолжительных споров в научной литературе по данной теме. Имеется множество экспериментальных свидетельств в пользу того, что активность обусловлена палладием, вымытым в раствор с поверхности НЧ в реакции Хека [206–215] и в реакциях кросс-сочетания [61,216,217]. Таким образом, можно отметить общность механизмов реакции кросс-сочетания и Хека с прекатализаторами в форме Pd НЧ [218]. Явление вымывания очень хорошо изучено и описано в литературе, см., в частности обзорную работу [219]. Растворимые молекулярные частицы Pd, то есть комплексы с лабильными лигандами, могут обладать сверхвысокой активностью в реакциях образования связи углерод-углерод [31,61,220–222].

В этом подразделе описаны несколько экспериментальных работ, где исследована связь активности со структурой граней Pd НЧ на атомарном уровне. В этом контексте стоит отметить

также теоретическую работу, посвященную исследованию стабильности граней Pd НЧ и Pt различной структуры (то есть граней с разными индексами Миллера) [223].

Одна из наиболее значительных работ в этой области — исследование, посвященное синтезу Pd-Au НЧ методом гетероэпитаксии Pd-оболочки на наноразмерных кристаллах Au [57]. Используя методы электронной микроскопии, в том числе просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, авторы установили, что получившиеся два типа НЧ в форме сложных многогранников ограничены поверхностями с индексами Миллера Pd (7 3 0) и Pd (2 2 1). Грани с высокими индексами Миллера (7 3 0) и (2 2 1) имеют ступенчатое строение на атомарном уровне (рисунок 9), и атомы на ребрах ступенек характеризуются низкими координационными числами, в том числе четыре и пять. Для сравнения, атомы поверхности Pd (1 0 0) имеют по восемь ближайших соседей.

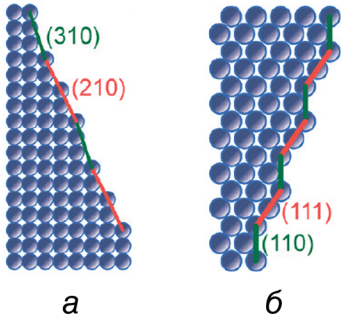


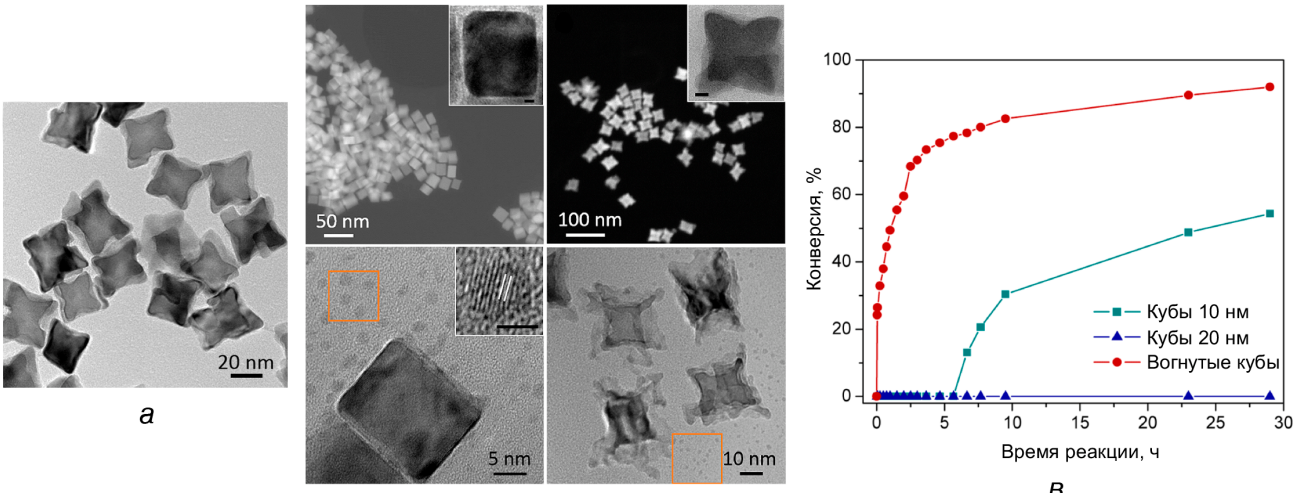
Рисунок 9 — атомарная модель грани Pd (7 3 0) в Pd-Au НЧ — (а); атомарная модель грани (2 2 1) — (б). Адаптировано из [57] с разрешения Американского химического общества, © 2011.

Сравнив активность таких НЧ в реакции Сузуки-Мияура с наноразмерными частицами Pd кубической формы, авторы [57] обнаружили, что первые активнее в три-семь раз по сравнению со вторыми. Отметим, что грани кубических частиц — поверхности Pd (1 0 0). В работе не обсуждается возможность катализа реакции вымытым в раствор Pd.

Детальное сравнение вымывания с поверхности палладия типов (7 3 0) и (1 0 0) в ходе реакции Сузуки-Мияура между 1,4-иодметоксибензолом и фенилборной кислотой приводится в работе [67]. В работе проводился мониторинг реакции в присутствии НЧ размером 10 нм (кубы и вогнутые кубы звездообразной формы, см. рисунок 10а) и 20 нм (кубической формы) с отбором проб и их анализом методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. НЧ сохраняли форму в ходе реакции, однако происходило образование новых малых НЧ (1-2 нм, Рисунок 10б), что было связано с вымыванием Pd в раствор. Авторы отмечают, что очень малая часть — около 0,4 % всех атомов Pd в системе — вымытых атомов обеспечивала каталитическую активность.

Форма НЧ и в меньшей степени их размер были критическими факторами, определяющими активность [67]. Кубические НЧ с поверхностью типа (1 0 0), как и в работе, описанной выше, были заметно менее активными по сравнению с вогнутыми кубическими НЧ с поверхностью (7 3 0). Активность эта была связана именно с более легким вымыванием в раствор с поверхности типа (7 3 0), которая имеет ступенчатое строение, см. Рисунок 10в.

Авторы также оценили эффект различных компонентов каталитической системы на вымывание. Наиболее способствовали вымыванию основание — K_2CO_3, и арилгалогенид — 1,4-иодметоксибензол. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) позволило бы недвусмысленно показать факт вымывания и точно ответить на вопрос, сколько именно Pd вымывается с поверхности.



а *б* *в*

Рисунок 10 — ПЭМ-снимки вогнутых кубических Pd НЧ — (а); СЭМ (сверху) и ПЭМ-снимки (снизу) Pd НЧ, малые НЧ, образовавшиеся в ходе реакции Сузуки-Мияура между 1,4-иодметоксибензолом и фенилборной кислотой выделены оранжевыми квадратами — (б); реакция Сузуки-Мияура с разными НЧ-прекатализаторами — (в). На микрофотографиях (а) и (б) английские символы a, b, c и d удалены для ясности. Адаптировано из [67] с разрешения Американского химического общества, © 2014.

Анализ реакционных смесей в ходе реакции Сузуки-Мияура между 1,4-бромметоксибензолом и фенилборной кислотой в присутствии Pd НЧ методом ИСП-МС описан в более ранней работе этой группы исследователей [224]. Исследовался эффект формы НЧ (точнее атомарной структуры поверхности) на каталитическую активность. Для этого сравнивали скорость реакции Сузуки-Мияура в присутствии НЧ кубической, октаэдрической и кубоктаэдрической формы (Рисунок 11). Формально, без учета возможных точечных дефектов

поверхности, грани кубических и октаэдрических НЧ — поверхности с индексами Миллера (1 0 0) и (1 1 1) соответственно. Исследованные кубоктаэдрические НЧ имели шесть граней типа (1 0 0) и восемь граней типа (1 1 1). Отметим, что в случае Pd — металла с кубической гранецентрированной решеткой — атомы поверхностей (1 0 0) и (1 1 1) имеют по восемь и девять соседей в ближайшем координационном окружении.

ИСП-МС-анализ отбираемых авторами в ходе реакции проб показал, что наибольшее содержание растворимых форм Pd в растворе наблюдалось в случае кубических НЧ. Наибольшей относительной активностью среди исследованных НЧ также обладали кубические НЧ. Авторы отмечают, что окисление НЧ кислородом воздуха способствовало вымыванию, предположительно, в результате дестабилизации поверхности НЧ [224].

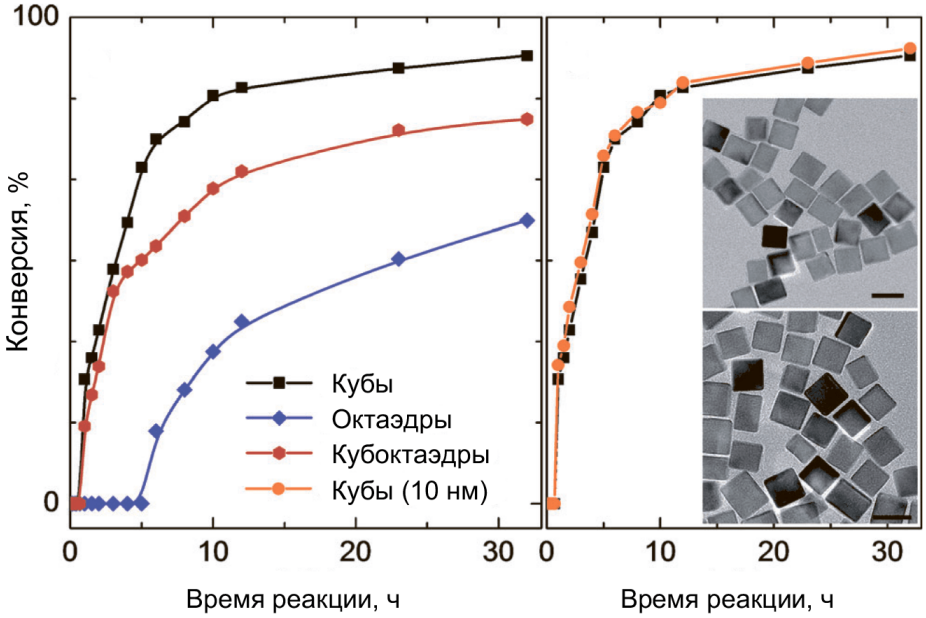


Рисунок 11 — Конверсия в реакции Сузуки-Мияура между 1,4-бромметоксибензолом и фенилборной кислотой с разными НЧ-прекатализаторами. На верхней врезке показана ПЭМ кубических НЧ среднего размера 10 нм, на нижней — 20 нм. Английские порядковые символы a, b, c и d удалены для ясности. Воспроизводится из [224] с разрешения WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, © 2014.

Необычные выводы даны в работе по катализу аминирования по Бахвальду и Хартвигу в присутствии Pd НЧ [225]. В работе была выявлена связь активности с формой наноразмерных частиц Pd. Были исследованы октаэдрические, кубические и ромбо-додекаэдрические частицы. На атомарном уровне это частицы, ограниченные поверхностями с индексами Миллера (1 1 1), (1 0 0) и (1 1 0) соответственно. Из трех типов поверхностей, поверхность (1 1 0), менее устойчивая, чем (1 1 1) и (1 0 0), соответствовала наивысшей активности. Авторы пришли к

неожиданному выводу, что в данном случае наблюдалась гетерогенная реакция Бахвальда-Хартвига.

Вывод базировался на трех основных аргументах [225]. Авторы измеряли содержание Pd в жидкой фазе реакционной смеси и указали на низкое содержание методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, равное 0,05 % (не указано, от чего отсчитывалось процентное соотношение). Утверждалось, что поскольку проведение реакции с рядом стандартных металлокомплексных предшественников катализатора ($Pd(PPh_4)_4$, $PdCl_2$ и $K_2[PdCl_4]$) показало низкие выходы, то вымытый Pd в таком низком содержании точно, по предположению авторов, не должен быть активным. Неизвестно, однако, строение комплексов палладия, образующихся в результате вымывания в исследованной реакции аминирования, поэтому сравнение некорректно.

В работе [225] на основе моделирования методами теории функционала плотности предлагается механизм гетерогенной реакции аминирования Бахвальда-Хартвига. Отмечено, что образование всех каталитических интермедиатов в модельном цикле сопровождается уменьшением полной электронной энергии. Однако не приведено ни одного расчета энергий активации реакций. Анализ приведенных расчетов также чрезвычайно затруднителен, так как не приводятся трехмерные геометрии большинства интермедиатов.

Авторы [225] использовали так называемый ртутный тест в целях доказательства гетерогенной природы каталитического процесса. Ртутный тест, как было показано [15,226], не является сколь-нибудь надежным доказательством гетерогенности в случае палладиевых каталитических систем. Особенности использования ртутного теста в палладиевых системах описаны далее в этом литературном обзоре.

В [225] приводится один важный аргумент в ползу ключевой роли наночастиц в рассмотренной реакции. Выделение наночастиц из реакционной смести приводило остановке реакции аминирования. Нельзя исключить роль наночастиц палладия как «резервуара» Pd(0). НЧ подвержены вымыванию, как обсуждалось выше. В этом случае вымытый с поверхности Pd в виде кинетически нестабильных растворимых металлокомплексов быстро выпадает в осадок, и при удалении резервуара — наночастиц — не образуется снова (нарушение динамического равновесия).

Как мы видим, мнение о гомогенной или гетерогенной природе реакций сочетания с Pd-катализаторами может различаться у представителей разных исследовательских групп. Поэтому один из ключевых вопросов при проведении реакций сочетания в присутствии Pd НЧ: наблюдается гомогенный или гетерогенный процесс?

2.6. Методы экспериментальной дифференциации гомогенных и гетерогенных процессов

Одним из основных тестов для определения гетерогенной природы каталитического процесса длительное время считался так называемый ртутный тест. Химической основой данного метода было предположение о селективном взаимодействии металлической ртути Hg(0) с макро- или наночастицами металла-катализатора M(0), приводящему к отравлению катализатора [7,19,60,70,215,227,228].

Применительно к реакциям кросс-сочетания и функционализации с каталитическими системами на основе Pd ожидалось, что ртутный тест может недвусмысленно указать, если исследуемая реакция в присутствии НЧ гетерогенна. Можно ожидать, что как возможный процесс вымывания, так и возможный процесс сочетания органических соединений на границе раздела фаз металл-раствор будет таким образом подавлен. Типичное мольное соотношение катализатор-Hg в ртутном тесте составляет один к примерно тремстам, см., например, [15].

Ранее отмечалась некорректность результатов ртутного теста для различных (пре)катализаторов [229,230], в том числе для палладациклов в реакции Сузуки-Мияура [231]. В данном обзоре мы обсудим две работы, имеющие непосредственное отношение к каталитическим системам для реакций образования C-C-связи с Pd.

Горуновой, Новицким, Дуниной и соавторами было показано, что предшественники катализатора в форме C,N-палладациклов реагируют с металлической ртутью с образованием различных хлоридов органических производных ртути [15]. Выходы в реакциях образования хлоридов органических производных ртути зависели от структуры палладацикла-реагента, условий реакции, присутствия основания и отношения количества ртути к количеству палладия. Среди реагирующих с металлической ртутью соединений стоит отметить галогениды арилпалладия, соединения, имеющие общий структурный фрагмент с интермедиатами Ar-Pd-X, которые являются продуктами элементарной стадии окислительного присоединения.

Чернышев, Анаников и соавторы показали, что широкий класс молекулярных пре-катализаторов в кросс-сочетания и функционализации также реагируют с Hg(0) в каталитических условиях [226]. Среди них распространенные в катализе органических реакций комплексы Pd(0) с PPh_3 и дибензилиденацетоном, а также комплексы Pd(II) с NHC-лигандами.

Результаты этих двух исследований наглядно демонстрируют, что ртутный тест применительно к палладий-катализируемым процессам не является селективным методом дезактивации металлического Pd(0). Результат ртутного теста непредсказуемо зависит от небольших изменений в условиях проведения реакции, чувствителен к ним, как отмечается в работе [226]. Поэтому в общем случае невозможно различить гомогенный и гетерогенный

процессы с использованием ртутного теста. Как следствие, использование ртутного теста для исключения катализа вымытым с поверхности Pd в форме молекулярных частиц требует доказательства инертности растворимых соединений Pd по отношению к Hg(0) в случае конкретно выбранной реакции. Гипотетически возможен также и механизм блокирования процесса вымывания ртутью, связанной на поверхности Pd(0). Об описанных в литературе исследованиях последнего механизма, однако, нам не известно.

Альтернативный подход для исследования гетерогенной природы катализа — метод горячей фильтрации. Заинтересованный читатель может ознакомиться с этим подходом более подробно в других источниках, см., например, обзор [70]. В Pd-катализе реакций образования C-C-связи для доказательства или опровержения эффекта вымывания Pd на процесс рекомендуется использование тестов, не нарушающих работу каталитической системы. Такой подход, использующий конкурентное окислительное присоединение двух ArX сильно различающейся реакционной способности был предложен Белецкой и коллегами [232].

2.7. Деградация лиганда, образование НЧ и динамический катализ

Естественный вопрос ввиду того, что вымывание с поверхности наночастиц в раствор часто наблюдается в каталитических условиях: возможен ли обратный процесс — образование наночастиц *in situ* при использовании изначально металлокомплексного катализатора. Безусловно, представляет интерес образование наночастиц, не сопряженное с дезактивацией.

В основной части представленной диссертационной части подробно описывается энергетика осаждения Pd в форме наночастиц; немаловажным (но не основным) фактором образования НЧ является отсутствие или диссоциация *in situ* сильно связывающего лиганда [82]. Деградация лиганда и сопряженные с ней процессы в реакциях образования C-C-связи активно изучались экспериментально, и некоторые релевантные результаты кратко систематизированы в далее в этом подразделе литературного обзора.

Среди литературы, посвященной вопросам деградации лиганда стоит выделить обзорную работу, представленную Крабтри (Crabtree) [233]. Широкая экспериментальная база показывает, что, действительно, потеря лиганда нередко влечет за собой образование гетерогенной фазы, содержащей металл-катализатор [70]. *И если в общем случае гомогенных реакций деградация лиганда может приводить к потере активности, то в случае же реакций сочетания с арилгалогенидами такое происходит далеко не всегда. Ниже описаны работы, описывающие каталитические системы, в которых при деградации лиганда активность сохраняется.*

Деградация фосфинового лиганда наблюдается в условиях реакции Хека (в так называемых условиях Джеффри, «Jeffery conditions») [112]. Эта реакция проходит в достаточно жестких по

меркам лабораторного органического синтеза условиях. Стоит отметить как высокую температуру, нередко превышающую 100 °C, и присутствие основания, так и образование кислоты HX как побочного продукта реакции. Причем так называемые «безлигандные» молекулярные частицы Pd (то есть содержащие только относительно лабильные лиганды, а не, например, фосфиновые или N-гетероциклические карбены) могут выступать в роли предшественника катализатора или каталитических интермедиатов в реакции Хека [112–114,207,234,235].

В зависимости от пути деградации фосфиновый лиганд в кватернизованной форме может выступать как противоион для анионных комплексов Pd (в реакции Хека) [112]. Другой путь — окисление, приводящее к образованию фосфиноксидов. Известны также побочные, дезактивационные механизмы, в ходе которых подвергается изменению углеродный скелет лиганда [233].

Содержание Pd в «безлигандных» системах может быть крайне низким, 0,01 % на моль субстрата. При этом катализатор сохраняет активность очень длительное время: число оборотов в таком режиме может достигать 10^6 [58].

НЧ Pd представляют собой «резервуар» Pd(0), доступного для вымывания и катализа в жидкой фазе, как обсуждалось в подразделе 2.3. Каталитические системы с наночастицами Pd, образующимися *in situ*, были оптимизированы не только для реакции Хека [236], но и для других реакций: кросс-сочетания по Сузуки-Мияура [237,238], Негиши [142]. По результатам многочисленных исследований, образование наночастиц, сопровождающееся сохранением активности в ходе реакций кросс-сочетания с Pd-катализаторами, — типичное для реакций этого класса явление [218,219].

Кроме фосфиновых лигандов, деградации в подвергаются и пинцерные лиганды с фосфиновыми ($-PR_2$) и тиоэфирными группами (-SR) в жестких условиях реакции Хека [239]. Диссоциация пинцерных лигандов наблюдается и общем случае реакций образования C-C-связи, поэтому пинцерные лиганды часто рассматриваются как предшественники катализатора [240]. В контексте стабильности пинцерных лигандов в условиях реакций образования C-C-связи стоит отметить работу Белецкой и коллег [241]. Они использовали сильно связывающиеся лиганды пинцерного типа, в которых в качестве донорных выступают атомы Se. Было показано, что в катализе реакций Хека и Сузуки-Мияура с соответствующими каталитическими системами именно наночастицы Pd(0), медленно образующиеся в результате контролируемой диссоциации лиганда, играют основную роль резервуара Pd(0), доступного вымыванию.

Кроме этого, другие популярные сильно связывающиеся лиганды — на основе N-гетероциклических карбенов — могут диссоциировать от металлических центров в каталитических условиях, что приводит к сложным динамическим превращениям

катализатора [242–244]. В ранних работах по этой теме была выявлена лабильность Pd-C-связи, связанная с возможностью миграционного внедрения алкильного фрагмента к первому атому NHC-фрагмента [245]. Также возможен разрыв Pd-C-связи в результате восстановительного элиминирования алкильно-карбенового фрагмента [246,247]. Более детальное обсуждение теоретических и экспериментальных исследований по этому вопросу приведено в [248].

Деградация лигандов-N-гетероциклических карбенов может происходить по нескольким механизмам. В присутствии кислород-содержащих оснований (KOH, NaOH, *t*-BuOK, Cs_2CO_3, K_2CO_3) наблюдается восстановительное элиминирование молекул NHC-OR из Pd(II)/NHC комплексов, в результате чего образуются «безлигандные» частицы Pd(0) [249]. Другой механизм — восстановительное элиминирование $[NHC\text{-}R]^+$ из Pd(II)-комплексов с R- и NHC-лигандами (R − H, Me, Ph, а также винил- и этинил-) [242,243,250]. Благодаря проведенному квантово-химическому моделированию известно, что природа растворителя влияет на этот процесс: полярные растворители способствуют ему [248], как и способствует, безусловно, повышение степени окисления Pd с двух до четырех [251]. Возможен и обратный процесс — окислительное присоединение $[NHC\text{-}R]^+$ к соединениям Pd(0), что было установлено с использованием методов масс-спектрометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и квантово-химического моделирования [16].

Обобщая вышеизложенное, можем описать явление *динамического катализа*. *При динамическом катализе природа активных центров меняется в ходе реакции* [73].

В каталитических системах на основе соединений Pd, как мы выяснили, возможно образование твердой фазы Pd(0) из молекулярных частиц Pd *in situ*. Наблюдается и обратный процесс — вымывание Pd с поверхности НЧ в ходе реакции. Такие существенные изменения на макроскопическом уровне подчеркивают важность изучения *динамических* изменений природы реакционных центров на молекулярном уровне. Активность «безлигандных» систем в жидкой фазе, например, вызывает вопрос о том, какие лабильные лиганды, будь то молекулы растворителя или образованные в результате окислительного присоединения ArX галогенид-анионы, связаны с металлическим центром. С точки зрения координационной химии, электронные эффекты этих лабильных лигандов будут оказывать существенное влияние на активность каталитических центров.

В контексте динамического катализа стоит упомянуть представление о «коктейле» катализаторов (рисунок 12). Сохранение активности Pd-систем при изменении их строения на молекулярном и надмолекулярном уровне говорит о том, что активность может быть реализована при участии каталитических центров принципиально разной природы, то есть образуется «коктейль» катализаторов [72,73]. Так называемая сигмоидальная кинетика, наблюдаемая в реакциях образования связи углерод-углерод, связывается с динамическим процессом —

образованием высоко активных НЧ Pd(0), подверженных вымыванию [241]. Известны отдельные, несистематические исследования образования наночастиц и олигомерных комплексов Pd в каталитических условиях. Актуальность систематизации данных процессов в реакциях кросс-сочетания и функционализации была ярко подчеркнута в обзорной работе [6].

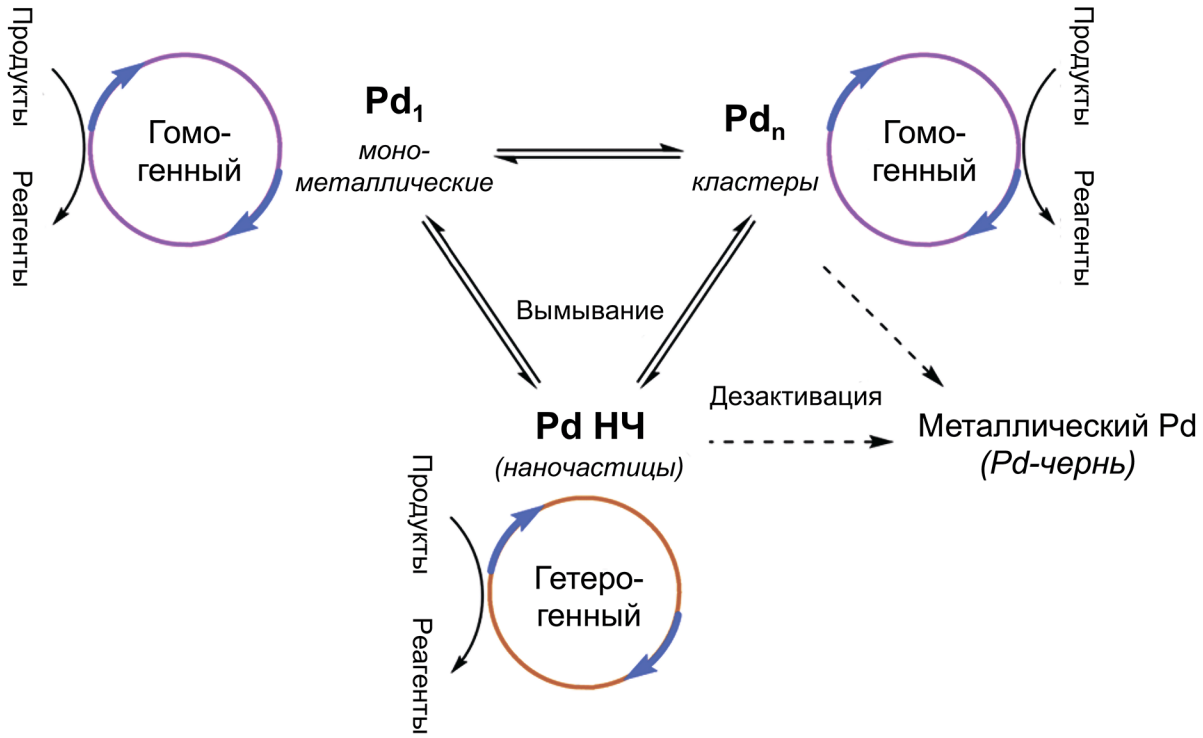


Рисунок 12 — Образование «коктейля» Pd-частиц в ходе динамических взаимопревращений катализатора *in situ*. Модель предложена в [72], адаптировано с разрешения Американского химического общества, © 2012.

Структура НЧ изменяется в ходе реакции [7,60,67–73]. Один из процессов, в ходе которых это изменение реализуется, называется оствальдовским созреванием [252,253]. В ходе него образуются частицы металла большего размера, чем изначальные, в то время как частицы меньшего размера исчезают (обсуждение оствальдовского созревания Pd НЧ см., например, в [254–256]).

Ключевое влияние на активность каталитических систем оказывает множество возможных вне-циклических элементарных реакций [6]. В общем случае, структура активных центров может отличаться от структуры прекатализатора очень существенно [17]. Присущая реакциям кросс-сочетания механистическая сложность, которую невозможно описать упрощенными одноциклическими каталитическими моделями (представлены в подразделе 2.2), в настоящее время общепризнана.

Теоретическое описание любых каталитических систем, в том числе — динамических, требует знания структуры активных центров на атомарном уровне. Поскольку структура активных центров подвержена изменениям в ходе реакции, стоит ожидать, что моделирование динамических систем может быть очень затруднительным на этапе выбора и создания репрезентативных модельных систем. При этом, моделирование «коктейля» молекулярных и наноразмерных частиц Pd может быть трудо- и ресурсозатратным.

2.8. Моделирование динамических превращений в Pd-системах

В подразделе 2.5 мы обсудили исследования вымывания с поверхности пре-синтезированных Pd НЧ заданного строения. Поверхности с высокими индексами Миллера характеризуются низкими КЧ атомов на поверхности [57,67] и высокой свободной поверхностной энергией [223]. Последняя особенность выступает в качестве термодинамического фактора, способствующего более легкому вымыванию с таких поверхностей. В этом подразделе приводится краткий обзор теоретических и теоретико-экспериментальных исследований процесса вымывания и обратных ему процессов: обратного захвата (см. определение ниже) и осаждения Pd в виде НЧ. В отличие от очень детально изученных теоретически гомогенных механизмов реакций кросс-сочетания и функционализации с Pd, теоретические исследования процессов вымывания осаждения в Pd-системах весьма малочисленны. Читатель, заинтересованный моделированием гомогенных механизмов, не освещенных в этом обзоре, может ознакомиться с исчерпывающими обзорами Шёнбек (Schoenebeck), Ухаке (Ujaque), Масераса (Maseras), Мусаева (Musaev) и других [10,11,74,257,258].

В 2004 году было опубликовано исследование количественных соотношений структуры и активности (QSAR, quantitative structure-activity relationships) в реакции Хека [259], значительно опередившее свое время. Бурелло (Burello), Фаррусен (Farrusseng) и Ротенберг (Rothenberg) составили выборку из 412 каталитических экспериментов (опубликованные ранее результаты) и выбрали в качестве метрик активности десятичный логарифм TOF (turnover frequency, частота оборотов катализатора в единицу времени) и TON (turnover number, число оборотов катализатора в реакции). В качестве параметров реакции, то есть QSAR-дескрипторов, они выбрали физико-химические характеристики лигандов (использовались фосфиновые лиганды) и реагентов, такие как параметры Гаммета заместителей, углы Толмана, энергии ВЗМО и НСМО лиганда, и другие. Поскольку варьировались также и условия проведения реакции (время реакции, загрузка Pd, растворитель), то эти параметры были также включены в список дескрипторов.

Авторы обучали нейронные сети, древа принятия решений и проводили линейный регрессионный анализ. В итоге были получены модели как классификационные (система либо

высоко активна, либо малоактивна или неактивна), так и регрессионные, а точность предсказания активности доходила до 93%.

Обученные модели позволили провести виртуальный скрининг 60000 модельных реакций Хека с различными параметрами – условиями, реагентами и катализаторами [259]. Четыре процента реакций из этой виртуальной библиотеки характеризовались крайне высокими TON, превышающими 10^4. Из общедоступной литературы неизвестно, однако, был ли осуществлен хоть один контрольный эксперимент из числа предсказанных высокоэффективных реакций.

Анализ виртуальной библиотеки также показал, что почти во всех моделях крайне выразительно превалировало влияние одного из параметров реакции на активность. Этот параметр — количество вводимого в реакцию Pd-катализатора. Авторы объяснили этот результат тем, что возможность образования Pd НЧ и их агрегации (процессы, симбатные с количеством Pd в системе) играют ключевую роль в реакции Хека.

Данное наблюдение согласуется с множеством экспериментальных свидетельств об образовании Pd-наночастиц в ходе реакции Хека. В этом контексте стоит упомянуть понятие об *обратном захвате* Pd наночастицами (*англ.*, «re-deposition») или субнаноразмерными зародышами их образования. Вымытый на начальных стадиях реакций с поверхности НЧ палладий в конце реакции, при исчерпании органических субстратов, подвергается осаждению обратно на поверхность НЧ (то есть обратному захвату). Также возможен и обратный захват, представляющий собой осаждение образовавшихся *in situ* растворимых соединений Pd на поверхности НЧ [7,207].

Таким образом, баланс между микроскопическими процессами вымывания и осаждения определяет поведение (стабильность и активность) исследуемой каталитической системы. Классический пример — проведение реакции кросс-сочетания или функционализации в избытке фосфинового лиганда так, что связанный с ним Pd(0) и Pd(II) не может подвергаться обратному захвату и не агрегирует в форме НЧ. В такой системе вымывание будет термодинамически необратимым. Кроме того, очевидно, соотношение скоростей элементарных реакций вымывания и обратного захвата также является ключевым фактором для предсказания стабильности и активности Pd-систем.

В качестве простейшего модельного аналога вымывания в раствор рассмотрим деструкцию металлического Pd под действием монооксида углерода CO [260]. Рёш (Rösch) и соавторы моделировали этот процесс с использованием методов ТФП: с функционалом PW91 (обменно-корреляционный функционал Perdew и Wang), методом PAW и соответствующими псевдопотенциалами. В работе рассмотрены как регулярная поверхность (1 1 1), так и различные модели дефектов на поверхности, в том числе, дефекты типа «ступеньки».

Отрыв атомов от регулярной поверхности, по результатам расчетов, крайне эндотермичен, с энергиями около плюс 270 кДж/моль. Однако насыщение поверхности адсорбированными молекулами CO существенно изменяло энергетику отрыва. При высокой степени насыщения поверхности отрыв молекул субкарбонилов палладия $Pd(CO)_n$, где n равно 2 или 3 (примеры исследованных модельных систем показаны на рисунке 13а), становился термодинамически выгодным (см. рисунок 13б). Авторы изучили механизмы деструкции посредством испарения частиц $Pd(CO)_{2\text{-}3}$, рассмотрели термодинамические и кинетические параметры модельных механизмов и на основе этого пришли к выводу, что при высоких давлениях CO такая деструкция может наблюдаться.

Более близкий к интересующему нас случаю (вымывание с поверхности Pd НЧ в фазу органического растворителя) — это вымывание Pd в фазу ионной жидкости. Нередко системы типа «наночастицы Pd в ионной жидкости» показывают высокую активность в катализе реакций образования C-C-связи [53,261].

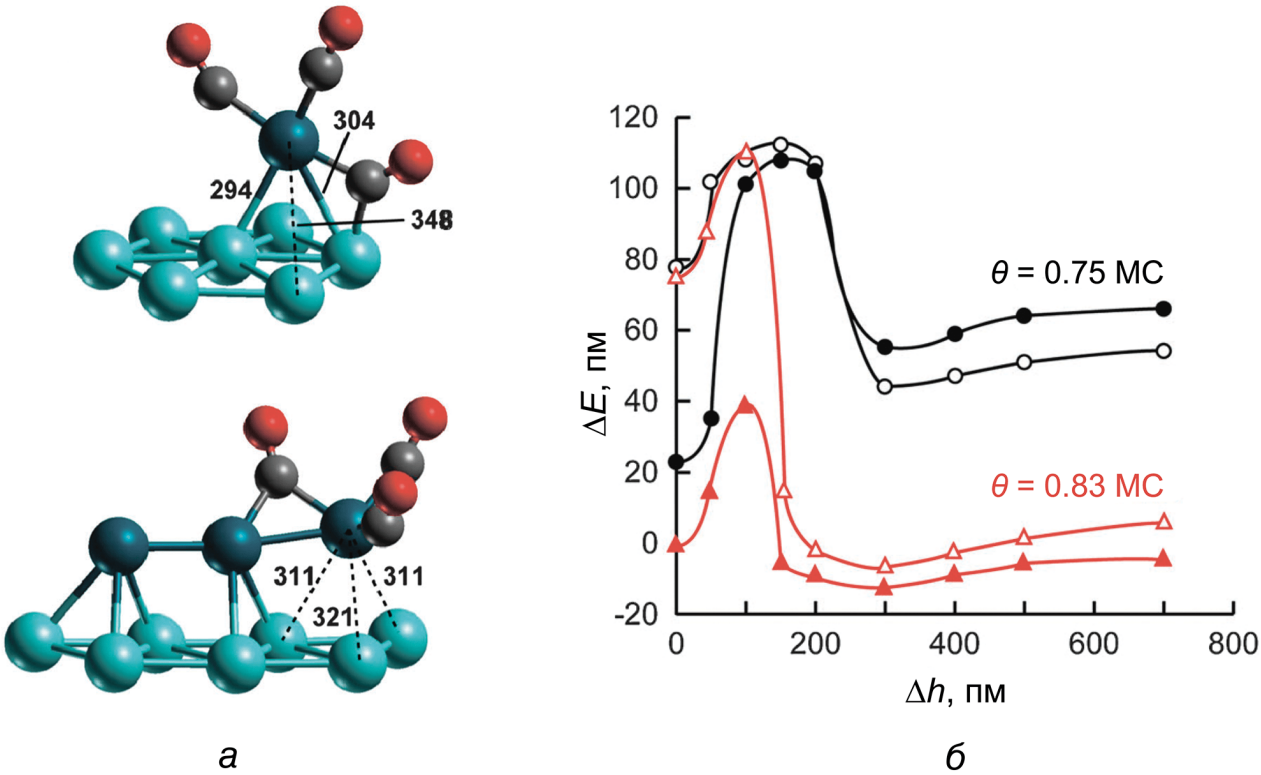


Рисунок 13 — (а) Примеры модельных дефектов на поверхности, использованные в работе [260]; (б) изменение полной энергии ΔE модельных систем в при отрыве $Pd(CO)_2$ при различной степени покрытия поверхности Pd молекулами CO, Δh — расстояние от отрываемого атома Pd до поверхности, θ — степень насыщения поверхности (доля от насыщенного монослоя, МС). Адаптировано из [260] с разрешения Королевского химического общества, © 2012.

Зверева, Александров и коллеги изучили механизм стабилизации малых кластеров Pd6 и Pd19 при сольватации в тетрафторбориде 1,3-диметилимидазолия [262]. Авторы предварительно исследовали структуру кластеров посредством расчетов в рамках ТФП на уровне теории RIJCOSX-TPSS-D3/def2-TZVP [179,263–266]. Затем структура сольватированных кластеров моделировалась методом молекулярной динамики в подходе КМ/ММ (квантовая механика и молекулярная механика) с квантовой подсистемой, описываемой в приближении с полуэмпирическим гамильтонианом PM6 [267], и классической ММ-подсистемой, описываемой с использованием силового поля CL&P [268], специально параметризованного для моделирования ионных жидкостей.

Авторы установили, что в результате сольватации происходит сильная поляризация поверхностных атомов в кластерах Pd_6 и Pd_{19}, и образуются ионные слои вокруг кластеров, при этом валентного связывания ионной жидкости с атомами Pd не происходит. Утверждается, что наблюдаемый *in silico* механизм сольватации помогает понять механизм стабилизации Pd НЧ в реальных ионных жидкостях.

Проект этого коллектива получил развитие в работе, посвященной деструкции кластеров Pd_n (n равно 2, 4, 6, 7) в результате окислительного присоединения PhBr как модели вымывания Pd с поверхности НЧ в каталитических условиях [269]. Как и в предыдущей работе, процесс моделировали в тетрафторбориде 1,3-диметилимидазолия. Авторы отмечают, что в сильно полярной среде ионной жидкости отрыв электронейтральных частиц Ar-Pd-X крайне невыгоден энергетически по сравнению с отрывом катионов $PdAr^+$ и анионов PdX^-. Этот вывод был сделан на основе рассмотрения траекторий КМ/ММ-молекулярной динамики с параметрами расчетов такими же, как и в предыдущей работе.

Хайнц (Heinz), Кнехт (Knecht) и соавторы исследовали превращения Pd НЧ в условиях реакции Стилле, используя метод ММ [270]. Для моделирования Pd НЧ использовалось ранее параметризованное авторами эмпирическое силовое поле CHARMM-METAL [271]. Размеры модельных НЧ соответствовали наблюдаемым в эксперименте и варьировались в пределах от 1,82 до 3,11 нм в диаметре. При использовании энергии когезии как показателя стабильности НЧ, обнаружили, что наибольшей стабильностью в исследованном наборе НЧ обладают частицы с соотношением граней типа (1 1 1), (1 0 0) и (1 1 0), равным 60/20/20 соответственно.

Авторы [270] составили карты, иллюстрирующие энергии отрыва (ΔE_{det}, равная минус ΔE_{ads}) атомов Pd с различных позиций на поверхности, и исследовали корреляцию между усредненной ΔE_{det} от наночастицы и относительной скоростью реакции Стилле, выраженной в частоте оборотов катализатора (TOF), наблюдавшейся экспериментально. Усреднение проводилось посредством суммирования всех возможных ΔE_{det}, умноженных на больцмановские веса. Сравнение экспериментальных TOF со средней ΔE_{det} показало, что на качественном уровне

наблюдается хорошая корреляция (рисунок 14а). Таким образом, был продемонстрирован еще один аргумент в пользу того, что Pd НЧ выступают как резервуар Pd(0), доступного для вымывания и, следовательно, гомогенного катализа (предложенная авторами модель процесса представлена на рисунке 14б).

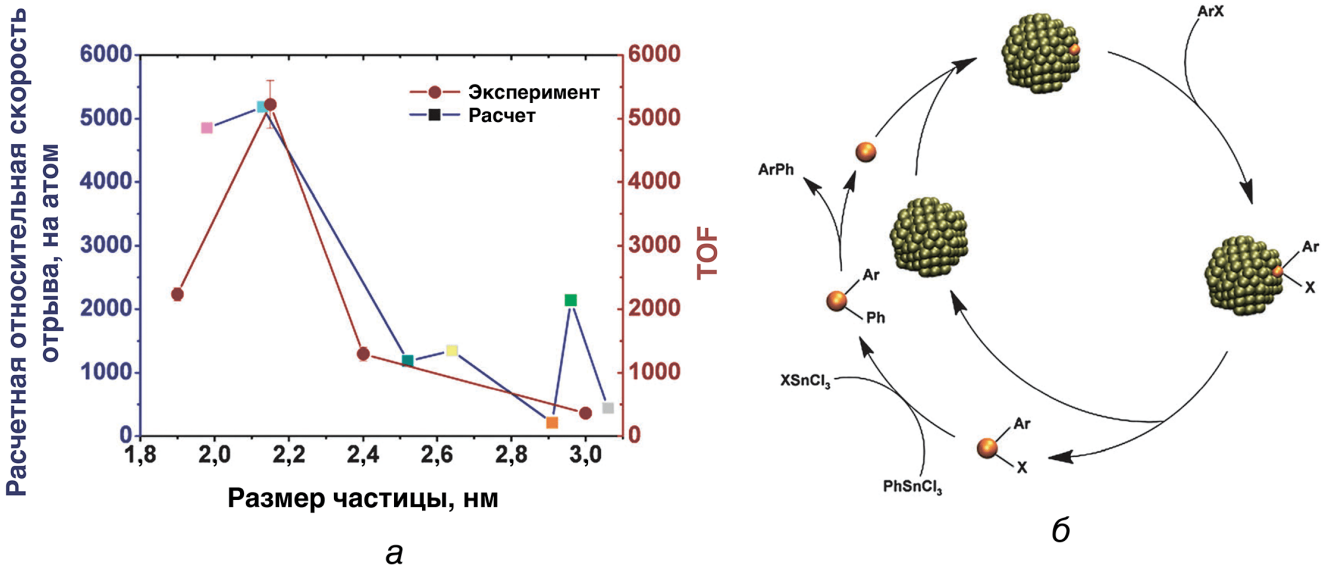


Рисунок 14 — (а) корреляция относительной скорости отрыва атомов Pd от модельных НЧ и наблюдаемых в эксперименте скоростей оборота (turnover frequency, TOF) в реакции Стилле; (б) предложенная авторами [270] модель реакции Стилле в присутствии НЧ Pd. Адаптировано из [270] с разрешения the Owner Societies, © 2013.

В последующих работах методами рентгеновской спектроскопии и МД исследовались динамические изменения структуры НЧ в ходе реакции Стилле [272]. НЧ были стабилизированы в растворе с помощью покрытия поверхности различными пептидами. МД-расчеты применялись, чтобы установить структуру НЧ, покрытых пептидами. В данном случае, для описания межатомных взаимодействий использовали силовое поле CHARMM-INTERFACE [273]. ΔE_{det} от модельных НЧ, покрытых стабилизатором, также коррелировала с TOF в реакции Стилле.

2.9. Заключение литературного обзора: проблемы динамического катализа и роль моделирования в их решении

Часто упоминается один из нежелательных с практической точки зрения эффектов динамического катализа соединениями Pd (как вымывания, так и образования наночастиц *in situ*) — это загрязнение продуктов реакции и окружающей среды. В этом обзоре упоминалась теоретическая модель вымывания Pd под действием лиганда в газовой фазе, монооксида

углерода [260]. На практике наблюдается вымывание Pd из автомобильных каталитических конвертеров, то есть загрязнение придорожной пыли (см. [274] и обзорные работы [275,276]). Частицы придорожного аэрозоля, собранные в течение двадцати четырех часов на специальном фильтре в черте города, могут служить материалом для Pd-катализатора реакции Хека [277]. При этом, несмотря на ожидаемую токсичность соединений Pd, биодоступность Pd, содержащегося в придорожной пыли, по результатам модельного эксперимента была наименьшей относительно других металлов платиновой группы [278], относительно невысока и фитотоксичность в отношении некоторых растений [279].

Тем не менее, предельно допустимое содержание Pd по стандартам Министерства здравоохранения и социальных служб США для фармацевтических препаратов всего десять миллионных долей (зависит от пути введения, см. [280]). Это, безусловно, приводит к сложностям, сопряженным с необходимостью тщательного, как можно более полного выделения Pd из постреакционной смеси, что требует затрат на дополнительные процедуры или тщательного дизайна катализаторов.

Другая особенность, специфичная для фундаментальных исследований: соединения палладия активны даже в ультранизких концентрациях, порядка миллиардных долей. Поэтому ультрамалые количества Pd в виде примесей в добавляемом в реакцию основании или соли Cu могут служить активным катализатором [222,281]. Среди конкретных проблем, вызванных химическими превращениями Pd-катализаторов *in situ*, и те, которые необходимо учитывать в ежедневной лабораторной практике, — необратимое загрязнение магнитных перемешивающих элементов [282].

Рециклизация гомогенных (пре)катализаторов требует специальных подходов [283]. При этом дизайн и синтез рециклизуемых гетерогенных палладиевых прекатализаторов ввиду вымывания также требует специального подхода, см., например, [284].

В анализе и решении практических проблем динамического катализа роль теории катализа заключается в расширении неполной классической теории Pd-катализируемых реакций сочетания с ArX, рассматривающей лишь процессы внутри модельного каталитического цикла, на процессы (ре)активации, дезактивации или выпадения в осадок катализатора, а также процессов и факторов промотирования и отравления. Литература по моделированию превращений в рамках классических каталитических циклов реакций образования C-C-связи и функционализации очень обширна и хорошо обобщается уже опубликованными обзорами [10,11,74,257,258]. Это одна из причин, почему исследованиям по моделированию классических гомогенных механизмов не уделено значительного внимания в этом обзоре. Кроме этого, основная часть представленной диссертационной работы посвящена исследованию элементарных взаимодействий вне классических каталитических циклов.

В подразделе 2.8 литературного обзора кратко описаны результаты исследований, в которых рассматривается один из основных на атомарном уровне процессов — вымывание Pd. В этих теоретических работах не рассматривается, однако, возможность образования «коктейля» каталитических частиц в растворе (см. подраздел 3.1).

Некорректность основанных на квантово-химических расчетах моделей каталитических процессов бывает вызвана не только и не столько постоянно подчеркиваемой неточностью, внутренне присущей расчетным методам, сколько сопряжена с точностью (и неточностью) атомистической модели механизмов, которые составляют исследуемый процесс [14]. Это подчеркивает важность исследования целостного строения каталитических систем на атомарном уровне: строения каталитических центров, а также физических и химических взаимодействий между компонентами систем, в том числе не участвующими в целевой реакции. Традиционно, ключевое внимание в исследованиях уделяется рассмотрению каталитического цикла. В основной же части диссертационной работы рассмотрено исследование внециклических процессов на молекулярном уровне, которые могут протекать в реальных системах.

Таким образом, представленная далее основная часть диссертационной работы посвящена теоретическому исследованию редко рассматриваемых процессов. Некоторые же процессы (образование «коктейля» молекулярных частиц Pd, связывание побочного продукта реакции Негиши ZnX_2 с некоторыми Pd(II)- и Pd(0)-интермедиатами в каталитическом цикле) впервые исследованы с помощью квантово-химических методов.

3. Обсуждение результатов

В разделе 3 излагаются результаты моделирования химических и физических (то есть физической адсорбции) взаимодействий, не входящие в упрощенные классические каталитические циклы и релевантные для реакций сочетания с арилгалогенидами. В подразделе 3.1 излагается общая модель, описывающая влияние различных факторов на образование «коктейля» молекулярных и наноразмерных частиц Pd в сочетаниях с ArX. Затем в подразделе 3.2, в котором на примере реакции Негиши рассматривается образование интерметаллических комплексов с продуктом реакции ZnX_2 и эффект этого вне-циклического процесса на элементарные стадии целевого каталитического цикла. Затронуты вопросы взаимодействий с углеродной подложкой, выступающей как пример подложки-носителя в каталитических системах с нанесенными наночастицами палладия (подраздел 3.3).

3.1. Взаимодействия арилгалогенид-палладий и образование «коктейля» частиц Pd

3.1.1. Основные факторы, влияющие на выбор модели

На этом этапе исследовались химические взаимопревращения между Pd-комплексами и Pd НЧ [82]. Традиционные Pd-прекатализаторы Pd в форме солей Pd, а также комплексов Pd, несущих, по предположению, сильно связанные фосфиновые [233], пинцерные [241] или N-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC-лиганды), [237,238,242,243,249] участвуют в образовании Pd НЧ *in situ*, в ходе реакций кросс-сочетания и функционализации. Это явление отражено в концепции динамического катализа, при котором в процессе участвует «коктейль» каталитических частиц [7]. В настоящее время хорошо известно, что прекатализаторы на основе Pd НЧ, первоначально разрабатывавшиеся как легко выделяемые из пост-реакционной смеси, подвержены вымыванию Pd в раствор. Активность этих каталитических систем приписывают «вымытому Pd» в фазе раствора, а Pd НЧ считаются резервуаром активных частиц (металлокомплексов) [56,67,216,219,224,236,285,286]. Вымывание палладия обратимо, и обратный ему механистически процесс обычно называют обратным захватом или повторным осаждением [7,287]. Развернутое описание литературы по всем этим вопросам представлено в разделе 2 диссертационной работы.

Все эти наблюдения составляют единую картину реакций сочетания с арилгалогенидами, катализируемых соединениями Pd, с центральной частью неясной химической природы (рисунок 15). Интермедиаты в центре, промежуточные как для наночастиц Pd, так и для комплексов Pd, представляют собой «вымытый Pd». Понимание их природы, строения важно

для, в свою очередь, правильного понимания механизмов в каталитических системах с Pd с вышеупомянутыми динамическими свойствами.

Традиционные подходы к компьютерному моделированию Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания и гидрирования сфокусированы на Pd-комплексах в качестве основных каталитических частиц (см. обзорные работы [6,9–11,52,74,75]). Однако рассмотрение явлений вымывания и обратного захвата (повторного осаждения), в представленных в литературе теоретических исследованиях освещается крайне ограниченно. В качестве заметных примеров компьютерных исследований этих явлений следует упомянуть исследования Хайнца, Кнехта и др., выполненные методом ММ [205,270,272,288]. Кроме того, стабилизация вымытых частиц (либо галогенид-анионами, либо благодаря лиганду или координации основания-промотора) рассматривалась только для случая ионной жидкости в качестве растворителя [269]. Систематическое рассмотрение различных форм Pd в составе «коктейльных» каталитических систем, а также путей их стабилизации, активации и дезактивации имеет решающее значение для стратегии направленного дизайна катализаторов.

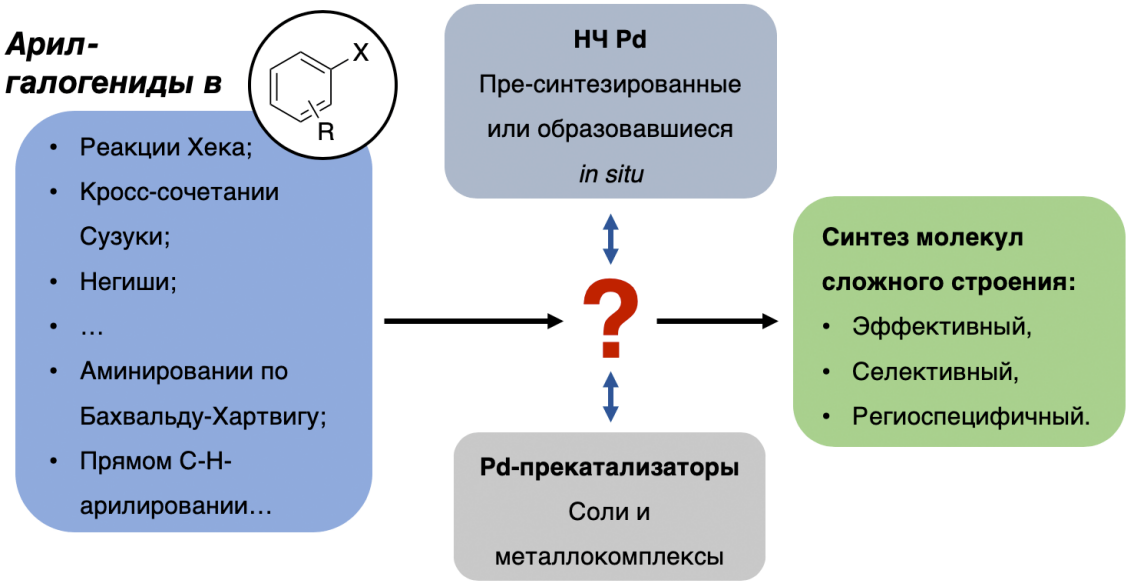


Рисунок 15 — Pd-прекатализаторы в форме комплексов и солей и Pd НЧ могут формировать динамические каталитические системы в ходе реакций сочетания с ArX. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

В представленном ниже исследовании используется компьютерное моделирование в рамках ТФП, чтобы исследовать энергетику формирования «коктейля» частиц Pd с особым акцентом на выявление стабилизирующих систему факторов. Кроме того, описываются некоторые присущие Pd-системам пути дезактивации в реакциях сочетания с арилгалогенидами. Результаты

проведенного вычислительного исследования дают общую модель каталитических систем Pd в реакциях, которые включают вымывание и окислительное присоединение ArX в качестве важных элементарных стадий.

3.1.2. Теоретическая модель: вымывание vs. обратный захват

Известно, что связывание лигандов и окислительное присоединение (ОП) арилгалогенидов к поверхности наночастиц Pd ($\Delta E'_{bind}$, рисунок 16) инициирует вымывание $\Delta E'_{det}$ [31,47,58,65,67,70,71]. В этой работе мы рассматриваем суммарный процесс вымывания (ΔE_{leach}) как следующий набор элементарных стадий:

$$\Delta E_{leach} = \Delta E_{det} + \Delta E_{bind} + \Delta E_{OA} + \Delta E_{oligo} = \Delta E_{det} + \Delta E_{stab}, \qquad (1)$$

$$\Delta E_{stab} = \Delta E_{bind} + \Delta E_{OA} + \Delta E_{oligo},$$

Где первым был отрыв молекулярных частиц Pd (ΔE_{det}), затем связывание лигандов (ΔE_{bind}) и (или) окислительное присоединение (ΔE_{OA}) и последующей олигомеризации образовавшихся частиц (ΔE_{oligo}). Далее знак «Δ» в ΔE_{det}, ΔE_{bind}, ΔE_{OA} и ΔE_{oligo} опускается для краткости.

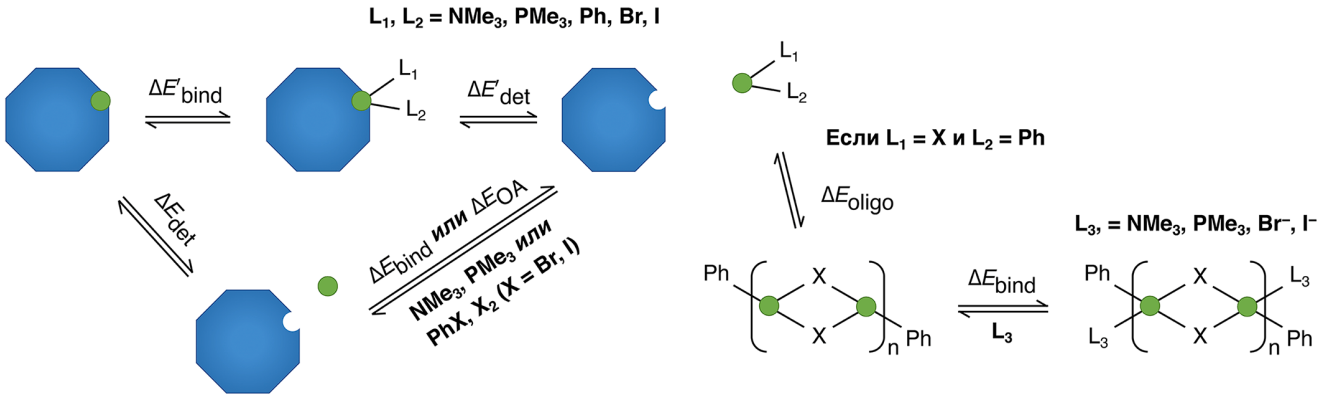


Рисунок 16 — Модель процессов вымывания и обратного захвата в каталитических системах с Pd. Наночастица Pd синего цвета. Атом Pd или молекулярный кластер — зеленого цвета. Адаптировано из [82], © 2019 Американское химическое общество.

Рассмотрим выбранную модельную систему более детально. Были рассчитаны энергии отрыва (E_{det}, эндотермические) атомов и кластеров Pd_2 и Pd_4 от наночастиц Pd_n (n равно 79, 116, 140). Экзотермический эффект стабилизирующих процессов (E_{stab}) в растворителе N,N-диметилформамиде (ДМФА) оценивали, выбрав модельные лиганды (NMe_3, PMe_3, Br^-, и I^-; E_{stab} экзотермическая) и арилгалогениды PhBr и PhI (E_{OA}, экзотермическая). Также моделировали возможные процессы олигомеризации (E_{oligo}, экзотермическая) вымытых частиц,

стабилизированных на предыдущих стадиях лигандами или в результате окислительного присоединения.

Рассматривая этот простой набор элементарных реакций, мы моделируем вымывание слой за слоем, в псевдо-непрерывном режиме. Модель среза приповерхностной области наночастицы Pd в растворе изображена на рисунке 17. Элементарная стадия вымывания в раствор может рассматриваться как отрыв атома Pd от слоя C вместе с лигандом(ами) из слоя D, связанного со слоем C. Повторяя процесс, атомы Pd из слоя C слой в слой E раствора, а B1 становится поверхностным слоем, покрытым химически связанными лигандами. Таким образом, вымывание слоев B1, B2 и т.д. механически и энергетически отличается от вымывания C. В случае C энергия вымывания является только энергией отрыва ΔE_{det}. Последующее вымывание B1, B2, и так далее, представляет собой отделение плюс связывание лигандов из раствора. То есть слои B1, B2, ... Bn, и так далее, каждый превращается в слой C до вымывания, если рассматривать процесс в динамике.

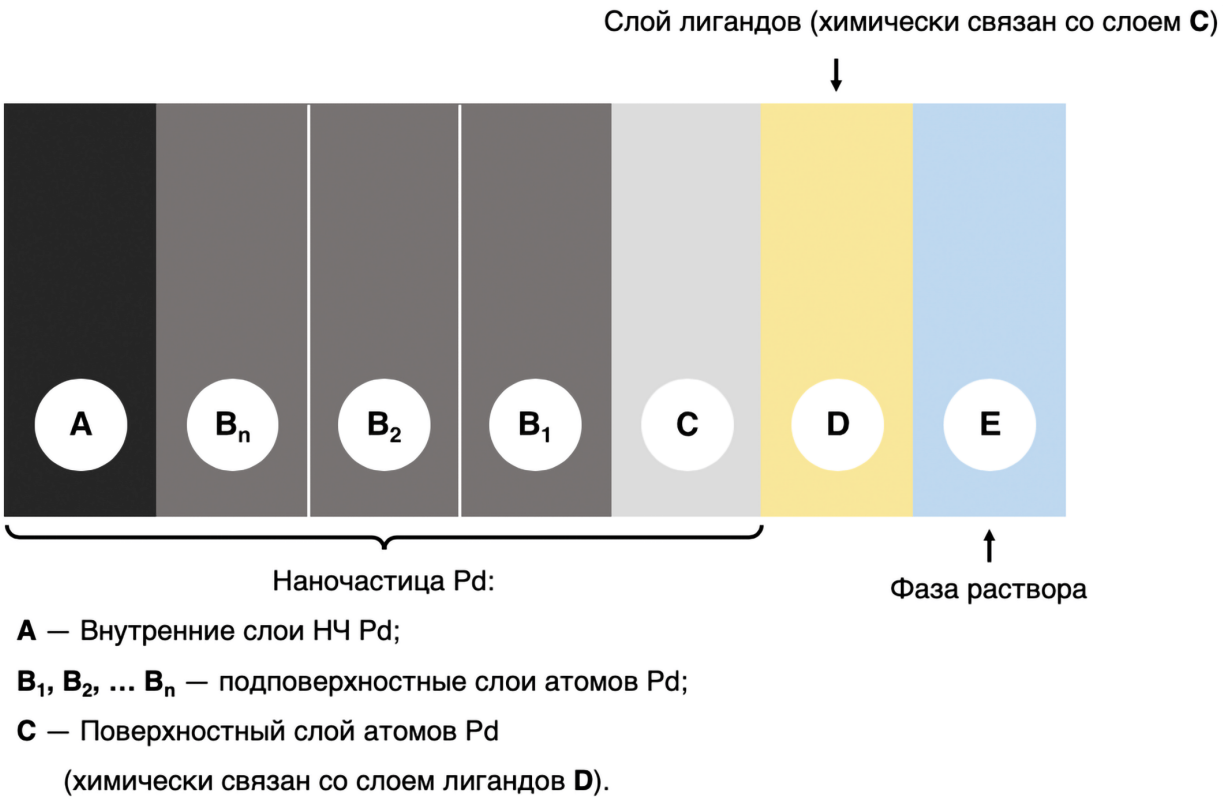


Рисунок 17 — Модель послойного вымывания. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Мы рассматриваем вымывание и последующие преобразования как последовательность элементарных реакций в уравнении (1). Поскольку энергия является функцией состояния, наша модель вымывания (рисунок 16) неявно включает в себя образование пары химически связанных

слоев C и D, а также наличие слоя раствора E, который содержит вымытые молекулярные Pd-содержащие частицы в конечном состоянии системы, то есть сольватированные и стабилизированные лигандами. Нахождение вымытых частиц в слое E аппроксимируется с использованием континуальной модели растворителя COSMO (см. детальное описание использованных методов и параметров расчета в приложении A). Модель, изображенная на рисунке 17, таким образом, аппроксимирует измерение полной электронной энергии системы при вымывании слоев B1, B2, ... Bn одинаково, как если бы каждый слой динамически становился слоем C перед отрывом от Pd НЧ.

3.1.3. Отрыв Pd_n от наночастиц Pd

Энергии отрыва (E_{det}) молекулярных частиц Pd_n (n равно 1, 2, 4) от наночастиц Pd_m (m равно 79, 116, 140) моделировали в соответствии с уравнением (2):

$$E_{det}: \quad Pd_m \rightarrow Pd_{m-n} + Pd_n, \qquad (2),$$

Где Pd_{m-n} обозначает наночастицу палладия после отделения кластера или атома Pd_n. N_{broken} — это количество связей Pd-Pd, разорванных в результате отрыва.

Рассматривали отделение геометрически неэквивалентных атомов от кубоктаэдрических наночастиц Pd_{79} и Pd_{140} (вырезанных плоскостями (1 1 1) и (1 0 0) из кристалла Pd с кубической гранецентрированной ячейкой) и октаэдрической наночастицы Pd_{116} (вырезанной по плоскости (1 1 1) из кристалла той же структуры) как показано на рисунке 18. Величина E_{det} увеличивается пропорционально N_{broken} (таблица 1). Атомы на вершинах НЧ характеризуются наименьшим координационным числом (N_{broken} равно шести) по сравнению с краевыми атомами (N_{broken} равно семи) и атомами граней (N_{broken} равно девяти). Вырывание атома Pd из кристалла приводит к разрыву 12 Pd-Pd-связей и является эндотермическим (115,1 ккал/моль).

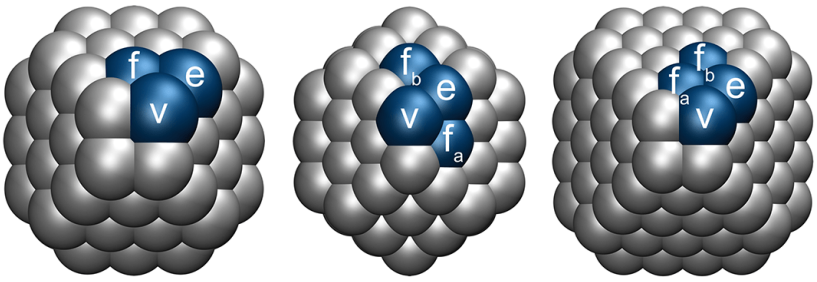


Рисунок 18 — Модели наночастиц Pd_{79}, Pd_{116} и Pd_{140}. Неэквивалентные атомы вершины, ребер и граней отмечены синим цветом и обозначены как v, e, f_a и f_b соответственно. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Такая же зависимость E_{det} от N_{broken} наблюдается при отрыве Pd_2 и Pd_4. По меньшей мере 135,0 ккал/моль требуется для отделения Pd_2 (двух соседних вершинных атомов Pd) от грани (1 0 0) наночастицы Pd_{79} путем разрыва десяти Pd-Pd-связей. Наименее эндотермический (155,2 ккал/моль) отрыв Pd_4 — это отрыв квартета, образующего грань (1 0 0) в наночастице Pd_{79}. Он сопровождается разрывом 14 Pd-Pd-связей. Все результаты расчетов энергий реакции и рисунки оптимизированных структур даны в приложении Б. Также можно ознакомиться со всеми оптимизированными структурами в формате «XYZ», собранными в электронный архив в составе сопроводительных материалов к работе [82].

Таблица 1 — Рассчитанные энергии отрыва атомов Pd от НЧ Pd_{79}, Pd_{116}, и Pd_{140}.[а]

Энергии в ккал/моль

Атом Pd	E_{det}	N_{broken}	**Атом Pd**	E_{det}	N_{broken}	**Атом Pd**	E_{det}	N_{broken}
Pd_{79}			**Pd_{116}**			**Pd_{140}**		
v	82,9	6	v	84,6	6	v	83,5	6
e	91,1	7	e	92,3	7	e	93,8	7
f	102,4	9	f_a	102,8	9	f_a	101,7	9
			f_b	98,4	8	f_b	104,8	9
ГЦК Pd[б]	115,1	12						

[а] Параметры ТФП-расчетов: функционал PBE, метод PAW (детальное описание параметров см. в приложении А).

[б] Кристалл Pd с гранецентрированной кубической ячейкой.

Зависимость E_{det} от N_{broken} в случае отрыва атомов может быть аппроксимирована ступенчато-линейной функцией. Наилучшее приближение было достигнуто с отдельными линейными аппроксимациями для Pd_1, Pd_2 и Pd_4. Три набора коэффициентов с результирующей линейно-ступенчатой функцией (среднеквадратичное отклонение равно 1,6 ккал/моль; среднее абсолютное отклонение равно 1,4 ккал/моль) и энергией удаления атома Pd из ГЦК-кристалла (черный квадрат) изображены на рисунке 19. Рассчитанная энергия удаления атома Pd из кристалла составляла 115,1 ккал/моль, в то время как для некоторых НЧ отрыв *двух* атомов Pd с таким же суммарным значением N_{broken} был более эндотермическим, E_{det} составила от 167,1 до 170,1 ккал/моль. Отметим, поэтому, что E_{det} зависит как от числа разорванных Pd-Pd-связей, так и от числа отрываемых атомов. Кроме того, заметим, следующее: аппроксимированные линейные графики E_{det} для каждого из трех случаев пересекают ось ординат в точках, которые задают величины, близкие по значению (47,3, 43,6 и 43,2 ккал/моль) после нормализации (делении) на число отрываемых атомов палладия n, где n равно одному, двум и четырем.

Следовательно, для любого заданного числа отделенных атомов Pd значение E_{det} может быть аппроксимировано следующей функцией:

$$E_{det} = 44{,}68n + 6{,}62N_{broken}, \quad (3)$$

где коэффициенты 44,6 ккал/моль и 6,6 ккал/моль являются, соответственно, средними значениями пересечения (коэффициент b) с осью ординат и наклона (коэффициент a) трех аппроксимаций, изображенных на рисунке 19. Отметим, что если отрыва атомов не происходит, n и N_{broken} равны нулю, следовательно, нулю равна и E_{det}.

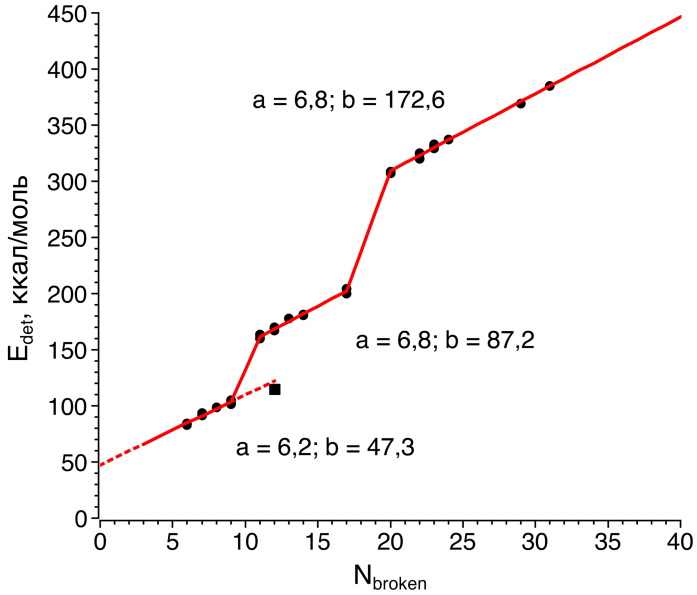


Рисунок 19 — Зависимость E_{det} от N_{broken}. Энергия удаления атома Pd из ГЦК-кристалла Pd отмечена черным квадратом. Красная линия соответствует аппроксимациям по методу наименьших квадратов (см. подробности в тексте). Значения коэффициентов a (наклон) и b (пересечение с осью ординат) приведены в ккал/моль. Параметры ТФП-расчетов: функционал PBE, метод PAW (детальное описание параметров см. в приложении А). Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Уравнение (3) позволяет рассчитать E_{det} со среднеквадратичным отклонением в 1,8 ккал/моль и средним абсолютным отклонением в 1,5 ккал/моль относительно результатов расчетов в рамках ТФП. С другой стороны, используя уравнение (3), *можем рассчитать максимальное количество Pd-Pd-связей, разорванных при вымывании (N_{max}), если предположить, что эндотермический эффект отрыва должен быть полностью компенсирован экзотермическим эффектом связывания лиганда, окислительного присоединения или олигомеризации растворимых молекулярных частиц Pd* (как на рисунке 16). То есть для каждой суммы

$$E_{bind} + E_{OA} + E_{oligo}$$

число N_{max} *является наименьшим целочисленным значением* N_{broken} *, соответствующим значению* E_{det}*, при условии, что выполнено неравенство (4)*,

$$E_{det} + E_{bind} + E_{OA} + E_{oligo} \leq 0 \qquad (4).$$

Уравнения (3) и (4) использовались, чтобы вычислить N_{max} и N_{max}/n для каждой рассматриваемой ниже молекулы (здесь и далее, n равно числу вымываемых атомов Pd). Величина N_{max}/n *также предлагается в качестве метрики стабильности вымываемых частиц по отношению к обратному захвату поверхностью Pd НЧ.*

Минимальное значение N_{max} выбрано равным трем для отрыва одного атома (соответствует отрыву одного адсорбированного *на* поверхности (1 1 1) атома Pd), а максимальное значение выбрано равным двенадцати, что соответствует чисто гипотетическому случаю удаления атома Pd из толщи кристалла Pd. Поскольку каждый атом поверхности с индексом Миллера (1 0 0) имеет восемь ближайших соседей (N_{broken} в таблице 1), а каждый атом грани (1 1 1) имеет девять координационных соседей, то ситуация когда

$$N_{max}/n \geq 9$$

указывает, что вымытые молекулярные частицы обладают очень высокой устойчивостью к обратному захвату, так как поверхности с индексами Миллера (1 0 0) и (1 1 1) являются наиболее стабильными [223].

Как упоминалось выше, наблюдаемая каталитическая активность Pd в реакциях сочетания с ArX обычно приписывается действию вымытого в раствор Pd [56,67,216,219,224,285]. Было обнаружено, что использование прекатализаторов в виде Pd НЧ, ограниченных поверхностями (7 3 0) и (2 2 1), обеспечивает исключительно высокую активность в реакциях кросс-сочетания. Отмечалось как минимум двукратное увеличение активности (в TON) по сравнению с наночастицами, имеющими только грани (1 1 1) и (1 0 0) [57,67,224]. Высокая активность связывалась с легким вымыванием атомов Pd с поверхности граней (7 3 0) и (2 2 1), так как они состоят из атомов Pd с низкими координационными числами (N_{broken} равно, соответственно, четырем и пяти) [67,224]. Хотя Pd НЧ с гранями (1 1 1) и (1 0 0) также могут выступать в качестве прекатализаторов, их активность может быть связана с вымыванием атомов Pd на ребрах и вершинах, а также других атомов с низким числом ближайших соседей, составляющих дефекты поверхности.

Сообщается, что анионные моно- и дипалладиевые комплексы являются каталитическими интермедиатами в реакциях кросс-связывания и функционализации [106,112–114,219,234,289–292] (см. структуры (174), (175), (185), (187), (189) и (191)) в приложении Б). Таким образом, в активных каталитических системах для реакции Хека можно ожидать наличия анионных частиц в растворе. Частицы (174), (175), (185), (187), (189) и (191) в приложении Б характеризуются

N_{max}/n в интервале от 4,5 до 6,0, что близко к N_{broken}, равному от четырех до пяти, как в случае граней (7 3 0) и (2 2 1), которые подвержены легкому вымыванию согласно экспериментальным наблюдениям. Поэтому значения N_{max}/n в диапазоне

$$4{,}5 \leq N_{max}/n < 8$$

должны указывать на присутствие конкретной молекулы в растворе в каталитических условиях. Фактически «коктейль» различных частиц может иметь значение N_{max}/n, лежащее в этом интервале (см. обсуждение результатов ниже). Эти частицы далее рассматриваются как «вымытый Pd» («leached Pd»).

Согласно модели, представленной ниже, равновесная свободная энергия Гиббса вымывания (ΔG_{leach}) при заданных условиях (реагенты, растворитель, температура и так далее) не обязательно экзергонична. Как правило, в реакционной среде присутствуют от 0,5 до 300 ч/млн вымытого Pd (ω_{Pd}) [56,211,216,224,293–296]. Запишем уравнение, описывающее химическое равновесие вымывания:

$$\Delta G_{det}: \qquad NP \rightleftharpoons NP^{*} + Pd_{n}$$

$$K_{eq} = \frac{[NP^{*}][Pd_{mol}]}{[NP]},$$

здесь [NP] и [NP*] — активности первичной наночастицы и наночастицы после отделения небольшого кластера Pd_n, и $[Pd_n]$ — активность отделившегося кластера или атома. Предположим, что [NP] приблизительно равно [NP*], то есть наночастица практически не меняет структуру до и после элементарной реакции вымывания. Иначе говоря, частица не растворяется, число потенциально вымываемых атомов практически не изменяется, и НЧ сохраняет свою морфологию. Если мы применяем приближение идеального раствора, то $[Pd_n]$ равно концентрации растворенных молекулярных продуктов вымывания c_{Pd}, и тогда имеем:

$$\Delta G_{leach} = -RTln(c_{Pd}).$$

Концентрация растворенного Pd может быть выражена следующим образом:

$$\omega_{Pd} = \frac{m_{Pd}}{m_{react}} = \frac{n_{Pd}M_{Pd}}{\rho_{react}V_{react}} = c_{Pd}\frac{M_{Pd}}{\rho_{react}},$$

где m_{Pd} и m_{react} — массы растворимого Pd и реакционной среды, соответственно, n_{Pd} — количество вещества растворимого Pd, V_{react} — это объем реакционной среды, M_{Pd} — молярная масса растворимых частиц палладия, а ρ_{react} — плотность реакционной среды. Следовательно,

$$\Delta G_{leach} = -RTln(\omega_{Pd}\frac{\rho_{react}}{M_{Pd}}) \qquad (5).$$

Поскольку ρ_{react}/M_{Pd} находится под знаком логарифма, влияние плотности растворителя и молярной массы вымываемых частиц на ΔG_{leach} незначительно (см. ниже). Напротив,

увеличение ΔG_{leach} примерно на 7 ккал/моль дает качественную разницу. Это может уменьшить вымывание, отражаемое величиной ω_{Pd}, в 10^5 раз.

Мы можем построить график ΔG_{leach}, рассчитанной по формуле (5), принимая в качестве параметра член ρ_{react}/M_{Pd}. Рассмотрим два случая на рисунке 20: кластеры $[PhPdI]_4$ в роли вымытого Pd в растворителе ДМФА и [PhPdBr] в роли вымытого Pd в растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО). Положение линий на рисунке 20 различаются на одну ккал/моль. Таким образом, плотность растворителя и молярная масса вымываемых частиц не оказывают существенного влияния на равновесную термодинамику вымывания.

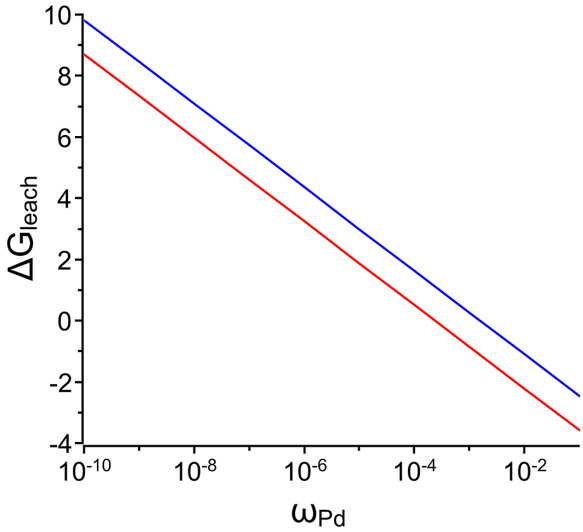


Рисунок 20 — Свободная энергия вымывания ΔG_{leach} (в ккал/моль) зависит от массовой доли Pd в растворе (ω_{Pd}). Синяя линия соответствует ДМФА в качестве растворителя (ρ_{react} равна 948 кг/м^3) и $I[PhPdI]_4I^{2-}$ в качестве вымытых частиц (M_{Pd} равна 1,496 кг/моль, см. пункт 3.1.7), то есть «низкому» значению отношения ρ_{react}/M_{Pd}. Красная линия соответствует ДМСО (ρ_{react} равна 1100,4 кг/м^3) и [PhPdBr] в качестве вымытого Pd (M_{Pd} равна 0,263 кг/моль), то есть «высокому» значению отношения ρ_{react}/M_{Pd}. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Так как для разрыва одной дополнительной Pd-Pd-связи при вымывании требуется около 6,6 ккал/моль согласно уравнению (3), то вымывание чрезвычайно чувствительно к величине N_{broken} в рассмотренном выше модельном случае идеальной поверхности наночастиц Pd. Единичные адсорбированные атомы палладия (адатомы, adatoms) наиболее подвержены вымыванию, за ними следуют атомы ребер и вершин, а также атомы граней с высокими индексами Миллера. Эту чувствительность к N_{broken} следует учитывать при разработке наноструктурированных катализаторов, поскольку доступные методы синтеза НЧ позволяют

синтезировать наночастицы с гранями, характеризующимися определенными, предзаданными индексами Миллера [57,217,297]. Оставшиеся малоактивные поверхности (1 1 1) и (1 0 0) не дают существенного вклада в формирование «коктейля» высокоактивных растворимых молекулярных частиц Pd.

3.1.4. Связывание лигандов и окислительное присоединение

Начнем рассмотрение возможных реакций взаимодействия с лигандами с вычисления энергий связи (E_{bind}) NMe_3 и PMe_3 с Pd_n (n равно 1, 2, 4) в ДМФА. Расчетные значения E_{bind} в вакууме, как и все исследованные структуры [Pd_nL_m], даны в приложении Б, а репрезентативные оптимизированные структуры показаны на рисунке 21. PMe_3 часто выбирают в качестве модельного лиганда в вычислительных исследованиях реакций кросс-сочетания [11,74,96–98,298–302]. Стоит отметить что энергии связывания лигандов в [$Pd(PMe_3)$] и [$Pd(PPh_3)$], вычисленные на уровне теории ZORA-BLYP-D3/TZ2P, отличается только на 0,7 ккал/моль, а наибольшая разница в энергиях связывания лигандов наблюдается в случае [$P(PMe_3)$], сравниваемого со стерически затрудненным [$P(PCy_3)$] (соответственно, минус 49,0 и минус 53,5 ккал/моль) [303]. Следовательно, лиганд PMe_3 можно рассматривать как репрезентативную модель фосфинового лиганда относительно величины E_{bind}, при этом, умеренно стерическим затрудненным. Триметиламин NMe_3 предлагается как модель основания, которое обычно используется при проведении реакций образования C-C-связи, такого как, например, триэтиламин.

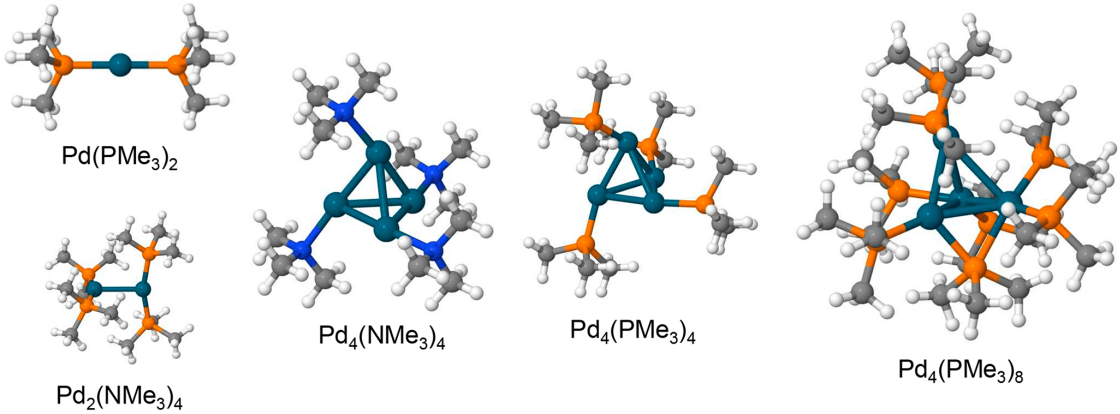


Рисунок 21 — Репрезентативные оптимизированные структуры кластеров [Pd_nL_m] (L − NMe_3 или PMe_3). Здесь и далее: атомы P отмечены оранжевым. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Моделировали связывание PMe_3 и NMe_3 следующим образом. Молекулы лиганда и основания помещали вблизи Pd_n (n равно 2, 4) до тех пор, пока процедура оптимизации геометрии не приводила к отсутствию валентного связывания Pd-гетероатом или разрыву Pd-Pd-связей, то есть кластеры Pd_n (n равно 2, 4) сохраняли качественно неизменную структуру. Рассчитанные энергии связи приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Расчетные энергии связи NMe_3 и PMe_3 с Pd_n (n равно 1, 2, 4).[а]

В ккал/моль

k[б]	E_{bind} (ДМФА)	E_{bind} (ДМФА)
	Pd_1 + kNMe_3	**Pd_1 + kPMe_3**
1	−24,4 (0)[в]	−55,9 (0)
2	−53,3 (0)	−93,8 (7)
3	Лиганд не связывается	−103,0 (8)
4	—	−110,9 (9)
	Pd_2 + kNMe_3	**Pd_2 + kPMe_3**
1	−28,8 (0)	−67,9 (0)
2	от −58,0 (0) до −56,2 (0)	−108,9 (3) до −107,9 (3)
3	−77,8 (0)	−144,2 (6)
4	Разрыв Pd-Pd-связи	от −161,0 (7) до −157,2 (7)
5	—	−165,6 (7,5)
6	—	Разрыв Pd-Pd-связи
	Pd_4 + kNMe_3	**Pd_4 + kPMe_3**
1	−19,4 (0)	−38,1 (0)
2	от −33,1 (0) … −28,8 (0)	−74,2 (0) … −71,8 (0)
3	от −55,4 (0) … −41,2 (0)	от −126,9 (3,75) до −121,3 (3,5)
4	от −68,8 (0) … −44,8 (0)	−165,6 (5,25)
5	Лиганд не связывается	от −182,1 (5,75) до −179,6 (5,75)
6	—	−193,9 (6,25)
7	—	−198,2 (6,5)
8	—	−198,9 (6,5)

[а] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

[а] k — количество лигандов, связанных с кластером или атомом Pd.

[в] Значения метрики N_{max}/n приведены в скобках.

Триметиламин NMe_3 показал относительно низкое сродство к Pd_n: только две молекулы NMe_3 могут связываться с одним атомом Pd. Связывание четвертой молекулы NMe_3 с Pd_2 приводит к разрыву связи Pd-Pd, в то время как в случае Pd_4 только одна молекула NMe_3 приходится на атом Pd в валентно насыщенном состоянии. Ожидаемо, PMe_3 обладает более высоким сродством по отношению к Pd_n и может связываться в мостиковых μ^2- и μ^3-конфигурациях. Для сравнения, NMe_3 связывался с Pd_2 и Pd_4 только в μ^1-конфигурации.

Оценим стабилизирующий эффект (N_{max}/n) лигандов NMe_3 и PMe_3 на Pd_n (n равно 1, 2, 4), рассматривая таблицу 2. Из-за относительно низкого сродства к атомам Pd NMe_3 не может стабилизировать Pd_n (n равно 1, 2, 4) достаточно, чтобы предотвратить его повторный захват на поверхности (только нулевые значения N_{max}/n). Триметилфосфин, с другой стороны, намного лучше стабилизирует Pd_n, так как каталитические частицы $[Pd(PMe_3)_2]$ (рисунок 21) устойчивы к повторному захвату в качестве атомов на ребрах модельных НЧ (см. выше). Четыре лиганда PMe_3 настолько эффективно стабилизируют Pd, что образование поверхности Pd (1 1 1) из атомов Pd, высвобожденных в результате диссоциации четырех лигандов, становится термодинамически невыгодным (таблица 2). Кластеры Pd_4 могут связывать до восьми лигандов PMe_3. Образовавшиеся в результате этого кластеры $[Pd_4(PMe_3)_8]$ относительно стабильны (метрика N_{max}/n равна 6,5). Оценка кинетической устойчивости выходит за рамки данного исследования. Тем не менее, учитывая, что кластеры, содержащие фрагмент $Pd_{3\text{-}4}$, по сообщениям, выступают в роли каталитических центров в реакциях кросс-сочетания [216,304] обнаруженная в этой работе умеренная устойчивость фосфин-стабилизированных кластеров Pd_4 к повторному захвату поверхностью Pd НЧ указывает на возможность их образования в каталитических условиях.

Арилгалогениды рассматриваются как ключевые реагенты, вызывающие вымывание Pd [53,207,218,272,285,288]. Оценим стабилизирующий эффект окислительного присоединения (ОП) PhBr и PhI к Pd_n в ДМФА и в вакууме по результатам проведенных расчетов в рамках ТФП. Результаты моделирования для раствора в ДМФА представлены в таблице 3, а для процесса в вакууме — в приложении Б. Расчеты показали, что экзотермический эффект ОП PhBr и PhI к Pd (E_{OA}) близок к эффекту связывания PMe_3 и выше, чем экзотермический эффект связывания NMe_3. Следует отметить, что только ОП двух молекул PhI к атому Pd дает какой-либо значительный стабилизирующий эффект (метрика N_{max}/n равна трем). Поэтому только арилгалогениды не могут эффективно стабилизировать молекулярные частицы Pd в растворе, хотя они играют центральную роль в рассматриваемых процессах стабилизации (см. ниже).

Рассчитанные энергии ОП Br_2 и I_2 приведены в таблице 3. Рассмотрим теоретические основания для моделирования этих реакций. Ранее предполагалось, что I_2 может образовываться в условиях реакции Хека и участвует в образовании анионов $[Pd_2I_6]^{2-}$ [207,234] Можно также предположить альтернативный путь образования PdX_2 в результате восстановительного

элиминирования Ph-Ph из комплексов [$Ph_2PdX_2L_{0-2}$]. Последний путь оказался как термодинамически выгодным, так и кинетически осуществимым согласно результатам проведенного моделирования, описанного в следующем пункте.

Таблица 3 — Расчетные энергии окислительного присоединения PhBr, PhI, PhPh, Br_2 и I_2 к Pd_n (n равно 1, 2, 4).[а]

В ккал/моль

Реакция	$\boldsymbol{E_{OA}}$ **(ДМФА)**
$Pd_1 + Br_2$	−65,1, −68,7[б] (3)[в]
$Pd_1 + I_2$	−60,5, −81,3[б] (0)
Pd_1 + PhBr	−49,4 (0)
Pd_1 + 2PhBr	−63,3, −13,9[г] (0)
Pd_1 + PhI	−54,4 (0)
Pd_1 +2PhI	−68,6, −14,2[г] (3)
Pd_1 + PhPh	−15,0 (0)
$Pd_2 + Br_2$	−99,8 (0)
$Pd_2 + I_2$	−98,4 (0)
Pd_2 + PhBr	−79,2 (0)
Pd_2 + PhI	−87,8 (0)
Pd_2 + PhPh	−45,6 (0)
$Pd_4 + Br_2$	от −79,4 (0) до −64,9 (0)
$Pd_4 + I_2$	от −75,9 (0) до −73,7 (0)
Pd_4 + PhBr	−47,0 (0)
Pd_4 + 2PhBr	от −114,2 (3,25) до −75,8 (0)
Pd_4 + PhI	−58,9 (0)
Pd_4 + 2PhI	от −127,5 (3,75) до −93,9 (0)
Pd_4 + PhPh	от −27,2 (0) до −20,3 (0)

[а] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.
[б] Через запятую указаны энергии ОП X_2 (одностадийный процесс) и образования PdX_2 из $[Ph_2PdX_3]^-$ — через путь восстановительного элиминирования Ph-Ph (см. ниже).
[в] Значения метрики N_{max}/n приведены в скобках.
[г] Через запятую указаны энергии суммарная энергия ОП двух молекул PhX и энергия ОП второй молекулы PhX.

3.1.5. Химические превращения моно-палладиевых комплексов

Этом пункте мы рассмотрим модельные превращения монопалладиевых комплексов вне классических каталитических циклов реакций сочетания с арилгалогенидами. Частицы **1**, в которых Pd находится в низкокоординированном состоянии, рассматриваются исключительно как гипотетический модельный интермедиат, который может стабилизироваться в ходе трех реакций с разными компонентами каталитической системы (рисунок 22).

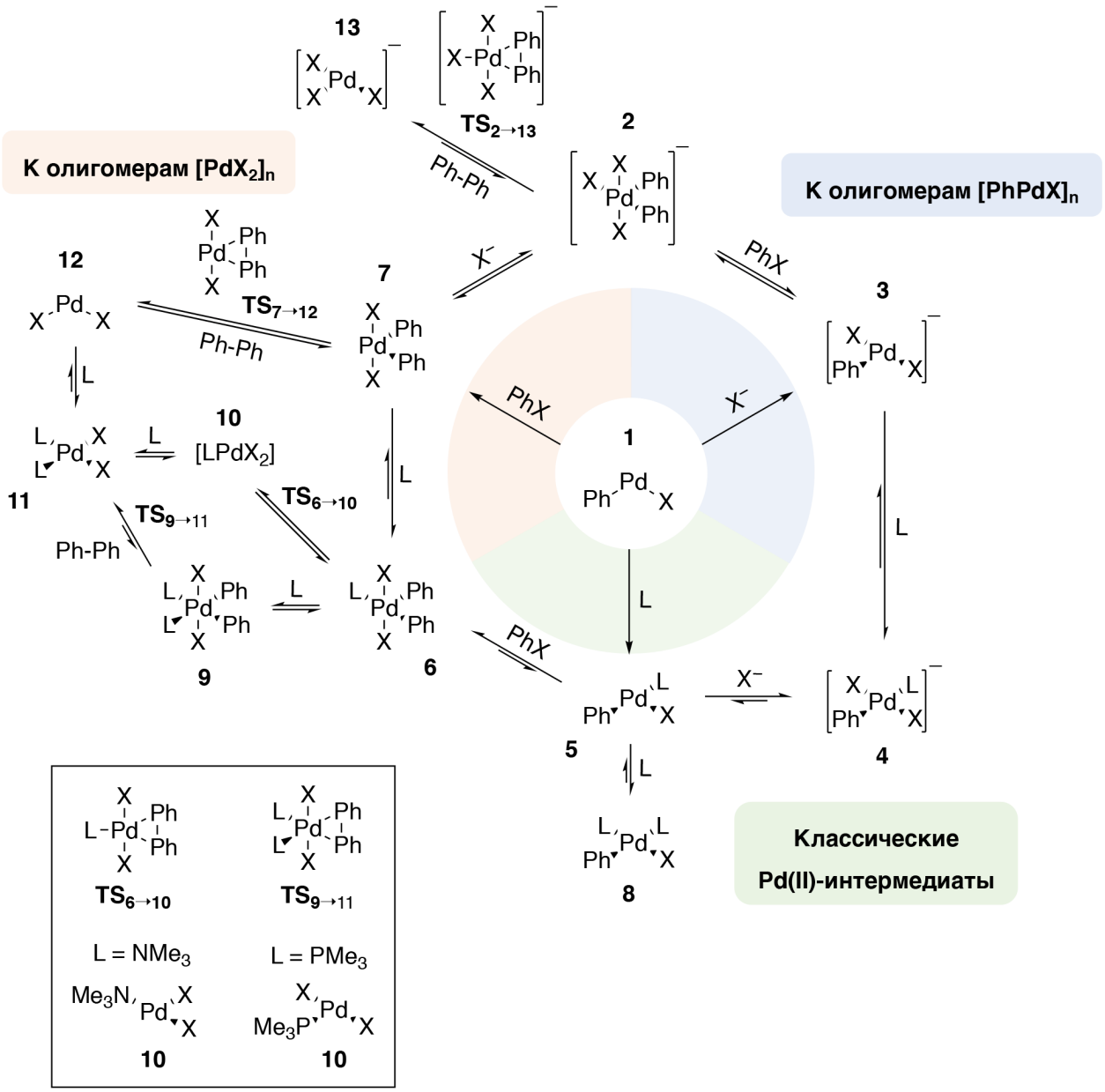


Рисунок 22 — Модельные превращения монопалладиевых комплексов. В таблицах далее даны расчетные энергии реакций ΔE и энергии активации реакций $\Delta E^{\neq}$. Обсуждение состава и образования олигомеров $[PhPdX]_n$ и $[PdX_2]_n$ приведено в следующем пункте. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Избыток [$PhPdXL_{0-1}$], PhX, NMe_3, PMe_3 или X^- способствует изменению состава каталитической системы с тремя различными результатами. Избыток арилгалогенида по отношению к ArPdX, L и X^- (красный сектор на рисунке 22) может привести к образованию нестабильных комплексов Pd (IV) (**2**, **6**, **7**, **9**). Комплексы **2**, **6**, **7** и **9** можно рассматривать как продукты двух последовательных стадий окислительного присоединения PhX к Pd(0), изображенных на рисунке 22.

Вторая стадия ОП протекает с барьерами в интервале от 7 до 18 ккал/моль в зависимости от лигандов, связанных с Pd (таблица 4 и рисунок 23). Во всех случаях были найдены классические для стадии ОП трехцентровые переходные состояния, то есть наблюдается синхронное присоединение галогенидного и фенильного заместителей.

Таблица 4 — Энергии и барьеры активации элементарных стадий образования Pd(IV)-интермедиатов, изображенных на рисунке 23.[a]

В ккал/моль

X, L	**Элементарная реакция и энергия реакции**		
	$\Delta E_{1\to7}$	$\Delta E_{1\to1'}$	$\Delta E^{\neq}_{1\to7}$
X = Br	−13,9	−13,2	8,5
X = I	−14,2	−15,3	6,7
	$\Delta E_{3\to2}$	$\Delta E_{3\to3'}$	$\Delta E^{\neq}_{3\to2}$
X = Br	7,3	0,0	17,9
X = I	6,6	−2,6	17,5
	$\Delta E_{5\to6}$	$\Delta E_{5\to5'}$	$\Delta E^{\neq}_{5\to6}$
X = Br			
L = NMe_3	−2,9	−7,3	17,4
L = PMe_3	−5,7	−9,6	15,7
X = I			
L = NMe_3	−0,2	−9,3	18,3
L = PMe_3	−4,3	−11,8	15,5

[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD//RI-PBE/def2-SVP. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

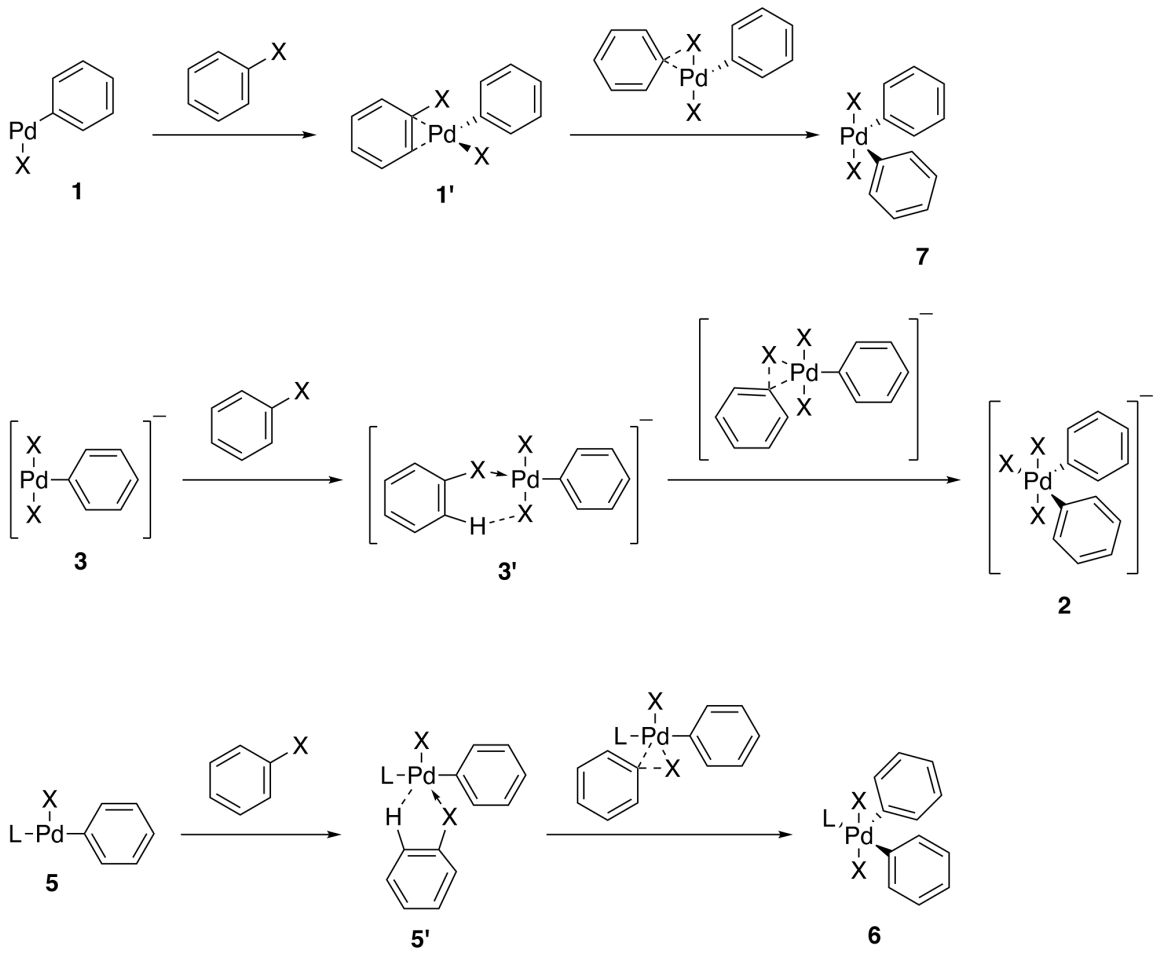


Рисунок 23 — Модельные механизмы образования Pd(IV)-интермедиатов **7**, **2** и **6**. Найденные структуры переходных состояний показаны над стрелками в стадиях **1'⟶7**, **3'⟶2** и **5'⟶6**. Слабая водородная X-H-связь и агостическое Pd-H-взаимодействие показаны в предреакционных комплексах **3'** и **5'**. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Только в одном из случаев (строка 5 в таблице 4) энергия образования предреакционного комплекса равна нулю ккал/моль. Во всех остальных случаях, при варьировании заместителя X и лиганда (NMe_3 или PMe_3) образование предреакционного комплекса — процесс с выраженным экзотермическим эффектом, протекающий с энергиями от минус 2,6 до минус 15,3 ккал/моль.

Экзотермичность превращений **1⟶1'**, **3⟶3'** и **5⟶5'**, в которых образуются предреакционные комплексы стадии ОП можно объяснить образованием координационных связей галоген-палладий (в интермедиатах **3'** и **5'**) и π-связи между C_2-фрагментом бензольного кольца и атомом Pd (в **1'**), а также некоторого вклада слабой водородной X-H-связи (в **3'**) и агостического Pd-H-взаимодействия (в **5'**).

Отметим, что для точной оценки силы последних двух невалентных взаимодействий требуется применение высокоточных квантово-химических методов, поэтому анализа этих

взаимодействий не приводится. Также важно отметить, что образование нестабильных (см. ниже) Pd(IV)-интермедиатов **6** и **7** — экзотермический процесс. Такой термохимический эффект реакции можно назвать несколько неожиданным, так как продукт находится в высшей степени окисления, характерной для элемента. При этом фенильный заместитель в PhX нельзя назвать сильным акцептором электронной плотности, стабилизирующим Pd(IV). Таким образом, наблюдаемая экзотермичность ОП второй молекулы PhX подчеркивает важность теоретического рассмотрения пути образования Pd(IV) и дальнейшего его разложения, описанного ниже.

Комплексы Pd (IV) легко подвергаются восстановительному элиминированию (ВЭ) бифенила (**2→13**, **7→12**, **6→10** и **9→11**) с энергиями активации в диапазоне от 4 до 18 ккал/моль (таблицы 5 и 6). Найденные структуры переходных состояний в стадии ВЭ схематически изображены на рисунке 22. Во всех случаях наблюдалось трехцентровое переходное состояние, стандартное для стадии ВЭ. Высвобождение бифенила в рассмотренных модельных системах — очень экзотермическая реакция, протекающая с изменением энергии от минус 62,6 ккал/моль (продолжение таблицы 6, строка 4, столбец 6) до минус 7,3 ккал/моль (таблица 5, строка 6, столбец 5) во всех случаях, кроме одного: восстановительного элиминирования из интермедиата **7** с бромид-лигандом (таблица 5, строка 5, столбец 6).

Поскольку в реакционную смесь добавляется второй реагент-партнер по сочетанию (олефин в реакции Хека, элементоорганический или металлоорганический реагент — в реакциях кросс-сочетания, амин — в реакции аминирования по Бахвальду-Хартвигу) механистический путь к образованию частиц Pd (IV) и сопутствующее нежелательное гомосочетание арилгалогенидов, как правило, наблюдается в очень незначительной степени.

Таблица 5 — Энергии элементарных стадий без участия NMe_3 и PMe_3, изображенных на рисунке 22.[a]

В ккал/моль

X, L	**Элементарная реакция и энергия реакции**					
	$\Delta E_{1\to3}$	$\Delta E_{3\to2}$	$\Delta E_{3\to3'}$	$\Delta E^{\neq}_{3\to2}$	$\Delta E_{2\to13}$	$\Delta E^{\neq}_{2\to13}$
X = Br	−29,1	7,3	0,0	17,9	−26,7	8,1
X = I	−28,1	6,6	−2,6	17,5	−33,5	8,6
	$\Delta E_{1\to7}$	$\Delta E_{1\to1'}$	$\Delta E^{\neq}_{1\to7}$	$\Delta E_{7\to2}$	$\Delta E_{7\to12}$	$\Delta E^{\neq}_{7\to12}$
X = Br	−13,9	−13,2	8,5	−7,9	0,3	17,7
X = I	−14,2	−15,3	6,7	−7,3	−9,2	17,3

[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD//RI-PBE/def2-SVP. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

Таблица 6 — Энергии элементарных стадий с участием NMe_3 и PMe_3, изображенных на рисунке 22.[a]

В ккал/моль

X, L	Элементарная реакция и энергия реакции						
	$\Delta E_{1\to5}$	$\Delta E_{5\to8}$	$\Delta E_{3\to4}$	$\Delta E_{5\to4}$	$\Delta E_{5\to6}$	$\Delta E_{5\to5'}$	$\Delta E^{\neq}_{5\to6}$
X = Br							
L = NMe_3	−20,2	−12,3	−8,8	−17,8	−2,9	−7,3	17,4
L = PMe_3	−29,9	−44,0	−21,9	−21,2	−5,7	−9,6	15,7
X = I							
L = NMe_3	−20,5	−8,2	−7,6	−15,2	−0,2	−9,3	18,3
L = PMe_3	−30,5	−9,6	−22,2	−19,8	−4,3	−11,8	15,5

[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD//RI-PBE/def2-SVP. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

Продолжение таблицы 6.[a]

В ккал/моль

X, L	Элементарная реакция и энергия реакции							
	$\Delta E_{7\to6}$	$\Delta E_{6\to9}$	$\Delta E_{6\to10}$	$\Delta E^{\neq}_{6\to10}$	$\Delta E_{9\to11}$	$\Delta E^{\neq}_{9\to11}$	$\Delta E_{10\to11}$	$\Delta E_{12\to11}$
X = Br								
L = NMe_3	−9,1	4,0	−31,7	11,9	−43,6	11,3	−7,9	−49,0
L = PMe_3	−21,6	−18,0	−49,4	3,9	−62,6	11,7	−31,2	−102,5
X = I								
L = NMe_3	−6,5	6,7	−36,5	12,0	−48,0	12,7	−4,7	−38,6
L = PMe_3	−20,6	−16,7	−50,1	5,3	−61,5	11,7	−28,1	−89,6

[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD//RI-PBE/def2-SVP. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

Согласно результатам моделирования в рамках ТФП, комплексы Pd(IV) имеют ярко выраженную тенденцию к восстановительному элиминированию. Кроме ВЭ в модельных системах, описанных выше, с изменением свободной энергии Гиббса менее минус 42,9 ккал/моль происходит ВЭ катионов диметилимидазолия, замещенных в второе положение, из комплексов Pd(IV) с одним или двумя NHC-лигандами (здесь, NHC — это 1,3-метилимидазол-2-илиден), а также метильным, фенильным, винильным или этинильным заместителем при атоме

металла [251]. Соответственно, ВЭ подвергается катион диметилимидазолия с метильной, фенильной, винильной или этинильной группой во втором положении. Моделирование проводилось на уровне теории PBE0/6-311+G(d)&SDD [175,305–307].

Иллюстрируемый путь, позволяющий избежать процесса гомосочетания — это быстрое образование связи с анионом X^- или лигандом, в роли которого могут выступать NMe_3 и PMe_3, с последующим образованием олигомеров $L[PhPdX]_nL$ (синий сектор на рисунке 22, см. следующий пункт, где приводится обсуждение реакций образования олигомеров $L[PhPdX]_nL$ и соответствующих энергий).

Другой возможный путь — связывание лигандов PMe_3 или NMe_3, когда они находятся в избытке по отношению к галогенидам арилпалладия. Это приводит к образованию классических комплексов-интермедиатов L[PhPd(II)X]L и, следовательно, может инициировать стандартный каталитический цикл Pd(0)/Pd(II) (зеленый сектор на рисунке 22, общепринятые каталитические циклы в некоторых реакциях сочетаний с ArX-реагентами обсуждаются в подразделе 2.2 литературного обзора). В реальных каталитических системах относительная скорость гомосочетания и кросс-сочетания определяется реакционной способностью арилгалогенида, реакционной способностью реагента-партнера по сочетанию, наличию лигандов-стабилизаторов (в данном случае, это L и лабильный лиганд X^-) и условиями проведения реакции. Тем не менее, как общую рекомендацию, можем отметить следующее: не следует использовать слишком большой избыток реагента ArX, поскольку он может стимулировать образование галогенидов Pd (II) и продуктов гомосочетания. И несмотря на то, что галогениды PdX_2 широко и успешно используются в качестве предшественников катализатора, они требуют повторной химической активации *in situ*.

3.1.6. Общие энергетические характеристики отрыва

Вымывание атом за атомом намного более выгодно энергетически, чем отрыв субнаноразмерных кластеров в рассмотренных модельных системах. Ковалентные Pd-Pd-связи слабые намного слабее, чем металлические. Эндотермический эффект разрыва металлической Pd-Pd-связи может быть сбалансирован экзотермическим эффектом образования ковалентных связей палладий-гетероатом и палладий-палладий в комплексах-продуктах вымывания. Энергия когезии Pd_4 составляет минус 38,0 ккал/моль на атом, в то время как энергия когезии рассматриваемых наночастиц Pd_{79} и Pd_{140} составляет минус 69,1 и минус 72,2 ккал/моль на атом (функционал PBE, метод PAW). Атомы Pd в молекулярных субнаноразмерных кластерах Pd связаны относительно слабыми Pd-Pd-связями ковалентной природы. Нейтральный по своему термохимическому эффекту способ вымывания включает в себя отрыв атом за атомом с

последующим экзотермическим образованием до четырех сильных валентных связей с различными лигандами и (или) окислительным присоединением ArX, а также возможную олигомеризацию продуктов отщепления. Последние три процесса могут компенсировать эндотермичность отрыва, как будет продемонстрировано в следующем пункте.

3.1.7. Олигомеризация и дополнительное связывание с лигандами

Рассмотрим интермедиаты, содержащие фрагмент [ArPdX], и пути их стабилизации в растворе. Первый — это олигомеризация; [ArPdX] может формировать димер, связываясь с другим валентно-ненасыщенным фрагментом [ArPdX] или с $[ArPdX_2]^-$. Димерные и мономерные $[ArPdX]_n$ и $[ArPdX_2]^-$ интермедиаты наблюдались в реакциях кросс-сочетания, Хека и аминирования [106,112–114,219,289–292,308,309]. Димеры $[PhPdX]_2$ имеют три изомера, поскольку фенильные кольца могут связываться с атомами переходных металлов как посредством образования σ-, так и π-связи (см. рисунок 24).

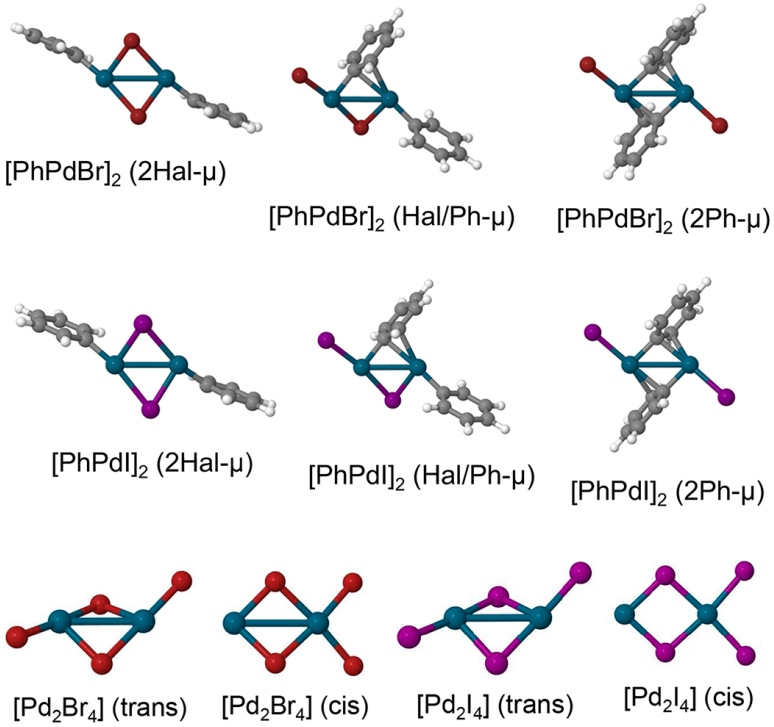


Рисунок 24 — Оптимизированные структуры изомеров $[PhPdX]_2$ и $[Pd_2X_4]$ (X − Br, I). Соответствующие энергии димеризации представлены в таблице 7. Здесь и далее атомы I отмечены фиолетовым. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

μ^2-связывание арильных групп в биметаллических частицах типа Ni(II)-Ni(II) наблюдалось в Ni-катализируемом кросс-сочетании ArX с реактивами Гриньяра [310]. Биметаллические

соединения с двумя атомами Pd с мостиковыми арильными лигандами наблюдаются редко и известные примеры относятся к химии Pd(I) [311,312].

Рассмотрим модельные процессы образования олигомеров $[PhPdX]_{2\text{-}5}$ (X − Br, I) в ДМФА и в вакууме (все полученные структуры и соответствующе значения энергий олигомеризации E_{OA} представлены в приложении Б). Рассчитанные энергии димеризации $[PhPdX]_2$ (X − Br, I) приведены в таблице 7. Несколько неожиданно мостиковая Ph-группа обеспечивает более сильное связывание по сравнению с группами I и Br. Средние энергии связи, вычисленные по методу наименьших квадратов, составляют минус 11,5 и минус 19,7 ккал/моль в случаях, соответственно, Br и мостиковых Ph в $[PhPdBr]_2$. В $[PhPdI]_2$ энергии связи составили минус 13,2 и минус 17,5 ккал/моль для I и мостиковых Ph. Видим, что сила связывания мостиковых лигандов в олигомерах $[PhPdX]_n$ сильно зависит от координационного окружения атомов Pd. В частности, сила связи с мостиковыми Ph-группами отличается на 2,2 ккал/моль в $[PhPdBr]_2$ и $[PhPdI]_2$.

Также моделировалось образование олигомерных галогенидов $[Pd_nX_{2n}]$ (X − Br, I). В таблице приведены энергии олигомеризации $[Pd_2X_4]$, а в приложении Б — все вычисленные значения. Димерные галогениды также могут существовать в двух разных конфигурациях, которые обозначены как «cis» и «trans» (соответственно «цис» и «транс», оптимизированные структуры приведены на рисунке 24).

Таблица 7 — Вычисленные энергии димеризации (E_{oligo})[a] и метрики N_{max}/n изомеров $[PhPdX]_2$ и $[Pd_2X_4]$ (X − Br, I).

Энергии в ккал/моль

Димер	$\boldsymbol{E_{oligo}}$**, (в ДМФА)**	$\boldsymbol{N_{max}/n}$
$[PhPdBr]_2$ (2X-μ)	–23,4	0
$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ)	–30,2	0
$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ)	–39,9	3,5
$[PhPdI]_2$ (2X-μ)	–26,3	3
$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ)	–31,0	3,5
$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ)	–34,9	4
$[Pd_2Br_4]$ (trans)	–39,9	6,5
$[Pd_2Br_4]$ (cis)	–30,9	5,5
$[Pd_2I_4]$ (trans)	–40,5	8,5
$[Pd_2I_4]$ (cis)	–33,4	8

[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

Хотя сама олигомеризация уже несколько стабилизирует молекулярные частицы $[PhPdX]_2$ в растворе (таблица 7, строки с третьей по шестую, метрика N_{max}/n равна от 3,0 до 3,5), связывание анионов X^- стабилизирует олигомеры еще сильнее. Анионы X^-, например, могут образовываться в ходе реакции Хека (общепринятый механизм реакции приведен в подразделе 2.2) или вводится в систему в составе солей-промоторов (LiX в реакции Негиши [94,100–102]). Другим способом стабилизации является присоединение NR_3 (амины часто добавляют в качестве основания) или фосфиновых лигандов PR_3.

Был проведен расчет соответствующих энергий связи X^- с $[PhPdX]_{1\text{-}4}$ (X − Br, I; в ДМФА) и L (L = NMe_3 или PMe_3) с $[PhPdX]_{1\text{-}3}$ (в ДМФА и в вакууме). Энергии связи в случае монопалладиевых частиц [PhPdX] обсуждаются в тексте. Рассчитанные энергии связи с лигандами олигомерных частиц $[PhPdX]_{2\text{-}4}$ даны в приложении Б.

Как и в случае олигомеризации, величина E_{oligo} сильно зависит от координационного окружения атома Pd, который связывается с лигандом (см. таблицу 8). В исследованных модельных системах X^- обладает таким же сродством к $[PhPdX]_n$, как и NMe_3. В качестве нижнего предела стабильности по отношению к быстрому обратному захвату было выбрано значение метрики N_{max}/n, равное 4,5, как подробно описано в пункте 3.1.3.

Таблица 8 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}, в ккал/моль) X^- (X − Br, I) и L (L − NMe_3, PMe_3) с [PhPdBr] и [PhPdI].[a]

Энергии в ккал/моль

Элементарная реакция	E_{bind} **(в ДМФА)**	N_{max}
$[PhPdBr] + Br^- = [PhPdBr_2]^-$	–29,2	5
$[PhPdI] + I^- = [PhPdI_2]^-$	–28,2	5
$[PhPdBr] + NMe_3 = [PhPdBr]NMe_3$	–20,7	3
$[PhPdBr]NMe_3 + NMe_3 = NMe_3[PhPdBr]NMe_3$	–12,5	5
$[PhPdBr] + PMe_3 = [PhPdBr]PMe_3$	–29,8	5
$[PhPdBr]PMe_3 + PMe_3 = PMe_3[PhPdBr]PMe_3$	–44,0	11
$[PhPdI] + NMe_3 = [PhPdI]NMe_3$	–20,9	4
$[PhPdI]NMe_3 + NMe_3 = NMe_3[PhPdI]NMe_3$	–8,6	5
$[PhPdI] + PMe_3 = [PhPdI]PMe_3$	–30,6	6
$[PhPdI]PMe_3 + PMe_3 = PMe_3[PhPdI]PMe_3$	–39,4	12
$PdBr_2 + Br^- = [PdBr_3]^-$	–34,8	8
$PdI_2 + I^- = [PdI_3]^-$	–31,4	10

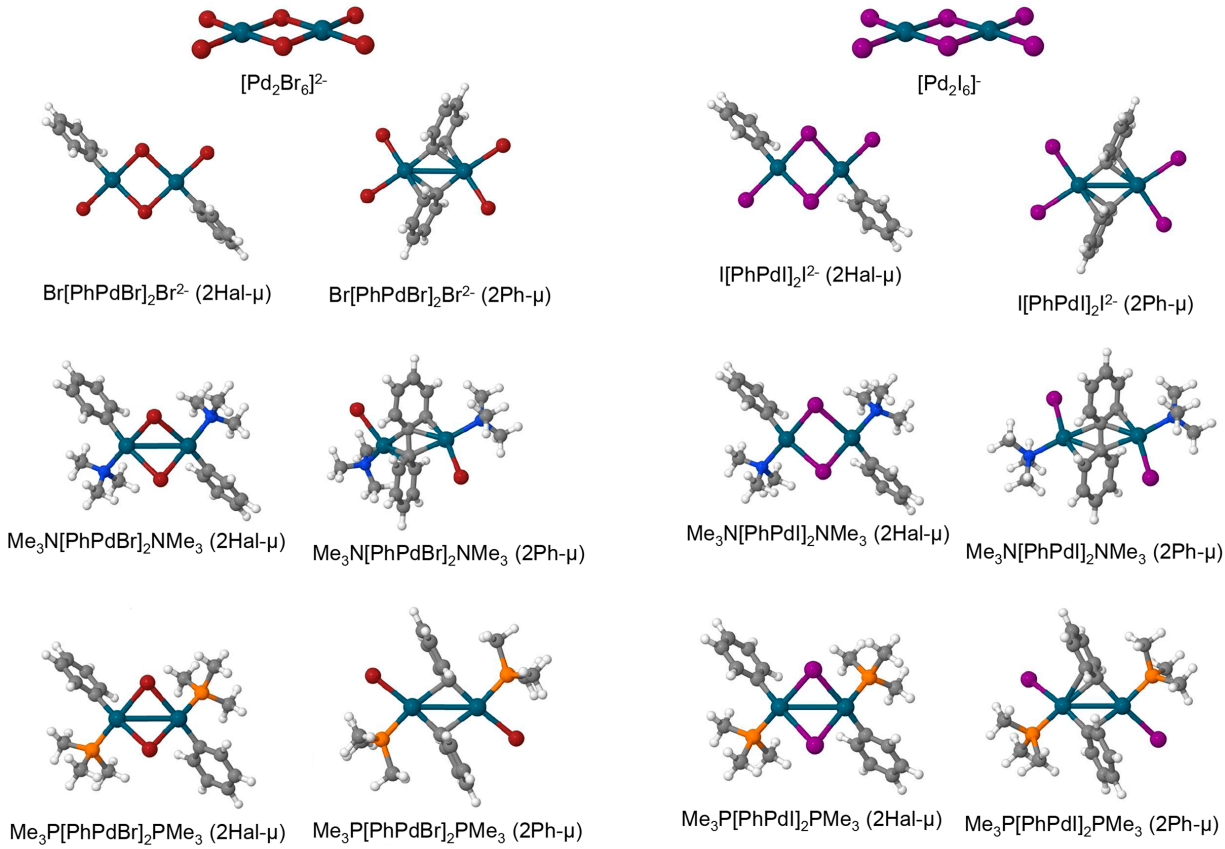
[a] Расчеты проводились на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD. Среду растворителя ДМФА моделировали, используя COSMO. Детальное описание параметров см. в приложении А.

Связывание X^- и NMe_3 достаточно экзотермично, чтобы мономерные частицы L[PhPdX]L были стабильными в растворе (N_{max}/n равна пяти). Связывание триметилфосфиновых лигандов PMe_3 с [PhPdI] приводит к образованию исключительно сильных интермедиатов Me_3P[PhPdX]PMe_3. Последние устойчивы к обратному захвату, что предотвращает образование поверхности Pd (1 1 1), которая является наиболее устойчивой поверхностью металлического Pd [223] (N_{max}/n равна 11 и 12, строки 6 и 10 в таблице 8).

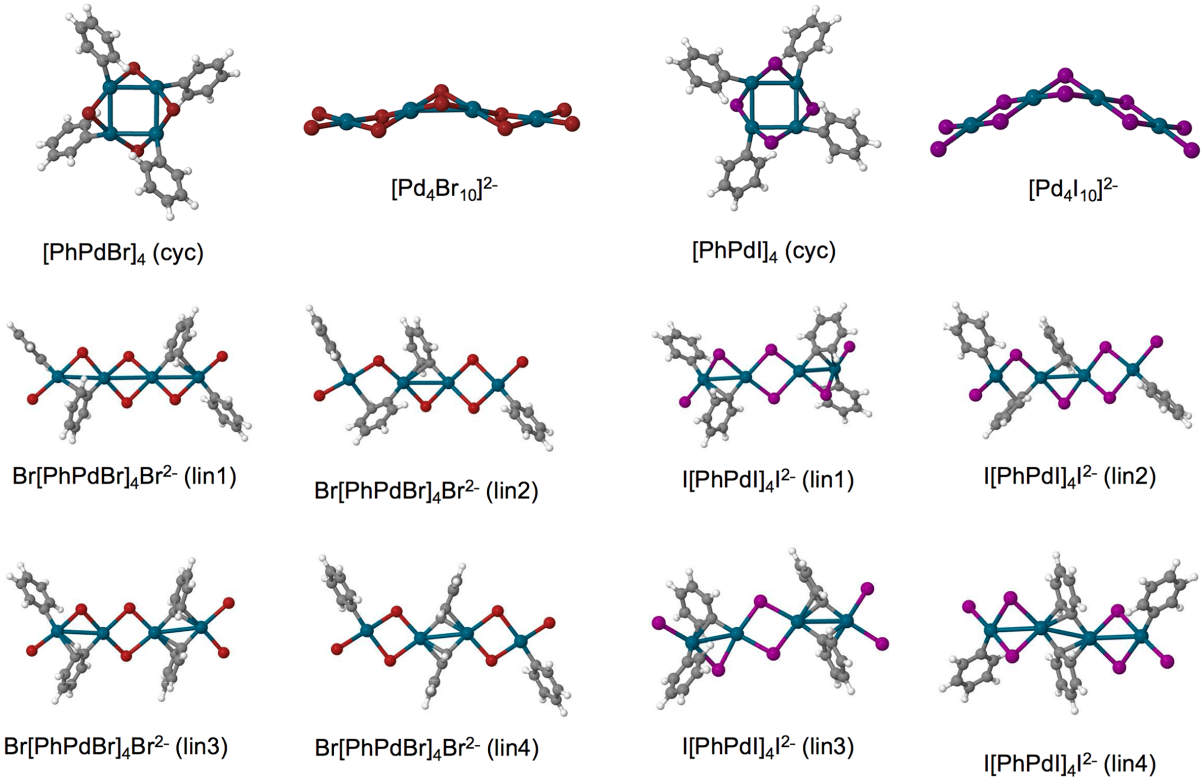
Олигомерные галогениды палладия $[Pd_nX_{2n}]$, значительно более стабильные, чем $[PhPdX]_n$, дополнительно стабилизируются связыванием с X^- (см. приложение Б). Анион $[PdBr_3]^-$ (метрика N_{max}/n равна восьми) устойчив к повторному захвату, приводящему к образованию поверхности Pd (1 0 0), для которой N_{broken} равно восьми. В то же время $[PdI_3]^-$ (N_{max}/n равно десяти) устойчив к захвату в качестве атома поверхности Pd (1 1 1), для которой N_{broken} равно девяти. Стабильные $X[Pd_nX_{2n}]X^{2-}$ неактивны как катализаторы, их активность может быть восстановлена путем постоянного восстановления этих галогенидов в ходе реакции до Pd(0).

Олигомеризацию вымытых в раствор частиц и дополнительное связывание лигандов следует рассматривать как одновременные процессы для формулировки адекватной и реалистичной модели. Репрезентативные оптимизированные структуры образующихся в их результате ди- и тетрапалладиевых частиц $L[PhPdI]_2L$ (L − I^-, NMe_3 и PMe_3), $L[PhPdI]_4L$ (L − Br^-, I^-) и $I[Pd_nI_{2n}]I^{2-}$ изображены на рисунке 25. Качественного изменения структуры фрагмента $[PhPdX]_n$ при дополнительном связывании лиганда обнаружено не было, за исключением случая связывания NMe_3 с $[PhPdX]_n$ (2Ph-μ). В этом случае произошло самопроизвольное образование Ph-Ph, и образованная молекула бифенила стала мостиковым лигандом вместо двух μ^2-Ph-лигандов (рисунок 25). Примечательно, что получающаяся молекула содержит атомы Pd в формальной степени окисления (+1), и эта простая реакция может быть путем к образованию частиц Pd (I), наблюдаемых в реакциях кросс-сочетания [313,314].

Суммарный стабилизирующий эффект олигомеризации и дополнительного связывания лигандов может быть проиллюстрирован графиками, изображенными на рисунке 26. Если каталитическая система Pd является «безлигандной» и в качестве основания не добавлен амин, исключительно олигомеризации недостаточно для предотвращения повторного захвата. Среди исследованных олигомеров $[PhPdBr]_n$ только циклический тетрамер $[PhPdBr]_4$ (cyc) был достаточно стабилен к обратному захвату (рисунок 26а), в то время как олигомеры $[PhPdI]_n$ довольно стабильны при n от четырех и более (то есть N_{max}/n равно 4,5 и выше). В отсутствие лигандов NR_3 и PR_3 галогенидные анионы (образующиеся в ходе реакции или вводимые в составе добавки-промотора) могут в достаточной степени стабилизировать олигомеры $X[PhPdX]_nX^{2-}$, на что указывает соответствующие значения метрики стабильности: N_{max}/n примерно равно пяти.



а



б

Рисунок 25 — Оптимизированные структуры: (а) димерных и (б) тетрамерных интермедиатов. Рисунок справа (X − I) воспроизведен из [82], © 2019, Американское химическое общество.

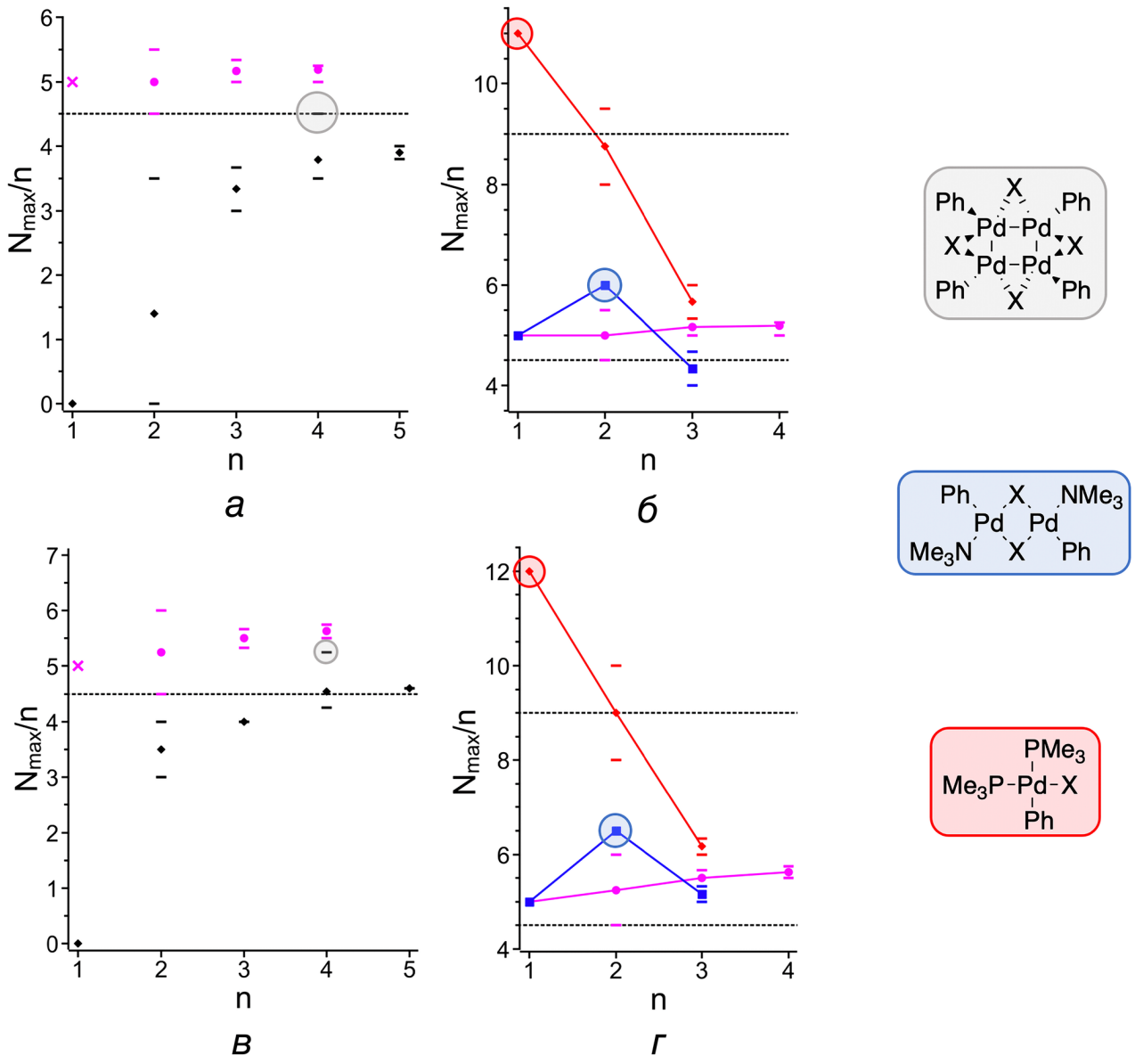


Рисунок 26 — Зависимость стабильности олигомерных интермедиатов (N_{max}/n) от степени олигомеризации (n): (а) стабильность $[PhPdBr]_n$ (черные ромбы) и $Br[PhPdBr]_nBr^{2-}$ (пурпурные круги); (б) стабильность $Br[PhPdBr]_nBr^{2-}$ (пурпурные круги), $Me_3N[PhPdBr]_nNMe_3$ (синие квадраты) и $Me_3P[PhPdBr]_nPMe_3$ (красные ромбы); (в) стабильность $[PhPdI]_n$ (черные ромбы) и $I[PhPdI]_nI^{2-}$ (пурпурные круги); (г) стабильность $I[PhPdI]_nI^{2-}$ (пурпурные круги), $Me_3N[PhPdI]_nNMe_3$ (синие квадраты) и $Me_3P[PhPdI]_nPMe_3$ (красные ромбы); N_{max}/n монопалладиевых анионов $[PhPdX_2]$ отмечена в виде пурпурных крестов на (а) и (в). Штрихами отмечены самое высокое и самое низкое значения N_{max}/n для данного значения n. Структуры наиболее стабильных промежуточных продуктов изображены справа, а соответствующие значения N_{max}/n отмечены окружностями соответствующего цвета. Горизонтальные пунктирные линии при показателе N_{max}/n равном 4,5 и 9 показывают интервалы стабильности. Соответственно, стабильные в условиях реакции и устойчивые к обратному захвату (вымытые необратимо). Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Теоретически исследованные в этой работе анионные олигомеры $X[PhPdX]_{2\text{-}4}X^{2-}$ и мономер $[PhPdX_2]^-$ обладают близкой по величине устойчивостью к обратному захвату: показатель N_{max}/n равен пяти-шести. Можно ожидать, что длинные цепные олигомеры $X[PhPdX]_nX^{2-}$ разлагаются до моно- и дипалладиевых частиц в присутствии избытка X^- (поскольку только мономеры и димеры $X[PhPdX]_{1\text{-}2}X^{2-}$ имеют количественное отношение фрагментов [PhPdX] к лабильному лиганду X^- как один к одному).

Высокая стабильность анионных частиц подчеркивает важность рассмотрения механизмов в Pd-катализируемых реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом с участием анионных интермедиатов, как это было предложено ранее в ряде работ (главным образом, посвященных реакции Хека [207,234,315–317], но также и другим каталитическим превращениям [318–321]). Известно, что при низких загрузках Pd-катализатора реакцию Хека можно проводить в отсутствие фосфинового лиганда [208,322]. Pd(II)-NHC-связь также может подвергаться диссоциации в экспериментальных условиях [242,243,245,247,250,323]. Поэтому модельные системы на рисунках 26б и 26г (отмечены фиолетовым), в которых ключевой стабилизирующий фактор — анионы X^-, релевантны для Pd-катализа реакций образования связи углерод-углерод.

Образование связей между олигомерами $[PhPdX]_n$ и лигандами PMe_3 эффективно стабилизировало частицы благодаря высокому сродству этого лиганда (E_{bind}) к металлическим центрам. Однако этот эффект очень сильно уменьшается с ростом степени олигомеризации, так как абсолютная величина E_{oligo} значительно ниже, чем абсолютная величина E_{bind} PMe_3. В результате этого значение метрики N_{max}/n уменьшается с увеличением n (рисунки 26б и 26г). Хорошо известные бисфосфиновые интермедиаты $Me_3P[PhPdX]PMe_3$ (X − Br, I) очень стабильны и играют ключевую роль в механизмах многих реакций кросс-сочетания и функционализации. В то же время биядерные комплексы $Me_3P[PhPdX]_2PMe_3$ (2X-μ) также рассматривались в теоретических исследованиях [324,325] и наблюдались экспериментально [308,309,326]. Даже $Me_3P[PhPdX]_3PMe_3$ несколько более стабильны в сравнении с их анионными аналогами $X[PhPdX]_3X^{2-}$. Таким образом, $R_3P[PhPdX]_{1\text{-}3}PR_3$ являются важными интермедиатами в каталитических системах Pd, содержащих фосфиновые лиганды. Поскольку лиганды PR_3 связаны с противоположными сторонами цепей $[PhPdX]_{2\text{-}3}$, не следует ожидать значительной дестабилизации путем стерического отталкивания лиганда, которое, как известно, является очень короткодействующим эффектом.

Соотношение PMe_3 к Pd в олигомерах $Me_3P[PhPdX]_nPMe_3$ заслуживает отдельного обсуждения. Если лиганд находится в двукратном избытке («два к одному»), то образуются мономеры $R_3P[PhPdX]_1PR_3$, которые очень устойчивы к обратному захвату, и протекает классический мономолекулярный каталитический процесс Pd(0)/Pd(II), см. рисунок 22. Часто

соотношение «один к одному» является оптимальным [327–329], однако сопутствующее образование димеров $R_3P[PhPdX]_2PR_3$ нежелательно с точки зрения эффективности каталитического процесса [324]. Снижение соотношения до «три к двум» способствует образованию тримеров $R_3P[PhPdX]_3PR_3$ которые значительно менее устойчивы к обратному захвату. Более низкая стабильность тримеров может способствовать формированию каталитической системы типа «коктейль», в которой сосуществуют Pd НЧ, олигомеры, стабилизированные основанием и добавками, такие как $Me_3N[PhPdX]_nNMe_3$ и $X[PhPdX]_nX^{2-}$ (поскольку все они имеют близкий показатель стабильности, см. все величины N_{max}/n при n − 3 на рисунках 26б и 26г). Снижение количества лиганда, доступного для стабилизации палладиевых интермедиатов, может быть вызвано деградацией лиганда по известным механизмам, см. подраздел 2.7 литературного обзора.

Таким образом, предложенная модель описывает, каким образом фосфиновый лиганд стабилизирует монометаллические центры. Рассматривая случай каталитической системы «коктейльного» типа, когда наличие Pd НЧ доказано, из литературы можно почерпнуть противоречивые свидетельства о влиянии фосфинов. По-видимому, эффект очень сильно зависит от условий реакции. Утверждается, что PPh_3, связываясь с Pd НЧ, выступает как каталитический яд в реакции Негиши с «безлигандной» каталитической системой [142]. С другой стороны, PPh_3 не отравляет катализатор в сочетании 2-галогенпиридинов (а гетероарилгалогениды считаются синтетически сложным субстратом в реакциях кросс-сочетания [330–332]) и бром(пиридин-2-ил)цинка по Негиши в присутствии нанесенных Ni(0) или Pd(0) при действии микроволнового излучения [143]. Трифенилфосфин также является важным компонентом каталитических систем для реакций кросс-сочетания с Ni/C, родственным Pd/C, в которых он берется в избытке четыре к пятнадцати по катализатору [40].

Биядерные интермедиаты с мостиковыми лигандами-галогенидами наиболее стабильны в ряду $Me_3N[PhPdX]_nNMe_3$, в то время как тримеры $Me_3N[PhPdX]_3NMe_3$ менее стабильны, чем $X[PhPdX]_3X^{2-}$, согласно проведенному моделированию (рисунки 26б и 26г). Поскольку связывание двух лигандов триметиламина с биядерным комплексом $[PhPdX]_2$ (2Ph-μ) вызывало спонтанное образование Ph-Ph, $Me_3N[PhPdX]_2NMe_3$ (2Ph-μ) были исключены из данных, представленных на рисунке 26. Роль аминов не ограничивается классической ролью основания в реакциях образования C-C-связи и функционализации. Во-первых, амин может выступать как компонент, который предотвращает путь дезактивации вымытых мономолекулярных частиц [ArPdX], приводящий к образованию $[Pd_nX_{2n}]$ (красный сектор на рисунке 22). Во-вторых, он может выступать как лиганд, который стабилизирует $Me_3N[PhPdX]_{1\text{-}2}NMe_3$, в случае, когда другой лиганд, в частности фосфиновый или N-гетероциклический карбен, не добавлен в каталитическую систему для стабилизации Pd в растворе.

Основываясь на представленном моделировании, $X[PhPdX]_{1\text{-}2}X^{2-}$, $R_3P[PhPdX]_{1\text{-}3}PR_3$ и $R_3N[PhPdX]_{1\text{-}2}NR_3$ стоит рассматривать в качестве ключевых интермедиатов, представляющих «вымытый Pd» (так называемый «leached Pd»). Однако относительная стабильность этих интермедиатов может зависеть от условий реакции и компонентов каталитической системы. Например, в случае реакции Хека с арилбромидами образуется не содержащий фосфиновых лигандов биядерный комплекс $Br[ArPdBr]_2Br^{2-}$, а лиганды NR_3 и PR_3 находятся в протонированной форме [112].

Галогениды палладия $[Pd_nX_{2n}]$ (X − Br, I) устойчивы к обратному захвату уже благодаря олигомеризации (рисунок 27). Стабильность (N_{max}/n) монотонно возрастает с ростом степени олигомеризации (n). Зависимость показателя N_{max}/n от n может быть экстраполирована следующей функцией:

$$\frac{N_{max}}{n} = \frac{c}{n} + N_{poly},$$

где c — коэффициент аппроксимации, а N_{poly} — это N_{max}/n полимерной цепи $PdBr_2$ или PdI_2.

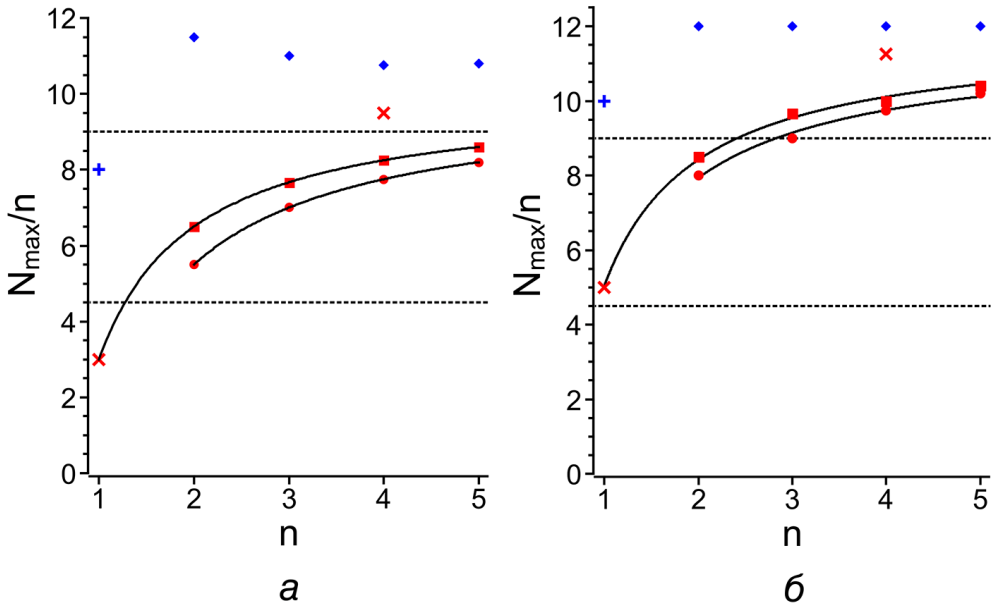


Рисунок 27 — Стабильность $[PdX_2]_n$ (trans), $[PdX_2]_n$ (cis) и $[Pd_nX_{2n+2}]^{2-}$ (красные квадраты, красные круги и синие ромбы соответственно): (а) X − Br, (б) X − I. Величина N_{max}/n, соответствующая PdX_2 и $[Pd_4X_8]$ (cyc) отмечена красными крестами; N_{max}/n, соответствующая $[PdX_3]^-$ — синими крестами. Горизонтальные пунктирные линии при N_{max}/n, равной 4,5 и 9,0, указывают пределы стабильности: соответственно, стабильные в каталитических условиях и устойчивые к обратному захвату (вымытые необратимо). Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Анион $[PdX_3]^-$ был исключен из аппроксимации в случае цис-олигомеризации $[Pd_nX_{2n}]$, поскольку включение существенно ухудшало точность. Это может указывать на то, что концевой атом Pd в цепи $[Pd_nX_{2n}]$ (cis) имеет степень окисления, отличную от (II), из-за ненасыщенной валентной оболочки. Циклические тетрамеры $[Pd_4X_8]$ (cyc) имеют более высокую стабильность, чем их линейные аналоги $[Pd_4X_8]$ (на рисунке 26 циклические тетрамеры отмечены красными крестиками). Однако циклические тетрамеры $[Pd_4X_8]$ (cyc) самопроизвольно образуют линейные дианионные тетрамеры $[Pd_nX_{2n+2}]^{2-}$ при взаимодействии с галогенид-анионами (рисунок 25). Тестовая оптимизация геометрии системы, в которой $[Pd_4X_8]$ (cyc) и X^- расположены на расстоянии суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, привела к образованию линейного аниона.

Следует отметить, что представленная модель полимерных галогенидов Pd не учитывает ожидаемое образование объемной фазы PdX_2 и рассматривает полимерную цепь PdX_2 как полностью растворенную в ДМФА. Учет энергии когезии цепей PdX_2 посредством явного моделирования фазы PdX_2 может еще больше повысить N_{max}/n полимерного галогенида Pd, но выходит за рамки этой работы.

Связывание концевых атомов Pd в цепях $[PdX_2]_n$ с анионами X^- очень сильно стабилизирует образующиеся таким образом анионные олигомерные галогениды. В частности, олигомерные бромиды $[Pd_nBr_{2n+2}]^{2-}$ характеризуются значениями метрики N_{max}/n около одиннадцати, А их аналоги-иодиды $[Pd_nI_{2n+2}]^{2-}$ обладают максимально возможной стабильностью, поскольку N_{max}/n, равное двенадцати, предзадано как максимальное число разорванных Pd-Pd-связей, и соответствует чисто гипотетическому процессу удаления атома Pd из толщи ГЦК кристалла Pd. Димерный бромид $[Pd_2Br_6]^{2-}$ обладает наибольшей стабильностью среди олигомерных дианионов и является еще одной формой дезактивированного Pd в реакциях с ArBr (наряду с металлическим Pd и $PdBr_2$), образующейся при избытке анионов Br^- в системе. Показатель стабильности N_{max}/n для $[Pd_nI_{2n+2}]^{2-}$ (n равно 2-5) принимает максимально возможное значение (нет пика при n, равном двум, на рисунке 27б, как на рисунке 27а). Однако именно дианион $[Pd_2I_6]^{2-}$ наблюдался в реакции Хека [234], и поэтому его можно рассматривать как наиболее стабильную форму Pd, дезактивированного по пути образования галогенидов при избытке иодид-анионов в системе.

3.1.8. Резюме подраздела 3.1

Обратимое вымывание с поверхности наночастиц палладия происходит в различных каталитических реакциях, включая реакции кросс-сочетания, аминирования по Бахвальду-Хартвигу, реакцию Хека и так далее. Кроме того, могут наблюдаться обратный захват растворимых частиц Pd на поверхности НЧ и формирование НЧ *de novo* из прекатализатора.

В этом подразделе мы обсудили вычислительное исследование путей вымывания и захвата и провели анализ изменения энергии в элементарных стадиях стабилизации и дестабилизации. Была продемонстрирована обоснованность модели «коктейль частиц» для описания катализаторов Pd в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX является одной из основных стадий. Были исследованы четыре формы Pd, в том числе каталитически активные наночастицы Pd с высокой концентрацией поверхностных дефектов, моноядерные и полиядерные комплексы $L[ArPd(II)X]_nL$, галогениды Pd и необратимо деактивированный Pd (0).

Было установлено, что стабилизация с помощью окислительного присоединения ArX, координации основания (моделировалось молекулами NMe_3) и связывания анионов X^- (из добавок солей-промоторов) особенно важны в «коктейльных» системах. В результате этих процессов образуются интермедиаты $L[ArPd(II)X]_nL$.

Также был рассмотрен процесс гомосочетания ArX, характерный для Pd-систем в присутствии ArX. Активные формы Pd могут подвергаться превращению в галогениды, такие как молекулярный $[Pd_2X_6]^{2-}$ и полимерную фазу PdX_2. Дезактивация по этим путям может происходить через гомосочетание ArX, рассмотренное в пункте 3.1.5, и образование комплексов Pd (IV) (рисунок 22). Соли PdX_2 часто используются в качестве прекатализаторов, но требуют активации (восстановления до нулевой степени окисления), поэтому гомосочетание ArX не только приводит к образованию нежелательного побочного продукта, но также снижает активность системы.

Пул необратимо дезактивированного Pd(0) содержит наночастицы с гранями, характеризующимися индексами Миллера (1 1 1) и (1 0 0), а также твердую фазу металлического Pd с низкой удельной поверхностью. Все эти формы Pd характеризуются высокой энергией отрыва атомов от поверхности, которую сложно (или невозможно) компенсировать экзотермическими элементарными реакциями ОП ArX, а также связывания лигандов и олигомеризации.

В работе Кёлера (Köhler) соавторов была исследована реакция Хека между хлорбензолом или бромбензолом и стиролом в присутствии $PdO{\cdot}nH_2O/SiO_2$ [333]. Несмотря на различную природу Pd в исследованном катализаторе (оксид Pd) и рассмотренном нами теоретически в подразделе 3.1 (Pd НЧ), авторы [333] отмечают согласованность предсказаний компьютерной модели и эксперимента. Причиной сходства называется исключительная стабильность образуемых в результате вымывания молекулярных форм Pd.

3.2. Взаимодействие ZnX_2 с монометаллическими центрами в реакции Негиши

3.2.1. Предпосылки исследования реакции Негиши

На заключительном этапе работы исследовались химические взаимодействия ZnX_2 с монометаллическими Pd-комплексами в реакции Негиши [85]. Соединения двухвалентного цинка ZnX_2, RZnX и R_2Zn — кислоты Льюиса [334]. Палладиевые металлокомплексные катализаторы, напротив, основны по Льюису, а также часто используются в каталитической реакции Негиши (рисунок 28а). Возможно образование гетеро-биметаллических льюисовых пар палладий-цинк [335]. Действительно, металлоорганические соединения Zn могут быть лигандами, связывающимися с атомами Pd [336], а образование биметаллических RZnX-Pd-интермедиатов в реакции Негиши показано как в вычислительных, так и в экспериментальных исследованиях (рисунок 28б) [98,292]. Кросс-сочетание по Негиши хорошо изучено, и известно много работ, посвященных этой реакции, даже учитывая только вычислительные и вычислительно-экспериментальные работы [11,74,96,97,129,301,337]. Однако участие побочного продукта реакции ZnX_2 в каталитическом механизме моделировалось только в случае конечной стадии восстановительного элиминирования [98,338]. Ингибирующий эффект накопления ZnX_2 в ходе реакции был продемонстрирован экспериментально посредством введения галогенидов цинка в модельном эксперименте, и было обнаружено как уменьшение скорости Pd-катализируемого кросс-сочетания Негиши, так и полного прекращения каталитического процесса в некоторых случаях [102,292,337].

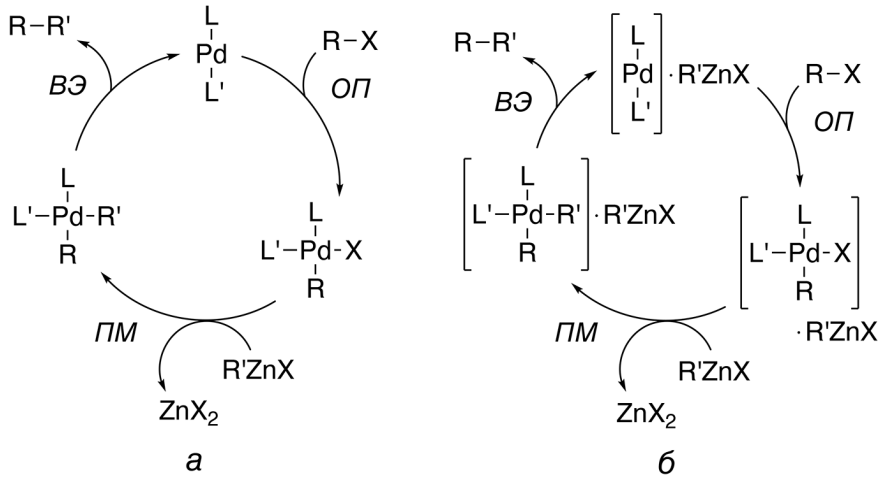


Рисунок 28 — Общепринятый каталитический цикл в реакции Негиши (а) и модельный каталитический цикл в реакции Негиши, учитывающий образование интерметаллических частиц, предложенный в предыдущих работах (б, см. пример в [98]). Использованы сокращения: ОП — окислительное присоединение, ПМ — переметаллирование, ВЭ — восстановительное элиминирование.

В этом подразделе мы рассмотрим, как образование биметаллических Pd-Zn-интермедиатов может вывести ключевые интермедиаты [M(0)L_2], цис-[L_2PhM(II)X] и транс-[L_2PhM(II)X] из каталитического цикла в реакции Негиши. Детальный анализ модельных путей дезактивации был проведен с использованием методов ТФП на моделях широко используемых каталитических систем с Pd и фосфиновыми или NHC-лигандами. Полученные результаты дают альтернативное объяснение роли солей LiX, важность которых ранее была подчеркнута в серии экспериментальных исследований [100,102,339,340]. В этой работе подчеркивается важность системного взгляда на гомогенные каталитические реакции кросс-сочетания, в котором химические взаимодействия между частицами-компонентами каталитических систем, не входящими в основной каталитический цикл, учтены явно. Показывается, в каком случае модель каталитического процесса, состоящая только из одного цикла, может быть неадекватной.

3.2.2. Вводные замечания о параметрах расчетов, модели каталитической системы и реакционной среды

Кратко рассмотрим использованные методы расчетов (детальное описание приведено в приложении А). Все ТФП-расчеты выполнялись с использованием пакета программ ORCA [341]. Оптимизация геометрии и расчеты частот колебаний проводились на двух уровнях теории. Во-первых, был использован метод B97-3c, который представляет собой комбинацию перепараметризованного функционала B97, специально модифицированного трехращепленного базисного набора гауссова типа, и набора эмпирических поправок. Этот набор включает коррекцию на удлинение химических связей при расчетах с функционалами с обобщённым градиентным приближением энергии и D3-коррекцию на дисперсионное взаимодействие [266]. Метод B97-3c в силу методики параметризации является исключительно надежным при моделировании металлоорганических реакций [342]. Во-вторых, была использована комбинация функционала TPSS [179] и базисного набора def2-SVP [265]. В этом случае были использованы эмпирические поправки D3(BJ) и gCP (были включены термы, описывающие дисперсионное взаимодействие троек атомов) [167,266,343]. Следует отметить, что часто расчеты с функционалом TPSS показывают адекватную точность [182,184–186]. Приближение «разложение единицы» (the resolution of the identity approximation) использовалось во всех расчетах [344–350]. Использовались штутгарт-дрезденские эффективные потенциалы ядра для атомов Pd [307] и I [351]. Выбранные уровни теории обозначены далее как B97-3c и TPSS-D3/DZP.

В качестве модельного растворителя выбран тетрагидрофуран (ТГФ). Для моделирования реакционной среды использовали континуальную модель растворителя C-PCM [352]. Также для

учета направленных координационных взаимодействий растворитель-металл в модельные системы включались координационно связанные молекулы ТГФ в тех случаях, когда имелись вакантные валентные места и, важнее, где это было выгодно согласно тестовой оптимизации геометрии, выполненной на том же уровне теории, что и основные расчеты. Явное включение молекул растворителя наряду с использованием континуальных моделей растворителей часто называют дискретно-континуальным (cluster-continuum) подходом. Этот подход позволяет точно рассчитывать кинетические и энергетические параметры сложных для моделирования элементарных реакций [97,353–355].

Свободные энергии рассчитывали по формуле:

$$G^A = E^A + \Delta G^A_{QRRHO} + \Delta G^A_{solv} + \Delta G_{conc} \qquad (6),$$

где G^A — свободная энергия Гиббса частиц A, E^A их полная энергия (включает полную электронную энергию и эмпирические поправки D3(BJ) и gCP); член ΔG^A_{QRRHO} включает термохимические поправки в соответствии с приближением идеального газа, квазижесткого ротатора и гармонического осциллятора (QRRHO, «quasi-rigid rotor and harmonic oscillator» подробности см. в приложении А и в работе [356]), рассчитанные на том же уровне теории, что и E^A; член ΔG^A_{solv} — это свободная энергия Гиббса сольватации, рассчитанная с использованием C-PCM, включающая термы коррекции на заряд вне сольватной полости, дисперсионного (ван-дер-ваальсова) взаимодействия и энергии кавитации (образования полости, образуемой молекулой в растворе) [357]; ΔG_{conc} — терм-поправка на концентрацию, равный 1,89 ккал/моль, учитывающий изменение состояния системы с идеального газа при давлении 1 атм и температуре 298,15 К на 1 М раствор при той же температуре [358–360]. Важно отметить, что в тексте диссертации идеальный газ принят как находящийся при 1 атм и температуре 298,15 К, поэтому значение терма ΔG_{conc} отличается от принятого в оригинальной публикации [85], где идеальный газ рассматривался как находящийся при давлении 1 бар и температуре 0 °C, и, как следствие, терм ΔG_{conc} был равен 1,69 ккал/моль. Таким образом, свободные энергии, о которых сообщается в этой работе, являются стандартными свободными энергиями Гиббса элементарных химических реакций, за исключением тех, которые включают растворитель ТГФ.

Растворитель обычно присутствует в значительном избытке по отношению к реагентам и интермедиатам. Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье, декоординация молекул растворителя от металлических центров термодинамически нежелательна по сравнению с гипотетической декоординацией тех же молекул растворителя, когда последние находятся в стандартном состоянии 1 М раствора. По данным [361], если пренебречь избытком растворителя в рамках дискретно-континуального подхода к моделированию растворителя и использовать при этом модель QRRHO, то среднее абсолютное отклонение от результатов моделирования методом неэмпирической молекулярной динамики относительно невелико и равно 2,2 ккал/моль. Однако

было обнаружено, что учет избытка растворителя может качественно менять результаты расчетов: в частности, свободные энергии Гиббса некоторых элементарных преобразований меняли знак после применения коррекции на преобладающую концентрацию ТГФ [85]. В этой работе использовалась поправка, которая использовалась и в более раннем компьютерном исследовании реакции Негиши:

$$\Delta G_{exc}^{THF} = \mathrm{RTln}(12{,}33/1),$$

где ΔG_{exc}^{THF} равно 1,49 ккал/моль, а 12,33 М — это концентрация «ТГФ в чистом ТГФ» [97]. Таким образом, свободная энергия Гиббса свободных (некоординированных) молекул ТГФ с учетом термов, описанных выше, рассчитывалась по формуле:

$$G^{THF} = E^{THF} + \Delta G_{QRRHO}^{THF} + \Delta G_{solv}^{THF} + \Delta G_{conc} + \Delta G_{exc}^{THF} \ (7).$$

Фосфиновые и N-гетероциклические карбеновые лиганды — наиболее широко используемые в современном катализе реакций кросс-сочетания [110]. Далее, в пунктах 3.2.3 и 3.3.4 описано проведенное моделирование систем с лигандами триметилфосфином (PMe_3) и трифенилфосфином (PPh_3). Первый можно рассматривать как модельный лиганд, умеренно стерически затрудненный (по Толману [362]), последний же представляет классический выбор в катализе [110]. Также был выбран 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден (здесь обозначен как Im-*i*-Pr) в качестве модельного лиганда NHC-типа в пункте 3.2.5. В то время как объемные NHC-лиганды, такие как 1,3-димезитилимидазол-2-илиден (IMes) и бис(2,6-бис(изопропил)фенил)имидазол-2-илиден (IPr), широко используются в гомогенном катализе, Im-*i*-Pr используется в синтезе комплексов переходных металлов [363,364]. Выбор Im-*i*-Pr вместо IMes или IPr в качестве модельного лиганда сокращает время вычислений и в то же время позволяет моделировать стерическое затруднение, создаваемое боковыми группами, связанными с имидазолиевым циклом, лучше, чем простой модельный лиганд 1,3-диметилимидазол-2-илиден.

На первом этапе исследования, в рамках ТФП моделировалось образование биметаллических Pd-Zn-интермедиатов в ходе кросс-сочетания AlkZnX и ArX в Pd-каталитических системах с фосфиновыми лигандами (рисунок 29). В качестве моделей реагентов AlkZnX и ArX были выбраны галогениды этилцинка EtZnX и галогензамещенный бензол PhX (где X — это Cl, Br, I). Рассматривались только Pd-комплексы **1** с двумя фосфиновыми лигандами, поскольку в отсутствии лигандов или при количественном недостатке лиганда в каталитической системе может наблюдаться образование наночастиц и олигоядерных комплексов (см., например, ссылки [324,365] как пример оригинальных исследований или обзорные работы [7,17]). Исследование таких Pd-частиц в каталитических системах представлено в подразделе 3.1 диссертации.

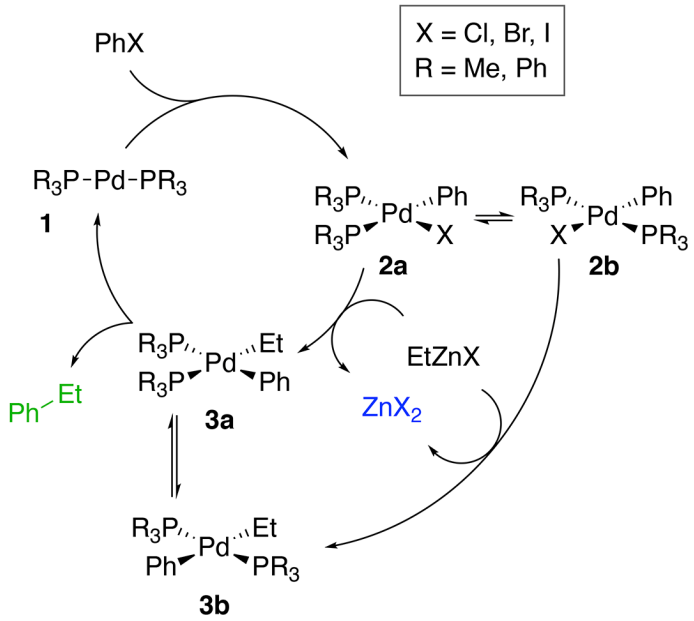


Рисунок 29 — Модельный каталитический цикл, соответствующий реакции Негиши между PhX и EtZnX в системах с лигандом PR_3. На вставке сверху показаны функциональные группы, варьируемые в модельных системах. Все результаты расчетов представлены в приложении B.

Возможная диссоциация лиганда может привести к образованию димеров $R_3P[PhM(\mu^2\text{-}X)]_2PR_3$ из **2a** и **2b** с одновременным высвобождением двух молекул фосфина. Проведенные тестовые расчеты на уровнях теории B97-3c и TPSS-D3/DZP для случая X, равного Br, показали, что такой процесс должен быть термодинамически невыгодным (см. таблицы B.14, B.15, B.40 и B.41 в приложении B). Оптимизированные структуры обсуждаемых в подразделе 3.2 молекул в формате «XYZ» собраны в электронный архив в составе сопроводительных материалов к работе [85].

Таким образом, процесс димеризации — эндергонический и сопровождался изменением свободной энергии Гиббса, равной по меньшей мере 12,7 ккал/моль на любом из выбранных уровней теории (в качестве L использовали PMe_3 или PPh_3). Разложение фосфиновых лигандов может приводить к образованию монолигандных частиц, которые склонны к димеризации (см. пункт 3.1.7). В этой работе предполагается, что деградация лиганда из-за кватернизации или окисления фосфиновых лигандов пренебрежимо мала, поскольку это потребовало бы присутствия примесей в реакционной смеси: действия кислот [112] или воздуха [233].

Отметим, что для адекватного описания выбранной каталитической реакции в модельных системах необходимо явно учитывать координационное связывание ТГФ с атомами переходных металлов. Соединения цинка ZnX_2 и RZnX существуют в растворах ТГФ образуют тетраэдрические комплексы $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2RZnX]$ [97,99]. В случае же связывания

молекул ТГФ с Pd, возможность образования координационной зависит от конкретного металлического центра и степени его окисления, как показано далее.

3.2.3. Взаимодействие ZnX_2 и $[Pd(PR_3)_2]$

Было проведено моделирование ряда возможных элементарных химических превращений двухвалентных каталитических частиц Pd(0) **1** с использованием методов B97-3c и TPSS-D3/DZP (рисунок 30). Поскольку интермедиаты **1** являются $14e^-$-частицами, можно ожидать, что они будут исключительно активными в отношении других компонентов системы. Рассмотрим возможность связывания молекул ТГФ комплексом **1**. Процедуры оптимизации геометрии с использованием двух выбранных вычислительных методов показали, что координационного связывания между атомами палладия в **1** и атомами кислорода в молекулах ТГФ не происходит. В результате оптимизации геометрии были получены структуры, в которых две молекулы ТГФ образуют межмолекулярный комплекс, содержащий лишь ван-дер-ваальсовы контакты между молекулами. Отметим также, что атомы Pd в $[Pd(PPh_3)_2]$, растворенном в воде, не образуют связей с атомами кислорода молекул воды согласно результатам моделированя, выполненного Зейфманом и соавторами [366].

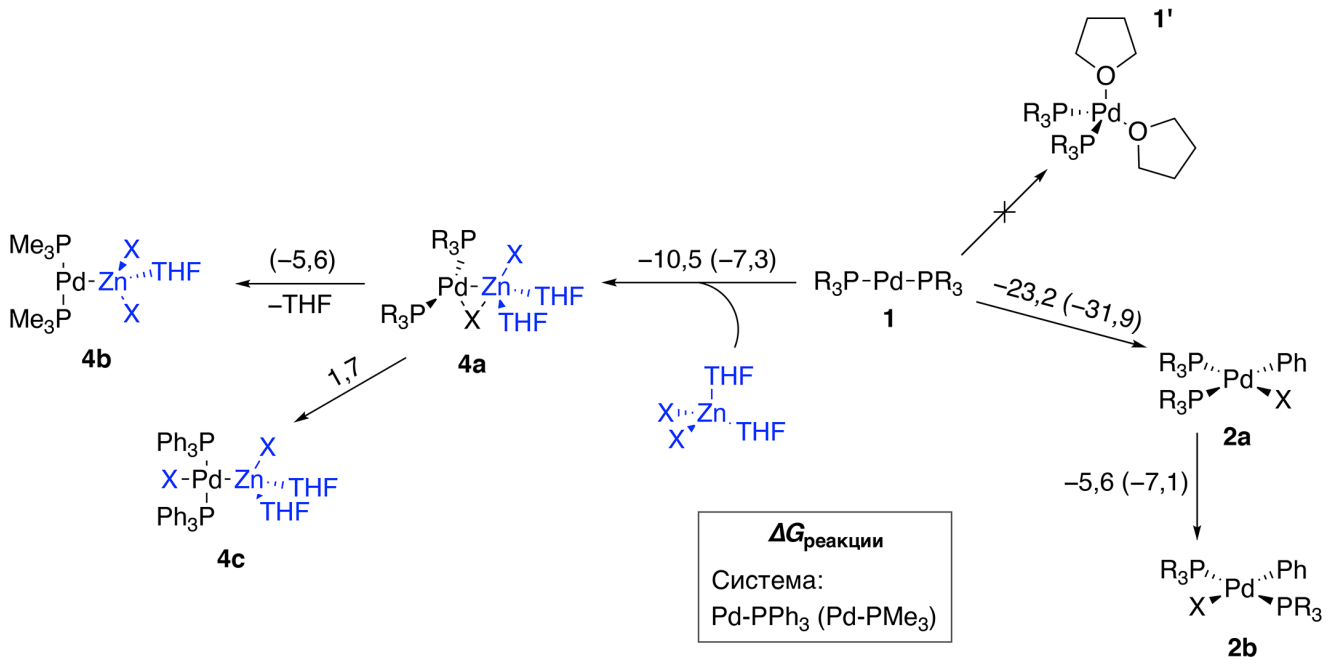


Рисунок 30 — Модельные элементарные реакции низковалентных частиц $[Pd(PR_3)_2]$ с ZnX_2 и PhX в ТГФ. Свободные энергии Гиббса рассчитаны методом B97-3c, приведены для случая X — I и указаны над стрелками. Врезка внизу показывает принятую нотацию: расчетные ΔG в системах с PPh_3 и PMe_3 показаны, соответственно, без скобок и в скобках.

В то время как в растворах ТГФ комплексы $[Pd(PR_3)_2]$ остаются двухкоординированными, их аналоги $[Ni(PR_3)_2]$ могут связывать молекулы ТГФ, образуя тетраэдрический комплекс **1'**, и в некоторых рассмотренных случаях данный модельный процесс был экзергоническим. Поскольку обсуждение никелевых систем находится вне темы этой диссертационной работы, заинтересованный читатель может обратиться к тексту оригинальной публикации [85].

Побочный продукт реакции Негиши $[(THF)_2ZnX_2]$ может связываться с каталитическими частицами **1** с образованием **4a-c**. Вычисленные с использованием методом B97-3c свободные энергии Гиббса для реакции **1→4a** в случае X, равного I, приведены на рисунке 30; Образовавшиеся таким образом частицы **4a** могут изомеризоваться с образованием интерметаллических соединений **4b** и **4c**. Отметим, что комплексы **4b** образовывались только в системе с лигандом PMe_3. В результате тестовой оптимизации геометрии связь между атомом Pd и молекулой ТГФ, находящейся в *транс*-положении к группе $[(THF)ZnX_2]$, разрывалась, поэтому в финальных расчетах рассматривался комплекс **4b**, как содержащий только одну координационно связанную молекулу ТГФ. Напротив, в системе с лигандом PPh_3 в результате оптимизации геометрии удалось получить биметаллический комплекс **4c**. В то время как на рисунке 30 для краткости и ясности представлены только результаты моделирования I-содержащих систем методом B97-3c, все полученные результаты приведены в приложении B. Были также рассмотрены системы с хлоридными и бромидными заместителями, а расчеты проводились двумя методами — B97-3c и TPSS-D3/DZP.

В рамках полного исследования систем с Ni и Pd также было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии с целью грубой оценки энергетических барьеров изомеризации биметаллических частиц, среди которых были Pd-содержащие **4a-c**. Барьеры не превышали 7 ккал/моль во всех случаях, кроме одного (15 ккал/моль). Результаты полного исследования Ni- и Pd-содержащих биметаллических частиц представлены в электронных сопроводительных материалах к статье [85].

Хотя известно, что некоторые соединения Zn(II) кислотны по Льюису, а соединения Pd, как известно, являются основаниями Льюиса [335], анализ электронной структуры **4a-c** желателен для исследования природы химической связи с целью точной ее характеристики. Для этого был проведен анализ распределения электронной плотности в биметаллических комплексах в рамках теории «атомы в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM, «quantum theory of atoms in molecules»). Связевые критические точки, соответствующие аттрактивным взаимодействиям цинк-палладий, были обнаружены во всех рассмотренных случаях. На рисунке 31 представлены карты поля вектора градиента электронной плотности в **4a** и **4b**, а также связевые особые точки. Распределение электронной плотности в **4a** содержит особую точку, отвечающую циклическим

структурным фрагментам, а один из атомов I входит в соответствующий трехчленный цикл и вступает в качестве мостикового лиганда, связанного как с атомом Zn, так и с атомом Pd.

QTAIM-анализ показал, что Pd-Zn-связь относится к типу донорно-акцепторных. В этом исследовании использовалась классификация химических связей в металлоорганических соединениях, представленная ранее в работах [367,368]. Величина так называемой эллиптичности связи (обозначена как ε_b) близка к нулю во всех случаях, указывая на σ-симметрию химической связи цинк-палладий в **4a-c**.

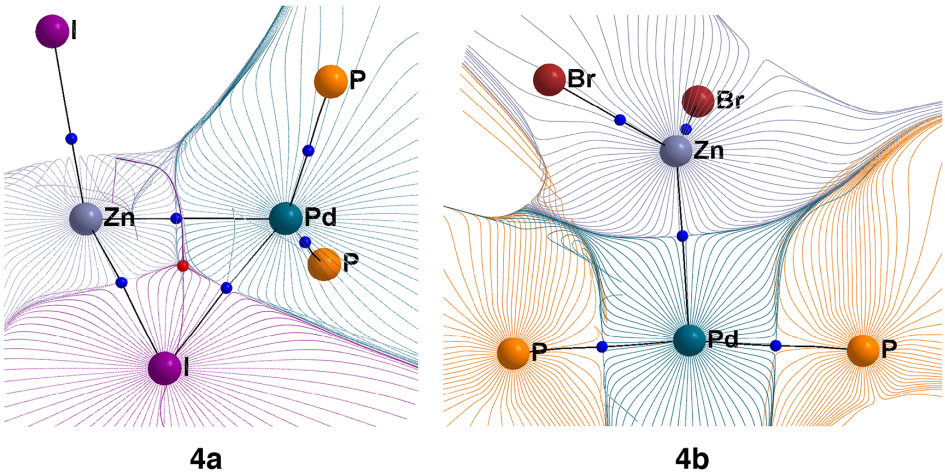


Рисунок 31 — карты поля вектора градиента электронной плотности в типичных Pd-Zn-комплексах с лигандами PMe_3. Критические точки связи отмечены синим, критическая точка цикла в **4a** — красная.

Рассмотрим QTAIM-параметры в молекулах **4a-c** (таблица 9). При образовании этих биметаллических комплексов не наблюдалось изменения бейдеровского заряда на атоме Pd. Заряд, определенный по Бейдеру, выражается как умноженная на заряд электрона разность заряда ядра атома и суммарной электронной плотности на атоме (см. методику вычисления атомной электронной плотности, определение атома в молекуле по Бейдеру и примеры в монографии [369,370]). При образовании **4b** не происходило миграции X от атома Zn к Pd и также не наблюдалось окисление центра Pd. Однако, можем отметить уменьшение положительного заряда на атоме Zn. Этот эффект, вероятно, связан с отрывом ТГФ-лиганда. Циклический Pd-Zn-X-фрагмент был обнаружен в **4a**, и восстановление атомов Zn при образовании **4a** было гораздо менее выраженным, чем в случае образования **4b** (таблица 9). Таком образом, образование интерметаллических аддуктов при взаимодействии $[(THF)_2Zn(II)X_2]$ с комплексами $[Pd(0)(PR_3)_2]$ — экзергонический процесс (см. рисунок 30 и таблицы в приложении В). Возможные продукты этого химического взаимодействия, **4a** и **4b**, можно

отнести к биметаллическим Льюисовым парам, так как их образование не сопровождается изменением формальной степени окисления металлических центров, а также не сопровождается значительным перераспределением электронной плотности согласно проведенному анализу в рамках QTAIM.

Таблица 9 — Вычисленные параметры распределения электронной плотности, характеризующие Pd-Zn-связь в **4a** и **4b**.

В а.е.

Комплекс	$\boldsymbol{\rho_b}$	$\boldsymbol{\nabla^2\rho_b}$	$\boldsymbol{\frac{G(r_b)}{\rho_b}}$	$\boldsymbol{\frac{h_e(r_b)}{\rho_b}}$	$\boldsymbol{\delta(M,Zn)}$	$\boldsymbol{\varepsilon_b}$	$\boldsymbol{q(M)}$[a]	$\boldsymbol{q(Zn)}$[б]
L = PPh$_3$								
4a; X = Cl[b]	0,04	0,07	0,65	−0,17	0,33	0,14	−0,14 (0,09)	1,15 (−0,04)
4a; X = Br[b]	0,04	0,08	0,65	−0,17	0,36	0,12	−0,15 (0,08)	1,07 (−0,04)
4a; X = I[b]	0,04	0,08	0,66	−0,18	0,42	0,08	−0,19 (0,04)	0,95 (−0,01)
L = PMe$_3$								
4b; X = Cl	0,05	0,11	0,73	−0,18	0,56	0,01	−0,23 (0,04)	1,02 (−0,17)
4b; X = Br	0,05	0,11	0,74	−0,17	0,57	0,01	−0,23 (0,04)	0,93 (−0,17)
4a; X = I	0,05	0,10	0,71	−0,18	0,48	0,03	−0,22 (0,05)	0,93 (−0,03)

Использованы обозначения: ρ_b электронная плотность в критической точке Zn-Pd-связи, $\nabla^2\rho_b$ — значение лапласиана электронной плотности в критической точке Zn-Pd-связи, ε_b — эллиптичность распределения электронной плотности в критической точке Zn-Pd-связи, $G(r_b)$ — положительно определенная плотность кинетической энергии в критической точке, $h_e(r_b)$ — плотность электронной энергии в связевой точке, $\delta(M,Zn)$ — индекс делокализации Pd-Zn-связи, $q(M)$ и $q(Zn)$ — бейдеровские заряды на Pd и Zn.

[a] В скобках даны величины $\Delta q(A)$ (изменение бейдеровского заряда после образования биметаллической частицы).

[б] использован автоматический выбор алгоритма интегрирования (выбор по умолчанию в AIMAll, см. приложение А).

Расчет проводился в приближениях ZORA [371,372] и «разложение единицы» с функционалом TPSS, базисом ZORA-def2-TZVP [265] для всех атомов кроме Pd и I (в этом случае использовался old-ZORA-TZVP) и вспомогательным базисом SARC/J [264,373].

Как показано на рисунке 30, окислительное присоединение PhI (**1→2a**) более экзергонично, чем образование биметаллических частиц **4a-c**. Принимая во внимание все моделируемые случаи (включая X − Cl, Br; см. в приложении В), реакции **1→4a-c** по меньшей мере на 13,4 ккал/моль

менее экзергоничны, чем конкурирующая реакция ОП **1→2a**, во всех системах согласно результатам моделирования на уровне TPSS-D3/DZP (в качестве модельных лигандов использовался PMe_3 или PPh_3, а в качестве модельных арилгалогенидов — PhCl, PhBr и PhI). Те же элементарные реакции **1→4a-c** по меньшей мере на 12,7 ккал/моль менее экзергоничны, чем **1→2a**, по результатам моделирования методом B97-3c (аналогично, варьировался L и PhX).

Для оценки активационных барьеров стадии ОП в моделируемых системах было проведено сканирование ППЭ с релаксацией энергии (relaxed potential energy scans), результаты которого представлены на рисунке 32. Поскольку оптимизации геометрии переходных состояний не проводилось, вычисленные барьеры активации стоит считать (несколько) грубой оценкой. Вычисленные барьеры активации не превышали 12 ккал/моль (см. рисунок 32). Следовательно, интермедиаты **2a** и **2b** могут легко образовываться в модельных системах. Следует также отметить, что расчетные барьеры изомеризации **2a→2b** были достаточно высокими, около 25 ккал/моль. Следовательно, образование нежелательного (см. рисунок 29) интермедиата **2b** должно быть кинетически неблагоприятным в системах с Pd. Обычно ОП арилгалогенидов протекает с умеренными барьерами, которые в большинстве случаев не превышают 25 ккал/моль для бисфосфиновых комплексов Ni и Pd [324,374]. Стадия ОП часто является лимитирующей в каталитических системах на основе соединений Pd в реакциях кросс-сочетания [11]. В случае родственного Ar-Alk-сочетания по Негиши с палладий-фосфиновой каталитической системой, именно стадия ОП является лимитирующей по результатам экспериментальных наблюдений [292].

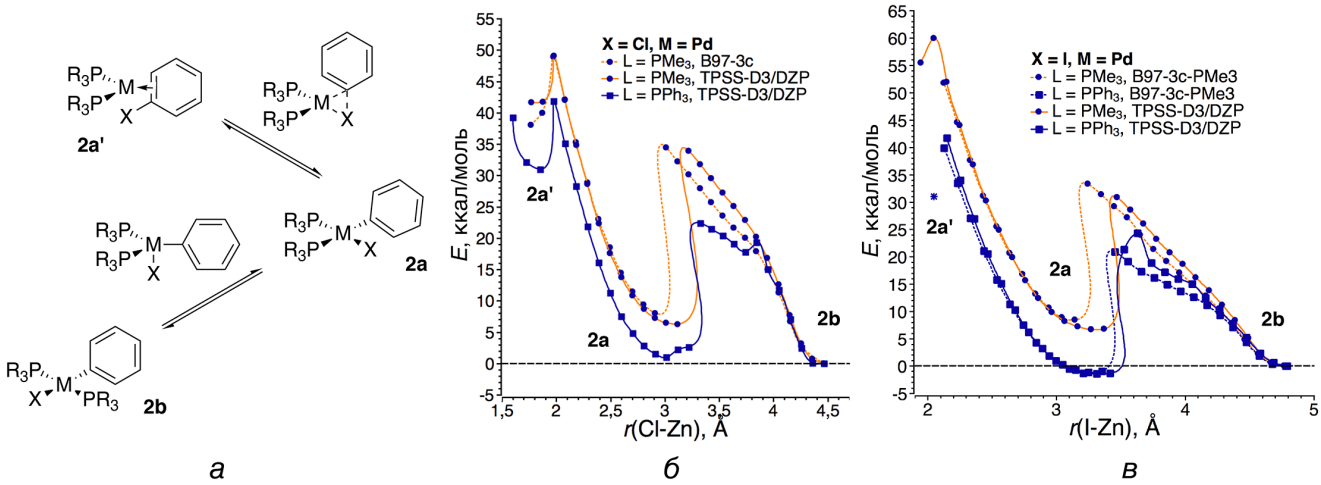


Рисунок 32 — Схематическое представление модельной стадии ОП и цис-транс-изомеризации $PR_3[PhPdX]PR_3$ — (а); результаты сканирования ППЭ с релаксацией энергии — (б) и (в). Соединительные линии проведены для удобства.

В этом пункте мы рассмотрели набор модельных элементарных реакций, ведущих к образованию **4a-c** до ключевой в реакции Негиши механистической стадии окислительного присоединения. Тем не менее, в будущем желательно далее исследовать потенциальные процессы ингибирования с участием **4a-c**. Было показано, что связывание частиц RZnX с **1** может блокировать стадию ОП в модельной каталитической системе Pd-PMe_3 [98]. Поэтому, несмотря на то, что стадия ОП термодинамически выгодна и соответствующие барьеры активации соответствуют реакции, легко протекающей при 298 К в выбранных модельных системах, образование **4a-c** может оказывать значительное ингибирующее действие, препятствуя стадии ОП с участием **4a-c**, накапливающихся в системе по мере прохождения реакции Негиши, в результате которой образуется ZnX_2.

3.2.4. Взаимодействие ZnX_2 с интермедиатами $[(R_3P)_2ArM(II)X]$

Хорошо известна стабильность интермедиатов **2a** и **2b** (см. подраздел 2.2). Поэтому, интермедиаты **2a** и **2b** рассматриваются как наиболее стабильные среди промежуточных соединений в цикле, изображенном на рисунке 29. То есть эти частицы можно было бы рассматривать как состояние покоя катализатора в цикле, если не существует элементарных реакций, выводящих **2a** и **2b** из цикла. Можно ожидать ингибирующего эффекта в случае формирования состояния покоя из **2a** и **2b** вне каталитического цикла. Например, в каталитических системах с отношением металла к фосфину 1/1 может происходить димеризация частиц [LArPd(II)X], а в никелевых каталитических системах для реакций кросс-сочетания может наблюдаться связывание молекул воды, приводящее к образованию дезактивированных частиц $[LArMX]H_2O$ [324,375]. В этом пункте фокус исследования лежит на Pd-каталитических системах с бисфосфиновыми активными центрами, и в них могут образовываться внециклические состояния покоя в результате химического взаимодействия с ZnX_2, как продемонстрировано ниже.

Интермедиаты **2a** и **2b** реагируют с цинкорганическим реагентом на стадии переметаллирования (рисунок 33). Здесь в качестве модельного цинкорганического реагента выбрали $[(THF)_2EtZnX]$, где X — это Cl, Br или I. Эта стадия начинается с формирования предреакционного комплекса. В предыдущих теоретических исследованиях реакции Негиши предложено несколько возможных структур предреакционного комплекса в стадии переметаллирования. Были выбраны структуры **5a** и **5b**, поскольку они релевантны для комплексов с объемными фосфиновыми лигандами, часто используемыми в синтезе. Такие же предреакционные комплексы были предложены в предыдущих вычислительных исследованиях

с участием никелевых и палладиевых каталитических систем с объемными фосфиновыми лигандами [96,374].

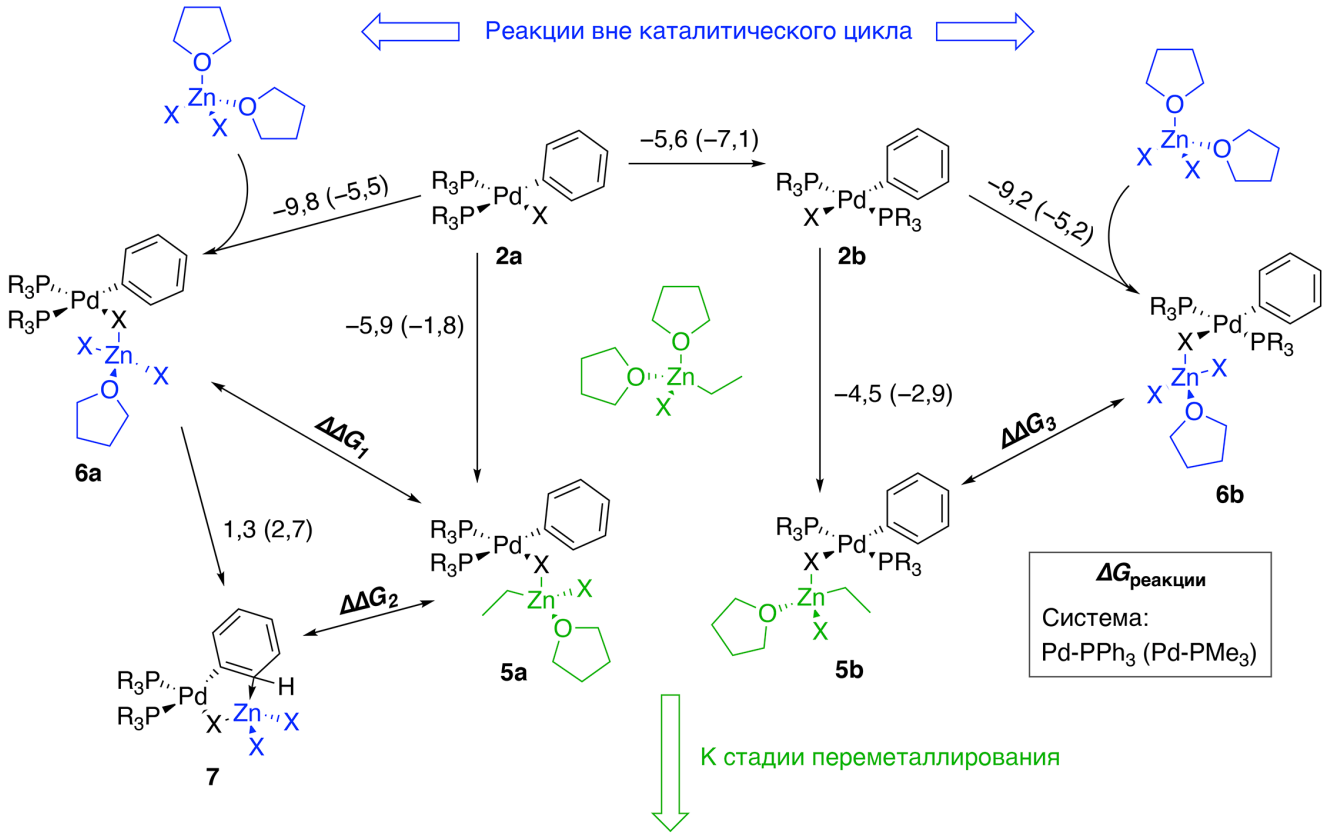


Рисунок 33 — Конкурентное связывание $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2EtZnX]$ с цис-$[L_2PhPd(II)X]$ и транс-$[L_2PhPd(II)X]$, L – PMe_3 или PPh_3. Свободные энергии элементарных реакций, рассчитанные методом B97-3c для случая X, равного I, приведены над или сбоку от соответствующих стрелок. Врезка показывает используемую нотацию: ΔG в системах с PMe_3 и PPh_3 показаны, соответственно, в скобках и без скобок.

Наряду с образованием тетраэдрических комплексов $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2RZnX]$ в растворах ТГФ галогениды цинка и цинкорганические галогениды образуют тетраэдрические цинкат-анионы в результате обмена нейтральных лигандов ТГФ на анионы X^-. В модельной системе **5a**, **6a**, **5b**, **6b** и **7** образуются с высвобождением молекул ТГФ и содержат цинкатные фрагменты $[(THF)EtZnX_2]^-$ и $[(THF)ZnX_3]^-$. В то время как **5a** и **5b** — внутрициклические интермедиаты, **6a** и **6b** являются внециклическими состояниями покоя катализатора, конкурирующими с первыми двумя — интермедиатами реакции Негиши. Термодинамические параметры конкурентного образования **6a(b)** и **5a(b)** удобно представить в систематическом виде путем рассмотрения значений $\Delta\Delta G_{1-3}$, приведенных в таблице 10 (отрицательные значения указывают на предпочтительное образование **6a(b)** и **7**).

Таблица 10 — Расчетные $\Delta\Delta G_{1-3}$: конкурентное образование 6a(b) и 7 vs. 5a(b) в ТГФ (схемы элементарных реакций см. на рисунке 33).

В ккал/моль

Лиганд L	$\Delta\Delta G_1$**: 2a→6a vs. 2a→5a**	$\Delta\Delta G_2$**: 2a→7 vs. 2a→5a**	$\Delta\Delta G_3$**: 2a→6a vs. 2a→5a**
X = Cl			
PPh_3	–3,6[а] (–7,7)[б]	–0,8 (–3,4)	–3,0 (–1,8)
PMe_3	–2,1 (–3,8)	1,4 (1,3)	–2,7 (–4,5)
X = Br			
PPh_3	–4,3 (–6,2)	–1,5 (–5,3)	–3,8 (–7,2)
PMe_3	–0,6 (–5,1)	1,1 (–4,2)	–3,3 (–10,1)
X = I			
PPh_3	–3,9 (–1,3)	–2,5 (–1,9)	–4,5 (–1,6)
PMe_3	–3,7 (–0,3)	–1,0 (–0,0)	–2,9 (–0,2)

[а] Без скобок: расчет методом B97-3c.

[б] В скобках: расчет на уровне TPSS-D3/DZP.

Отрицательные значения указывают, что образование **6a(b)** и **7** более экзергонично, чем образование **5a(b)**.

Таблица 10 показывает, что образование внециклических биметаллических комплексов **6a(b)** систематически более экзергонично, чем образование пред-реакционных комплексов стадии переметаллирования **5a(b)**. Причем на качественном уровне это не зависит от использованного вычислительного метода. Только в бром-содержащих системах с лигандом PMe_3 образование **7** в некоторых случаях менее экзергонично, чем конкурирующая реакция **2a→5a**. Однако образование в общем случае **7** стоит рассматривать лишь как гипотетический процесс.

Частицы **7**, не содержащие лигандов ТГФ, связанных с металлическими центрами, являются нестабильными в ТГФ согласно расчетам методом B97-3c (самопроизвольно превращаются в **6a**, см. приложение B). Расчеты на уровне теории TPSS-D3/DZP дали несколько отличающиеся результаты, так как последний предсказывает, что образование **7** характеризуется менее эндергоническим эффектом образования, а для системы с I и PPh_3 превращение **6a→7** характеризуется малой отрицательной свободной энергией Гиббса, равной минус 0,6 ккал/моль.

Хотя транс-изомер **2b** является термодинамически предпочтительным по сравнению с цис-аналогом **2a**, внециклический процесс **2a→6a** заслуживает рассмотрения наряду с **2b → 6b**, поскольку цис-интермедиат **2a** представляет собой модельный случай, сходный по координационному окружению с интермедиатами в каталитических системах с бидентатными

фосфиновыми лигандами, часто используемыми в катализе реакций кросс-сочетания [94]. Кроме того, как отмечено в предыдущем пункте, образование **2b** в модельных бис-фосфиновых системах кинетически затруднено.

Другое качественное расхождение между результатами расчетов с использованием B97-3c и TPSS-D3/DZP связано с относительной стабильностью биметаллических комплексов **5a**, **6a**, **5b** и **6b** (данные, обсуждаемые в этом параграфе, даны в приложении B). В частности, свободные энергии образования биметаллических частиц увеличились в ряду Cl, Br, I при расчете на уровне TPSS-D3/DZP. В то время как в системах с Cl образование **5a** и **6a** из **2a**, а также **5b** и **6b** из **2b** было экзергоничным почти во всех случаях, все процессы **2a→5a**, **2a→6a**, **2b→5b** и **2b→6b** были эндергоническими в системах с I. В случае систем с Br, **2a→6a** и **2b→6b** были экзергоническими (от минус 1,5 до минус 3,2 ккал/моль), тогда как **2a→5a** и **2b→5b** были эндергоническими (от 3,0 до 6,8 ккал/моль). Таких выраженных тенденций в термодинамическом эффекте конкурентного образования **5a**, **6a**, **5b** и **6b** с изменением X в системе не наблюдалось при расчетах методом B97-3c.

Вычисленные значения $\Delta\Delta G_{1-3}$ варьируются в диапазоне нескольких ккал/моль, и поэтому образование **6a**, **7** и **6b** может влиять на кинетику реакции Негиши в модельной системе. Если мы рассматриваем химическое равновесие в реакции

$$A + B \rightleftharpoons C + D,$$

то стандартная свободная энергия Гиббса реакции, равная 2 ккал/моль, уже приводит к соотношению концентраций примерно 100 к 1 между продуктами и реагентами [97]. В нашем случае, например, химическое равновесие

$$\mathbf{5b} \rightleftharpoons \mathbf{6b}$$

в системе с лигандом PPh_3 и I в качестве X, по результатам расчетов методом B97-3c, смещено в сторону внециклического биметаллического комплекса **6b** таким образом, что равновесное отношение концентрации [**5b**] к [**6b**] равно примерно 1 к 3000 при стандартных условиях (298 K, 1 атм.) согласно распределению Больцмана (в соответствии с вычисленным значением $\Delta\Delta G_3$, равным минус 4,7 ккал/моль). Таким образом, побочный продукт реакции $[(THF)_2ZnX_2]$ пассивирует интермедиаты **2a** и **2b** после стадии окислительного присоединения и подавляет образование **5b**. Концентрация последнего интермедиата, **5b**, определяет скорость переметаллирования v_{TM} согласно кинетическому уравнению:

$$v_{TM} = -k_{TM}[\mathbf{5b}],$$

где k_{TM} — константа скорости элементарной реакции, в ходе которой предреакционный комплекс претерпевает реакцию переметаллирования, а [**5b**] — концентрация (а точнее, активность) предреакционного комплекса **5b**. Следовательно, даже значения $\Delta\Delta G_{1-3}$ в диапазоне

от минус 5 до минус 1 ккал/моль указывать на возможность ингибирования стадии переметаллирования.

Цинкорганические реагенты [$(THF)_2RZnX$] находятся в избытке по отношению к побочному продукту реакции [$(THF)_2ZnX_2$] на начальной стадии реакции. Кроме того, цинкорганические реагенты обычно добавляют в трех-четырехкратном стехиометрическом избытке по отношению к арил- или алкилгалогениду RX [94]. Следовательно, в начале реакции предпочтительно образуются внутрициклические интермедиаты **5a(b)**; самоингибирование из-за накопления побочного продукта и образования **6a(b)** и, возможно, **7** в начале реакции незначительно. В частности, в экспериментальном исследовании Косиновского (Koszinowski) и соавторов скорость реакции в Ar-Alk-сочетании по Негиши с каталитической системой Pd-SPhos (SPhos — 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил) значительно снижалась после примерно 60 с, а также наблюдалась бимодальная кинетика [292]. Кроме того, было показано, что этап переметаллирования в реакции Негиши является обратимым [337]. Следовательно, потенциально может происходить и следующий процесс:

$$\mathbf{3a(b)} \rightleftharpoons \mathbf{2a(b)} \rightarrow \mathbf{6a(b)},$$

что превращает промежуточные продукты **3a(b)**, образовавшиеся в результате переметаллирования, во внециклические частицы **6a(b)** — неактивную форму Pd.

3.2.5. Взаимодействие ZnX_2 с интермедиатами [$(NHC)_2ArM(II)X$] и [$(NHC)(THF)ArM(II)X$]

Каталитические системы на основе соединений Pd с лигандами N-гетероциклическими карбенами (NHC) часто используются в каталитической реакции [23]. Рассмотрим стандартный цикл Pd(0)/Pd(II) с моно- и бис-NHC частицами (рисунок 34). В монолигандных системах в координационную сферу металла добавили молекулы ТГФ так, чтобы получить координационно-насыщенные модельные частицы (в случае, когда L — это ТГФ, на рисунке 34). Следует также отметить, что ингибирование продуктом реакции в Pd-NHC-системах было обнаружено экспериментально (в отсутствие добавки соли LiX) [94,100–102].

Аналогично, **8** может вступать в реакцию окислительного присоединения **8→9a**, и эта стадия также высоко экзергоническая. В монолигандных системах, по результатам моделирования на уровне теории TPSS-D3/DZP, свободная энергия стадии ОП варьируется от минус 40,1 до минус 35,6 ккал/моль, а по результатам моделирования методом B97-3c — от минус 35,0 до минус 27,6 ккал/моль (варьировался X: Cl, Br или I, см. все результаты в приложении B.

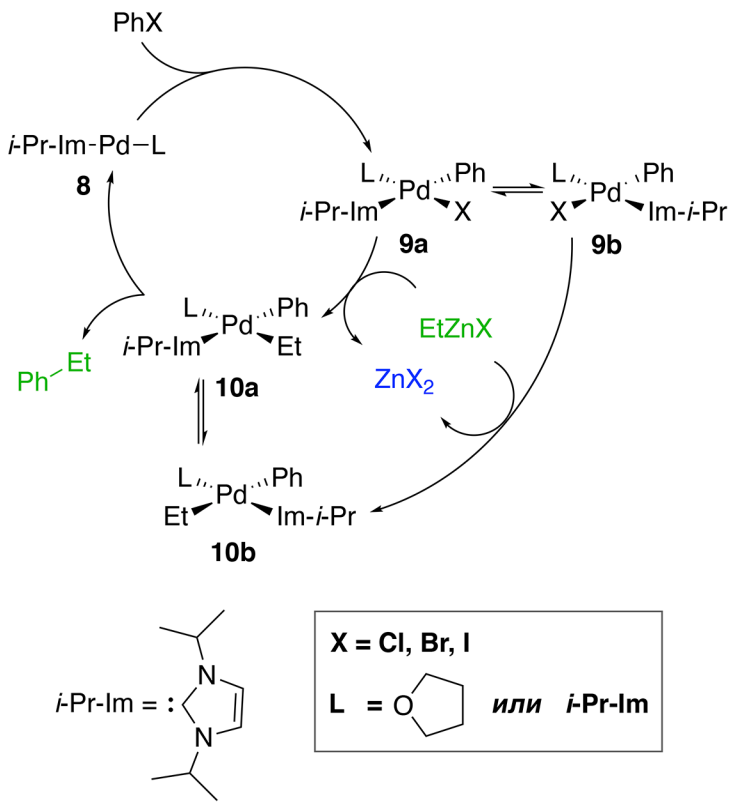


Рисунок 34 — Модельный каталитический цикл, соответствующий реакции Негиши между PhX и EtZnX в системе с NHC-лигандом. На вставке показаны функциональные группы, варьированные в модельной системе. Все полученные результаты даны в приложении В.

Образование Zn-Pd(II)-интерметаллических частиц также может происходить в каталитических системах с NHC-лигандами (рисунок 35). Как и в фосфиновых системах, осаждавшихся в предыдущем пункте, предреакционные комплексы стадии переметаллирования **11a(b)** могут образовываться наряду с внециклическими биметаллическими комплексами **12a(b)** и **13**. Относительную стабильность интермедиатов и внециклических частиц можно сравнить посредством $\Delta\Delta G_{4-6}$.

Эти внециклические состояния покоя катализатора **12a(b)** и **13** более термодинамически стабильны, чем предреакционные комплексы **11a(b)**, согласно вычислениям на уровнях B97-3c и TPSS-D3/DZP (таблица 11, отрицательные значения $\Delta\Delta G_{4-6}$ указывают на более выгодное образование **12a(b)** и **13**). Это сходство между системами Pd-NHC и Pd-PR_3 показывают, что предлагаемый механизм ингибирования продукта свойственен кросс-сочетанию Негиши и не зависит от выбора лиганда. Отметим, что в оригинальной публикации [85] также рассматривается реакция Негиши, протекающая по механизму Ni(0)/Ni(II) с системами Ni-NHC и Ni-PR_3, полностью аналогичным палладиевым, обсуждаемым в пунктах 3.2.4 и 3.2.5. Поэтому ингибирующий эффект, вызванный взаимодействием монометаллических центров с ZnX_2 можно обобщить и на модельный процесс Ni(0)/Ni(II).

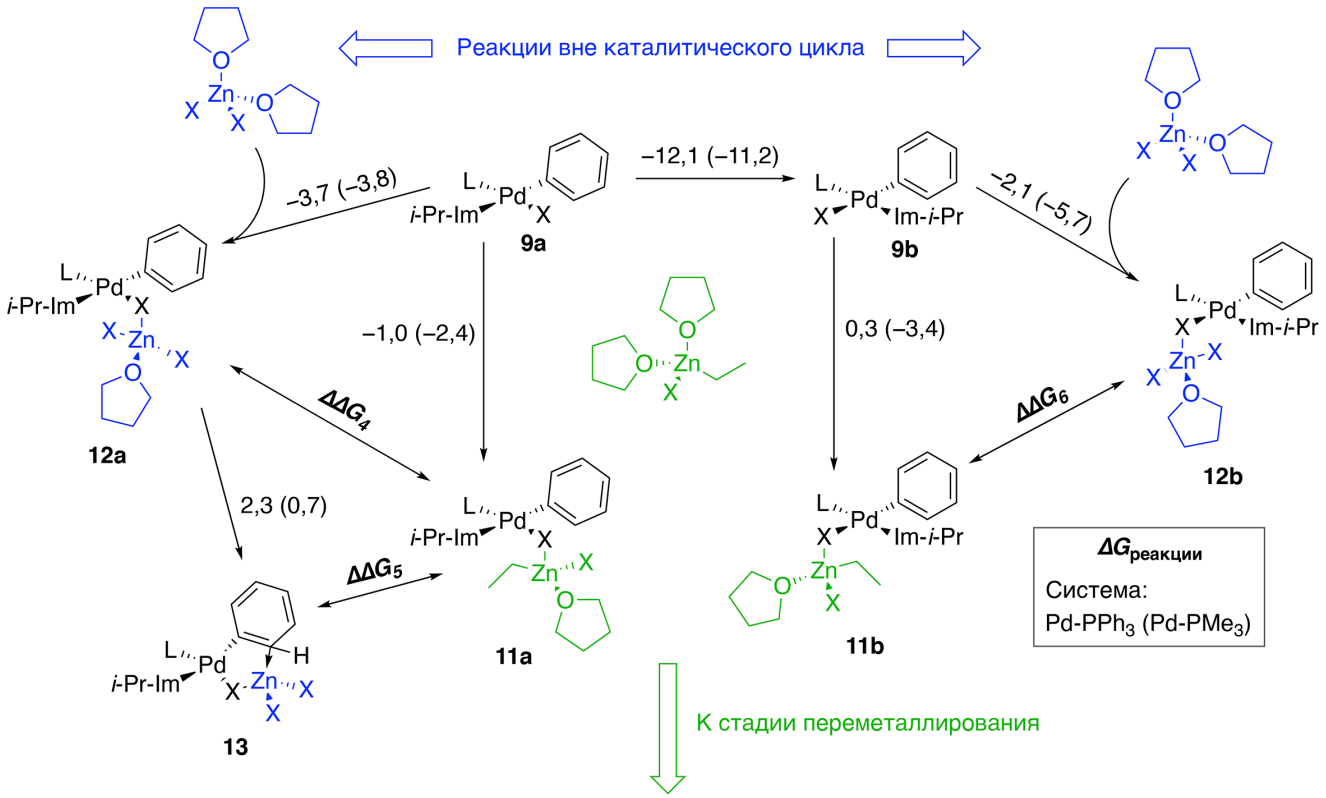


Рисунок 35— Конкурентное связывание $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2EtZnX]$ с цис-$[L_2PhM(II)X]$ и транс-$[L_2PhM(II)X]$. На вставке показаны используемые обозначения (X — I, расчет B97-3c).

Таблица 11 — Вычисленные $\Delta\Delta G_{4-6}$ (конкурентное образование **12a(b)** и **13** vs. **11a(b)** в ТГФ).

В ккал/моль

Лиганд L	$\Delta\Delta G_4$:	$\Delta\Delta G_5$	$\Delta\Delta G_6$
X = Cl			
ТГФ (THF)	–2,9[а] (–2,6)[б]	–1,8 (–1,8)	–3,3 (–3,9)
i-Pr-Im	–1,6 (–1,8)	–1,4 (0,3)	–2,2 (–3,4)
X = Br			
ТГФ (THF)	–3,7 (–2,0)	–1,1 (–3,3)	–3,2 (–1,5)
L = *i*-Pr-Im	–1,7 (–1,3)	–4,5 (–3,6)	–3,1 (–2,7)
X = I			
ТГФ (THF)	–2,7 (0,7)	–0,4 (–0,2)	–2,4 (2,9)
L = *i*-Pr-Im	–1,4 (1,2)	–0,7 (–0,4)	–2,3 (0,7)

[а] Без скобок: расчет методом B97-3c.

[б] В скобках: расчет на уровне TPSS-D3/DZP.

Отрицательные значения указывают, что образование **12a(b)** и **13** более экзергонично, чем образование **11a(b)**.

Аналогичное расхождение между результатами расчетов B97-3c и TPSS-D3/DZP наблюдалось и в системах с NHC-лигандами. Свободные энергии образования биметаллических комплексов **11a**, **12a**, **11b** и **12b**, рассчитанные на уровне TPSS-D3/DZP, увеличивались в ряду Cl, Br, I. Для систем с Cl почти все процессы из числа **9a→11a**, **9a→12a**, **9b→11b** и **9b→12b** были экзергоничны, в то время как в системах с I все элементарные химические реакции были эндергоническими. Как и в случае PR_3-систем, обсуждаемых в пункте 3.2.4, таких тенденций в относительных свободных энергиях процессов **9a→11a**, **9a→12a**, **9b→11b** и **9b→12b** с изменением галогена в модельной системе при расчетах методом B97-3c не наблюдалось. Согласно результатам B97-3c-расчетов, внециклические частицы **13** стабильны в растворе ТГФ, то есть реакция **9a→13** эндергонична, в случаях X, равного Br и I.

В системах с монолигандными Pd-NHC-центрами может наблюдаться димеризация каталитических интермедиатов **9a** и **9b** (рисунок 36). Комплексы **9b** и **9c** с лигандами X и THF в цис-положении, могут подвергаться димеризации с высвобождением двух молекул растворителя. Наряду с тем, что процесс является экзергоническим в I-содержащих системах в соответствии с результатами моделирования методом B97-3c, как показано на рисунке 36, образование **14** из **9a-c** также экзергонично во всех системах с Cl и Br.

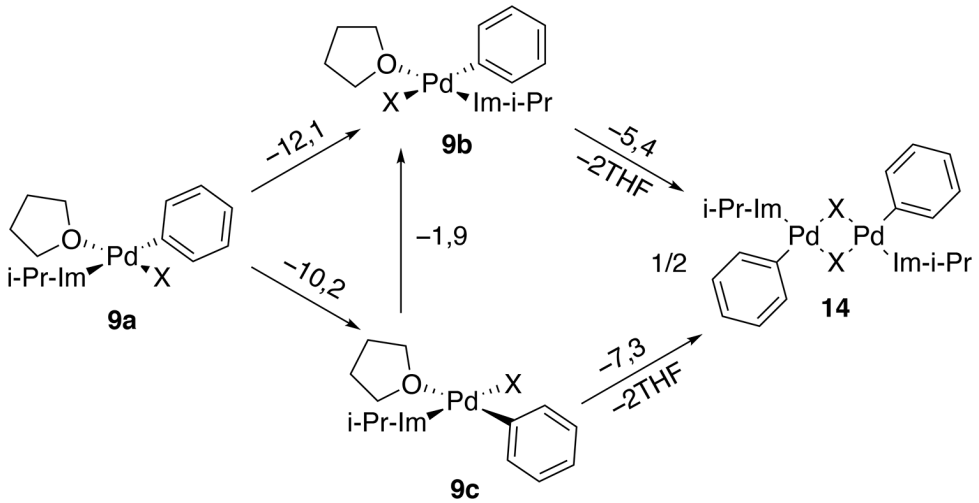


Рисунок 36 — Модельные пути димеризации моно-Pd-NHC-комплексов в ТГФ. Свободные энергии элементарных реакций рассчитаны методом B97-3c для случая X, равного I. В приложении B приведены результаты для систем с Cl и Br.

Образование **14** в системах с бислигандными Pd-NHC-центрами потребовало бы диссоциации второго NHC-лиганда с образованием валентно-ненасыщенных координационных центров переходных металлов. Процессы деградации NHC-лигандов известны; они интенсивно изучались вычислительными и экспериментальными методами в каталитических системах на

основе соединений Ni и Pd [242,243,248–250,376,377]. Краткое обсуждение литературных данных по этому вопросу приведено в подразделе 2.7. В реакции, поэтому, можно ожидать димеризацию в результате деградации лиганда в бислигандных системах. Можно рекомендовать дальнейшее исследование возможной роли **14** в катализе реакции Негиши, что, однако, выходит за рамки данной работы. Результаты проведенного моделирования процессов образования и превращений олигомерных частиц $L[PhPdX]_nL$ в Pd-каталитических системах для реакций сочетания с арилгалогенидами обсуждаются в подразделе 3.1.

В итоге в системах с NHC-лигандами может также наблюдаться образование внециклических состояний покоя катализатора в результате взаимодействия ключевых Pd(II)-интермедиатов с побочным продуктом реакции ZnX_2. Ингибирование реакции Негиши с Pd-NHC-катализаторами и галогенидами цинка и промотирование солями LiX изучалось ранее [94,100–102]. Больший акцент в этих исследованиях сделан, однако, на Alk-Alk-сочетании по Негиши. В контексте влияния ZnX_2 на скорость реакции отмечался промотирующий эффект добавок LiX. Утверждалось, что LiX способствует образованию цинкатов $[RZnX_3]^{2-}$, которые вступают в стадию переметаллирования более активно, нежели электронейтральные $[(THF)_2ZnX_2]$ [101]. Рассматривая предреакционные интермедиаты стадии переметаллирования **11a(b)** на рисунке 35, видим, однако, что дианионные цинкаты $[RZnX_3]^{2-}$, согласно такому утверждению об относительной скорости переметаллирования, должны предварительно образовать моноанионную форму $[RZnX_2]^-$ (должна произойти диссоциация X^-), в которой есть вакантная координационная позиция при Zn(II), позволяющая образовать связь с (таким образом становящимся мостиковым) X в **2a(b)**. Поэтому утверждение про более быстрое переметаллирование с участием дианионных цинкатов $[RZnX_3]^{2-}$ представляется спорным. Нельзя также исключить, что $[RZnX_3]^{2-}$ может донировать X^- на Pd в каталитических центрах. Пример кросс-сочетания с анионными центрами известен [321].

В свете вышеуказанного стоит рассмотреть альтернативное объяснение ингибирующей роли ZnX_2 и промотирующей роли LiX. Самозамедление реакции Негиши, наблюдаемое экспериментально, может быть вызвано накоплением ZnX_2, связывающего ключевые Pd(0)- и Pd(II)-интермедиаты. С другой стороны, добавки LiX оказывают промотирующий эффект, (также наблюдаемый экспериментально, см. ссылки в предыдущем абзаце, а также обсуждение в пункте 3.2.4, относящееся к исследованию фосфин-содержащих систем), реагируя с побочным продуктом кросс-сочетания $[(THF)_2ZnX_2]$, превращая его в неингибирующие цинкаты $[(THF)ZnX_3]^-$ и, важнее, $[ZnX_4]^{2-}$, как описывается ниже.

3.2.6. Относительная стабильность органических и неорганических бромцинкатов лития в ТГФ

Критическая роль добавок LiX в реакции Негиши общепризнана, и предполагается, что их промотирующий эффект вызван анионом X^- [100]. Было предложено, чтобы цинкаты образуются при добавлении в систему достаточного количества (обычно 2-4 эквивалента) соли [100,292,339]. Если промотор соли не добавлялся, Ar-Alk-сочетание с системой Pd-SPhos прекращалось после примерно 120 с (конверсия около 20%), несмотря на наблюдавшуюся в начале высокую скорость реакции [292]. Учитывая вышеизложенное обсуждение конкурентного образования промежуточных соединений **5a(b)** и **6a(b)**, в этой работе предлагается альтернативное объяснение промотирующего эффекта LiX.

Атомы цинка в ZnX_2 более кислотны по Льюису, чем в RZnX [334]. В то же время оба соединения Zn(II) могут образовывать тетраэдрические моно- и дианионные цинкаты, связываясь с анионами X^- [99,100,334]. Поэтому можно ожидать, что присутствии соли LiX побочные реакции **2a(b)→6a(b)** и **2a→7** предотвращаются из-за образования $[ZnX_4]^{2-}$. По той же причине именно более кислый по Льюису побочный продукт реакции $[(THF)_2ZnX_2]$ предпочтительно связывается с интермедиатами **2a** и **2b**, образующимися в результате окислительного присоединения, через мостиковую группу X, и, таким образом, образуются биметаллические частицы **6a(b)** и **7**.

Оценим относительную стабильность цинкатов, образующихся из электронейтральных тетраэдрических комплексов $[PhZnBr(THF)_2]$, $[EtZnBr(THF)_2]$ и $[ZnBr_2(THF)_2]$ в ТГФ, рассматривая образованные в результате взаимодействия с LiBr контактные ионные пары (рисунок 37). Моделирование ионных пар было выполнено с использованием функционала TPSS, учетом дисперсионного взаимодействия посредством D3-коррекции Гримме и базисного набора ma-def2-SVP, включающего диффузные гауссовы экспоненты.

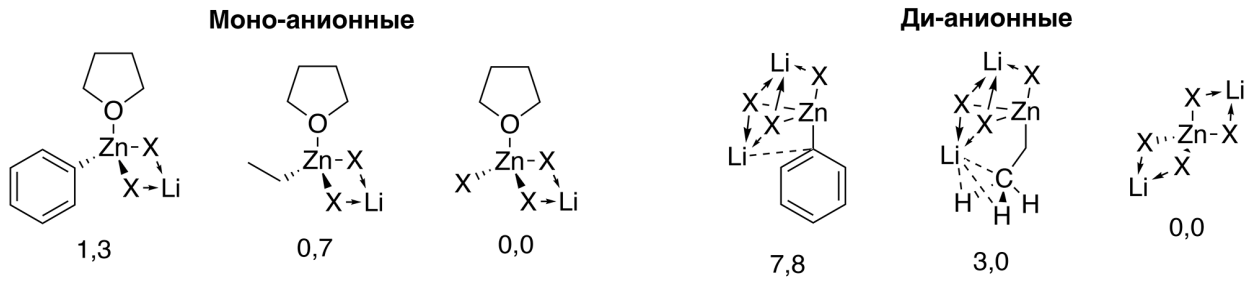


Рисунок 37 — Структуры бромцинкатов лития. Относительные полные энергии (в ккал/моль), вычисленные на уровне теории TPSS-D3(BJ)/ma-def2-SVP, приведены под структурами. Межатомные контакты Li^+ отмечены пунктирными линиями, см. обсуждение в тексте.

В результате оптимизации геометрии модельных ионных пар были обнаружены разные структурные типы связывания Li^+ цинкат-анионами. Катионы Li^+ может связываться с $[(THF)RZnBr_2]^-$, $[(THF)ZnBr_3]^-$ и $[ZnBr_4]^{2-}$, образуя четырехчленные циклы Li-Br-Zn-Br так, как показано на рисунке 37. В дианионных частицах $[RZnBr_3]^{2-}$, катион Li^+ — трехкоординированный. Связывание Li^+ с дианионными цинкатами может происходить посредством образования трех связей с μ^2-X-лигандами или образования связей с двумя μ^2-X-группами и взаимодействия Li-Ph (или литий-метил в случае бромцинката этиллития). Рассмотрим Li-Ph-взаимодействие более подробно. Катион Li^+ образовывал контакт длиной 2,36 Å с атомом C-1 фенильной группы в $[PhZnBr_3]^{2-}$. В цинкате $[EtZnBr_3]Li_2$ катион Li^+ образовал контакт с атомами Me-группы: расстояние углерод-литий после оптимизации геометрии было равно 2,39 Å, а расстояния водород-литий равны 2,08 Å.

В данной работе использовалась очень простая молекулярная модель бромцинкатов лития в ТГФ — контактные ионные пары в неявно заданном растворителе (континуальная модель сольватации). В дальнейших исследованиях рекомендуется использовать более сложные подходы для количественной оценки относительной стабильности этих ионных частиц в растворе. Наиболее реалистичную модель, например, удалось бы получить в результате моделирования раствора в ТГФ методом неэмпирической молекулярной динамики. Однако четкая качественная тенденция такова, что относительная стабильность увеличивается (иначе говоря, относительная полная энергия уменьшается) в следующем ряду:

$$PhZnX < EtZnX < ZnX_2.$$

Примечательно, что эта тенденция более выражена в дианионном, чем в моноанионном ряду (рисунок 37). Следовательно, добавление около двух эквивалентов LiX (в случае рассматриваемой модельной системы, по отношению к PhX) в реакционную среду действительно может блокировать связывание ключевых интермедиатов **2a(b)** побочным продуктом реакции ZnX_2 посредством превращения последнего в координационно-насыщенный и не кислотный по Льюису цинкат $Li_2[ZnX_4]$.

Пример того, как понимание ингибирующей роли $ZnBr_2$, и промотирующей — LiBr, может помочь в разработке новых более эффективных катализаторов можно найти в работе [378]. В ней предлагается модификация популярного предшественника катализатора Pd-PEPPSI-IPent, представляющего собой комплекс $PdCl_2$ с 3-хлорпиридином и NHC-лигандом с имидазольным ядром. Хлорирование имидазольного цикла в положения 3 и 4 позволило создать лиганд, при котором не наблюдается ингибирования реакции $ZnBr_2$. Авторы объясняют это более низким сродством Pd-центра к $ZnBr_2$, однако не приводят структурных исследований, демонстрирующих это.

3.3. Взаимодействия с углеродной подложкой

В настоящий момент, катализатор «палладий на угле» Pd/C — классический выбор как в прикладных химических исследованиях, так и в фундаментальных. В литературном обзоре диссертации обсуждаются также более новые разработки каталитических систем для реакций кросс-сочетания и функционализации, в которых вместо угля используются различные наноструктурированные формы углерода. Поэтому углеродную подложку можно рассматривать не только как удобную для теоретических компьютерных исследований модель подложки, но и как случай, релевантный области Pd-катализа сам по себе.

3.3.1. Связывание Pd с регулярной и дефектной поверхностью

В экспериментально-теоретической работе [84] нами представлена процедура для пространственной визуализации реакционной способности графеновых слоев. Она позволяет обнаруживать и визуализировать различные типы дефектных участков, которые классифицируются по их реакционной способности, а не по их химическому составу и строению на уровне межатомных связей. Показано, что, подвергая термодеструкции трис(дибензилиденацетон)дипалладий $Pd_2(dba)_3$, растворенный в трихлорметане, можно выделять локализованные области в слоях графена или углерода, находящегося во взвешенном состоянии в $CHCl_3$, в соответствии с активностью конкретных сайтов.

В рамках этой работы диссертантом было выполнено теоретическое исследование для независимого подтверждения предпочтительного взаимодействия палладия с различными дефектами на поверхности углерода и для оценки их относительной реакционной способности по отношению к Pd(0). Хемосорбция Pd_2 на бездефектном и дефектном графене моделировалась методами ТФП, было рассмотрено несколько типов точечных и одномерных дефектов (рисунок 38). Молекула металлического кластера Pd_2 была выбрана как «зонд» для оценки сродства дефектов к Pd(0). Во всех случаях использовались двухслойные модели графенового адсорбента, за исключением модели границы доменов, которая в силу большого размера и, как следствие, значительных вычислительных затрат моделировалась как однослойный лист графена.

Аналогичная модель границы доменов в графене была предложена в литературе [379]. В большинстве имеющихся на данный момент компьютерных исследований рассматриваются точечные, а не линейные, дефекты в графене (см. пункт 2.4.2 литературного обзора). В нашем исследовании мы ориентировались на используемую в катализе реакций сочетания систему Pd/C

и сосредоточились на дополнении экспериментальных результатов, полученных методами электронной микроскопии, представленных в [84].

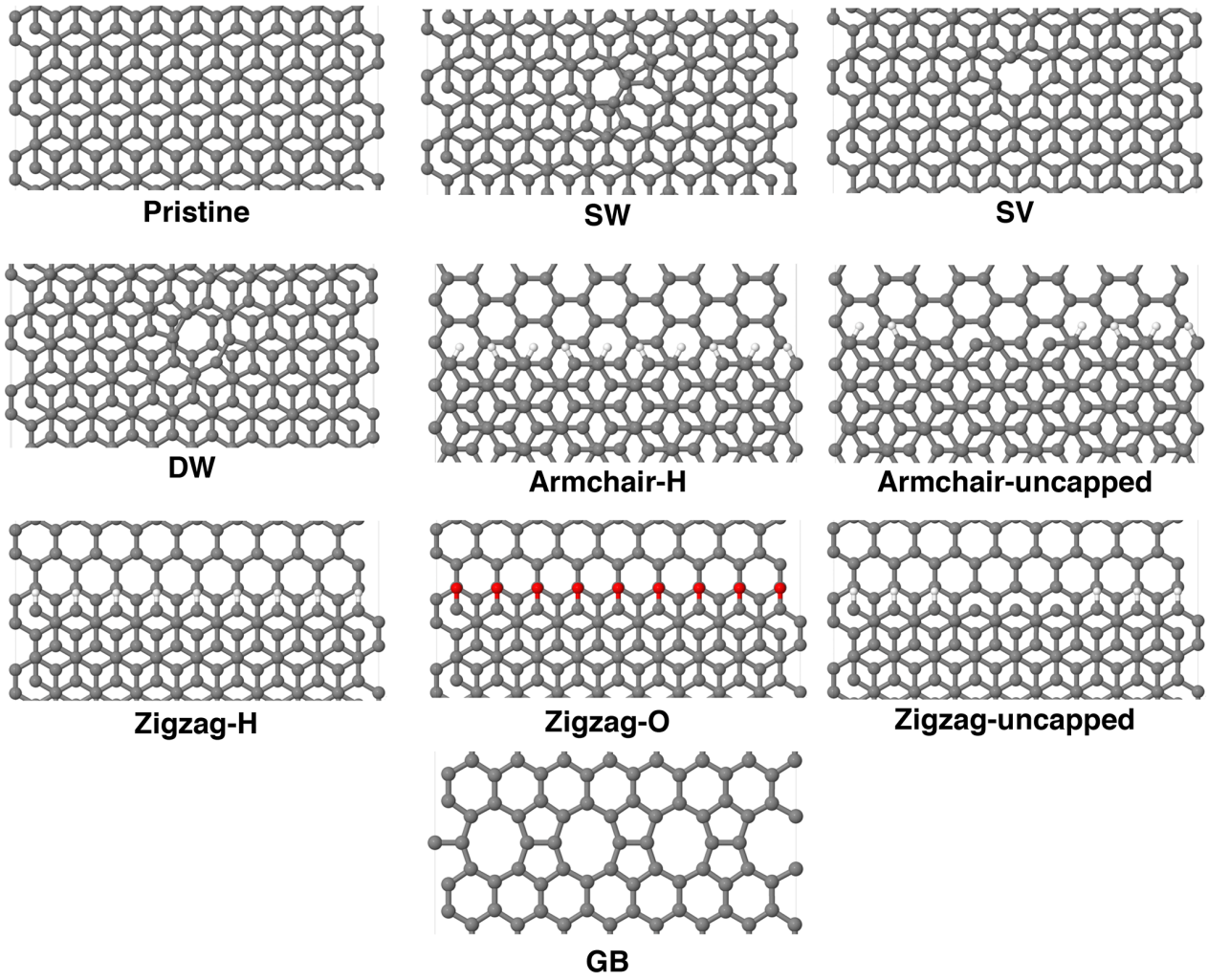


Рисунок 38 — фрагменты моделей дефектов на поверхности графена. Визуализации полных моделей с адсорбатом Pd_2 (~2 × 2 нм) приведены в сопроводительных материалах к статье [84]. Расшифровка обозначений названий приведена далее в тексте.

Спин-поляризованные расчеты методом GPW [380] проводились на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH [178,266,381] в программе CP2k [382]. Все параметры расчетов и использованные методы перечислены в приложении А. Отметим, что были смоделированы действительно наноразмерные системы с числом атомов до четыреста тридцати четырех. Энергии адсорбции (ΔE_{ads}) оценивались как разница между полной энергией адсорбционного комплекса и суммы полных энергий изолированного графенового листа и изолированной молекулы Pd_2. Таким образом, отрицательные значения соответствуют экзотермическому связыванию Pd_2 с поверхностью углерода, а более низкие значения соответствуют более высокому сродству дефектов к частицам Pd_2. Были рассмотрены только полностью оптимизированные геометрии.

Рассчитанные величины энергии адсорбции (ΔE_{ads}) приведены на рисунке 39. Видим, что относительное сродство Pd_2 к точечным дефектам, одномерному дефекту, границе доменов, и регулярной поверхности графена уменьшается в порядке, показанном ниже.

Armchair-uncapped > Zigzag-uncapped > SV > DV >

> Zigzag-O > Zigzag-H > Armchair-H > SW > GB > Pristine

Использованы следующие обозначения дефектов: Armchair-uncapped — дефект-ступенька с валентно-ненасыщенными атомами углерода и границей листа типа «кресло»; Zigzag-uncapped — дефект-ступенька с валентно-ненасыщенными атомами углерода и границей листа типа «зигзаг»; SV — единичная вакансия («single vacancy»); ДВ — двойная вакансия (отсутствуют два соседних атома, «double vacancy»); Zigzag-O — дефект-ступенька с границей листа типа «зигзаг», функционализированной карбонильными группами -C=O; Zigzag-H — дефект-ступенька с границей листа типа «зигзаг»; Armchair-H — дефект-ступенька с границей листа типа «зигзаг»; SW — дефект Стоуна-Уэлса («Stone-Wales defect»); GB — граница доменов («grain boundary»); Pristine — бездефектный двуслойный графен («pristine graphene»).

Дефекты типа «ступенька» с валентно-ненасыщенными атомами оказались наиболее активными, за ними следует DV-дефект, а затем ступеньки с O=C-группами и валентно-насыщенные ступеньки с H-атомами на границе листа. Следующими в последовательности были дефекты Стоуна-Уэльса и граница доменов. Адсорбция Pd_2 около границы доменов наименее экзотермична по сравнению со другими дефектами, однако относительная экзотермичность в этом случае может быть недооценена, поскольку использовалась однослойная модель графена. Следует также отметить, что число валентно-ненасыщенных атомов в моделях Armchair-uncapped и Zigzag-uncapped различно (соответственно четыре и три), что делает взаимное упорядочение этих дефектов по реакционной способности зависимым от выбранной модели.

Во многих случаях были найдены несколько адсорбционных конфигураций с существенно различающимися энергиями адсорбции ΔE_{ads} . Геометрии могут различаться, например, положением атомов Pd: адсорбция обоих атомов Pd, сопровождающаяся координацией карбонильными C=O-группами модельного дефекта «Zigzag-O», является более предпочтительной (ΔE_{ads} равна минус 105 ккал/моль), чем случай, когда один атом Pd связан с атомом кислорода, а другой находится на бездефектной поверхности в непосредственной близости от ступени(ΔE_{ads} равна минус 85 ккал/моль).

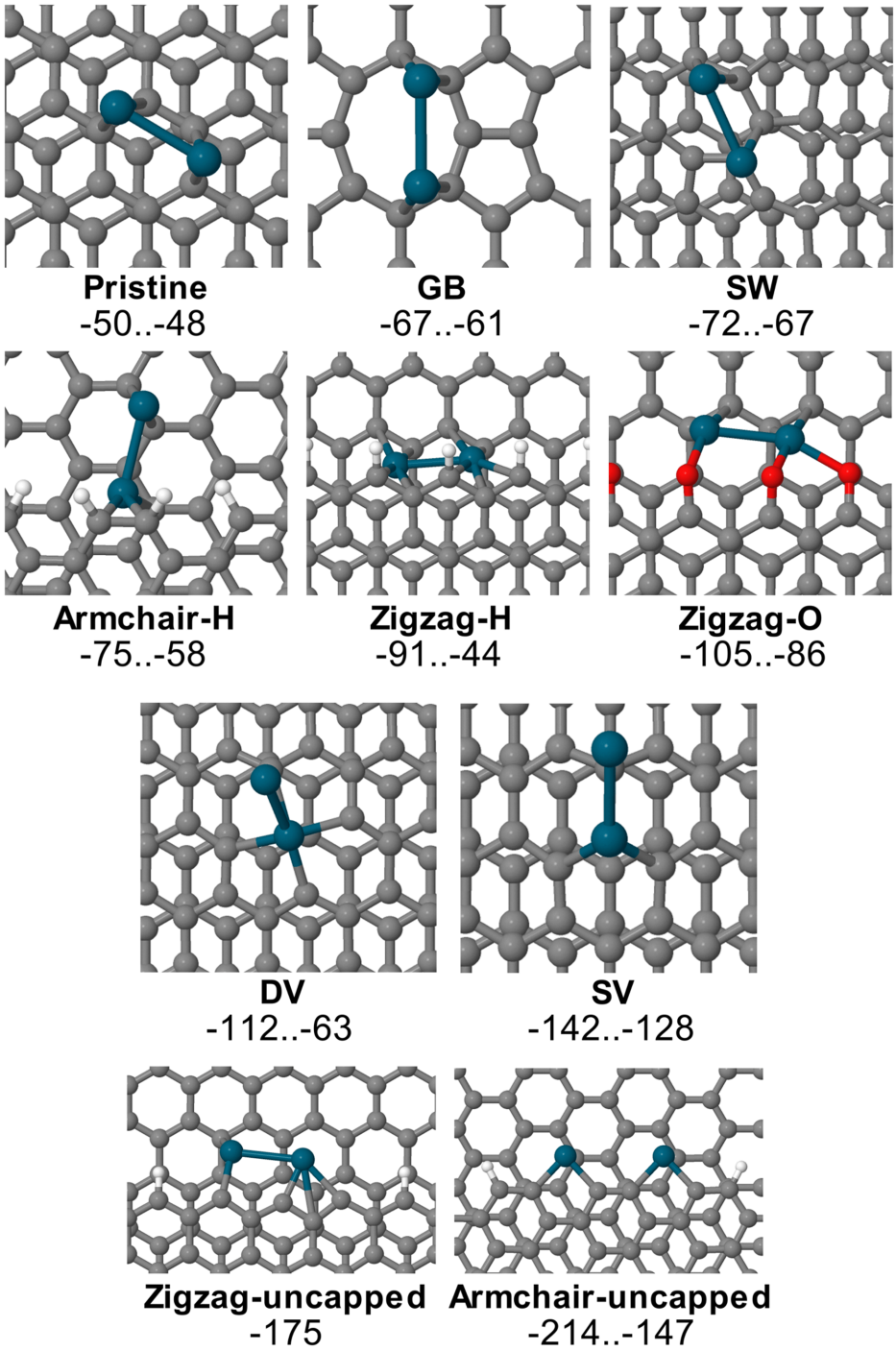


Рисунок 39 — Оптимизированные геометрии адсорбционных комплексов с низшей ΔE_{ads} [84]. Расчеты выполнены на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH. Ниже рисунков в ккал/моль указаны рассчитанные интервалы ΔE_{ads} для каждого типа дефектов, здесь и далее атомы Pd отмечены серо-синим цветом.

В случае адсорбции Pd_2 вблизи ступеньки с краем типа «кресло» и четырьмя валентно ненасыщенными атомами углерода были обнаружены две качественно разные адсорбционные структуры с ΔE_{ads} минус 214 и минус 147 ккал/моль. Наиболее благоприятным было связывание каждого атома Pd с двумя атомами углерода с ненасыщенной валентностью, что приводило к

образованию системы с закрытой электронной оболочкой. Во втором адсорбционном комплексе (ΔE_{ads}, равная минус 147 ккал/моль) один из атомов углерода остался несвязанным с атомом Pd, и, таким образом, образовался адсорбционный комплекс с открытой электронной оболочкой, то есть с наличием радикальных центров.

Примечательно, что одна из адсорбционных конфигураций Pd_2 в случае DV-графена («DV_2») имела значительно более высокую по модулю энергию адсорбции, см. рисунок 40. Это может быть связано с тем фактом, что произошло существенное перестроение структуры DV-дефекта в результате адсорбции, что привело к разрушению 5-8-5-структуры дефекта (сравните отмеченные расстояния между двумя соседними атомами C в дефекте, отмеченные на рисунке 40). Полученные интервалы ΔE_{ads} также показаны на рисунке 40. Наличие столь различных значений иллюстрирует важность рассмотрения как можно большего числа релевантных адсорбционных конфигураций при моделировании адсорбции частиц переходных металлов на дефектах углеродной поверхности.

По результатам расчетов, адсорбция Pd_2 на бездефектном графене является наименее экзотермической, что полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями (рисунок 41). Можно ожидать, что происходит преимущественное связывание Pd(0) с дефектными участками на поверхности графена или графита. Относительная реакционная способность дефектов и регулярной поверхности в отношении Pd(0) совпадает с той, которая наблюдается в отношении Pt(0) [193]. Краткая сводка описанных в литературе закономерностей в сродстве дефектов и бездефектной поверхности к другим переходным металлам представлена в работе [80].

Также была оценена энергия связывания Pd_2 с наноразмерными частицами палладия. Для этого рассчитали энергию адсорбции Pd_2 на кубоктаэдрической наночастице Pd_{79} на том же уровне теории (метод GPW, PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH). Вычисленная энергия адсорбции ΔE_{ads} димера палладия на наночастице была сильно экзотермической (от минус 123 до минус 110 ккал/моль в зависимости от места связывания). Таким образом, если в растворе достаточно молекулярных частиц Pd, небольшие наночастицы палладия, не обнаруживаемые методами сканирующей электронной микроскопии, должны расти в условиях эксперимента до тех пор, пока они не станут четко видимыми, как на рисунке 41. Результаты исследования методами рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения показали [84], что картирование дефектов было достигнуто путем связывания Pd НЧ(0), и что $Pd_2(dba)_3$ был в значительной степени преобразован в частицы Pd (0) во время реакции с углеродным материалом.

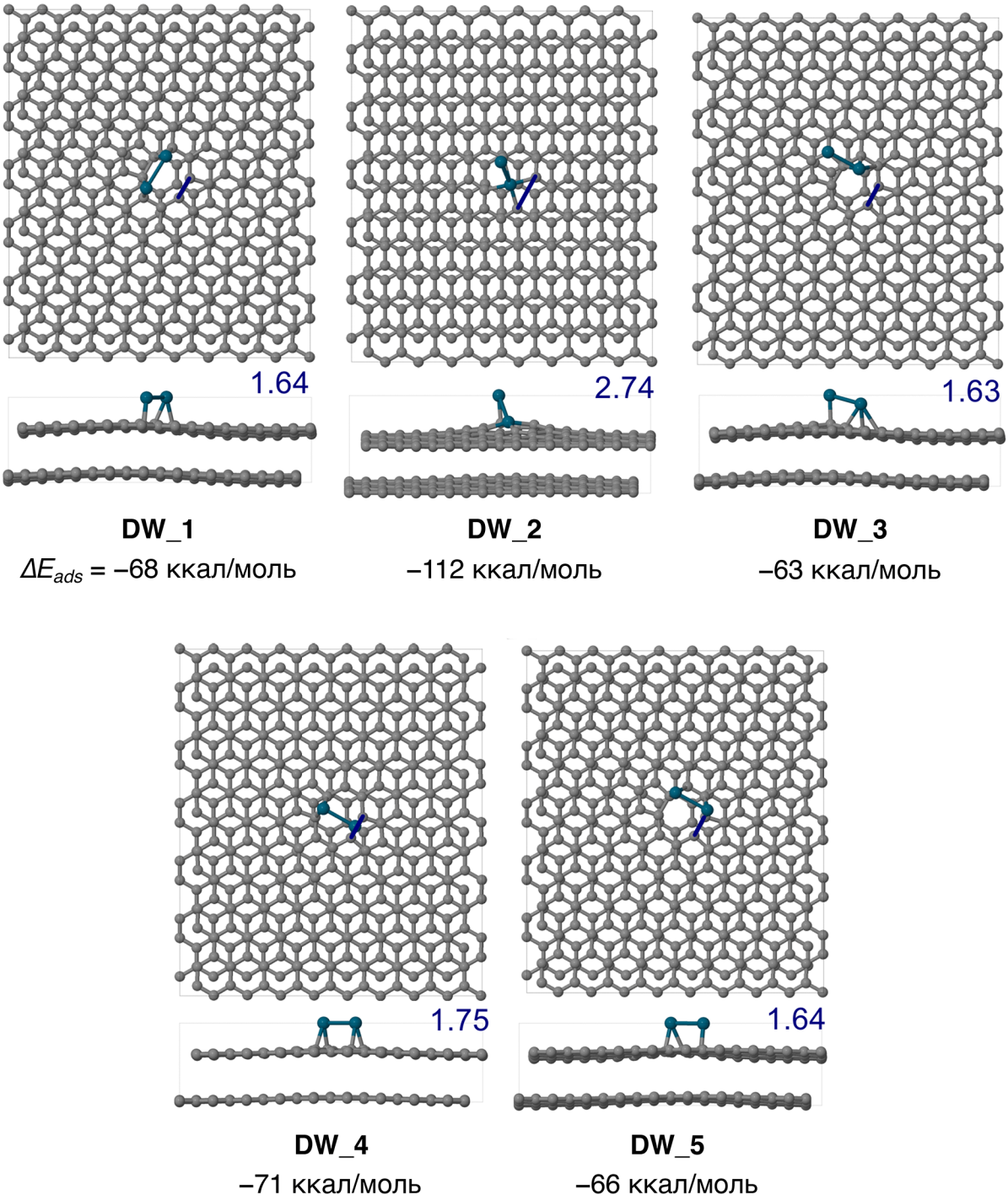


Рисунок 40 — Оптимизированные геометрии адсорбционных комплексов с DV-дефектом (двойная вакансия) [84]. Ниже рисунков приведены ΔE_{ads}, рассчитанные методом GPW на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH.

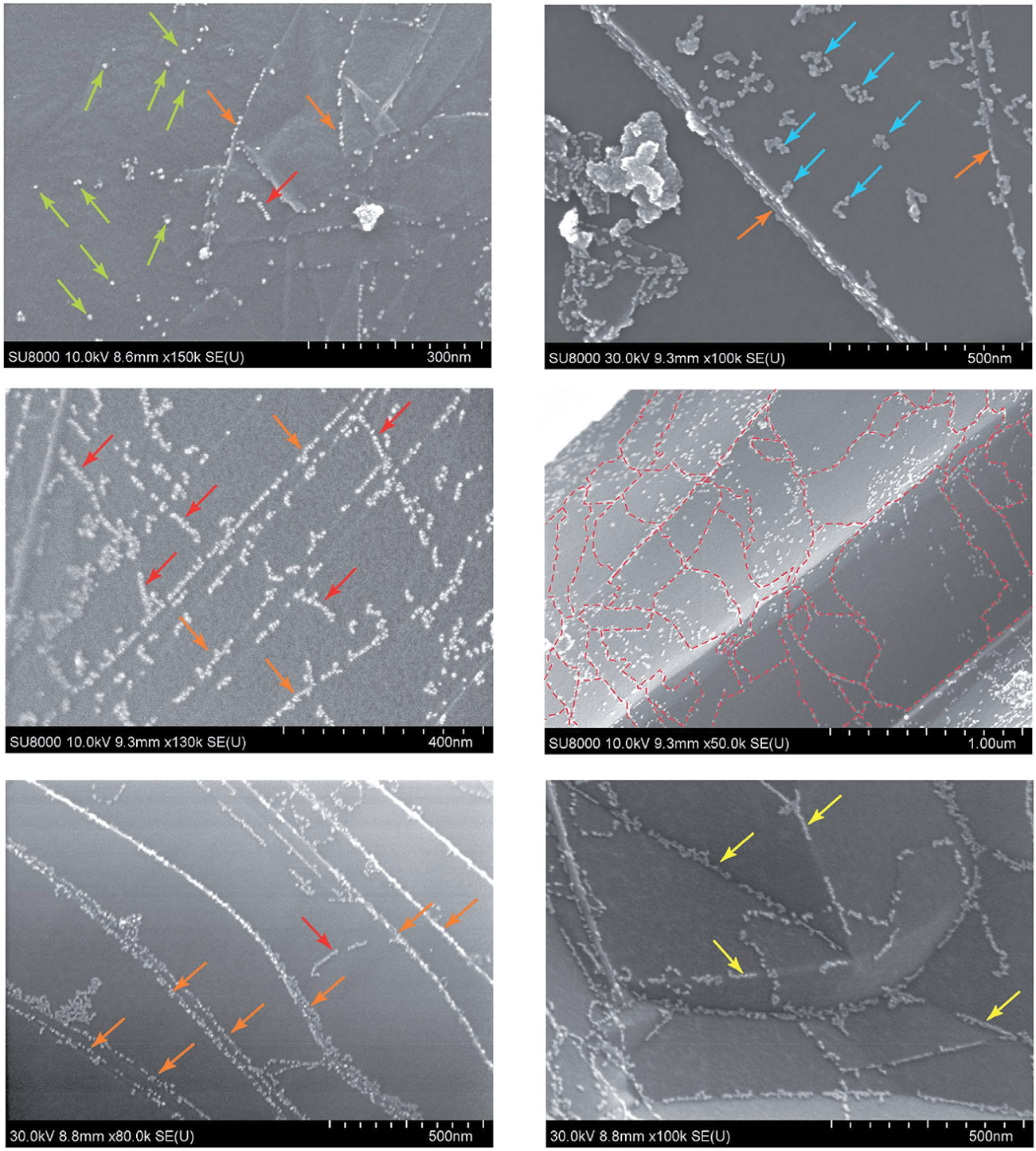


Рисунок 41 — Преимущественная адсорбция Pd(0) на дефектных участках графеновых листов. Микрофотографии сделал к.х.н. Е. О. Пенцак, зелеными, желтыми и оранжевыми стрелками отмечены Pd НЧ различного размера, красными стрелками и пунктирными линиями — линейные дефекты. Подробное описание СЭМ-исследования см. в [84].

Следует рассмотреть несколько вопросов, связанных с точностью использованного метода квантово-химического моделирования. Поскольку в проведенных расчетах методом GPW учитывалась только Г-точка первой зоны Бриллюэна, при описании электронной структуры sp^2-углеродных систем с нулевой запрещенной зоной, в частности графена, могла возникнуть неточность. Ранее было показано, что расчеты, учитывающие только Г-точку могут описывать электронную структуру sp^2-углеродных систем с нулевой запрещенной зоной, например, регулярного графена, графеновых нанолент и углеродных нанотрубок, если структура суперъячейки выбрана определенным образом [383]. Бездефектные листы и модели ступенек на поверхности графена (которые включают графеновые наноленты) были выбраны в соответствии с этим подходом. В частности, модель графенового листа того же масштаба, что и используемая в настоящем исследовании двухслойная модель, имеет ширину запрещенной зоны, равную 0,01 эВ, то есть значительно меньшую, чем погрешность использованного метода ТФП.

Во-вторых, важен вопрос, точно ли метод GPW и расчеты на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH описывают взаимодействие Pd_2 и графена. Хобза (Hobza) и соавторы [384] обнаружили, что энергии адсорбции Pd_2, рассчитанные в рамках метода проекционных присоединённых волн с функционалом PBE являются значительно менее экзотермическими, чем рассчитанные на более точном уровне теории vdW+EE/PAW (от минус 32 до минус 26 ккал/моль против величин от минус 43 до минус 39 ккал/моль соответственно). В результате расчетов получили значение энергии адсорбции Pd_2 на бездефектном двуслойном графене, равное минус 47 ккал/моль, что немногим более экзотермично, чем значения, предсказанные Хобзой и его сотрудниками с использованием высокоточного метода (от минус 43 до минус 39 ккал/моль). Это может быть связано с тем, что использовалась двухслойная модель графена вместо однослойной модели, использованной в работе Хобзы и соавторов. Таким образом, в нашей системе присутствует дисперсионное притяжение к подповерхностному слою графена, что делает вычисленную ΔE_{ads} более экзотермической.

Подытоживая результаты этого подраздела, отметим, что дефекты на поверхности углерода выступают якорными точками в отношении Pd(0). На основе расчетов в рамках ТФП показано, что дефекты с валентно ненасыщенными атомами углерода имеют исключительно высокую реакционную способность по отношению к частицам палладия. Связывание с дефектами в форме ступенек с карбонильными группами на поверхности графена, более выгодно, чем со ступеньками с атомами H на краях, границами доменов или дефектами Стоуна-Уэлса.

3.3.2. Поверхность углерода и органические молекулы

На первом этапе [83] мы исследовали точность квантово-химических расчетов с полуэмпирическим гамильтонианом PM6-DH2 [385] с поправкой на дисперсионное взаимодействие [172]. Тестирование проводилось с различными графеновыми системами как моделями поверхности углерода, результаты PM6-DH2-расчетов сравнивались с расчетами в рамках ТФП, а также с полуэмпирическими расчетами без поправки на дисперсионное взаимодействие. Квантово-химические методы в силу своего математического формализма не учитывают дисперсионное взаимодействие, см. ссылки и краткое обсуждение вычислительных методов в подразделе 2.4.

Была проведена серия тестовых расчетов для оценки точности дисперсионных поправок в методе PM6-DH2 относительно расчета энергий простейших ван-дер-ваальсовых взаимодействий типа углерод-углерод, кислород-углерод, азот-углерод. В качестве модельных адсорбатов выбрали молекулы CO_2, CO, NH_3, CH_4, H_2, H_2O, N_2 и простых сопряженных углеводородов на листе графена (см. примеры систем на рисунке 42). В качестве модели графенового листа выбрали молекулу циркумкоронена $C_{54}H_{18}$. Для оценки точности такого подхода сравнивались вычисленные энтальпии адсорбции (таблица 12) с доступными экспериментальными данными и результатами расчетов в рамках ТФП на уровне теории ωB97X-D/cc-pVDZ (расчеты выполнены к.х.н. Е.Г. Гордеевым) [177,386]. При ТФП-расчетах учитывалась ошибка суперпозиции базисного набора по методу Бойса (Boys) и Бернарди (Bernardi) [387]. Более детальное описание выбранных параметров полуэмпирических расчетов приведено в приложении А.

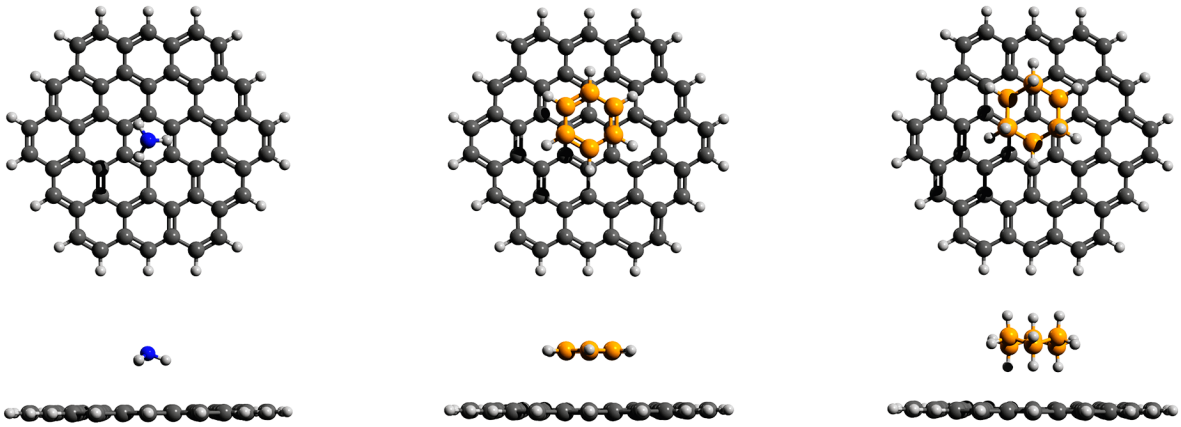


Рисунок 42 — Слева направо: оптимизированные с использованием метода PM6-DH2 адсорбционные комплексы NH_3, C_6H_6 и C_6H_{12} на модельном листе графена ($C_{54}H_{18}$). Атомы C адсорбированных УВ окрашены в золотой. Здесь и далее: атомы N синие, C — темно-серые, H — светло-серые.

Таблица 12 — Расчетные и экспериментальные энергии и энтальпии адсорбции.

Энергии в ккал/моль

Молекула[а]	**PM6-DH2**[б]	**ωB97X-D**[в]	**Эксперимент**[г]	**PM6**[д]
CO_2	−3,9 (3,25)	−3,1 (3,11)	−4,1 (3,2) [388]	−0,8 (3,45)
CO	−2,7 (3,11)	−2,2 (3,20)	−2,5 [388]	−0,8 (3,15)
NH_3[g]	−4,8 (3,19)	−3,2 (3,23)	−4,5 [388]	−2,0 (3,23)
CH_4	−3,1 (3,28)	−3,7 (3,22)	−3,0 (3,45) [388]	−0,4 (3,55)
H_2	−1,0 (3,04)	−1,2 (3,05)	−1,2 (2,87) [388]	−0,1 (3,03)
H_2O	−4,2 (3,18)	−2,8 (3,13)	−4,5 [388]	−2,2 (3,20)
N_2	−2,9 (3,24)	−2,3 (3,17)	−2,4 (3,34) [388]	−0,6 (3,40)
Бензол	−11,1 (3,29)	−11,6 (3,24)	−11,5 [389] (3,38) [388]	−1,0 (3,49)
Нафталин	−17,5 (3,32)	−19,3 (3,25)	−19,6 [389] (3,34) [390]	−1,6 (3,51)
Циклогексан	−9,0 (3,69)	−10,5 (3,75)	–	−1,3 (3,89)
Коронен	−35,3 (3,39)	—	−32,3 [389] (3,34) [390]	−2,6 (3,56)
Овален	−42,9 (3,38)	—	−48,4 [389] (3,34) [390]	−3,1 (3,56)
$C_{54}H_{18}$	−58,7 (3,37)	—	— (3,34) [390]	−4,5 (3,58)
Среднеквадратичное отклонение[е]	2,0 (0,004)	0,8 (0,158)[ж]	—	17,6 (0,182)

[а] В скобках указаны расстояния адсорбат-адсорбент в Å. Расстояния выбраны следующим образом: для H_2, N_2 и циклогексана дано расстояние между центром масс и плоскостью C_{54}; для CO_2, CO и CH_4 расстояние между атомом C плоскостью C_{54}; для NH_3 и H_2O расстояние между гетероатомом и плоскостью C_{54}.

[б] ΔH_{ads}, рассчитанная методом PM6-DH2.

[в] ΔE_{ads} рассчитаны на уровне теории ωB97X-D/cc-pVDZ с коррекцией на ошибку суперпозиции базисного набора к.х.н. Е. Г. Гордеевым.

[г] Экспериментальные данные, в ккал/моль, ссылки указаны в каждом конкретном случае.

[д] ΔH_{ads}, в ккал/моль, рассчитаны методом PM6 без учета дисперсионного взаимодействия.

[е] Среднеквадратичные отклонения рассчитывались относительно всех имеющихся экспериментально полученных величин.

[ж] В случае ωB97XD/cc-pVDZ размер выборки не содержит коронен, овален и $C_{54}H_{18}$.

Видно, что рассчитанные полуэмпирическим методом PM6-DH2 энтальпии адсорбции очень хорошо согласуются с результатами расчетов на более высоком уровне теории и экспериментальными данными. Среднеквадратичное отклонение между расчетными (PM6-DH2) и экспериментальными данными для молекул, перечисленных в таблице 12, составляло

2,0 ккал/моль. Для сравнения, метод PM6-DH2 показал среднеквадратичную ошибку в 3,3 ккал/моль на уменьшенной тестовой выборке L8, содержащей результаты расчетов методом CCSD(T)/CBS энергий межмолекулярного взаимодействия в восьми относительно больших системах, включающих, среди прочих, циркумкоронен $C_{54}H_{18}$. На той же тестовой выборке метод QCISD/CBS показал среднеквадратичную ошибку в 3,5 ккал/моль [391].

У вычислительно более дорогих расчетов методом ωB97X-D/cc-pVDZ среднеквадратичное отклонение между расчетными и экспериментально полученными данными составило 0,8 ккал/моль на меньшей выборке, не включающей коронен и овален (таблица 12, среднеквадратичное отклонение результатов PM6-DH2 на той же выборке равно 0,7 ккал/моль). Таким образом, точность крайне вычислительно незатратного метода PM6-DH2 равна точности значительно более затратных ТФП-расчетов на тренировочной выборке модельных систем. Важно отметить, что приведенные для сравнения в таблице 12 экспериментальные значения, как и выбранные литературные источники, отличаются от приведенных в работе [83].

Помимо значения ΔH_{ads}, еще одна важная характеристика взаимодействия ван дер Ваальса при образовании адсорбционного комплекса — расстояние между адсорбированной молекулой и листом графена. Расчеты с поправкой на дисперсионное взаимодействие позволяют весьма точно предсказывать расстояния между связанной молекулой и поверхностью графена (таблица 12). Результаты расчетов методом PM6-DH2 были точнее по сравнению с стандартными полуэмпирическими вычислениями с гамильтонианом PM6 (таблица 12).

Таким образом, дисперсионное взаимодействие является доминирующим при образовании ван-дер-ваальсовых контактов малых молекул газов (CO_2, CO, NH_3, CH_4, H_2, H_2O, N_2) и сопряженных ароматических УВ с регулярной поверхностью углерода. Сравнивая ΔH_{ads} бензола и циклогексана, видим, что плоская молекула бензола сильнее связывается с поверхностью, а адсорбционный комплекс характеризуется меньшим расстоянием адсорбат-абсорбент. Более общий случай — адсорбция сопряженных УВ. Во всех случаях молекула УВ располагалась параллельно поверхности, и в большинстве случаев наблюдались очень высокие значения энтальпии адсорбции (превышающие минус 35 ккал/моль).

На следующем этапе использовался еще один полуэмпирический метод с поправкой на дисперсионное взаимодействие — PM6-D3 [173]. Во втором методе для учета дисперсионного взаимодействия используется так называемая поправка Гримме на дисперсионное взаимодействие третьего поколения D3 [266]. Важной с химической точки зрения особенностью последней является учет координационного окружения атома при расчете атомных коэффициентов дисперсионного взаимодействия. Кроме того, коррекционная схема D3, будучи эмпирической, требует предзадания атомных коэффициентов дисперсионного взаимодействия, и при этом параметризована для всех элементов от H до Pu. Сравнение различных поправок с

точки зрения используемых математических формул и методики параметризации приводится в работе [80]. Стоит также упомянуть в этом контексте обзорную работу [392], посвященную полуэмпирическим квантово-химическим методам с поправками на невалентные взаимодействия.

В качестве молекул-адсорбатов были выбраны стандартные арилгалогениды, перечисленные в таблице 13. Репрезентативные модельные системы представлены на рисунке 43. Для моделирования эффектов среды растворителя использовалась континуальная модель COSMO (COnductor-like Screening MOdel, модель экранирования средой, подобной электропроводящей) [393], реализованная в программе MOPAC2016 для квантово-химических полуэмпирических расчетов [394]. В качестве модельного растворителя выбрали N,N-диметилформамид (ДМФА). Далее рассмотрим результаты расчетов не энтальпий адсорбции, а свободных энергий Гиббса адсорбции арилгалогенидов (ΔG_{ads}) на поверхности графена в приближении неявно заданного растворителя (континуальная модель COSMO, таблица 13).

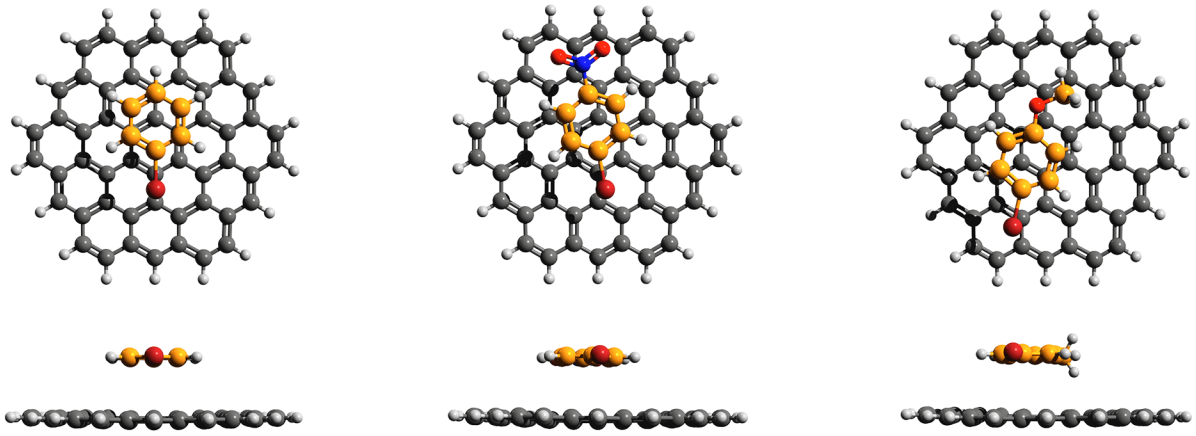


Рисунок 43 — Слева направо: оптимизированные с использованием метода PM6-DH2 адсорбционные комплексы бромбензола, *n*-бромнитробензола и *n*-бромметоксибензола на модельном листе графена ($C_{54}H_{18}$). Атомы C адсорбированных УВ окрашены в золотой. Здесь и далее: атомы O отмечены красным.

Как PM6-DH2, так и PM6-D3 предсказывают отрицательные свободные энергии Гиббса адсорбции во всех случаях (таблица 13). Сравнивая ΔG_{ads} с вычисленными энтальпиями адсорбции ArX ΔH_{ads}, отметим, что $\Delta G_{\text{адс}}$ ниже по своему абсолютному значению, так как в результате адсорбции происходит существенная потеря трансляционной и вращательной энтропии молекулой-адсорбатом.

Для оценки термохимических вкладов в свободную энергию Гиббса молекул в растворе использовался стандартный подход:

$$\Delta G^{A}_{form} = \Delta H^{A}_{form} + TS^{A}_{IG-RRHO} + \Delta G^{A}_{solv} + \Delta G_{conc},$$

Где ΔG^{A}_{form} — свободная энергия Гиббса образования молекулы A в ДМФА, а ΔH^{A}_{form} — их стандартная мольная энтальпия образования (включает эмпирические поправки); терм $TS^{A}_{IG-RRHO}$ включает термохимические поправки, описывающие энтропию в приближении идеального газа, гармонического осциллятора и жесткого ротатора; член ΔG^{A}_{solv} — это энергия сольватации в ДМФА, рассчитанная с использованием метода COSMO. Терм ΔG_{conc} равен 1,89 ккал/моль учитывает изменение состояния системы с идеального газа на 1 М раствор.

Таблица 13 — Расчетные энтальпии и свободные энергии Гиббса адсорбции ArX.

В ккал/моль

Молекула	ΔH_{ads} **(PM6-DH2)**	ΔG_{ads} **(PM6-DH2)**	ΔH_{ads} **(PM6-D3)**	ΔG_{ads} **(PM6-D3)**
Хлорбензол	−13,6	−4,9	−12,0	−2,7
n-нитрохлорбензол	−17,8	−6,0	−15,8	−4,4
n-метоксихлорбензол	−16,4	−3,9	−15,0	−1,9
Бромбензол	−15,3	−5,8	−14,0	−4,5
n-бромнитробензол	−19,5	−7,1	−17,8	−5,4
n-бромметоксибензол	−17,9	−5,1	−16,8	−3,1
Иодбензол	−16,1	−6,5	−15,0	−4,0
n-иоднитробензол	−20,2	−7,6	−18,6	−5,2
n-иодметоксибензол	−18,4	−5,3	−17,1	−3,5

Утверждается, что использование приближения идеального газа, гармонического осциллятора и жесткого ротатора некорректно для оценки энтропии частиц в растворе [355,395,396]. Однако сочетание данных приближений вместе с континуальными моделями сольватации позволяет предсказывать энергии элементарных металлоорганических реакций с точностью в несколько ккал/моль относительно результатов неэмпирической молекулярной динамики с явной моделью растворителя [361]. Отметим также, что в расчетах энергий Гиббса частиц в растворе сочетание $\Delta G^{A}_{IG-RRHO}$ с термом ΔG^{A}_{solv}, вычисленным в приближении неявно заданного растворителя (таких как COSMO-RS [397], C-PCM [357] и SM8 [398]), рекомендовано как обеспечивающее адекватную точность, а основная неточность расчетных величин связывается с неточностью расчетов электронных энергий квантово-химическими методами [399].

Использовалась очень упрощенная модель углеродной поверхности. В частности, модель включала только один слой графена. Это делает актуальным вопрос об эффекте дисперсионного

притяжения подповерхностных слоев графена на ΔH_{ads} и, как следствиие, ΔG_{ads}. Ранее была проведена оценка их влияния на ΔH_{ads} в расчетах методом PM6-DH2 (расчеты этого эффекта были выполнены к.х.н. Е.Г. Гордеевым). Детальное обсуждение приводится в работе [83]. Здесь отметим, что в результате влияния подповерхностных слоев расчетные величины ΔH_{ads} становятся несколько более экзотермическими. Например, для ароматической молекулы — нафталина — разница составила минус 0,5 ккал/моль при сравнении энтальпий адсорбции на однослойной и трехслойной моделях графена.

При увеличении числа слоев расчетные ΔG_{ads}, аналогичные представленным в таблице 13, станут более экзергоническими, так как более экзотермической станет величина ΔH_{ads}. Тот же эффект можно ожидать при другом усложнении модельной системы — увеличении площади листа, так как сила притяжения увеличится за счет дисперсионно взаимодействия с большим числом атомов углерода в листе. Поэтому можем заключить, что адсорбция молекул ArX на поверхности углеродной подложки — термодинамически выгодный процесс. Следует ожидать перераспределения значительного количества ArX из раствора на поверхность углерода, причем связывание с поверхностью будет не валентным, а обусловленным дисперсионными силами Лондона, а также обратимым.

4. Заключение: сформулированные модели каталитических систем с Pd и их анализ

В разделе 3 мы рассмотрели физические и химические взаимодействия между компонентами каталитических систем, которые, в большинстве исследованных случаев, не входят в основной каталитический цикл, но при этом оказывают значительное влияние на активность системы. Ввиду сложного состава (нередко, негомогенного) и динамической природы реальных каталитических систем тяжело построить общую модель в рамках одного квантово-химического исследования. Моделирование взаимодействий между отдельными компонентами или группами компонентов позволяет построить модели, пусть и не претендующие на всеобщность для Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания и функционализации, но позволяющие описать критические аспекты, не рассматриваемые в классических моделях, представленных в подразделе 2.2. Мотивацией представленного исследования выступило то, что для развития катализа, в том числе теоретического, важна полнота имеющихся в арсенале исследователей механистических моделей, учет ими как можно большего числа факторов, определяющих активность, стабильность и селективность.

В подразделе 3.1 обсуждается исследование химических взаимодействий арилгалогенидов в модельной системе с Pd НЧ(0), моно- и полиядерными комплексами Pd(0) и Pd(II) в растворе ДМФА. В реакциях, в которых окислительное присоединение ArX является ключевой стадией в механизме, это химическое взаимодействие также играет и ключевую роль в термодинамическом эффекте процессов вымывания и обратного захвата Pd. Химические превращения различных форм Pd, проанализированные на этом этапе, могут встречаться в реакциях кросс-сочетания и прямого C-H-арилирования, а также в реакции Хека и аминировании по Бахвальду-Хартвигу (рисунок 44). Вымывание предлагается рассматривать как процесс, в котором совокупный экзотермический эффект образования ковалентных и координационных связей в процессе вымывания (включает координацию лигандов, окислительное присоединение ArX и олигомеризацию растворимых частиц Pd) должен скомпенсировать эндотермический эффект разрыва металлических Pd-Pd-связей на поверхности НЧ. Устойчивость Pd НЧ к растворению в ходе реакции может указывать на неполную, в пределах нескольких ккал/моль, компенсацию термодинамических эффектов. В этом случае общий термодинамический эффект, соответствующий равновесию вымывания-захвата, может быть эндергоническим (пункт 3.1.3).

На практике так называемая сигмоидальная кинетика реакции часто наблюдается также и в реакциях кросс-сочетания и функционализации, когда используется металлокомплексный

палладиевый прекатализатор. Это обычно объясняется необходимостью образования Pd НЧ, которые служат резервуаром каталитически активного Pd (0) [241]. Наблюдаемая сигмоидальная кинетика, по-видимому, связанная с медленной потерей лиганда, может также отражать и образование интермедиатов $L[ArPd(II)X]_nL$ (эта группа интермедиатов отмечена синим цветом на рисунке 44).

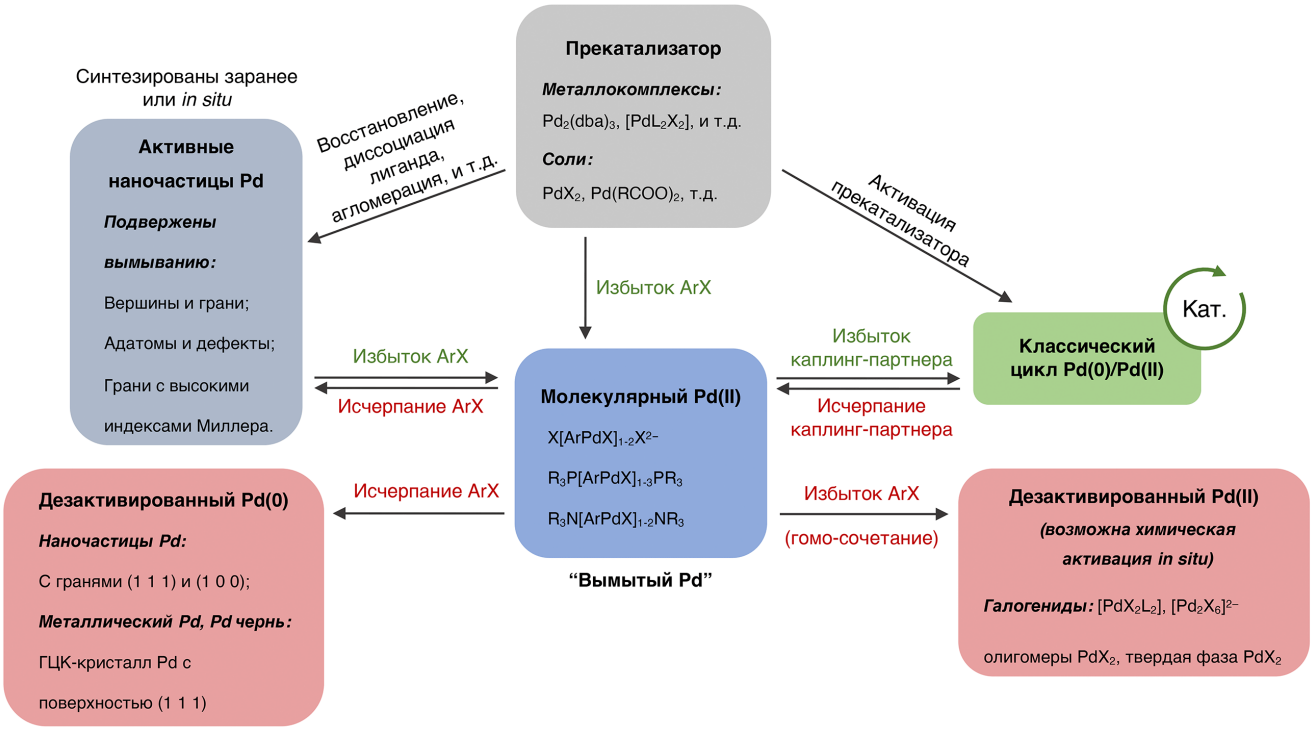


Рисунок 44 — Предложенная модель эволюции каталитических систем Pd в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX — одна из основных стадий. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Поэтому в реакциях с Pd-катализаторами, в которых участвуют ArX-реагенты, четыре группы (пула) интермедиатов должны рассматриваться независимо от выбора прекатализатора. Это изображенные на рисунке 44 активные наночастицы Pd (0), молекулярные частицы Pd(II), дезактивированный Pd(0) и дезактивированный Pd(II). Пул палладия, вымытого в раствор, отмечен синим. Он соответствует состояниям покоя катализатора (catalyst resting states). Согласно результатам моделирования, этот пул может состоять из интермедиатов $X[PhPdX]_{1\text{-}2}X^{2-}$, $R_3P[PhPdX]_{1\text{-}3}PR_3$ и $R_3N[PhPdX]_{1\text{-}2}NR_3$, и точный состав зависит от типа реакции (реакция Хека, кросс-сочетания и так далее) и выбранных условий реакции (добавлен лиганд или безлигандная система, добавки солей-промоторов).

В подразделе 3.2 обсуждаются результаты компьютерного моделирования методами ТФП химических взаимодействий монопалладиевых каталитических частиц с побочным продуктом

реакции ZnX_2 (рисунок 45). Эти реакции приводят к образованию биметаллических комплексов в модельном процессе — кросс-сочетании PhX и EtZnX. Окислительное присоединение арилгалогенида (моделируется PhX, где X — это Cl, Br, I) к $[Pd(0)L_2]$ является сильно экзергоническим процессом. Образованные таким образом интермедиаты $[L_2PhPd(II)X]$ могут реагировать с ZnX_2, образуя, в свою очередь, Zn(II)-Pd(II)-биметаллические комплексы, которые являются внециклическими состояниями покоя катализатора (красная стрелка снизу на рисунке 45).

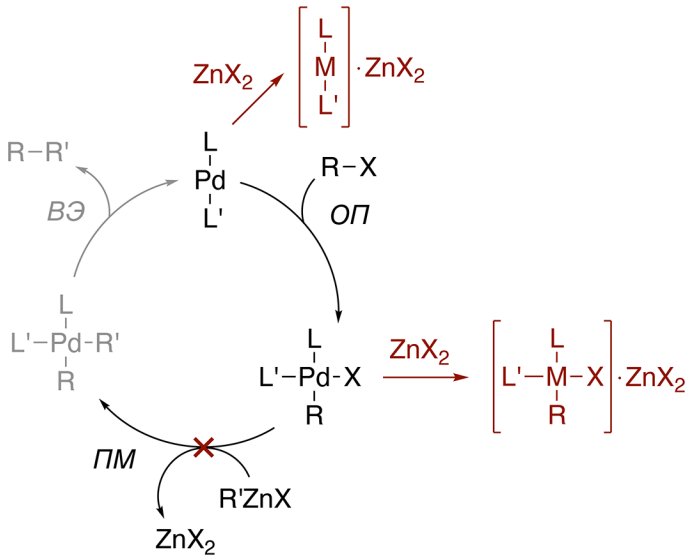


Рисунок 45 — Модельные элементарные реакции с ZnX_2, приводящие к образованию внециклических биметаллических частиц.

Побочный продукт реакции может также реагировать с частицами $[Pd(0)L_2]$, как было показано для случая каталитических систем с лигандами PMe_3 и PPh_3. Окислительное присоединение PhX было значительно более экзергоничным, чем взаимодействие ZnX_2 с $[Pd(0)L_2]$, и в результате образуются комплексы $[(THF)_2ZnX][(PR_3)_2PdX]$ и $[(THF)ZnX_2][(PR_3)_2Pd]$. Предположительно, в реакции Негиши с менее экзергонической стадией окислительного присоединения (например, в случае ОП AlkX в Alk-Alk-сочетании) образование $[(THF)_2ZnX][(PR_3)_2PdX]$ и $[(THF)ZnX_2][(PR_3)_2Pd]$ может быть термодинамически более выгодным, чем процесс ОП, и таким образом реализуется еще один путь ингибирования побочным продуктом реакции ZnX_2 (рисунок 45, красная стрелка сверху). Проведенный QTAIM-анализ распределений электронной плотности в биметаллических Zn-Pd(0)-частицах показал, что связь Zn-Pd(0) имеет донорно-акцепторный тип.

В свете предлагаемого механизма самоингибирования реакции ее побочным продуктом, также была сформулирована модель, объясняющая промотирующий эффект добавок LiX в

реакции сочетания Негиши. Побочный продукт реакции ZnX_2 — кислота Льюиса, обладающая высоким сродством к аниону X^-. Как следствие, анионы X^- связываются с побочным продуктом реакции ZnX_2, предотвращая ингибирование продукта, что соответствует экспериментальным наблюдениям.

Подводя итог, можно сказать, что хотя кросс-сочетание Негиши — хорошо известный и широко используемый синтетический метод, понимание его механизма все еще можно расширить. Рациональный, направленный дизайн каталитических систем с помощью компьютерного моделирования потребовал бы знания всех *значительных* типов молекулярных явлений в рассматриваемой каталитической реакции. Таких явлений, как взаимопревращения интермедиатов в неклассических механизмах (например, с не монометаллическими каталитическими центрами), процессы дезактивации и формирования состояний покоя катализатора вне цикла. Компьютерное моделирование позволяет нам прогнозировать как новые каталитические механизмы, так и пути активации/дезактивации и другие побочные процессы на молекулярном уровне. Внециклические состояния покоя катализатора в рассмотренной модельной реакции Негиши представляют собой биметаллические электронейтральные частицы, связанные относительно слабыми координационными связями. Участие этих биметаллических частиц требует необходимого качественного перехода от упрощенных моноциклических каталитических моделей. Это позволяет создать более реалистичную модель кросс-сочетания по Негиши, что, по нашему мнению, является необходимым условием для рационального дизайна катализаторов.

В пункте 3.3.1 представлены результаты исследования адсорбции Pd_2 на дефектной и регулярной поверхности углерода. Молекула Pd_2 использовалась в качестве модельного зонда для оценки сродства Pd(0) к углероду. Показано, что дефекты выступают якорными точками для Pd(0), так как энергии адсорбции Pd_2 на дефектной поверхности до четырех раз больше по модулю, чем энергии адсорбции на регулярной поверхности.

Выбирая углерод с фиксированной плотностью дефектов, можно контролировать строение и, как следствие, активность катализатора. Если требуется большая загрузка металлического Pd и высокая удельная поверхность на единицу массы катализатора, как эффективную подложку-носитель для Pd НЧ стоит использовать не высокоструктурированные формы углерода, предельным практическим случаем которых можно назвать, в частности, высоко ориентированный пиролитический графит, а те, которые содержат большую поверхностную концентрацию дефектов. Если же говорить о динамическом равновесии процессов вымывания и обратного захвата *in situ*, то высокая концентрация дефектов на поверхности углерода может способствовать обратному захвату короткоживущих и нестабильных в растворе молекулярных

частиц Pd(0) в непосредственной близости от дефектов, и препятствовать таким образом образованию Pd черни, низкоактивной формы палладия.

Пункт 3.3.2 посвящен исследованию физической адсорбции молекул газов, сопряженных ароматических УВ и арилгалогенидов на поверхности графена. Проведенное компьютерное моделирование с использованием полуэмпирических квантово-химических методов с коррекцией на дисперсионное взаимодействие PM6-DH2 и PM6-D3 показало, что адсорбция арилгалогенидов — экзергонический процесс. Элементарная стадия этого процесса — адсорбция молекул ArX — сопровождается изменениями свободной энергии Гиббса более четырех (PM6-DH2) или (PM6-D3) двух ккал/моль. Как основной вывод из простых квантово-химических расчетов, представленных в пункте, рассмотрим следствие, представленное ниже.

Поскольку при использовании нанесенных на углеродную подложку Pd НЧ в реакциях сочетания с ArX существенным будет вклад каталитического процесса, обеспечиваемого вымытыми, предположительно, монометаллическими частицами Pd (см. подразделы 2.2 и 2.5 литературного обзора), то актуален вопрос: будет ли каталитический процесс проходить в растворе (стандартная гомогенная кинетика), или может наблюдаться катализ монометаллическими частицами (комплексами), адсорбированными на поверхности подложки-носителя (рисунок 46)? Вследствие адсорбции ArX на поверхности углерода стоит ожидать замедления реакции в растворе, так как происходит понижение концентрации ArX.

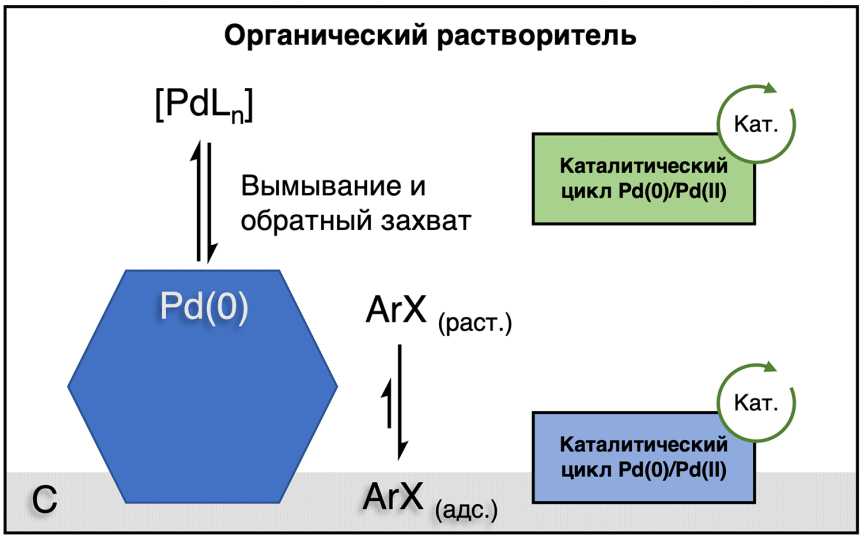


Рисунок 46 — Возможные каталитические процессы в реакциях сочетания с арилгалогенидами: классический гомогенный процесс в растворе (зеленый) и процесс с участием физически иммобилизованных молекулярных частиц Pd. Pd НЧ(0) — синий шестиугольник. Согласно результатам моделирования, равновесие в случае растворителя ДМФА сдвинуто в сторону адсорбции ArX на поверхности.

С другой стороны, катализ *физически* адсорбированными монометаллическими комплексами на поверхности подложки — нестандартный процесс для химии кросс-сочетания и функционализации, протекание которого в каталитических условиях нельзя исключить. Нам не известно примеров вычислительных исследований подобных механизмов с применением квантово-химических методов. Не ясно, например, насколько сильно будет влиять физическая иммобилизация на поверхности на множество конформаций интермедиатов в каталитическом цикле, доступных при умеренных температурах. При сильном влиянии для адекватной оценки кинетики каталитических процессов на поверхности (как на рисунке 46) потребуются новые модели элементарных стадий в реакциях сочетания с арилгалогенидами, отличные от общепринятых гомогенных.

В этом теоретическом исследовании с использованием квантово-химических методов предложен ряд модельных механизмов динамических взаимопревращений комплексов, кластеров и наночастиц палладия, а также их взаимодействия с другими компонентами каталитических систем. Также были исследованы физические и химические взаимодействия углеродной подложки. Высокий уровень сложности получившегося в итоге множества моделей, механистических путей, по-видимому, является характерной чертой катализа в реакциях кросс-сочетания и ряда других каталитических преобразований, и компьютерное моделирование предоставляет уникальную возможность получить ценную информацию о механизме реакции, более реалистичную модель. В своих исследованиях диссертант, как и его коллеги, стремится в дальнейшем сформулировать единую теорию динамических каталитических систем, в которых образуется «коктейль» частиц различного строения, содержащих каталитически активный металл. В рамках этого направления выполнено представленное исследование физических и химических взаимодействий в палладиевых системах для реакций сочетания с арилгалогенидами.

5. Основные результаты и выводы

1. Сформулирована модель эволюции Pd-каталитических систем в реакциях сочетания с арилгалогенидами, учитывающая взаимопревращения различных комплексов палладия в растворе и показывающая возможные пути дезактивации и повторной активации. Проведенное теоретическое моделирование показало, что в каталитических реакциях сочетания с арилгалогенидами могут образовываться четыре различных пула Pd-содержащих комплексов: активные наночастицы Pd, олигомеры $L[Ar\text{-}Pd\text{-}X]_nL$, дезактивированные Pd(0) и Pd(II).
2. Для реакции кросс-сочетания Негиши предложен новый механизм самоингибирования в результате образования биметаллических Pd-Zn-комплексов. Структуры этих комплексов установлены в результате квантово-химических расчетов на двух уровнях теории, с привлечением квантово-топологического анализа исследовано строение Pd(0)-Zn(II)-связи в некоторых комплексах. Предложено альтернативное описанным в литературе объяснение промотирующего эффекта, вызываемого добавками LiX в реакции Негиши.
3. Теоретическое исследование связывания Pd с углеродной поверхностью, моделирующее гетерогенную каталитическую систему Pd/C, выявило ряд сродства точечных и линейных дефектов на поверхности углерода к Pd(0). Охарактеризованы некоторые эффекты углеродной подложки и продемонстрировано, что адсорбция Pd(0) на бездефектной поверхности характеризуется значительно меньшей энергией связывания в сравнении с адсорбцией на дефектах.
4. Предложена высокоточная методика квантово-химического расчета энтальпии адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на модельной углеродной поверхности. С использованием предложенного теоретического подхода показано, что замещенные в *пара*-положение арилгалогениды могут достаточно прочно связываться с поверхностью углерода. Выдвинута гипотеза о катализе монометаллическими комплексами, вымытыми с поверхности металлического Pd(0), на поверхности углерода.

6. Список сокращений и условных обозначений

5-8-5	Дефект на поверхности графена — двойная вакансия (удалены два соседних атома с характерным структурным перестроением поверхности)
555-777	Дефект на поверхности графена — двойная вакансия (удалены два соседних атома с характерным структурным перестроением поверхности)
6-311+G(d)	Трехращепленный базисный набор Попла (Pople) с поляризационными функциями на всех атомах кроме атомов H и набором диффузных экспонент
ВЗМО	Высшая занятая молекулярная орбиталь
ВЭ	Восстановительное элиминирование (элементарная реакция)
ГЦК	Гранецентрированная кубическая решетка
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДМФА	Диметилформамид
ИСП-МС	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
КМ/ММ	Семейство гибридных методов вычислительной химии, разделяющих модельную систему на подсистемы, описываемые, соответственно, в квантово-химическом (квантово-механическом, КМ) и классическом (ММ) формализмах
МВ	Миграционное внедрение (элементарная реакция)
МД	Метод молекулярной динамики
ММ	Метод молекулярной механики
МС	(Адсорбционный) монослой
НСМО	Низшая свободная молекулярная орбиталь
НЧ	Наночастица
ОП	Окислительное присоединение (элементарная реакция)
ПМ	Переметаллирование (элементарная реакция)
ППЭ	Поверхность потенциальной энергии
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ССП	(Процедура) самосогласованного поля
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТГФ	Тетрагидрофуран (как органический растворитель)

ТГФ	Тетрагидрофуран
ТФП	Теория функционала плотности
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
AIMAll	Программа для анализа распределений электронной плотности в молекулах в рамках QTAIM
Alk	Алкильный заместитель
ANO-RCC-TZVP	Трехращепленный поляризованный базисный набор естественных (натуральных) атомных орбиталей, контрактированных для релятивистских расчетов (*англ.* triple-zeta valence polarized relativistically contracted atomic natural orbital basis set)
Ar	Арильный заместитель
Armchair-H	Дефект-ступенька на поверхности углерода (графена) с границей листа типа «зигзаг»
Armchair-uncapped	Дефект-ступенька на поверхности углерода (графена) с валентно-ненасыщенными атомами углерода и границей листа типа «кресло»
B97-1	Гибридный функционал на основе GGA-функционала B97
B97-3c	Квантово-химический метод в рамках ТФП, представляющий комбинацию перепараметризованного GGA-функционала B97, специально модифицированного трехращепленного базисного набора гауссова типа, и набора эмпирических поправок
BLYP	Обменно-корреляционный GGA-функционал с обменным термом Беке (Becke) корреляционным Ли (Lee), Янга (Yang) и Парра (Parr)
BOMD	Метод молекулярной динамики в приближении Борна и Оппенгеймера с квантовым (электронным) гамильтонианом
C-PCM	Континуальная модель сольватации типа «поляризуемый континуум», подобный проводнику (*англ.* conductor-like polarizable continuum model)
CBS	Буквально, полный базисный набор (*англ.* complete basis set) — экстраполяция полной энергии системы к полному базису посредством выполнения серии расчетов с базисными наборами увеличивающейся мощности
CC	Методы связанных кластеров (*англ.* coupled cluster methods)
cc-pVnZ, n = D (double), T (triple), и так далее	Корреляционно-согласованные валентные базисные наборы с поляризационными функциями (*англ.* the correlation-consistent polarized valence basis sets)

CCSD(T)	Метод связанных кластеров с одно-, двукратными возбуждениями, а также coupled cluster singles, doubles and perturbative triples
CHARMM-INTERFACE	Силовое поле молекулярной механики, параметризованное для моделирования поверхностей металлов
CHARMM-METAL	Силовое поле молекулярной механики, параметризованное для металлов
CL&P	Силовое поле молекулярной механики, параметризованное для моделирования ионных жидкостей
COSMO	Модель экранирования средой, подобной электропроводящей (*англ.* COnductor-like Screening MOdel) —континуальная модель сольватации
COSMO-RS	Модель экранирования средой, подобной электропроводящей для «реальных» растворителей (*англ.* COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents) — континуальная модель сольватации
CP2k	Программа для расчетов методами квантовой химии, а также методами ММ и МД
CPMD	Метод молекулярной динамики Кара и Парринелло (*англ.* Car-Parrinello molecular dynamics)
D2	Коррекция Гримме (Grimme) на дисперсионное взаимодействие для ТФП-функционалов второго поколения
D3	Коррекция Гримме (Grimme) на дисперсионное взаимодействие для ТФП-функционалов третьего поколения
D3(BJ)	Коррекция Гримме (Grimme) на дисперсионное взаимодействие для ТФП-функционалов третьего поколения с демпфирующей функцией (*англ.* damping function) Беке-Джонсона (Becke and Johnson)
dba	Лиганд дибензилиденацетон
def2-mTZVP	Специально оптимизированный базисный набор, используемый в методе B97-3c
def2-mTZVP/J	Специально оптимизированный дополнительный базисный набор, используемый в методе B97-3c
def2-SD	Штутгарт-дрезденские эффективные потенциалы ядра второго поколения
def2-SVP	Двухращепленный валентный базисный набор с поляризационными функциями
def2-TZVPD	Трехращепленный валентный базисный набор с поляризационными функциями и набором диффузных экспонент, оптимизированный для расчета молекулярных свойств (поляризуемости)

DV	Дефект на поверхности графена — двойная вакансия (удалены два соседних атома без структурного перестроения поверхности, *англ.* double vacancy)
DZVP-MOLOPT-SR-GTH	Двухращепленный базисный набор с поляризационными функциями, оптимизированный на молекулярных системах
EE+vdW	Квантово-химический метод в рамках теории функционала плотности с базисом плоских волн, учитывающий «обменную энергию» по методу Хартри-Фока и ван-дер-ваальсово взаимодействие
GB	Дефект на поверхности углерода (графена) — граница доменов (*англ.* grain boundary)
GGA	Обобщённое градиентное приближение (*англ.* generalized gradient approximation) в теории функционала плотности
GTH-PBE-q18	Псевдопотенциал Хаттера (Hutter) и сотрудников, в этой работе — для атомов Pd
IG-RRHO	Приближение идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора (*англ.* rigid rotor and harmonic oscillator)
Im-*i*-Pr	Лиганд 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден
IMes	Лиганд димезитилимидазол-2-илиден
IPr	Лиганд бис(2,6-бис(диизопропил)фенил)имидазол-2-илиден
Jmol	Программа для визуализации молекул и кристаллов, написанная на языке программирования Java
LDA	Приближение локальной плотности (*англ.* local density approximation) в теории функционала плотности
M06-2X	Гибридный обменно-корреляционный функционал семейства «Миннесота» 2006-го года с удвоенной долей хартри-фоковской «обменной энергии»
MOPAC2009	Программа для квантово-химических полуэмпирических расчетов, версия 2009 года (сокр. *англ.* Molecular Orbital PACkage — программный пакет для расчетов методом молекулярных орбиталей)
MOPAC2016	Программа для квантово-химических полуэмпирических расчетов, версия 2016 года (сокр. *англ.* Molecular Orbital PACkage — программный пакет для расчетов методом молекулярных орбиталей)
MP2, MP3, MP4, MPn	Теория возмущений Møller и Plesset второго, третьего, четвертого, *n*-го порядков соответственно
NHC	Лиганд N-гетероциклический карбен (*англ.* N-heterocyclic carbene)

old-ZORA-TZVP	Трехращепленный валентный полноэлектронный базис для квазирелятивистских расчетов методом ZORA с набором поляризационных функций из библиотеки программы ORCA версии 3.0.3 и более старых
ORCA	Программа для квантово-химических расчетов
PAW	метод проекционных присоединенных плоских волн (*англ.* the projector-augmented wave method)
PBE	Обменно-корреляционный GGA-функционал Perdew, Burke и Ernzerhof
PBE0	Гибридный функционал Адамо (Adamo) и Бароне (Barone) на основе GGA-функционала PBE
Pd-PEPPSI-IPent	Прекатализатор реакций кросс-сочетания, представляющий собой комплекс $PdCl_2$ с 3-хлорпиридином и 1,3-бис(2,6-бис(пент-3-ил)фенил)имидазол-2-илиденом
PM6	Полуэмпирический квантово-химический гамильтониан
PM6-D3	Полуэмпирический метод с гамильтонианом PM6, коррекцией на дисперсионное взаимодействие третьего поколения
PM6-DH	Полуэмпирический метод с гамильтонианом PM6, коррекцией на дисперсионное взаимодействие и водородные связи Хобзы (Hobza) и соавторов первого поколения
PM6-DH2	Полуэмпирический метод с гамильтонианом PM6, коррекцией на дисперсионное взаимодействие и водородные связи Хобзы (Hobza) и соавторов второго поколения
POV-Ray	Программа для визуализации трехмерных моделей методом трассировки лучей (*англ.* Persistence of Vision Raytracer)
PW91	Обменно-корреляционный GGA-функционал Perdew и Wang
QCI	Квантово-химические методы квадратичного конфигурационного взаимодействия (*англ.* quadratic configuration interaction)
QCISD	квадратичный метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных электронных возбуждений
QRRHO	Приближение квазижесткого ротатора и гармонического осциллятора (*англ.* quasi-rigid rotor and harmonic oscillator)
QSAR	Количественные соотношения структуры вещества и его активности (*англ.* quantitative structure-activity relationships), как подход в теоретических химических исследованиях
QTAIM	Квантово-химическая теория разделения молекул на атомные подсистемы по Р. Бейдеру (*англ.* quantum theory of atoms in molecules)

RI	Приближение при вычислении интегралов энергии в методе Кона-Шема типа «разложение единицы» (*англ.* «resolution of the identity»)
RIJCOSX	Приближение при вычислении интегралов энергии в методах Хартри-Фока и Кона-Шема типа «последовательность сфер» (*англ.* «chain of spheres»)
ROHF	Ограниченный метод Хартри-Фока для открытых оболочек (*англ.* restricted open-shell Hartree-Fock method)
SARC/J	Дополнительный базисный набор сегментированному полноэлектронному базисному набору, контрактированному для релятивистских расчетов (*англ.* segmented all-electron relativistically contracted); дополнительный (auxiliary) базисный набор для релятивистских расчетов в приближении «разложение единицы»
SDD	Базисный набор с штутгарт-дрезденскими эффективными потенциалами ядра
SM8	Континуальная модель сольватации группы Трулара (Truhlar)
SPhos	Лиганд 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил
SV	Дефект на поверхности графена — единичная вакансия (*англ.* single vacancy)
SW	Дефект на поверхности углерода (графена) Стоуна-Уэлса (*англ.* Stone-Wales defect)
THF	Тетрагидрофуран, *англ.* tetrahydrofuran (как лиганд в химических формулах)
TOF	Частота оборотов катализатора в единицу времени (*англ.* turnover frequency)
TON	Число оборотов катализатора в реакции (*англ.* turnover number)
TPSS	Мета-GGA функционал Tao, Perdew, Староверова и Scuseria
TZ2P	Трехращепленный базисный набор с расширенным набором поляризационных функций
VASP	Программа для квантово-химических расчетов в периодических граничных условиях
vdW-DF	Обменно-корреляционный функционал с нелокальным термом, описывающий ван-дер-ваальсово (дисперсионное) взаимодействие
VMD	Программа для визуализации траекторий молекулярной динамики (*англ.* visual molecular dynamics: визуальная молекулярная динамика)

VWN-5	Локальный корреляционный функционал электронной плотности Воско (Vosko), Уилка (Wilk) и Ньюсэра (Nusair)
XYZ	Электронный формат представления трехмерной структуры молекул
Zigzag-H	Дефект-ступенька на поверхности углерода (графена) с границей листа типа «зигзаг»
Zigzag-O	Дефект-ступенька на поверхности углерода (графена) с границей листа типа «зигзаг», функционализированной карбонильными группами -C=O
Zigzag-uncapped	Дефект-ступенька на поверхности углерода (графена) с валентно-ненасыщенными атомами углерода и границей листа типа «зигзаг»
ZORA	Регулярное приближение нулевого порядка (*англ.* the zeroth-order regular approximation)
ZORA-def2-TZVP	Трехращепленный валентный полноэлектронный базис для квазирелятивистских расчетов методом ZORA с набором поляризационных функций
β-Э	Бета-элиминирование (элементарная реакция)
ωB97X-D	Гибридный функционал Чаи (Chai) и Хэд-Гордона (Head-Gordon) с коррекцией на дисперсионное взаимодействие

7. Список литературы

1. Poree C., Schoenebeck F. A Holy Grail in Chemistry: Computational Catalyst Design: Feasible or Fiction? // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50, № 3. P. 605–608.
2. Hammes-Schiffer S. Catalysts by Design: The Power of Theory // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50, № 3. P. 561–566.
3. Tantillo D.J. Faster, Catalyst! React! React! Exploiting Computational Chemistry for Catalyst Development and Design // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 6. P. 1079.
4. Jover J., Fey N. The computational road to better catalysts // Chem. - An Asian J. 2014. Vol. 9, № 7. P. 1714–1723.
5. Ahn S., Hong M., Sundararajan M., Ess D.H., Baik M.H. Design and Optimization of Catalysts Based on Mechanistic Insights Derived from Quantum Chemical Reaction Modeling // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, № 11. P. 6509–6560.
6. Balcells D., Nova A. Designing Pd and Ni Catalysts for Cross-Coupling Reactions by Minimizing Off-Cycle Species // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 4. P. 3499–3515.
7. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 346. P. 2–19.
8. Van Speybroeck V., Hemelsoet K., Joos L., Waroquier M., Bell R.G., Catlow C.R.A. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, № 20. P. 7044–7111.
9. Sperger T., Sanhueza I.A., Schoenebeck F. Computation and Experiment: A Powerful Combination to Understand and Predict Reactivities // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 6. P. 1311–1319.
10. Sperger T., Fisher H.C., Schoenebeck F. Computationally deciphering palladium-catalyzed reaction mechanisms // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2016. Vol. 6, № 3. P. 226–242.
11. Sperger T., Sanhueza I.A., Kalvet I., Schoenebeck F. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 17. P. 9532–9586.
12. Lam Y., Grayson M.N., Holland M.C., Simon A., Houk K.N. Theory and Modeling of Asymmetric Catalytic Reactions // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 4. P. 750–762.
13. Peng Q., Duarte F., Paton R.S. Computing organic stereoselectivity – from concepts to quantitative calculations and predictions // Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45, № 22. P. 6093–6107.
14. Pidko E.A. Toward the Balance between the Reductionist and Systems Approaches in

Computational Catalysis: Model versus Method Accuracy for the Description of Catalytic Systems // ACS Catalysis. American Chemical Society, 2017. Vol. 7, № 7. P. 4230–4234.

15. Gorunova O.N., Novitskiy I.M., Grishin Y.K., Gloriozov I.P., Roznyatovsky V.A., Khrustalev V.N., Kochetkov K.A., Dunina V. V. When Applying the Mercury Poisoning Test to Palladacycle-Catalyzed Reactions, One Should Not Consider the Common Misconception of Mercury(0) Selectivity // Organometallics. 2018. Vol. 37, № 17. P. 2842–2858.
16. Denisova E.A., Eremin D.B., Gordeev E.G., Tsedilin A.M., Ananikov V.P. Addressing Reversibility of R-NHC Coupling on Palladium: Is Nano-to-Molecular Transition Possible for the Pd/NHC System? // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 18. P. 12218–12227.
17. Vogiatzis K.D., Polynski M.V., Kirkland J.K., Townsend J., Hashemi A., Liu C., Pidko E.A. Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities: review-article // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, № 4. P. 2453–2523.
18. Narayanan R., Tabor C., El-Sayed M.A. Can the observed changes in the size or shape of a colloidal nanocatalyst reveal the nanocatalysis mechanism type: Homogeneous or heterogeneous? // Top. Catal. 2008. Vol. 48, № 1–4. P. 60–74.
19. Widegren J.A., Finke R.G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions // J. Mol. Catal. A Chem. 2003. Vol. 198, № 1–2. P. 317–341.
20. Finney E.E., Finke R.G. Is it homogeneous Pt(II) or heterogeneous $Pt(0)_n$ catalysis? Evidence that Pt(1,5-COD)Cl_2 and Pt(1,5-COD)$(CH_3)_2$ plus H_2 form heterogeneous, nanocluster plus bulk-metal Pt(0) hydrogenation catalysts // Inorganica Chim. Acta. 2006. Vol. 359, № 9. P. 2879–2887.
21. Suzuki A., Yamamoto Y. Cross-coupling Reactions of Organoboranes: An Easy Method for C–C Bonding // Chem. Lett. 2011. Vol. 40, № 9. P. 894–901.
22. Negishi E.-I., Zeng X., Tan Z., Qian M., Hu Q., Huang Z. Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross-Coupling with Organometals Containing Zinc, Aluminum, and Zirconium: The Negishi Coupling // Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. P. 815–889.
23. Haas D., Hammann J.M., Greiner R., Knochel P. Recent Developments in Negishi Cross-Coupling Reactions // ACS Catal. 2016. Vol. 6, № 3. P. 1540–1552.
24. Tamao K., Sumitani K., Kumada M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, № 12. P. 4374–4376.
25. Corriu R.J.P., Masse J.P. Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. Vol. 0, № 3. P. 144a.

26. Knappke C.E.I., Jacobi von Wangelin A. 35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come? // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 10. P. 4948.
27. Sonogashira K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp2-carbon halides // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 653, № 1–2. P. 46–49.
28. Chinchilla R., Nájera C. Recent advances in Sonogashira reactions // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 10. P. 5084.
29. Heck K.F., Nolley J.P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides // J. Org. Chem. 1972. Vol. 37, № 14. P. 2320–2322.
30. Mizoroki T., Mori K., Ozaki A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. Vol. 44, № 2. P. 581–581.
31. Beletskaya I.P., Cheprakov A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // Chem. Rev. 2000. Vol. 100, № 8. P. 3009–3066.
32. Verrier C., Lassalas P., Théveau L., Quéguiner G., Trécourt F., Marsais F., Hoarau C. Recent advances in direct C-H arylation: Methodology, selectivity and mechanism in oxazole series // Beilstein J. Org. Chem. 2011. Vol. 7, № 1. P. 1584–1601.
33. Shibahara F., Murai T. Direct C−H Arylation of Heteroarenes Catalyzed by Palladium/ Nitrogen-Based Ligand Complexes // Asian J. Org. Chem. 2013. Vol. 2, № 8. P. 624–636.
34. Bohra H., Wang M. Direct C–H arylation: a “Greener” approach towards facile synthesis of organic semiconducting molecules and polymers // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 23. P. 11550–11571.
35. Reay A., Neumann L., Fairlamb I. Catalyst Efficacy of Homogeneous and Heterogeneous Palladium Catalysts in the Direct Arylation of Common Heterocycles // Synlett. 2016. Vol. 27, № 08. P. 1211–1216.
36. Guram A.S., Rennels R.A., Buchwald S.L. A Simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines // Angew. Chemie Int. Ed. 1995. Vol. 34, № 12. P. 1348–1350.
37. Louie J., Hartwig J.F. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36, № 21. P. 3609–3612.
38. Ruiz-Castillo P., Buchwald S.L. Applications of Palladium-Catalyzed C-N Cross-Coupling Reactions // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 19. P. 12564–12649.
39. Blaser H.U., Baiker A., Prins R. Heterogeneous catalysis and fine chemicals IV. Amsterdam: Elsevier, 1997. 675 p.
40. Lipshutz B.H., Frieman B.A., Lee C.-T., Lower A., Nihan D.M., Taft B.R. Microwave-Assisted Heterogeneous Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Nickel-in-Charcoal (Ni/C) // Chem. – An Asian J. 2006. Vol. 1, № 3. P. 417–429.

41. Torborg C., Beller M. Recent applications of palladium-catalyzed coupling reactions in the pharmaceutical, agrochemical, and fine chemical industries // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351, № 18. P. 3027–3043.
42. Magano J., Dunetz J.R. Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, № 3. P. 2177–2250.
43. Corbet J.P., Mignani G. Selected patented cross-coupling reaction technologies // Chem. Rev. 2006. Vol. 106, № 7. P. 2651–2710.
44. de Vries J.G. Palladium-Catalysed Coupling Reactions // Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry / ed. Beller M., Blaser H.-U. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. P. 1–34.
45. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // Chem. Rev. 1995. Vol. 95, № 7. P. 2457–2483.
46. Stille J.K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles[New Synthetic Methods(58)] // Angew. Chemie Int. Ed. English. 1986. Vol. 25, № 6. P. 508–524.
47. Hatanaka Y., Hiyama T. Cross-Coupling of Organosilanes with Organic Halides Mediated by Palladium Catalyst and Tris(Diethylamino)Sulfonium Difluorotrimethylsilicate // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53, № 4. P. 918–920.
48. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines // Tetrahedron Lett. 1975. Vol. 16, № 50. P. 4467–4470.
49. Negishi E. ichi. Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross Coupling. A New Selective Method for Carbon-Carbon Bond Formation // Acc. Chem. Res. 1982. Vol. 15, № 11. P. 340–348.
50. Wolfe J.P., Wagaw S., Marcoux J.F., Buchwald S.L. Rational Development of Practical Catalysts for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation // Acc. Chem. Res. 1998. Vol. 31, № 12. P. 805–818.
51. Hartwig J.F. Evolution of a fourth generation catalyst for the amination and thioetherification of aryl halides // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41, № 11. P. 1534–1544.
52. Xue L., Lin Z. Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon-carbon cross-coupling reactions // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 5. P. 1692–1705.
53. Balanta A., Godard C., Claver C., Bunge M., Finster K., Meyer R.L., Skrydstrup T., Shafir A., Vallribera A. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 10. P. 4973.
54. Lamblin M., Nassar-Hardy L., Hierso J.C., Fouquet E., Felpin F.X. Recyclable heterogeneous palladium catalysts in pure water: Sustainable developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji-Trost reactions // Adv. Synth. Catal. 2010. Vol. 352, № 1. P. 33–79.

55. Ellis P.J., Fairlamb I.J.S., Hackett S.F.J., Wilson K., Lee A.F. Evidence for the Surface-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reaction over Palladium Nanoparticles: An Operando XAS Study // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. Vol. 49, № 10. P. 1820–1824.
56. Al-Amin M., Honma T., Hoshiya N., Shuto S., Arisawa M. Ligand-Free Buchwald-Hartwig Aromatic Aminations of Aryl Halides Catalyzed by Low-Leaching and Highly Recyclable Sulfur-Modified Gold-Supported Palladium Material // Adv. Synth. Catal. 2012. Vol. 354, № 6. P. 1061–1068.
57. Wang F., Li C., Sun L.-D., Wu H., Ming T., Wang J., Yu J.C., Yan C.-H. Heteroepitaxial Growth of High-Index-Faceted Palladium Nanoshells and Their Catalytic Performance // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 4. P. 1106–1111.
58. Deraedt C., Astruc D. "Homeopathic" Palladium Nanoparticle Catalysis of Cross Carbon–Carbon Coupling Reactions // Acc. Chem. Res. 2014. Vol. 47, № 2. P. 494–503.
59. Banerjee A., Scott R.W.J. Nanocatalysts for Hiyama, Stille, Kumada, and Negishi C-C Coupling Reactions // Nanocatalysis Synthesis and Applications / ed. Polshettiwar V., Asefa T. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. P. 133–187.
60. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 4. P. 2249–2295.
61. Diallo A.K., Ornelas C., Salmon L., Ruiz Aranzaes J., Astruc D. "Homeopathic" Catalytic Activity and Atom-Leaching Mechanism in Miyaura-Suzuki Reactions under Ambient Conditions with Precise Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles // Angew. Chemie Int. Ed. 2007. Vol. 46, № 45. P. 8644–8648.
62. Astruc D., Ornelas C., Diallo A.K., Ruiz J. Extremely Efficient Catalysis of Carbon-Carbon Bond Formation Using "Click" Dendrimer-Stabilized Palladium Nanoparticles // Molecules. 2010. Vol. 15, № 7. P. 4947–4960.
63. Garcia-Martinez J.C., Lezutekong R., Crooks R.M. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Aqueous, Room-Temperature Catalysts for the Stille Reaction // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 14. P. 5097–5103.
64. Fihri A., Bouhrara M., Nekoueishahraki B., Basset J.M., Polshettiwar V. Nanocatalysts for Suzuki cross-coupling reactions // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 10. P. 5181–5203.
65. Guerra J., Herrero M.A. Hybrid materials based on Pd nanoparticles on carbon nanostructures for environmentally benign C-C coupling chemistry // Nanoscale. 2010. Vol. 2, № 8. P. 1390–1400.
66. Gholinejad M., Naghshbandi Z., Nájera C. Carbon-Derived Supports for Palladium Nanoparticles as Catalysts for Carbon-Carbon Bonds Formation // ChemCatChem. 2019. Vol. 11, № 7. P. 1792–1823.

67. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., McGlacken G., Holmes J.D. Enhanced Catalytic Activity of High-Index Faceted Palladium Nanoparticles in Suzuki–Miyaura Coupling Due to Efficient Leaching Mechanism // ACS Catal. 2014. Vol. 4, № 9. P. 3105–3111.
68. Baumann C.G., De Ornellas S., Reeds J.P., Storr T.E., Williams T.J., Fairlamb I.J.S. Formation and propagation of well-defined Pd nanoparticles (PdNPs) during C–H bond functionalization of heteroarenes: are nanoparticles a moribund form of Pd or an active catalytic species? // Tetrahedron. 2014. Vol. 70, № 36. P. 6174–6187.
69. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., Demma Carà P. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions // ChemCatChem. 2012. Vol. 4, № 4. P. 432–445.
70. Crabtree R.H. Resolving Heterogeneity Problems and Impurity Artifacts in Operationally Homogeneous Transition Metal Catalysts // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, № 3. P. 1536–1554.
71. Pla D., Gómez M. Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Lever for C–H Functionalization // ACS Catal. 2016. Vol. 6, № 6. P. 3537–3552.
72. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a "Cocktail" of Catalysts // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 5. P. 1595–1604.
73. Kashin A.S., Ananikov V.P. Catalytic C-C and C-heteroatom Bond Formation Reactions: in Situ Generated or Preformed Catalysts? Complicated Mechanistic Picture Behind Well-known Experimental Procedures. // J. Org. Chem. 2013. Vol. 78, № 22. P. 11117–11125.
74. García-Melchor M., Braga A.A.C., Lledós A., Ujaque G., Maseras F. Computational perspective on Pd-catalyzed C-C cross-coupling reaction mechanisms // Acc. Chem. Res. 2013. Vol. 46, № 11. P. 2626–2634.
75. Veerakumar P., Thanasekaran P., Lu K.-L., Lin K.-C., Rajagopal S. Computational Studies of Versatile Heterogeneous Palladium-Catalyzed Suzuki, Heck, and Sonogashira Coupling Reactions // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. Vol. 5, № 10. P. 8475–8490.
76. Valencia H., Gil A., Frapper G. Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: A DFT study and molecular orbital analysis // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 33. P. 14141–14153.
77. Nakada K., Ishii A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation // Solid State Commun. 2011. Vol. 151, № 1. P. 13–16.
78. Habenicht B.F., Teng D., Semidey-Flecha L., Sholl D.S., Xu Y. Adsorption and diffusion of 4d and 5d transition metal adatoms on graphene/Ru(0001) and the implications for cluster nucleation // Top. Catal. 2014. Vol. 57, № 1–4. P. 69–79.
79. Wehling T.O., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I. Transition-metal adatoms on graphene: Influence of local Coulomb interactions on chemical bonding and magnetic moments // Phys.

Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2011. Vol. 84, № 23. P. 235110.

80. Polynski M.V., Ananikov V.P. Computational Modeling of Graphene Systems Containing Transition Metal Atoms and Clusters // Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis / ed. Ananikov V.P. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 321–374.
81. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V. Structural defects in graphene // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 1. P. 26–41.
82. Polynski M.V., Ananikov V.P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of "Cocktail"-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // ACS Catal. 2019. Vol. 9, № 5. P. 3991–4005. DOI: https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00207.
83. Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P. Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 43. P. 18815–18821.
84. Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V., Kvashnina K.O., Glatzel P., Ananikov V.P. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // Chem. Sci. 2015. Vol. 6, № 6. P. 3302–3313.
85. Polynski M.V., Pidko E.A. Intermetallic species in the Negishi coupling and their involvement in inhibition pathways // Catal. Sci. Technol. 2019. Vol. 9, № 17. P. 4561–4572.
86. Morrell D.G., Kochi J.K. Mechanistic studies of nickel catalysis in the cross coupling of aryl halides with alkylmetals. Role of arylalkylnickel(II) species as intermediates // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97, № 25. P. 7262–7270.
87. Ananikov V.P. Nickel: The "spirited horse" of transition metal catalysis // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 3. P. 1964–1971.
88. Rothenberg G. Catalysis: Concepts and Green Applications. 2nd Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 320 p.
89. Busch M., Wodrich M.D., Corminboeuf C. A Generalized Picture of C-C Cross-Coupling // ACS Catal. 2017. Vol. 7, № 9. P. 5643–5653.
90. Busch M., Wodrich M.D., Corminboeuf C. Linear scaling relationships and volcano plots in homogeneous catalysis-revisiting the Suzuki reaction // Chem. Sci. 2015. Vol. 6, № 12. P. 6754–6761.
91. Meyer B., Sawatlon B., Heinen S., von Lilienfeld O.A., Corminboeuf C. Machine learning meets volcano plots: computational discovery of cross-coupling catalysts // Chem. Sci. 2018. Vol. 9, № 35. P. 7069–7077.
92. Sawatlon B., Wodrich M.D., Meyer B., Fabrizio A., Corminboeuf C. Data Mining the C−C Cross-Coupling Genome // ChemCatChem. 2019. Vol. 11, № 16. P. 4096–4107.

93. Phapale V.B., Cárdenas D.J. Nickel-catalysed Negishi cross-coupling reactions: scope and mechanisms // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, № 6. P. 1598.

94. Jana R., Pathak T.P., Sigman M.S. Advances in Transition Metal (Pd,Ni,Fe)-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Using Alkyl-organometallics as Reaction Partners // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, № 3. P. 1417–1492.

95. Kurti L., Czako B. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Elsevier Science, 2005. 864 p.

96. DelPozo J., Gioria E., Casares J.A., Álvarez R., Espinet P. Organometallic Nucleophiles and Pd: What Makes $ZnMe_2$ Different? Is Au Like Zn? // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 13. P. 3120–3128.

97. del Pozo J., Pérez-Iglesias M., Álvarez R., Lledós A., Casares J.A., Espinet P. Speciation of $ZnMe_2$, ZnMeCl, and $ZnCl_2$ in Tetrahydrofuran (THF), and Its Influence on Mechanism Calculations of Catalytic Processes // ACS Catal. 2017. Vol. 7, № 5. P. 3575–3583.

98. González-Pérez A.B., Álvarez R., Faza O.N., de Lera Á.R., Aurrecoechea J.M. DFT-Based Insights into Pd–Zn Cooperative Effects in Oxidative Addition and Reductive Elimination Processes Relevant to Negishi Cross-Couplings // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 5. P. 2053–2058.

99. Zhang G., Li J., Deng Y., Miller J.T., Kropf A.J., Bunel E.E., Lei A. Structure–kinetic relationship study of organozinc reagents // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 63. P. 8709.

100. Hunter H.N., Hadei N., Blagojevic V., Patschinski P., Achonduh G.T., Avola S., Bohme D.K., Organ M.G. Identification of a Higher-Order Organozincate Intermediate Involved in Negishi Cross-Coupling Reactions by Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy // Chem. - A Eur. J. 2011. Vol. 17, № 28. P. 7845–7851.

101. McCann L.C., Hunter H.N., Clyburne J.A.C., Organ M.G. Higher-Order Zincates as Transmetalators in Alkyl-Alkyl Negishi Cross-Coupling // Angew. Chemie Int. Ed. 2012. Vol. 51, № 28. P. 7024–7027.

102. McCann L.C., Organ M.G. On The Remarkably Different Role of Salt in the Cross-Coupling of Arylzincs From That Seen With Alkylzincs // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. Vol. 53, № 17. P. 4386–4389.

103. Driver M.S., Hartwig J.F. Carbon-nitrogen-bond-forming reductive elimination of arylamines from palladium(II) phosphine complexes // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119, № 35. P. 8232–8245.

104. Hartwig J.F., Richards S., Barañano D., Paul F. Influences on the relative rates for C-N bond-forming reductive elimination and β-hydrogen elimination of amides. A case study on the origins of competing reduction in the palladium-catalyzed amination of aryl halides // J. Am. Chem. Soc.

1996. Vol. 118, № 15. P. 3626–3633.

105. Driver M.S., Hartwig J.F. A Rare, Low-Valent Alkylamido Complex, a Diphenylamido Complex, and Their Reductive Elimination of Amines by Three-Coordinate Intermediates // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117, № 16. P. 4708–4709.
106. Widenhoefer R.A., Buchwald S.L. Halide and Amine Influence in the Equilibrium Formation of Palladium Tris(o-tolyl)phosphine Mono(amine) Complexes from Palladium Aryl Halide Dimers // Organometallics. 1996. Vol. 15, № 12. P. 2755–2763.
107. Dorel R., Grugel C.P., Haydl A.M. The Buchwald–Hartwig Amination After 25 Years // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 48. P. 17118–17129.
108. Forero-Cortés P.A., Haydl A.M. The 25th Anniversary of the Buchwald-Hartwig Amination: Development, Applications, and Outlook // Org. Process Res. Dev. 2019. Vol. 23, № 8. P. 1478–1483.
109. Lafrance M., Fagnou K. Palladium-catalyzed benzene arylation: Incorporation of catalytic pivalic acid as a proton shuttle and a key element in catalyst design // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 51. P. 16496–16497.
110. Hazari N., Melvin P.R., Beromi M.M. Well-defined nickel and palladium precatalysts for cross-coupling // Nat. Rev. Chem. 2017. Vol. 1, № 3. P. 0025.
111. Stambuli J.P., Bühl M., Hartwig J.F. Synthesis, characterization, and reactivity of monomeric, arylpalladium halide complexes with a hindered phosphine as the only dative ligand // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 32. P. 9346–9347.
112. Carrow B.P., Hartwig J.F. Ligandless, Anionic, Arylpalladium Halide Intermediates in the Heck Reaction // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 1. P. 79–81.
113. Albéniz A.C., Espinet P., Martín-Ruiz B., Milstein D. Catalytic system for the Heck reaction of fluorinated haloaryls // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 15. P. 3679–3684.
114. Molina De La Torre J.A., Espinet P., Albéniz A.C. Solvent-induced reduction of palladium-aryls, a potential interference in Pd catalysis // Organometallics. 2013. Vol. 32, № 19. P. 5428–5434.
115. Miyaura N., Yamada K., Suzuki A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides // Tetrahedron Lett. 1979. Vol. 20, № 36. P. 3437–3440.
116. Littke A.F., Dai C., Fu G.C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, № 17. P. 4020–4028.
117. Kataoka N., Shelby Q., Stambuli J.P., Hartwig J.F. Air Stable, Sterically Hindered Ferrocenyl Dialkylphosphines for Palladium-catalyzed C-C, C-N, and C-O Bond-forming Cross-couplings // J. Org. Chem. 2002. Vol. 67, № 16. P. 5553–5566.

118. Colacot T.J., Shea H.A. $Cp_2Fe(PR_2)_2PdCl_2$ (R = *i*-Pr, *t*-Bu) Complexes as Air-Stable Catalysts for Challenging Suzuki Coupling Reactions // Org. Lett. 2004. Vol. 6, № 21. P. 3731–3734.

119. Ackermann L. Carboxylate-assisted transition-metal-catalyzed C-H bond functionalizations: Mechanism and scope // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, № 3. P. 1315–1345.

120. Marion N., Navarro O., Mei J., Stevens E.D., Scott N.M., Nolan S.P. Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig reactions // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 12. P. 4101–4111.

121. O'Brien C.J., Kantchev E.A.B., Valente C., Hadei N., Chass G.A., Lough A., Hopkinson A.C., Organ M.G. Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction // Chem. - A Eur. J. 2006. Vol. 12, № 18. P. 4743–4748.

122. Melvin P.R., Nova A., Balcells D., Dai W., Hazari N., Hruszkewycz D.P., Shah H.P., Tudge M.T. Design of a Versatile and Improved Precatalyst Scaffold for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: $(\eta^3\text{-1-}^t\text{Bu-indenyl})_2(\mu\text{-Cl})_2Pd_2$ // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 6. P. 3680–3688.

123. Nelson D.J., Nolan S.P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 16. P. 6723–6753.

124. Hahn F.E., Jahnke M.C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry // Angew. Chemie Int. Ed. 2008. Vol. 47, № 17. P. 3122–3172.

125. Szilvási T., Veszprémi T. Internal Catalytic Effect of Bulky NHC Ligands in Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction // ACS Catal. 2013. Vol. 3, № 9. P. 1984–1991.

126. Zhang Y., Lavigne G., Lugan N., César V. Buttressing Effect as a Key Design Principle towards Highly Efficient Palladium/N-Heterocyclic Carbene Buchwald-Hartwig Amination Catalysts // Chem. - A Eur. J. 2017. Vol. 23, № 55. P. 13792–13801.

127. Herrmann W.A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis // Angew. Chemie Int. Ed. 2002. Vol. 41, № 8. P. 1290–1309.

128. Eremin D.B., Denisova E.A., Yu. Kostyukovich A., Martens J., Berden G., Oomens J., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Ionic Pd/NHC Catalytic System Enables Recoverable Homogeneous Catalysis: Mechanistic Study and Application in the Mizoroki–Heck Reaction // Chem. – A Eur. J. 2019. Vol. 25, № 72. P. 16564–16572.

129. Bonney K.J., Schoenebeck F. Experiment and computation: a combined approach to study the reactivity of palladium complexes in oxidation states 0 to IV // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43, № 18. P. 6609.

130. Molnár Á. Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon-carbon Coupling Reactions // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, № 3. P. 2251–2320.

131. Shabbir S., Lee S., Lim M., Lee H., Ko H., Lee Y., Rhee H. Pd nanoparticles on reverse phase

silica gel as recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction and hydrogenation in water // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 846. P. 296–304.

132. Narayanan R., El-Sayed M.A. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 27. P. 8340–8347.
133. Li Y., Hong X.M., Collard D.M., El-Sayed M.A. Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution // Org. Lett. 2000. Vol. 2, № 15. P. 2385–2388.
134. Li Y., Boone E., El-Sayed M.A. Size effects of PVP-Pd nanoparticles on the catalytic Suzuki reactions in aqueous solution // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 12. P. 4921–4925.
135. Tarnowicz S., Alsalahi W., Mieczyńska E., Trzeciak A.M. Heck arylation of allyl alcohol catalyzed by Pd(0) nanoparticles // Tetrahedron. 2017. Vol. 73, № 38. P. 5605–5612.
136. Reay A.J., Fairlamb I.J.S. Catalytic C–H bond functionalisation chemistry: the case for quasi-heterogeneous catalysis // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, № 91. P. 16289–16307.
137. Santoro S., Kozhushkov S.I., Ackermann L., Vaccaro L. Heterogeneous catalytic approaches in C-H activation reactions // Green Chem. 2016. Vol. 18, № 12. P. 3471–3493.
138. Cini E., Petricci E., Taddei M. Pd/C Catalysis under Microwave Dielectric Heating // Catalysts. 2017. Vol. 7, № 12. P. 89.
139. Yin L., Liebscher J. Carbon-carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts // Chem. Rev. 2007. Vol. 107, № 1. P. 133–173.
140. Liu S.Y., Li H.Y., Shi M.M., Jiang H., Hu X.L., Li W.Q., Fu L., Chen H.Z. Pd/C as a clean and effective heterogeneous catalyst for C-C couplings toward highly pure semiconducting polymers // Macromolecules. 2012. Vol. 45, № 22. P. 9004–9009.
141. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 384. P. 1–20.
142. Liu J., Deng Y., Wang H., Zhang H., Yu G., Wu B., Zhang H., Li Q., Marder T.B., Yang Z., Lei A. Effective Pd-nanoparticle (PdNP)-catalyzed negishi coupling involving alkylzinc reagents at room temperature // Org. Lett. 2008. Vol. 10, № 13. P. 2661–2664.
143. Moore L.R., Vicic D.A. A Heterogeneous-Catalyst-Based, Microwave-Assisted Protocol for the Synthesis of 2,2′-Bipyridines // Chem. – An Asian J. 2008. Vol. 3, № 6. P. 1046–1049.
144. Lipshutz B.H., Blomgren P.A. Nickel on charcoal ('Ni/C'): An expedient and inexpensive heterogeneous catalyst for cross-couplings between aryl chlorides and organometallics. I. Functionalized organozinc reagents // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, № 24. P. 5819–5820.
145. Lipshutz B.H., Sclafani J.A., Blomgren P.A. Biaryls via Suzuki Cross-Couplings Catalyzed by Nickel on Charcoal // Tetrahedron. 2000. Vol. 56, № 15. P. 2139–2144.
146. Lipshutz B.H., Tomioka T., Blomgren P.A., Sclafani J.A. Kumada couplings catalyzed by nickel

on charcoal (Ni/C) // Inorganica Chim. Acta. 1999. Vol. 296, № 1. P. 164–169.

147. Tasler S., Lipshutz B.H. Nickel-on-charcoal-catalyzed Aromatic Aminations and Kumada Couplings: Mechanistic and Synthetic Aspects // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68, № 4. P. 1190–1199.
148. Lipshutz B.H., Ueda H. Aromatic Aminations by Heterogeneous Ni^0/C catalysis // Angew. Chemie Int. Ed. 2000. Vol. 39, № 24. P. 4492–4494.
149. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 624 p.
150. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / под ред. Минкин В.И., Гринь Ю.Н. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 495 с.
151. Thilgen C., Diederich F. Structural Aspects of Fullerene Chemistry - a Journey Through Fullerene Chirality // Chem. Rev. 2006. Vol. 106, № 12. P. 5049–5135.
152. Popov A.A., Yang S., Dunsch L. Endohedral Fullerenes // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 8. P. 5989–6113.
153. Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 11. P. 4744–4822.
154. Ryu H., Park J., Kim H.K., Park J.Y., Kim S.T., Baik M.H. Pitfalls in Computational Modeling of Chemical Reactions and How to Avoid Them // Organometallics. 2018. Vol. 37, № 19. P. 3228–3239.
155. Lu Y.H., Chen W., Feng Y.P., He P.M. Tuning the Electronic Structure of Graphene by an Organic Molecule // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, № 1. P. 2–5.
156. Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Adsorbates on graphene: Impurity states and electron scattering // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 476, № 4–6. P. 125–134.
157. Bermudez V.M., Robinson J.T. Effects of molecular adsorption on the electronic structure of single-layer graphene // Langmuir. 2011. Vol. 27, № 17. P. 11026–11036.
158. Hobza P. Calculations on noncovalent interactions and databases of benchmark interaction energies // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45, № 4. P. 663–672.
159. Mardirossian N., Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals // Mol. Phys. 2017. Vol. 115, № 19. P. 2315–2372.
160. Řezáč J., Hobza P. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5038–5071.

161. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 48. P. 32184–32215.

162. Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G., Bannwarth C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5105–5154.

163. Kim M., Kim W.J., Lee E.K., Lebègue S., Kim H. Recent development of atom-pairwise van der Waals corrections for density functional theory: From molecules to solids // Int. J. Quantum Chem. 2016. Vol. 116, № 8. P. 598–607.

164. Bursch M., Caldeweyher E., Hansen A., Neugebauer H., Ehlert S., Grimme S. Understanding and Quantifying London Dispersion Effects in Organometallic Complexes // Acc. Chem. Res. 2019. Vol. 52, № 1. P. 258–266.

165. Goerigk L., Kruse H., Grimme S. Benchmarking Density Functional Methods against the S66 and S66x8 Datasets for Non-Covalent Interactions // ChemPhysChem. 2011. Vol. 12, № 17. P. 3421–3433.

166. Jurečka P., Černý J., Hobza P., Salahub D.R. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with *ab initio* quantum mechanics calculations // J. Comput. Chem. 2007. Vol. 28, № 2. P. 555–569.

167. Kruse H., Grimme S. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136, № 15. P. 154101.

168. Brandenburg J.G., Alessio M., Civalleri B., Peintinger M.F., Bredow T., Grimme S. Geometrical Correction for the Inter- and Intramolecular Basis Set Superposition Error in Periodic Density Functional Theory Calculations // J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 117, № 38. P. 9282–9292.

169. Brandenburg J.G., Grimme S. Dispersion corrected Hartree–Fock and density functional theory for organic crystal structure prediction // Top. Curr. Chem. 2014. Vol. 345. P. 1–24.

170. Rubeš M., Kysilka J., Nachtigall P., Bludský O. DFT/CC investigation of physical adsorption on a graphite (0001) surface // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12, № 24. P. 6438–6444.

171. McNamara J.P., Hillier I.H. Semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections for the accurate prediction of the full range of intermolecular interactions in biomolecules // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9, № 19. P. 2362–2370.

172. Řezáč J., Fanfrlík J., Salahub D., Hobza P. Semiempirical quantum chemical PM6 method augmented by dispersion and H-bonding correction terms reliably describes various types of noncovalent complexes // J. Chem. Theory Comput. 2009. Vol. 5, № 7. P. 1749–1760.

173. Řezáč J., Hobza P. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, № 1. P. 141–151.

174. Hostaš J., Řezáč J., Hobza P. On the performance of the semiempirical quantum mechanical PM6 and PM7 methods for noncovalent interactions // Chem. Phys. Lett. 2013. Vol. 568–569. P. 161–166.

175. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, № 13. P. 6158–6170.

176. Hamprecht F.A., Cohen A.J., Tozer D.J., Handy N.C. Development and assessment of new exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 15. P. 6264–6271.

177. Chai J. Da, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10, № 44. P. 6615–6620.

178. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.

179. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, № 14. P. 146401.

180. Janthon P., Luo S., Kozlov S.M., Viñes F., Limtrakul J., Truhlar D.G., Illas F. Bulk properties of transition metals: A challenge for the design of universal density functionals // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 9. P. 3832–3839.

181. Viñes F., Gomes J.R.B., Illas F. Understanding the reactivity of metallic nanoparticles: beyond the extended surface model for catalysis // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43, № 14. P. 4922–4939.

182. Chen M., Craciun R., Hoffman N., Dixon D.A. Ligand Bond Energies in *cis*- and *trans*-[L-Pd$(PH_3)_2$Cl]$^+$ Complexes from Coupled Cluster Theory (CCSD(T)) and Density Functional Theory // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 24. P. 13195–13203.

183. Jacobsen H., Cavallo L. On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution: The Role of Dispersive Interactions // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13, № 2. P. 562–569.

184. Steinmetz M., Grimme S. Benchmark Study of the Performance of Density Functional Theory for Bond Activations with (Ni,Pd)-Based Transition-Metal Catalysts // ChemistryOpen. 2013. Vol. 2, № 3. P. 115–124.

185. Weymuth T., Couzijn E.P.A., Chen P., Reiher M. New Benchmark Set of Transition-Metal Coordination Reactions for the Assessment of Density Functionals // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 8. P. 3092–3103.

186. Dohm S., Hansen A., Steinmetz M., Grimme S., Checinski M.P. Comprehensive Thermochemical

Benchmark Set of Realistic Closed-Shell Metal Organic Reactions // J. Chem. Theory Comput. 2018. Vol. 14, № 5. P. 2596–2608.

187. Moseler M., Häkkinen H., Landman U. Supported magnetic nanoclusters: Soft landing of Pd clusters on a MgO surface // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, № 17. P. 176103/1-176103/4.
188. Granatier J., Lazar P., Otyepka M., Hobza P. The nature of the binding of Au, Ag, and Pd to benzene, coronene, and graphene: From Benchmark CCSD(T) calculations to plane-wave DFT calculations // J. Chem. Theory Comput. 2011. Vol. 7, № 11. P. 3743–3755.
189. Zólyomi V., Rusznyák Á., Kürti J., Lambert C.J. First principles study of the binding of 4d and 5d transition metals to graphene // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 43. P. 18548–18552.
190. Ishii A., Yamamoto M., Asano H., Fujiwara K. DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization // J. Phys. Conf. Ser. 2008. Vol. 100, № 5. P. 52087.
191. Furlan S., Giannozzi P. The interactions of nitrogen dioxide with graphene-stabilized Rh clusters: A DFT study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 38. P. 15896–15904.
192. Cabria I., López M.J., Alonso J.A. Theoretical study of the transition from planar to three-dimensional structures of palladium clusters supported on graphene // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2010. Vol. 81, № 3. P. 035403.
193. Fampiou I., Ramasubramaniam A. Binding of Pt nanoclusters to point defects in graphene: Adsorption, morphology, and electronic structure // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 11. P. 6543–6555.
194. Liu X., Meng C., Han Y. Unique reactivity of Fe nanoparticles-defective graphene composites toward NH_x (x = 0, 1, 2, 3) adsorption: A first-principles study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 43. P. 15036–15045.
195. Liu X., Meng C., Han Y. Substrate-mediated enhanced activity of Ru nanoparticles in catalytic hydrogenation of benzene // Nanoscale. 2012. Vol. 4, № 7. P. 2288–2295.
196. López-Corral I., Germán E., Juan A., Volpe M.A., Brizuela G.P. DFT study of hydrogen adsorption on palladium decorated graphene // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 10. P. 4315–4323.
197. Cabria I., López M.J., Fraile S., Alonso J.A. Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on palladium clusters supported on graphene // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 40. P. 21179–21189.
198. Psofogiannakis G.M., Froudakis G.E. DFT Study of the hydrogen spillover mechanism on pt-doped graphite // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 33. P. 14908–14915.
199. Zhou M., Zhang A., Dai Z., Zhang C., Feng Y.P. Greatly enhanced adsorption and catalytic activity of Au and Pt clusters on defective graphene // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 19.

P. 194704.

200. Yang Y., Reber A.C., Gilliland S.E., Castano C.E., Gupton B.F., Khanna S.N. More than just a support: Graphene as a solid-state ligand for palladium-catalyzed cross-coupling reactions // J. Catal. 2018. Vol. 360. P. 20–26.
201. Gilliland S.E., Tengco J.M.M., Yang Y., Regalbuto J.R., Castano C.E., Gupton B.F. Electrostatic adsorption-microwave synthesis of palladium nanoparticles on graphene for improved cross-coupling activity // Appl. Catal. A Gen. 2018. Vol. 550. P. 168–175.
202. Pentsak E.O., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Noninnocent nature of carbon support in metal/carbon catalysts: Etching/pitting vs nanotube growth under microwave irradiation // ACS Catal. 2014. Vol. 4, № 11. P. 3806–3814.
203. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
204. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27, № 15. P. 1787–1799.
205. Heinz H., Pramanik C., Heinz O., Ding Y., Mishra R.K., Marchon D., Flatt R.J., Estrela-Lopis I., Llop J., Moya S., Ziolo R.F. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications // Surf. Sci. Rep. 2017. Vol. 72, № 1. P. 1–58.
206. Zhao F., Murakami K., Shirai M., Arai M. Recyclable homogeneous/heterogeneous catalytic systems for heck reaction through reversible transfer of palladium species between solvent and support // J. Catal. 2000. Vol. 194, № 2. P. 479–483.
207. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. // Dalt. Trans. 2006. Vol. 0, № 3. P. 421–429.
208. de Vries A.H.M., Mulders J.M.C.A., Mommers J.H.M., Henderickx H.J.W., de Vries J.G. Homeopathic ligand-free palladium as a catalyst in the heck reaction. A comparison with a palladacycle. // Org. Lett. 2003. Vol. 5, № 18. P. 3285–3288.
209. de Vries A.H.M., Parlevliet F.J., Schmieder-van de Vondervoort L., Mommers J.H.M., Henderickx H.J.W., Walet M.A.M., de Vries J.G. A Practical Recycle of a Ligand-Free Palladium Catalyst for Heck Reactions // Adv. Synth. Catal. 2002. Vol. 344, № 9. P. 996–1002.
210. Thathagar M.B., ten Elshof J.E., Rothenberg G. Pd Nanoclusters in C-C Coupling Reactions: Proof of Leaching // Angew. Chemie Int. Ed. 2006. Vol. 45, № 18. P. 2886–2890.
211. Köhler K., Heidenreich R.G., Krauter J.G.E., Pietsch J. Highly Active Palladium/Activated Carbon Catalysts for Heck Reactions: Correlation of Activity, Catalyst Properties, and Pd Leaching // Chem. - A Eur. J. 2002. Vol. 8, № 3. P. 622–631.
212. Heidenreich R.G., Krauter J.G.E., Pietsch J., Köhler K. Control of Pd leaching in Heck reactions of bromoarenes catalyzed by Pd supported on activated carbon // J. Mol. Catal. A Chem. 2002.

Vol. 182–183. P. 499–509.

213. Beletskaya I.P., Cheprakov A. V. Palladacycles in catalysis − critical survey // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689, № 24. P. 4055–4082.

214. Beletskaya I.P., Kashin A.N., Karlstedt N.B., Mitin A. V., Cheprakov A. V., Kazankov G.M. NC-palladacycles as highly effective cheap precursors for the phosphine-free Heck reactions // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 622, № 1–2. P. 89–96.

215. Phan N.T.S., Van Der Sluys M., Jones C.W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348, № 6. P. 609–679.

216. Leyva-Pérez A., Oliver-Meseguer J., Rubio-Marqués P., Corma A. Water-Stabilized Three- and Four-Atom Palladium Clusters as Highly Active Catalytic Species in Ligand-Free C—C Cross-Coupling Reactions // Angew. Chemie Int. Ed. 2013. Vol. 52, № 44. P. 11554–11559.

217. Collins G., Holmes J.D. Engineering Metallic Nanoparticles for Enhancing and Probing Catalytic Reactions // Adv. Mater. 2016. Vol. 28, № 27. P. 5689–5695.

218. Astruc D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon−Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 6. P. 1884–1894.

219. de Vries J.G. When Does Catalysis with Transition Metal Complexes Turn into Catalysis by Nanoparticles? // Selective Nanocatalysts and Nanoscience / ed. Zecchina A., Bordiga S., Groppo E. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 73–103.

220. Alimardanov A., Schmieder-van de Vondervoort L., de Vries A.H.M., de Vries J.G. Use of “Homeopathic” Ligand-Free Palladium as Catalyst for Aryl-Aryl Coupling Reactions // Adv. Synth. Catal. 2004. Vol. 346, № 13–15. P. 1812–1817.

221. Reetz M., de Vries J. Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading // Chem. Commun. 2004. Vol. 198, № 14. P. 1559.

222. Gonda Z., Tolnai G.L., Novák Z. Dramatic Impact of ppb Levels of Palladium on the “Copper-Catalyzed” Sonogashira Coupling // Chem. – A Eur. J. 2010. Vol. 16, № 39. P. 11822–11826.

223. Popa C., Zhu T., Tranca I., Kaghazchi P., Jacob T., Hensen E.J.M., Kaghazchi P., Balmes O., Rijn R. van, Andersen J.N., Deppert K., Bluhm H., Liu Z., Grass M.E., Hävecker M., Lundgren E. Structure of palladium nanoparticles under oxidative conditions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, № 3. P. 2268–2273.

224. Collins G., Schmidt M., O’Dwyer C., Holmes J.D., McGlacken G.P. The origin of shape sensitivity in palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling reactions. // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. Vol. 53, № 16. P. 4142–4145.

225. Kim M., Kim Y., Hong J.W., Ahn S., Kim W.Y., Han S.W. The facet-dependent enhanced

catalytic activity of Pd nanocrystals // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 67. P. 9454–9457.

226. Chernyshev V.M., Astakhov A. V., Chikunov I.E., Tyurin R. V., Eremin D.B., Ranny G.S., Khrustalev V.N., Ananikov V.P. Pd and Pt Catalyst Poisoning in the Study of Reaction Mechanisms: What Does the Mercury Test Mean for Catalysis? // ACS Catal. 2019. Vol. 9, № 4. P. 2984–2995.
227. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the mizoroki-heck and suzuki-miyaura reactions: Problems and prospects // Kinet. Catal. 2012. Vol. 53, № 6. P. 714–730.
228. Meek S.J., Pitman C.L., Miller A.J.M. Deducing Reaction Mechanism: A Guide for Students, Researchers, and Instructors // J. Chem. Educ. 2016. Vol. 93, № 2. P. 275–286.
229. Bayram E., Linehan J.C., Fulton J.L., Roberts J.A.S., Szymczak N.K., Smurthwaite T.D., Özkar S., Balasubramanian M., Finke R.G. Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Derived from $[RhCp^*Cl_2]_2$? *In Operando* XAFS, Kinetic, and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for Subnanometer Rh_4 Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 46. P. 18889–18902.
230. Stein J., Lewis L.N., Gao Y., Scott R.A. In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, № 15. P. 3693–3703.
231. Gorunova O.N., Livantsov M. V., Grishin Y.K., Ilyin M.M., Kochetkov K.A., Churakov A. V., Kuz'Mina L.G., Khrustalev V.N., Dunina V. V. Evidence on palladacycle-retaining pathway for Suzuki coupling. Inapplicability of Hg-drop test for palladacycle catalysed reactions // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 737. P. 59–63.
232. Kashin A.N., Ganina O.G., Cheprakov A. V., Beletskaya I.P. The Direct Non-Perturbing Leaching Test in the Phosphine-Free Suzuki-Miyaura Reaction Catalyzed by Palladium Nanoparticles // ChemCatChem. 2015. Vol. 7, № 14. P. 2113–2121.
233. Crabtree R.H. Deactivation in Homogeneous Transition Metal Catalysis: Causes, Avoidance, and Cure // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 1. P. 127–150.
234. Evans J., O'Neill L., Kambhampati V.L., Rayner G., Turin S., Genge A., Dent A.J., Neisius T., Macleod D.N., Ramsdale C.M., Salvini G. Structural characterisation of solution species implicated in the palladium-catalysed Heck reaction by Pd K-edge X-ray absorption spectroscopy: palladium acetate as a catalyst precursor // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2002. Vol. 1, № 10. P. 2207–2212.
235. Amatore C., Jutand A. Anionic Pd(0) and Pd(II) intermediates in palladium-catalyzed heck and cross-coupling reactions // Acc. Chem. Res. 2000. Vol. 33, № 5. P. 314–321.
236. Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J. Structural and mechanistic studies of Pd-catalyzed C-C bond

formation: The case of carbonylation and Heck reaction // Coord. Chem. Rev. 2005. Vol. 249, № 21–22. P. 2308–2322.

237. Canseco-Gonzalez D., Gniewek A., Szulmanowicz M., Müller-Bunz H., Trzeciak A.M., Albrecht M. PEPPSI-Type Palladium Complexes Containing Basic 1,2,3-Triazolylidene Ligands and Their Role in Suzuki-Miyaura Catalysis // Chem. - A Eur. J. 2012. Vol. 18, № 19. P. 6055–6062.
238. Górna M., Szulmanowicz M.S., Gniewek A., Tylus W., Trzeciak A.M. Recyclable Pd(0)-Pd(II) composites formed from Pd(II) dimers with NHC ligands under Suzuki–Miyaura conditions // J. Organomet. Chem. 2015. Vol. 785. P. 92–99.
239. Sommer W.J., Yu K., Sears J.S., Ji Y., Zheng X., Davis R.J., Sherrill C.D., Jones C.W., Week M. Investigations into the stability of tethered palladium(II) pincer complexes during heck catalysis // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 18. P. 4351–4361.
240. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by Palladium Pincer Complexes // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, № 3. P. 2048–2076.
241. Sigeev A.S., Peregudov A.S., Cheprakov A. V., Beletskaya I.P. The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the “Phosphine-Free” Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Reactions // Adv. Synth. Catal. 2015. Vol. 357, № 2–3. P. 417–429.
242. Astakhov A. V., Khazipov O. V., Chernenko A.Y., Pasyukov D. V., Kashin A.S., Gordeev E.G., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. A New Mode of Operation of Pd-NHC Systems Studied in a Catalytic Mizoroki-Heck Reaction // Organometallics. 2017. Vol. 36, № 10. P. 1981–1992.
243. Khazipov O. V., Shevchenko M.A., Chernenko A.Y., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Eremin D.B., Zubavichus Y. V., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Fast and Slow Release of Catalytically Active Species in Metal/NHC Systems Induced by Aliphatic Amines // Organometallics. 2018. Vol. 37, № 9. P. 1483–1492.
244. Chernyshev V., Denisova E., Eremin D., Ananikov V. The key role of R-NHC couplings (R = C, H, heteroatom) and M-NHC bond cleavage in the evolution of M/NHC complexes and formation of catalytically active species // Chem. Sci. 2020. Vol. 11, № 27. P. 6957–6977.
245. Danopoulos A.A., Tsoureas N., Green J.C., Hursthouse M.B. Migratory insertion in N-heterocyclic carbene complexes of palladium; an experimental and DFT study // Chem. Commun. 2003. Vol. 3, № 6. P. 756–757.
246. Dioumaev V.K., Szalda D.J., Hanson J., Franz J.A., Bullock R.M. An N-heterocyclic carbene as a bidentate hemilabile ligand: A synchrotron X-ray diffraction and density functional theory study // Chem. Commun. 2003. Vol. 9, № 14. P. 1670–1671.
247. Nielsen D.J., Magill A.M., Yates B.F., Cavell K.J., Skelton B.W., White A.H. Experimental and computational study of a reductive elimination mechanism in a methyl-Pd(II)-CNC carbene

complex // Chem. Commun. 2002. Vol. 8, № 21. P. 2500–2501.

248. Gordeev E.G., Ananikov V.P. Switching the Nature of Catalytic Centers in Pd/NHC Systems by Solvent Effect Driven Non-Classical R-NHC Coupling // J. Comput. Chem. 2019. Vol. 40, № 1. P. 191–199.
249. Chernyshev V.M., Khazipov O. V., Shevchenko M.A., Chernenko A.Y., Astakhov A. V., Eremin D.B., Pasyukov D. V., Kashin A.S., Ananikov V.P. Revealing the unusual role of bases in activation/deactivation of catalytic systems: O–NHC coupling in M/NHC catalysis // Chem. Sci. 2018. Vol. 9, № 25. P. 5564–5577.
250. Gordeev E.G., Eremin D.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Influence of R–NHC Coupling on the Outcome of R–X Oxidative Addition to Pd/NHC Complexes (R = Me, Ph, Vinyl, Ethynyl) // Organometallics. 2018. Vol. 37, № 5. P. 787–796.
251. Astakhov A. V., Soliev S.B., Gordeev E.G., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Relative stabilities of M/NHC complexes (M = Ni, Pd, Pt) against R-NHC, X-NHC and X-X couplings in M(0)/M(II) and M(II)/M(IV) catalytic cycles: a theoretical study // Dalt. Trans. 2019. Vol. 48, № 45. P. 17052–17062.
252. Beletskaya I.P., Kashin A.N., Khotina I.A., Khokhlov A.R. Efficient and Recyclable Catalyst of Palladium Nanoparticles Stabilized by Polymer Micelles Soluble in Water for Suzuki-Miyaura Reaction, Ostwald Ripening Process with Palladium Nanoparticles // Synlett. 2008. Vol. 2008, № 10. P. 1547–1552.
253. Hu J., Liu Y. Pd Nanoparticle Aging and its Implications in the Suzuki Cross-coupling Reaction // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 6. P. 2121–2123.
254. Howard A., Mitchell C.E.J., Egdell R.G. Real time STM observation of Ostwald ripening of Pd nanoparticles on TiO_2(1 1 0) at elevated temperature // Surf. Sci. 2002. Vol. 515, № 2–3. P. L504–L508.
255. Imre Á., Beke D.L., Gontier-Moya E., Szabó I.A., Gillet E. Surface Ostwald ripening of Pd nanoparticles on the MgO (100) surface // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2000. Vol. 71, № 1. P. 19–22.
256. Datye A.K., Xu Q., Kharas K.C., McCarty J.M. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? // Catal. Today. 2006. Vol. 111, № 1–2. P. 59–67.
257. Stirling A., Nair N.N., Lledós A., Ujaque G. Challenges in modelling homogeneous catalysis: new answers from ab initio molecular dynamics to the controversy over the Wacker process // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43, № 14. P. 4940–4952.
258. Musaev D.G., Figg T.M., Kaledin A.L. Versatile reactivity of Pd-catalysts: Mechanistic features of the mono-N-protected amino acid ligand and cesium-halide base in Pd-catalyzed C-H bond

functionalization // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43, № 14. P. 5009–5031.

259. Burello E., Farrusseng D., Rothenberg G. Combinatorial Explosion in Homogeneous Catalysis: Screening 60,000 Cross-Coupling Reactions // Adv. Synth. Catal. 2004. Vol. 346, № 13–15. P. 1844–1853.
260. Chang C.-R., Zhao Z.-J., Köhler K., Genest A., Li J., Rösch N. Theoretical study on the leaching of palladium in a CO atmosphere // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2, № 11. P. 2238.
261. Prechtl M.H.G., Scholten J.D., Dupont J. Carbon-Carbon Cross Coupling Reactions in Ionic Liquids Catalysed by Palladium Metal Nanoparticles // Molecules. 2010. Vol. 15, № 5. P. 3441–3461.
262. Zvereva E.E., Katsyuba S.A., Dyson P.J., Aleksandrov A. V. Solvation of Palladium Clusters in an Ionic Liquid: A QM/MM Molecular Dynamics Study // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 8. P. 4596–4604.
263. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A “chain-of-spheres” algorithm for the Hartree-Fock exchange // Chem. Phys. 2009. Vol. 356, № 1–3. P. 98–109.
264. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8, № 9. P. 1057.
265. Weigend F., Ahlrichs R. 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. Vol. 7, № 18. P. 3297.
266. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
267. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. 2007. Vol. 13, № 12. P. 1173–1213.
268. Canongia Lopes J.N., Pádua A.A.H. CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling // Theor. Chem. Acc. 2012. Vol. 131, № 3. P. 1–11.
269. Zvereva E.E., Katsyuba S.A., Dyson P.J., Aleksandrov A. V. Leaching from Palladium Nanoparticles in an Ionic Liquid Leads to the Formation of Ionic Monometallic Species // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8, № 15. P. 3452–3456.
270. Ramezani-Dakhel H., Mirau P.A., Naik R.R., Knecht M.R., Heinz H. Stability, surface features, and atom leaching of palladium nanoparticles: toward prediction of catalytic functionality // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 15. P. 5488.
271. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. Accurate Simulation of Surfaces and Interfaces of

Face-Centered Cubic Metals Using 12−6 and 9−6 Lennard-Jones Potentials // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, № 44. P. 17281–17290.

272. Bedford N.M., Ramezani-Dakhel H., Slocik J.M., Briggs B.D., Ren Y., Frenkel A.I., Petkov V., Heinz H., Naik R.R., Knecht M.R. Elucidation of Peptide-Directed Palladium Surface Structure for Biologically Tunable Nanocatalysts // ACS Nano. 2015. Vol. 9, № 5. P. 5082–5092.
273. Heinz H., Lin T.J., Kishore Mishra R., Emami F.S. Thermodynamically Consistent Force Fields for the Assembly of Inorganic, Organic, and Biological Nanostructures: The INTERFACE Force Field // Langmuir. 2013. Vol. 29, № 6. P. 1754–1765.
274. Zereini F., Alsenz H., Wiseman C.L.S., Püttmann W., Reimer E., Schleyer R., Bieber E., Wallasch M. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution // Sci. Total Environ. 2012. Vol. 416. P. 261–268.
275. Smichowski P., Gómez D., Frazzoli C., Caroli S. Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter // Appl. Spectrosc. Rev. 2008. Vol. 43, № 1. P. 23–49.
276. Wang Y., Li X. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts // Procedia Engineering. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 45. P. 1004–1009.
277. Mieczyńska E., Gniewek A., Trzeciak A.M. Spent automotive three-way catalysts towards C-C bond forming reactions // Appl. Catal. A Gen. 2012. Vol. 421–422. P. 148–153.
278. Wiseman C.L.S., Niu J., Levesque C., Chénier M., Rasmussen P.E. An assessment of the inhalation bioaccessibility of platinum group elements in road dust using a simulated lung fluid // Environ. Pollut. 2018. Vol. 241. P. 1009–1017.
279. Egorova K.S., Sinjushin A.A., Posvyatenko A. V., Eremin D.B., Kashin A.S., Galushko A.S., Ananikov V.P. Evaluation of phytotoxicity and cytotoxicity of industrial catalyst components (Fe, Cu, Ni, Rh and Pd): A case of lethal toxicity of a rhodium salt in terrestrial plants // Chemosphere. 2019. Vol. 223. P. 738–747.
280. Q3D(R1) Elemental Impurities Guidance for Industry [Electronic resource]. U. S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER), 2020. P. 80. URL: https://www.fda.gov/media/135956/download (accessed: 29.04.2020).
281. Arvela R.K., Leadbeater N.E., Sangi M.S., Williams V.A., Granados P., Singer R.D. A Reassessment of the Transition-Metal Free Suzuki-Type Coupling Methodology // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70, № 1. P. 161–168.
282. Pentsak E.O., Eremin D.B., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Phantom Reactivity in Organic and Catalytic Reactions as a Consequence of Microscale Destruction and Contamination-Trapping Effects of Magnetic Stir Bars // ACS Catal. 2019. Vol. 9, № 4. P. 3070–3081.

283. Wang W., Cui L., Sun P., Shi L., Yue C., Li F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 19. P. 9843–9929.

284. Wang Y., Liao J., Xie Z., Zhang K., Wu Y., Zuo P., Zhang W., Li J., Gao Z. Zeolite-Enhanced Sustainable Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling Reaction: Controlled Release and Capture of Palladium // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, № 10. P. 11419–11427.

285. Biffis A., Zecca M., Basato M. Metallic Palladium in the Heck Reaction: Active Catalyst or Convenient Precursor? // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 2001, № 5. P. 1131–1133.

286. Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J. Monomolecular, nanosized and heterogenized palladium catalysts for the Heck reaction // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251, № 9–10. P. 1281–1293.

287. Goldbach V., Krumova M., Mecking S. Full-Range Interconversion of Nanocrystals and Bulk Metal with a Highly Selective Molecular Catalyst // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 6. P. 5515–5525.

288. Briggs B.D., Bedford N.M., Seifert S., Koerner H., Ramezani-Dakhel H., Heinz H., Naik R.R., Frenkel A.I., Knecht M.R., Knecht M.R. Atomic-scale identification of Pd leaching in nanoparticle catalyzed C–C coupling: effects of particle surface disorder // Chem. Sci. 2015. Vol. 6, № 11. P. 6413–6419.

289. Paul F., Patt J., Hartwig J.F. Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 13. P. 5969–5970.

290. Albéniz A.C., Espinet P., Martín-Ruiz B., Milstein D. Catalytic system for heck reactions involving insertion into Pd-(perfluoro-organyl) bonds // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 46. P. 11504–11505.

291. Rothenberg G., Cruz S.C., Van Strijdonck G.P.F., Hoefsloot H.C.J. Detailed mechanistic studies using in situ spectroscopic analysis: A look at little-known regions of the Heck reaction // Adv. Synth. Catal. 2004. Vol. 346, № 4. P. 467–473.

292. Böck K., Feil J.E., Karaghiosoff K., Koszinowski K. Catalyst activation, deactivation, and degradation in palladium-mediated negishi cross-coupling reactions // Chem. - A Eur. J. 2015. Vol. 21, № 14. P. 5548–5560.

293. Zhao F., Bhanage B.M., Shirai M., Arai M. Heck Reactions of Iodobenzene and Methyl Acrylate with Conventional Supported Palladium Catalysts in the Presence of Organic and/or Inorganic Bases without Ligands // Chem. - A Eur. J. 2000. Vol. 6, № 5. P. 843–848.

294. Köhler K., Heidenreich R.G., Soomro S.S., Pröckl S.S. Supported Palladium Catalysts for Suzuki Reactions: Structure-Property Relationships, Optimized Reaction Protocol and Control of Palladium Leaching // Adv. Synth. Catal. 2008. Vol. 350, № 18. P. 2930–2936.

295. Conlon D.A., Pipik B., Ferdinand S., LeBlond C.R., Sowa J.R., Izzo B., Collins P., Ho G.-J.,

Williams J.M., Shi Y.-J., Sun Y. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling With Quasi-Heterogeneous Palladium // Adv. Synth. Catal. 2003. Vol. 345, № 8. P. 931–935.

296. Sun W., Liu Z., Jiang C., Xue Y., Chu W., Zhao X. Experimental and theoretical investigation on the interaction between palladium nanoparticles and functionalized carbon nanotubes for Heck synthesis // Catal. Today. 2013. Vol. 212. P. 206–214.
297. Xu J., Wilson A.R., Rathmell A.R., Howe J., Chi M., Wiley B.J. Synthesis and Catalytic Properties of Au–Pd Nanoflowers // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 8. P. 6119–6127.
298. Goossen L.J., Koley D., Hermann H.L., Thiel W. Palladium monophosphine intermediates in catalytic cross-coupling reactions: A DFT study // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 1. P. 54–67.
299. Li Z., Fu Y., Guo Q.-X., Liu L. Theoretical Study on Monoligated Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides and Bromides // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 16. P. 4043–4049.
300. Schoenebeck F., Houk K.N. Ligand-Controlled Regioselectivity in Palladium-Catalyzed Cross Coupling Reactions // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 8. P. 2496–2497.
301. Hansmann M.M., Pernpointner M., Döpp R., Hashmi A.S.K. A Theoretical DFT-Based and Experimental Study of the Transmetalation Step in Au/Pd-Mediated Cross-Coupling Reactions // Chem. - A Eur. J. 2013. Vol. 19, № 45. P. 15290–15303.
302. del Pozo J., Salas G., Álvarez R., Casares J.A., Espinet P. The Negishi Catalysis: Full Study of the Complications in the Transmetalation Step and Consequences for the Coupling Products // Organometallics. 2016. Vol. 35, № 20. P. 3604–3611.
303. Wolters L.P., Koekkoek R., Bickelhaupt F.M. Role of Steric Attraction and Bite-Angle Flexibility in Metal-Mediated C–H Bond Activation // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 10. P. 5766–5775.
304. Fu F., Xiang J., Cheng H., Cheng L., Chong H., Wang S., Li P., Wei S., Zhu M., Li Y. A Robust and Efficient Pd_3 Cluster Catalyst for the Suzuki Reaction and Its Odd Mechanism // ACS Catal. 2017. Vol. 7, № 3. P. 1860–1867.
305. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
306. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18 // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
307. Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77, № 2. P. 123–141.
308. Goutierre A.S., Trinh H.V., Larini P., Jazzar R., Baudoin O. Comparative structural analysis of biarylphosphine ligands in arylpalladium bromide and malonate complexes // Organometallics.

2017. Vol. 36, № 1. P. 129–135.

309. Ribagnac P., Blug M., Villa-Uribe J., Le Goff X.-F., Gosmini C., Mézailles N. Room-Temperature Palladium-Catalyzed Negishi-Type Coupling: A Combined Experimental and Theoretical Study // Chem. - A Eur. J. 2011. Vol. 17, № 51. P. 14389–14393.
310. Matsubara K., Yamamoto H., Miyazaki S., Inatomi T., Nonaka K., Koga Y., Yamada Y., Veiros L.F., Kirchner K. Dinuclear Systems in the Efficient Nickel-Catalyzed Kumada–Tamao–Corriu Cross-Coupling of Aryl Halides // Organometallics. 2017. Vol. 36, № 2. P. 255–265.
311. Christmann U., Vilar R., White A.J.P., Williams D.J. Synthesis of two novel dinuclear palladium(I) complexes and studies of their catalytic activity in amination reactions // Chem. Commun. 2004. Vol. 0, № 11. P. 1294–1295.
312. Barder T.E. Synthesis, structural, and electron topographical analyses of a dialkylbiaryl phosphine/arene-ligated palladium(I) dimer: Enhanced reactivity in Suzuki-Miyaura coupling reactions // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 3. P. 898–904.
313. Aufiero M., Scattolin T., Proutière F., Schoenebeck F. Air-Stable Dinuclear Iodine-Bridged Pd(I) Complex - Catalyst, Precursor, or Parasite? The Additive Decides. Systematic Nucleophile-Activity Study and Application as Precatalyst in Cross-Coupling // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 20. P. 5191–5195.
314. Johansson Seechurn C.C.C., Sperger T., Scrase T.G., Schoenebeck F., Colacot T.J. Understanding the Unusual Reduction Mechanism of Pd(II) to Pd(I): Uncovering Hidden Species and Implications in Catalytic Cross-Coupling Reactions // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 14. P. 5194–5200.
315. Schmidt A.F., Al-Halaiqa A., Smirnov V. V., Kurokhtina A.A. State of palladium in ligandless catalytic systems for the Heck reaction of nonactivated bromobenzene // Kinet. Catal. 2008. Vol. 49, № 5. P. 638–643.
316. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. Cross-Coupling Catalysis by an Anionic Palladium Complex // ACS Catal. 2017. Vol. 7, № 4. P. 3004–3009.
317. Schroeter F., Strassner T. Understanding Anionic “Ligandless” Palladium Species in the Mizoroki–Heck Reaction // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 9. P. 5159–5173.
318. Kozuch S., Shaik S., Jutand A., Amatore C. Active Anionic Zero-Valent Palladium Catalysts: Characterization by Density Functional Calculations // Chem. - A Eur. J. 2004. Vol. 10, № 12. P. 3072–3080.
319. Kozuch S., Amatore C., Jutand A., Shaik S. What makes for a good catalytic cycle? a theoretical study of the role of an anionic palladium(0) complex in the cross-coupling of an aryl halide with an anionic nucleophile // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 10. P. 2319–2330.
320. Kozuch S., Shaik S. A combined kinetic-quantum mechanical model for assessment of catalytic

cycles: Application to cross-coupling and Heck reactions // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 10. P. 3355–3365.

321. Proutiere F., Schoenebeck F. Solvent Effect on Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and Implications on the Active Catalytic Species // Angew. Chemie Int. Ed. 2011. Vol. 50, № 35. P. 8192–8195.
322. Beletskaya I.P. Palladium catalyzed C-C and C-heteroatom bond formation reactions // Pure Appl. Chem. 1997. Vol. 69, № 3. P. 471–476.
323. McGuinness D.S., Saendig N., Yates B.F., Cavell K.J. Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from Pd^{II} Heterocylic Carbene Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear Implications for Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 17. P. 4029–4040.
324. McMullin C.L., Fey N., Harvey J.N. Computed ligand effects on the oxidative addition of phenyl halides to phosphine supported palladium(0) catalysts // Dalt. Trans. 2014. Vol. 43, № 36. P. 13545–13556.
325. Moncho S., Ujaque G., Lledós A., Espinet P. When are tricoordinated PdII species accessible? stability trends and mechanistic consequences // Chem. - A Eur. J. 2008. Vol. 14, № 29. P. 8986–8994.
326. Sergeev A.G., Zapf A., Spannenberg A., Beller M. Synthesis and Crystal Structure of Palladium(0) and Arylpalladium(II) Bromide Complexes of CataCXium A // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 2. P. 297–300.
327. Vikse K., Naka T., McIndoe J.S., Besora M., Maseras F. Oxidative Additions of Aryl Halides to Palladium Proceed through the Monoligated Complex // ChemCatChem. 2013. Vol. 5, № 12. P. 3604–3609.
328. Kozuch S., Martin J.M.L. What makes for a good catalytic cycle? A theoretical study of the SPhos ligand in the Suzuki–Miyaura reaction // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 17. P. 4935.
329. Kozuch S., Martin J.M.L. What Makes for a Bad Catalytic Cycle? A Theoretical Study on the Suzuki−Miyaura Reaction within the Energetic Span Model // ACS Catal. 2011. Vol. 1, № 4. P. 246–253.
330. Maiti D., Fors B.P., Henderson J.L., Nakamura Y., Buchwald S.L. Palladium-catalyzed coupling of functionalized primary and secondary amines with aryl and heteroaryl halides: Two ligands suffice in most cases // Chem. Sci. 2011. Vol. 2, № 1. P. 57–68.
331. Noël T., Musacchio A.J. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Heteroaryl Halides and Arylboronic Acids in Continuous Flow // Org. Lett. 2011. Vol. 13, № 19. P. 5180–5183.
332. Yang Y., Niedermann K., Han C., Buchwald S.L. Highly Selective Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Secondary Alkylzinc Reagents with Heteroaryl Halides // Org. Lett. 2014. Vol. 16,

№ 17. P. 4638–4641.

333. Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. Leaching Mechanism of Different Palladium Surface Species in Heck Reactions of Aryl Bromides and Chlorides // ACS Catal. 2020. P. 6030–6041.

334. Fleckenstein J.E., Koszinowski K. Lithium Organozincate Complexes $LiRZnX_2$: Common Species in Organozinc Chemistry // Organometallics. 2011. Vol. 30, № 18. P. 5018–5026.

335. Bauer J., Braunschweig H., Dewhurst R.D. Metal-Only Lewis Pairs with Transition Metal Lewis Bases // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, № 8. P. 4329–4346.

336. Bollermann T., Gemel C., Fischer R.A. Organozinc ligands in transition metal chemistry // Coord. Chem. Rev. 2012. Vol. 256, № 5–8. P. 537–555.

337. Fuentes B., García-Melchor M., Lledós A., Maseras F., Casares J.A., Ujaque G., Espinet P. Palladium Round Trip in the Negishi Coupling of *trans*-[PdMeCl($PMePh_2$)$_2$] with ZnMeCl: An Experimental and DFT Study of the Transmetalation Step // Chem. - A Eur. J. 2010. Vol. 16, № 29. P. 8596–8599.

338. Chass G.A., O'Brien C.J., Hadei N., Kantchev E.A.B., Mu W.-H., Fang D.-C., Hopkinson A.C., Csizmadia I.G., Organ M.G. Density Functional Theory Investigation of the Alkyl-Alkyl Negishi Cross-Coupling Reaction Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Pd Complexes // Chem. - A Eur. J. 2009. Vol. 15, № 17. P. 4281–4288.

339. Achonduh G.T., Hadei N., Valente C., Avola S., O'Brien C.J., Organ M.G. On the role of additives in alkyl–alkyl Negishi cross-couplings // Chem. Commun. 2010. Vol. 46, № 23. P. 4109.

340. Valente C., Belowich M.E., Hadei N., Organ M.G. Pd-PEPPSI complexes and the Negishi reaction // European J. Org. Chem. 2010. Vol. 2010, № 23. P. 4343–4354.

341. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.

342. Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A., Grimme S. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148, № 6. P. 064104.

343. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.

344. Baerends E.J., Ellis D.E., Ros P. Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure // Chem. Phys. 1973. Vol. 2, № 1. P. 41–51.

345. Dunlap B.I., Connolly J.W.D., Sabin J.R. On some approximations in applications of Xα theory // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71, № 8. P. 3396.

346. Van Alsenoy C. Ab initio calculations on large molecules: The multiplicative integral approximation // J. Comput. Chem. 1988. Vol. 9, № 6. P. 620–626.

347. Kendall R.A., Früchtl H.A. The impact of the resolution of the identity approximate integral

method on modern ab initio algorithm development // Theor. Chim. Acta. 1997. Vol. 97, № 1–4. P. 158–163.

348. Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials // Theor. Chim. Acta. 1997. Vol. 97, № 1–4. P. 119–124.
349. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 240, № 4. P. 283–289.
350. Whitten J.L. Coulombic potential energy integrals and approximations // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, № 10. P. 4496.
351. Peterson K.A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, № 21. P. 11099–11112.
352. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 11. P. 1995–2001.
353. Wang B., Cao Z. Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Formamide from Cluster-Continuum Model Calculations: Concerted versus Stepwise Pathway // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, № 49. P. 12918–12927.
354. Sunoj R.B., Anand M. Microsolvated transition state models for improved insight into chemical properties and reaction mechanisms // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 37. P. 12715.
355. Han L.-L.L., Li S.-J.J., Fang D.-C.C. Theoretical estimation of kinetic parameters for nucleophilic substitution reactions in solution: an application of a solution translational entropy model // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, № 8. P. 6182–6190.
356. Grimme S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory // Chem. - A Eur. J. 2012. Vol. 18, № 32. P. 9955–9964.
357. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 24, № 6. P. 669–681.
358. Harvey J.N. *Ab initio* transition state theory for polar reactions in solution // Faraday Discuss. 2010. Vol. 145. P. 487–505.
359. Jensen J.H. Predicting accurate absolute binding energies in aqueous solution: thermodynamic considerations for electronic structure methods // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, № 19. P. 12441–12451.
360. Skyner R.E., McDonagh J.L., Groom C.R., van Mourik T., Mitchell J.B.O. A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, № 9. P. 6174–6191.

361. Besora M., Vidossich P., Lledós A., Ujaque G., Maseras F. Calculation of Reaction Free Energies in Solution: A Comparison of Current Approaches // J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 122, № 5. P. 1392–1399.

362. Tolman C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // Chem. Rev. 1977. Vol. 77, № 3. P. 313–348.

363. Bittermann A., Baskakov D., Herrmann W.A. Carbene Complexes Made Easily: Decomposition of Reissert Compounds and Further Synthetic Approaches // Organometallics. 2009. Vol. 28, № 17. P. 5107–5111.

364. Vélez C.L., Markwick P.R.L., Holland R.L., DiPasquale A.G., Rheingold A.L., O'Connor J.M. Cobalt 1,3-Diisopropyl-1*H*-imidazol-2-ylidene Complexes: Synthesis, Solid-State Structures, and Quantum Chemistry Calculations // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 24. P. 6695–6702.

365. Li J., Jin L., Liu C., Lei A. Transmetalation of Ar^1ZnX with [Ar^2–Pd–X] is the rate-limiting step: kinetic insights from a live Pd-catalyzed Negishi coupling // Org. Chem. Front. 2014. Vol. 1, № 1. P. 50–53.

366. Zeifman A.A., Novikov F.N., Stroylov V.S., Stroganov O. V., Svitanko I. V., Chilov G.G. An explicit account of solvation is essential for modeling Suzuki-Miyaura coupling in protic solvents // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44, № 40. P. 17795–17799.

367. Macchi P., Proserpio D.M., Sironi A. Experimental electron density in a transition metal dimer: Metal-metal and metal-ligand bonds // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 51. P. 13429–13435.

368. Macchi P., Sironi A. Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities. // Coord. Chem. Rev. 2003. Vol. 238–239. P. 383–412.

369. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1994. № 3. 458 p.

370. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. Перевод с английского. Москва: Мир, 2001. 532 с.

371. Lenthe E. van, Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99, № 6. P. 4597–4610.

372. Wüllen C. van. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 2. P. 392.

373. Pantazis D.A., Chen X.-Y., Landis C.R., Neese F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms // J. Chem. Theory Comput. 2008. Vol. 4, № 6. P. 908–919.

374. Nicolas E., Ohleier A., D'Accriscio F., Pécharman A.-F., Demange M., Ribagnac P., Ballester J., Gosmini C., Mézailles N. "(Diphosphine)Nickel"-Catalyzed Negishi Cross-Coupling: An

Experimental and Theoretical Study // Chem. - A Eur. J. 2015. Vol. 21, № 21. P. 7690–7694.

375. Mohadjer Beromi M., Nova A., Balcells D., Brasacchio A.M., Brudvig G.W., Guard L.M., Hazari N., Vinyard D.J. Mechanistic Study of an Improved Ni Precatalyst for Suzuki–Miyaura Reactions of Aryl Sulfamates: Understanding the Role of Ni(I) Species // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 2. P. 922–936.
376. Astakhov A. V., Khazipov O. V., Degtyareva E.S., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Facile Hydrolysis of Nickel(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 24. P. 5759–5766.
377. Kostyukovich A.Y., Tsedilin A.M., Sushchenko E.D., Eremin D.B., Kashin A.S., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Ananikov V.P. *In situ* transformations of Pd/NHC complexes with N-heterocyclic carbene ligands of different nature into colloidal Pd nanoparticles // Inorg. Chem. Front. 2019. Vol. 6, № 2. P. 482–492.
378. Eckert P., Organ M.G. The Role of LiBr and $ZnBr_2$ on the Cross-Coupling of Aryl Bromides with Bu_2Zn or BuZnBr // Chem. – A Eur. J. 2019. Vol. 25, № 69. P. 15751–15754.
379. Lahiri J., Lin Y., Bozkurt P., Oleynik I.I., Batzill M. An extended defect in graphene as a metallic wire // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5, № 5. P. 326–329.
380. Vandevondele J., Krack M., Mohamed F., Parrinello M., Chassaing T., Hutter J. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach // Comput. Phys. Commun. 2005. Vol. 167, № 2. P. 103–128.
381. VandeVondele J., Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, № 11. P. 114105.
382. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2014. Vol. 4, № 1. P. 15–25.
383. Ghorbani-Asl M., Juarez-Mosqueda R., Kuc A., Heine T. Efficient Quantum Simulations of Metals within the Γ-Point Approximation: Application to Carbon and Inorganic 1D and 2D Materials // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, № 8. P. 2888–2895.
384. Granatier J., Lazar P., Prucek R., Šafářová K., Zbořil R., Otyepka M., Hobza P. Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 26. P. 14151–14162.
385. Korth M., Pitoňák M., Řezáč J., Hobza P. A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6, № 1. P. 344–352.
386. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, № 2. P. 1007–1023.
387. Boys S.F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of

separate total energies. Some procedures with reduced errors // Mol. Phys. 1970. Vol. 19, № 4. P. 553–566.

388. Vidali G., Ihm G., Kim H.Y., Cole M.W. Potentials of physical adsorption // Surf. Sci. Rep. 1991. Vol. 12, № 4. P. 135–181.
389. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2004. Vol. 69, № 15. P. 155406.
390. Baskin Y., Meyer L. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures // Phys. Rev. 1955. Vol. 100, № 2. P. 544.
391. Sedlak R., Janowski T., Pitoňák M., Řezáč J., Pulay P., Hobza P. Accuracy of Quantum Chemical Methods for Large Noncovalent Complexes // J. Chem. Theory Comput. 2013. Vol. 9, № 8. P. 3364–3374.
392. Christensen A.S., Kubař T., Cui Q., Elstner M. Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5301–5337.
393. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. № 5. P. 799–805.
394. Stewart J.J.P. MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA [Electronic resource]. 2016. URL: http://openmopac.net/ (accessed: 01.05.2020).
395. Plata R.E., Singleton D.A. A Case Study of the Mechanism of Alcohol-Mediated Morita Baylis–Hillman Reactions. The Importance of Experimental Observations // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, № 11. P. 3811–3826.
396. Li Y., Fang D.C. DFT calculations on kinetic data for some [4+2] reactions in solution // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16, № 29. P. 15224–15230.
397. Klamt A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, № 7. P. 2224–2235.
398. Cramer C.J., Truhlar D.G. A Universal Approach to Solvation Modeling // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41, № 6. P. 760–768.
399. Hellweg A., Eckert F. Brick by brick computation of the gibbs free energy of reaction in solution using quantum chemistry and COSMO-RS // AIChE J. 2017. Vol. 63, № 9. P. 3944–3954.
400. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
401. Köhler F.H. Paramagnetic Complexes in Solution: The NMR Approach // Encyclopedia of

Magnetic Resonance. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

402. Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov V.A., Likholobov V.A., Ananikov V.P. Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use // ChemCatChem. 2018. Vol. 10, № 8. P. 1869–1873.
403. Chapman J.N. The investigation of magnetic domain structures in thin foils by electron microscopy // J. Phys. D. Appl. Phys. 1984. Vol. 17, № 4. P. 623–647.
404. Mermin N.D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1965. Vol. 137, № 5A. P. A1441–A1443.
405. Monkhorst H., Pack J. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.
406. Zhang G.-X., Reilly A.M., Tkatchenko A., Scheffler M. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids // New J. Phys. 2018. Vol. 20, № 6. P. 063020.
407. Kim W.J., Kim M., Lee E.K., Lebègue S., Kim H. Failure of Density Functional Dispersion Correction in Metallic Systems and Its Possible Solution Using a Modified Many-Body Dispersion Correction // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7, № 16. P. 3278–3283.
408. Hermann J., DiStasio R.A., Tkatchenko A. First-Principles Models for van der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 6. P. 4714–4758.
409. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post- *d* group 16–18 elements // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, № 21. P. 11113–11123.
410. Rappoport D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133, № 13. P. 134105.
411. Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 7. P. 073005.
412. Vidossich P., Lledós A., Ujaque G. First-Principles Molecular Dynamics Studies of Organometallic Complexes and Homogeneous Catalytic Processes // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 6. P. 1271–1278.
413. Pollice R., Bot M., Kobylianskii I.J., Shenderovich I., Chen P. Attenuation of London Dispersion in Dichloromethane Solutions // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 37. P. 13126–13140.
414. Rönnholm P., Nilsson Lill S.O., Gräfenstein J., Norrby P.-O., Pettersson M., Hilmersson G. Aggregation and Solvation of Chiral N,P-Amide Ligands in Coordinating Solvents: A Computational and NMR Spectroscopic Study // Chempluschem. 2012. Vol. 77, № 9. P. 799–

806.

415. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, United States: Cornell University Press, 1953. 688 p.
416. Flory P.J. Statistical mechanics of chain molecules. Interscience Publishers, 1969. 432 p.
417. Nakamura K., Houk K.N. Theoretical Studies of the Wilcox Molecular Torsion Balance. Is the Edge-to-Face Aromatic Interaction Important? // Org. Lett. 1999. Vol. 1, № 13. P. 2049–2051.
418. Ryde U., Mata R.A., Grimme S. Does DFT-D estimate accurate energies for the binding of ligands to metal complexes? // Dalt. Trans. 2011. Vol. 40, № 42. P. 11176.
419. Grimme S. Comment on: "On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution: The Role of Dispersive Interactions" by H. Jacobsen and L. Cavallo // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13, № 6. P. 1407–1409.
420. Jacobsen H., Cavallo L. Reply to the Comment by Grimme on: "On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution: The Role of Dispersive Interactions" // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13, № 6. P. 1405–1406.
421. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 107, № 20. P. 8554.
422. Keith T.A. AIMAll (version 17.01.25): 17.01.25. TK Gristmill Software, 2017.
423. Biegler-König F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. Calculation of the average properties of atoms in molecules. II // J. Comput. Chem. 1982. Vol. 3, № 3. P. 317–328.
424. Zheng J., Xu X., Truhlar D.G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets // Theor. Chem. Acc. 2011. Vol. 128, № 3. P. 295–305.
425. Ho J., Klamt A., Coote M.L. Comment on the Correct Use of Continuum Solvent Models // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, № 51. P. 13442–13444.
426. Ribeiro R.F., Marenich A. V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Use of Solution-Phase Vibrational Frequencies in Continuum Models for the Free Energy of Solvation // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115, № 49. P. 14556–14562.
427. ORCA Common Errors and Problems - ORCA Input Library [Electronic resource]. URL: https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/orca-common-problems (accessed: 17.06.2019).
428. Valeev E.F. Libint is a High-performance Library for Computing Gaussian Integrals in Quantum Mechanics [Electronic resource]. URL: https://github.com/evaleev/libint (accessed: 12.10.2018).
429. Ekström U., Visscher L., Bast R., Thorvaldsen A.J., Ruud K. Arbitrary-Order Density Functional Response Theory from Automatic Differentiation // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6, № 7. P. 1971–1980.

430. Goedecker S., Teter M. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1996. Vol. 54, № 3. P. 1703–1710.

431. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1998. Vol. 58, № 7. P. 3641–3662.

432. Willand A., Kvashnin Y.O., Genovese L., Vázquez-Mayagoitia Á., Deb A.K., Sadeghi A., Deutsch T., Goedecker S. Norm-conserving pseudopotentials with chemical accuracy compared to all-electron calculations // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138, № 10. P. 104109.

433. Genovese L., Deutsch T., Neelov A., Goedecker S., Beylkin G. Efficient solution of Poisson's equation with free boundary conditions // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 7. P. 074105.

434. Genovese L., Deutsch T., Goedecker S. Efficient and accurate three-dimensional Poisson solver for surface problems // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, № 5. P. 054704.

435. Herráez A. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue // Biochem. Mol. Biol. Educ. 2006. Vol. 34, № 4. P. 255–261.

436. Pritchard J., Filonenko G.A., van Putten R., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, № 11. P. 3808–3833.

437. Stewart J.J.P. MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA [Electronic resource]. 2008. URL: http://openmopac.net/ (accessed: 01.05.2020).

438. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeerschd T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // J. Cheminform. 2012. Vol. 4, № 8. P. 17.

8. Список иллюстративного материала

Рисунок 1 — Общий механизм реакций кросс-сочетания. * см. пояснения в тексте касательно стадии ПМ в реакции Сузуки-Мияура. Обзор теоретических исследований механизмов см. в [11,74]. 13
Рисунок 2 — Модели реакции Негиши: (а) учитывающая дативные взаимодействия Zn(II) с ТГФ, (б) учитывающая взаимодействия между RZnX и каталитическими центрами [98], (в) структуры модельных Zn-Pd-интермедиатов в [98]. 14
Рисунок 3 — упрощенные механизмы реакций Хека (а) и аминирования по Бахвальду-Хартвигу (б), детальные механизмы доступны по ссылкам в тексте. 15
Рисунок 4 — Упрощенный механизм реакции прямого С-Н-арилирования в присутствии пивалевой кислоты [109], схема механизма цитируется по [119] с разрешения Американского химического общества, © 2011. 17
Рисунок 5 — (а) кластерная и (б) периодическая модели листа графена. В периодической модели зелеными точками отмечены места связывания атомов: В — вершина; С — связь; Ц — цикл. (б) адаптирован из [76] с разрешения Американского химического общества, © 2010. 20
Рисунок 6 — Модели точечных дефектов на поверхности графена. Адаптировано из [193] с разрешения Американского химического общества, © 2012. 24
Рисунок 7 — Положение адсорбированного атома Fe над плоскостью листа (а) и его потенциальная энергия (б). Черные и белые квадраты — адсорбция около Fe_{13} на бездефектном графене и графене с единичной вакансией. Адаптировано из [194] с разрешения the Owner Societies, © 2012. 25
Рисунок 8 — Энергетический профиль реакции Сузуки-Мияура, моделирование методом PAW с функционалом PBE. Адаптировано из [200] с разрешения Elsevier, © 2018. 27
Рисунок 9 — атомарная модель грани Pd (7 3 0) в Pd-Au НЧ — (а); атомарная модель грани (2 2 1) — (б). Адаптировано из [57] с разрешения Американского химического общества, © 2011. 29
Рисунок 10 — ПЭМ-снимки вогнутых кубических Pd НЧ — (а); СЭМ (сверху) и ПЭМ-снимки (снизу) Pd НЧ, малые НЧ, образовавшиеся в ходе реакции Сузуки-Мияура между 1,4-иодметоксибензолом и фенилборной кислотой выделены оранжевыми квадратами — (б); реакция Сузуки-Мияура с разными НЧ-прекатализаторами — (в). На микрофотографиях (а) и (б) английские символы a, b, c и d удалены для ясности. Адаптировано из [67] с разрешения Американского химического общества, © 2014. 30
Рисунок 11 — Конверсия в реакции Сузуки-Мияура между 1,4-бромметоксибензолом и фенилборной кислотой с разными НЧ-прекатализаторами. На верхней врезке показана ПЭМ

кубических НЧ среднего размера 10 нм, на нижней — 20 нм. Английские порядковые символы a, b, c и d удалены для ясности. Воспроизводится из [224] с разрешения WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, © 2014. 31
Рисунок 12 — Образование «коктейля» Pd-частиц в ходе динамических взаимопревращений катализатора *in situ*. Модель предложена в [72], адаптировано с разрешения Американского химического общества, © 2012. 37
Рисунок 13 — (а) Примеры модельных дефектов на поверхности, использованные в работе [260]; (б) изменение полной энергии ΔE модельных систем в при отрыве $Pd(CO)_2$ при различной степени покрытия поверхности Pd молекулами CO, Δh — расстояние от отрываемого атома Pd до поверхности, θ — степень насыщения поверхности (доля от насыщенного монослоя, МС). Адаптировано из [260] с разрешения Королевского химического общества, © 2012. 40
Рисунок 14 — (а) корреляция относительной скорости отрыва атомов Pd от модельных НЧ и наблюдаемых в эксперименте скоростей оборота (turnover frequency, TOF) в реакции Стилле; (б) предложенная авторами [270] модель реакции Стилле в присутствии НЧ Pd. Адаптировано из [270] с разрешения the Owner Societies, © 2013 42
Рисунок 15 — Pd-прекатализаторы в форме комплексов и солей и Pd НЧ могут формировать динамические каталитические системы в ходе реакций сочетания с ArX. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 46
Рисунок 16 — Модель процессов вымывания и обратного захвата в каталитических системах с Pd. Наночастица Pd синего цвета. Атом Pd или молекулярный кластер — зеленого цвета. Адаптировано из [82], © 2019 Американское химическое общество. 47
Рисунок 17 — Модель послойного вымывания. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 48
Рисунок 18 — Модели наночастиц Pd_{79}, Pd_{116} и Pd_{140}. Неэквивалентные атомы вершины, ребер и граней отмечены синим цветом и обозначены как v, e, f_a и f_b соответственно. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество. 49
Рисунок 19 — Зависимость E_{det} от N_{broken}. Энергия удаления атома Pd из ГЦК-кристалла Pd отмечена черным квадратом. Красная линия соответствует аппроксимациям по методу наименьших квадратов (см. подробности в тексте). Значения коэффициентов a (наклон) и b (пересечение с осью ординат) приведены в ккал/моль. Параметры ТФП-расчетов: функционал PBE, метод PAW (детальное описание параметров см. в приложении А). Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 51
Рисунок 20 — Свободная энергия вымывания ΔG_{leach} (в ккал/моль) зависит от массовой доли Pd в растворе (ω_{Pd}). Синяя линия соответствует ДМФА в качестве растворителя (ρ_{react} равна 948 кг/м^3) и $I[PhPdI]_4I^{2-}$ в качестве вымытых частиц (M_{Pd} равна 1,496 кг/моль, см. пункт 3.1.7),

то есть «низкому» значению отношения ρ_{react}/M_{Pd}. Красная линия соответствует ДМСО (ρ_{react} равна 1100,4 кг/м^3) и [PhPdBr] в качестве вымытого Pd (M_{Pd} равна 0,263 кг/моль), то есть «высокому» значению отношения ρ_{react}/M_{Pd}. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество..... 54

Рисунок 21 — Репрезентативные оптимизированные структуры кластеров [Pd_nL_m] (L − NMe_3 или PMe_3). Здесь и далее: атомы P отмечены оранжевым. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество..... 55

Рисунок 22 — Модельные превращения монопалладиевых комплексов. В таблицах далее даны расчетные энергии реакций ΔE и энергии активации реакций $\Delta E^{\neq}$. Обсуждение состава и образования олигомеров [$PhPdX]_n$ и [$PdX_2]_n$ приведено в следующем пункте. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 59

Рисунок 23 — Модельные механизмы образования Pd(IV)-интермедиатов **7**, **2** и **6**. Найденные структуры переходных состояний показаны над стрелками в стадиях **1'⟶7**, **3'⟶2** и **5'⟶6**. Слабая водородная X-H-связь и агостическое Pd-H-взаимодействие показаны в предреакционных комплексах **3'** и **5'**. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество..... 61

Рисунок 24 — Оптимизированные структуры изомеров [$PhPdX]_2$ и [Pd_2X_4] (X − Br, I). Соответствующие энергии димеризации представлены в таблице 7. Здесь и далее атомы I отмечены фиолетовым. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество. 65

Рисунок 25 — Оптимизированные структуры: (а) димерных и (б) тетрамерных интермедиатов. Рисунок справа (X − I) воспроизведен из [82], © 2019, Американское химическое общество.... 69

Рисунок 26 — Зависимость стабильности олигомерных интермедиатов (N_{max}/n) от степени олигомеризации (n): (а) стабильность [$PhPdBr]_n$ (черные ромбы) и $Br[PhPdBr]_nBr^{2-}$ (пурпурные круги); (б) стабильность $Br[PhPdBr]_nBr^{2-}$ (пурпурные круги), $Me_3N[PhPdBr]_nNMe_3$ (синие квадраты) и $Me_3P[PhPdBr]_nPMe_3$ (красные ромбы); (в) стабильность [$PhPdI]_n$ (черные ромбы) и $I[PhPdI]_nI^{2-}$ (пурпурные круги); (г) стабильность $I[PhPdI]_nI^{2-}$ (пурпурные круги), $Me_3N[PhPdI]_nNMe_3$ (синие квадраты) и $Me_3P[PhPdI]_nPMe_3$ (красные ромбы); N_{max}/n монопалладиевых анионов [$PhPdX_2$] отмечена в виде пурпурных крестов на (а) и (в). Штрихами отмечены самое высокое и самое низкое значения N_{max}/n для данного значения n. Структуры наиболее стабильных промежуточных продуктов изображены справа, а соответствующие значения N_{max}/n отмечены окружностями соответствующего цвета. Горизонтальные пунктирные линии при показателе N_{max}/n равном 4,5 и 9 показывают интервалы стабильности. Соответственно, стабильные в условиях реакции и устойчивые к обратному захвату (вымытые необратимо). Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 70

Рисунок 27 — Стабильность $[PdX_2]_n$ (trans), $[PdX_2]_n$ (cis) и $[Pd_nX_{2n+2}]^{2-}$ (красные квадраты, красные круги и синие ромбы соответственно): (а) X − Br, (б) X − I. Величина N_{max}/n, соответствующая PdX_2 и $[Pd_4X_8]$ (cyc) отмечена красными крестами; N_{max}/n, соответствующая $[PdX_3]^-$ — синими крестами. Горизонтальные пунктирные линии при N_{max}/n, равной 4,5 и 9,0, указывают пределы стабильности: соответственно, стабильные в каталитических условиях и устойчивые к обратному захвату (вымытые необратимо). Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество. 73
Рисунок 28 — Общепринятый каталитический цикл в реакции Негиши (а) и модельный каталитический цикл в реакции Негиши, учитывающий образование интерметаллических частиц, предложенный в предыдущих работах (б, см. пример в [98]). Использованы сокращения: ОП — окислительное присоединение, ПМ — переметаллирование, ВЭ — восстановительное элиминирование. 76
Рисунок 29 — Модельный каталитический цикл, соответствующий реакции Негиши между PhX и EtZnX в системах с лигандом PR_3. На вставке сверху показаны функциональные группы, варьируемые в модельных системах. Все результаты расчетов представлены в приложении В. 80
Рисунок 30 — Модельные элементарные реакции низковалентных частиц $[Pd(PR_3)_2]$ с ZnX_2 и PhX в ТГФ. Свободные энергии Гиббса рассчитаны методом B97-3c, приведены для случая X — I и указаны над стрелками. Врезка внизу показывает принятую нотацию: расчетные ΔG в системах с PPh_3 и PMe_3 показаны, соответственно, без скобок и в скобках. 81
Рисунок 31 — карты поля вектора градиента электронной плотности в типичных Pd-Zn-комплексах с лигандами PMe_3. Критические точки связи отмечены синим, критическая точка цикла в **4a** — красная. 83
Рисунок 32 — Схематическое представление модельной стадии ОП и цис-транс-изомеризации $PR_3[PhPdX]PR_3$ — (а); результаты сканирования ППЭ с релаксацией энергии — (б) и (в). Соединительные линии проведены для удобства. 85
Рисунок 33 — Конкурентное связывание $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2EtZnX]$ с цис-$[L_2PhPd(II)X]$ и транс-$[L_2PhPd(II)X]$, L − PMe_3 или PPh_3. Свободные энергии элементарных реакций, рассчитанные методом B97-3c для случая X, равного I, приведены над или сбоку от соответствующих стрелок. Врезка показывает используемую нотацию: ΔG в системах с PMe_3 и PPh_3 показаны, соответственно, в скобках и без скобок. 87
Рисунок 34 — Модельный каталитический цикл, соответствующий реакции Негиши между PhX и EtZnX в системе с NHC-лигандом. На вставке показаны функциональные группы, варьированные в модельной системе. Все полученные результаты даны в приложении В..... 91
Рисунок 35— Конкурентное связывание $[(THF)_2ZnX_2]$ и $[(THF)_2EtZnX]$ с цис-$[L_2PhM(II)X]$ и транс-$[L_2PhM(II)X]$. На вставке показаны используемые обозначения (X — I, расчет B97-3c).. 92

Рисунок 36 — Модельные пути димеризации моно-Pd-NHC-комплексов в ТГФ. Свободные энергии элементарных реакций рассчитаны методом B97-3c для случая X, равного I. В приложении B приведены результаты для систем с Cl и Br. 93
Рисунок 37 — Структуры бромцинкатов лития. Относительные полные энергии (в ккал/моль), вычисленные на уровне теории TPSS-D3(BJ)/ma-def2-SVP, приведены под структурами. Межатомные контакты Li^+ отмечены пунктирными линиями, см. обсуждение в тексте. 95
Рисунок 38 — фрагменты моделей дефектов на поверхности графена. Визуализации полных моделей с адсорбатом Pd_2 (~2 × 2 нм) приведены в сопроводительных материалах к статье [84]. Расшифровка обозначений названий приведена далее в тексте. 98
Рисунок 39 — Оптимизированные геометрии адсорбционных комплексов с низшей ΔE_{ads} [84]. Расчеты выполнены на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH. Ниже рисунков в ккал/моль указаны рассчитанные интервалы ΔE_{ads} для каждого типа дефектов, здесь и далее атомы Pd отмечены серо-синим цветом. 100
Рисунок 40 — Оптимизированные геометрии адсорбционных комплексов с DV-дефектом (двойная вакансия) [84]. Ниже рисунков приведены ΔE_{ads}, рассчитанные методом GPW на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH. 102
Рисунок 41 — Преимущественная адсорбция Pd(0) на дефектных участках графеновых листов. Микрофотографии сделал к.х.н. Е. О. Пенцак, зелеными, желтыми и оранжевыми стрелками отмечены Pd НЧ различного размера, красными стрелками и пунктирными линиями — линейные дефекты. Подробное описание СЭМ-исследования см. в [84]. 103
Рисунок 42 — Слева направо: оптимизированные с использованием метода PM6-DH2 адсорбционные комплексы NH_3, C_6H_6 и C_6H_{12} на модельном листе графена ($C_{54}H_{18}$). Атомы C адсорбированных УВ окрашены в золотой. Здесь и далее: атомы N синие, C — темно-серые, H — светло-серые. 105
Рисунок 43 — Слева направо: оптимизированные с использованием метода PM6-DH2 адсорбционные комплексы бромбензола, *n*-бромнитробензола и *n*-бромметоксибензола на модельном листе графена ($C_{54}H_{18}$). Атомы C адсорбированных УВ окрашены в золотой. Здесь и далее: атомы O отмечены красным. 108
Рисунок 44 — Предложенная модель эволюции каталитических систем Pd в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX — одна из основных стадий. Адаптировано из [82], © 2019, Американское химическое общество. 112
Рисунок 45 — Модельные элементарные реакции с ZnX_2, приводящие к образованию внециклических биметаллических частиц. 113
Рисунок 46 — Возможные каталитические процессы в реакциях сочетания с арилгалогенидами: классический гомогенный процесс в растворе (зеленый) и процесс с участием физически

иммобилизованных молекулярных частиц Pd. Pd НЧ(0) — синий шестиугольник. Согласно результатам моделирования, равновесие в случае растворителя ДМФА сдвинуто в сторону адсорбции ArX на поверхности. 115

9. Приложение А. Использованные методы и параметры расчетов

В этом приложении представлены методики проведения расчетов, выполненных диссертантом и обсуждаемых в разделе 3.

9.1. Подраздел 3.1

Pd НЧ моделировались с использованием пакета программ VASP 5.3.3 [400]. Применялись периодические граничные условия, и использовался базисный набор плоских волн. Все расчеты с гауссовыми базисными наборами в приближении «разложение единицы» [344–347] были выполнены с использованием пакета программ ORCA 3.0.3 [341]. Для визуализации молекул использовалась программа Jmol. Обменно-корреляционный функционал электронной плотности PBE [178] использовался как в расчетах с базисом плоских волн, так и в вычислениях с гауссовыми базисными наборами. Следует подчеркнуть, что это подразумевает использование различных представлений электронной волновой функции; в связи с этим было проведено дополнительное тестирование, чтобы выяснить, являются ли результаты вычислений, использующих эти два подхода взаимно совместимыми. Проверка приведенных вычислительных параметров детально описана в оригинальной публикации [82].

В этой работе рассматривались только синглетные состояния. Каталитическим системам на основе соединений Pd характерны каталитические механизмы с участием частиц с закрытыми электронными оболочками [110]. Pd-системы, которые изучались нами ранее, не проявляли магнитных свойств. Мы не наблюдали характерного уширения [401] сигналов в спектрах ЯМР продуктов каталитических реакций, прекатализаторов, каталитических частиц (комплексов) и продуктов дезактивации катализаторов [242,243,249,402]. Исходя из этого, мы считаем присутствие парамагнитного растворенного вещества в (квази)гомогенных каталитических Pd-системах маловероятным. На микрофотографиях Pd НЧ, полученных в результате разложения прекатализаторов, а также на Pd НЧ на подложках, предварительно синтезированных для катализа реакций образования C-C-связи, не было обнаружено никаких искажений из-за присутствия ферромагнитных доменов [403]. Поэтому мы рассматриваем Pd НЧ в системах для катализа реакций образования C-C-связи как неферромагнитные.

9.1.1. Пункт 3.1.3

Спин-неполяризованные ТФП-вычисления с функционалом PBE были выполнены для моделирования отрыва атомов и кластеров Pd НЧ; использовался метод PAW [203] и базисный набор плоских волн с энергией обрезки 415 эВ. Для оптимизации волновых функций был выбран алгоритм Дэвидсона. Для улучшения сходимости заселенности устанавливались соответственно функции Ферми-Дирака [404] с электронной температурой, эквивалентной 0,1 эВ. Критерий сходимости при оптимизации электронных волновых функций был установлен на уровне 10^{-5} эВ. Все вычисления выполнялись с операторами проекции в обратном пространстве. В первой зоне Бриллюэна рассматривали только Г-точкой, за исключением случая суперячейки ГЦК Pd. В последнем случае суперячейки Pd, содержащие 27 и 26 атомов, были получены трансляцией из элементарной ячейки, и выбор k-точек (9 × 9 × 9) осуществлялся по методу Монкхорста-Пака [405]. Оптимизация геометрии проводилась с использованием метода сопряженных градиентов с критерием сходимости по максимальной компоненте вектора силы (менее 0,01 эВ/Å), действующей на ядра (ионы). Использовалась простая экстраполяция электронной плотности между шагами оптимизации геометрии. Параметр «POTIM» был установлен равным 0,2.

Модельные системы собирали, следуя нижеописанной процедуре. Наночастицы палладия были вырезаны из модельного ГЦК-кристалла палладия вдоль плоскостей (1 1 1) и (1 0 0). Наночастицы помещали в кубическую периодическую ячейку 2,5 нм × 2,5 нм × 2,5 нм; геометрия этих НЧ оптимизировалась. После этого 1, 2 или 4 атома палладия были удалены из НЧ, и процедура оптимизации геометрии была повторена для моделирования, таким образом, образования дефектов в Pd НЧ. Малые кластеры Pd_n (n равно 2, 3, 4) моделировались в периодической кубической ячейке 2,5 нм × 2,5 нм × 2,5 нм, а атом Pd моделировался в периодической ромбической ячейке 2,4 нм × 2,5 нм × 2,6 нм.

Функционал PBE рекомендован как весьма точный в вычислениях энергий когезии переходных металлов [180,406]. Точное моделирование дисперсионных сил в металлах требует более сложных подходов, чем обычные эмпирические поправки в виде межатомных классических потенциалов [407,408]. Кроме того, именно метод PBE/PAW без поправок на дисперсионной взаимодействие показал точность в вычислениях энергии когезии переходных металлов. Поэтому мы воздержались от использования дисперсионных поправок в наших расчетах Pd НЧ в этой работе.

9.1.2. Пункты 3.1.4, 3.1.5 и 3.1.7

Ограниченные по спину расчеты в рамках формализма Кона-Шэма с функционалом PBE были выполнены во всех случаях, за исключением небольших кластеров Pd_n и отдельных атомов (n равно 1, 2, 3, 4). Для одиночных атомов и кластеров Pd проводились ТФП-расчеты с нарушением симметрии волновой функции (broken-symmetry DFT calculations) для получения синглетных модельных систем с заполнением электронов, подчиняющихся *aufbau*-принципу (см. обоснование в [82]). Максимальное количество итераций ССП Кона-Шема было установлено равным 600, а критерии сходимости с параметры процедуры были установлены параметрами «SlowConv» и «TightSCF». Плотная сетка интегрирования была выбрана для вычисления интегралов Кона-Шема («GRID4»), а также для финального интегрирования по достижении сходимости ССП («FINALGRID6»). Для учета эффектов растворителя использовалась модель COSMO [393] с параметрами по умолчанию для растворителя ДМФА. Все заряженные молекулы моделировались только методом COSMO (в вакууме расчетов не проводилось).

Для моделирования внутренних (невалентных) электронных уровней в атомах Pd и I использовались штутгарт-дрезденские эффективные потенциалы ядра def2-SD [307,409]. Также использовался базисный набор с диффузными экспонентами def2-TZVPD [410]. Поскольку использовалось RI-приближение, требовался вспомогательный базисный набор. В отсутствие предварительно оптимизированного вспомогательного базиса для def2-TZVPD, вспомогательный базис генерировался автоматически путем деконтрактации основного базисного набора (для параметра «GTOAUX» было установлено значение «AutoBuild»).

Расчеты с базисом плоских волнах обычно считаются свободными от ошибки суперпозиции базисного набора. Поэтому нам нужно было корректировать расчеты, выполненные с гауссовым базисным набором def2-TZVPD. Сделать это с помощью стандартного подхода Бойса (Boys) и Бернарди (Bernardi) [387] в случае сотен модельных систем было бы исключительно затруднительно. В этом случае было более удобно и целесообразно использовать геометрическую коррекцию на ошибку суперпозиции базисного набора (gCP) [167]. Этот подход эмпирический, а значения коррекции зависят от конкретного выбора базисного набора и вычислительного формализма (Хартри-Фока или Кона-Шема). Была использована параметризация «TZ». Набор этих параметров расчета с введением дополнительной коррекции по результатам проведенного тестирования позволил уменьшить разницу между вычислениями с гауссовым и плосковолновым базисом настолько, что среднее абсолютное отклонение составило 1 ккал/моль (расширенное описание тестирования приведено в оригинальной публикации [82]).

При проведении оптимизации геометрии был выбран критерий сходимости по умолчанию (изменение энергии менее 5,0 × 10^{-6} а.е., среднеквадратичная компонента градиента энергии менее 1,0 × 10^{-4} а.е., максимальная компонента градиента энергии менее 3,0 × 10^{-3} а.е., среднеквадратичное смещение атомов менее 2,0 × 10^{-3} а.е., максимальное смещение атомов менее 4,0 × 10^{-3} а.е.).

Геометрия молекул в пункте 3.1.5 была оптимизирована на уровне теории RI-PBE/Def2-SVP [265] с эффектами растворителя, учитываемыми с использованием подхода COSMO. Использовался стандартный вспомогательный базис из библиотеки ORCA [348,349]. Структуры переходного состояния были получены в результате оптимизации геометрии структур, соответствующих наивысшим точкам вдоль путей реакции, полученных в результате сканирования поверхности потенциальной энергии с релаксацией («relaxed potential energy surface scans»). В случае интермедиатов не было обнаружено мнимых частот. Все переходные состояния имели единственную мнимую частоту, соответствующую вектору вдоль соответствующего пути реакции. Частоты нормальных колебаний рассчитывались методом конечных разностей («NUMFREQ»). За оптимизацией геометрии на уровне RI-PBE/def2-SVP следовали точечные оценки энергии («single point») на уровне RI-PBE/def2-TZVPD-gCP (см. подробное описание выше).

Широко используемые эмпирические поправки на дисперсионное взаимодействие параметризуются таким образом, чтобы моделировать энергию взаимодействия в газовой фазе [266,411]. Они необходимы в модельных системах с явным растворителем при моделировании металлоорганических (элементарных) реакций (см., например, ссылки [257,412] и ссылки в них). Однако недавнее высокоточное исследование реакций ассоциации в растворе показало ослабление дисперсионного притяжения между молекулами растворенного вещества в дихлорметане на 70% [413]. Было показано, что коэффициенты в дисперсионных поправках необходимо шкалировать, уменьшив на 20%, чтобы воспроизвести экспериментальные наблюдения в экспериментально-вычислительной работе, посвященной изомерии Li-органических комплексов в растворе [414]. Следует также отметить, что ослабление дисперсионного взаимодействия в молекулах растворенного вещества обсуждалось и ранее в теоретических работах Флори [415,416] и Хука (Houk) [417] (см. обсуждение в работе [183]).

Высокоточное моделирование реакций в растворе потребовало бы сбалансированного учета дисперсионного притяжения с использованием эмпирических дисперсионных поправок (взаимодействия между молекулами растворенного вещества, включая внутримолекулярные) и континуальной модели растворителя (взаимодействия растворитель-растворенное вещество). При использовании неявных (континуальных) моделей растворения это может быть проблематично, как отмечалось Гримме (Grimme) и другими [164,183,413,418–420]. В то же

время, использование эмпирических поправок на дисперсионное взаимодействие (как в вышеупомянутых исследованиях) может привести к непредсказуемым неточностям в случае, если шкалирующие межатомные потенциалы коэффициенты не оптимизированы должным образом, поскольку коэффициент масштабирования может зависеть от растворителя (см. ссылки выше). Определение коэффициентов для органических растворителей выходит за рамки проведенного исследования.

Сравнительный анализ показал, что обычные, без эмпирических поправок, расчеты с функционалом PBE обеспечивают лучшую точность при расчете энергий замещения лиганда в растворе, чем PBE-D3 [183]. Поэтому дисперсионные поправки в этой работе не использовались. Однако мы хотели бы подчеркнуть, что дисперсионные силы играют одну из ключевых ролей в (супра)молекулярных системах и в общем случае ими не следует пренебрегать в теоретических исследованиях.

9.2. Подраздел 3.3

Программа ORCA (версия 4.0.1) [341] использовалась для выполнения ограниченных по спину вычислений в рамках формализма Кона-Шэма. Моделирование проводилось на двух уровнях теории. Во-первых, использовался метод B97-3c [342], представляющий собой комбинацию перепараметризованного GGA-функционала B97 [421] с набором эмпирических поправок. В расчетах B97-3c волновая функция Кона-Шэма аппроксимируется специально оптимизированным базисом def2-mTZVP. Метод B97-3c реализован с RI-приближением разрешения идентификаторов [344–350] (в качестве вспомогательного базового набора используется def2-mTZVP/J).

Во-вторых, использовался мета-GGA-функционал TPSS [179] с эмпирическими поправками на дисперсионное взаимодействие (D3(BJ)-коррекция, со включением термов, описывающих взаимодействие троек атомов) [266,343] и ошибку суперпозиции базисного набора [167]. Также был выбран базисный набор def2-SVP [265] и штутгарт-дрезденские эффективные потенциалы ядра def2-SD для атомов Pd [307] и I [351]. Расчеты проводились в RI-приближении со вспомогательным базисом def2/J [264]. Был установлен строгий критерий сходимости процедуры самосогласованного поля (TightSCF). Для расчета энергий в вычислениях на уровнях B97-3c и RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP использовалась плотная сетка интегрирования (GRID6) с отключенной функцией двойной сетки интегрирования (NOFINALGRID). Второй метод в тексте диссертации сокращенно обозначается как TPSS-D3/DZP.

Расчеты частот нормальных колебаний выполнялись с использованием метода конечных разностей (процедура NUMFREQ), чтобы проверить, являются ли оптимизированные геометрии

истинными минимумами, а также рассчитать свободные энергии Гиббса в приближении QRRHO [356]. Соответственно, термин ΔG^{A}_{QRRHO} в уравнениях (1) и (2) пункта 3.2.2 основного текста включает в себя:

$$\Delta G^{A}_{QRRHO} = E_{ZPE} + U_{vib} + U_{rot} + U_{trans} + RT + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans},$$

Где E_{ZPE} — энергия нулевых колебаний, U_{vib} — колебательная тепловая энергия, U_{rot} — тепловая вращательная энергия, U_{trans} — тепловая поступательная энергия, RT — универсальная газовая постоянная, умноженная на температуру системы (298,15 К), S_{vib} — колебательная энтропия в приближении QRRHO, S_{rot} — вращательная энтропия, S_{trans} — поступательная энтропия (все члены вычислялись для молекул в вакууме, колебания рассматривались в гармоническом приближении).

Координация молекул растворителя учитывалась посредством явного включения молекул ТГФ в модельные системы, когда тестовых оптимизациях геометрии наблюдалось связывание растворителя с атомами переходных металлов (Zn или Pd). Модель C-PCM использовалась для учета эффектов растворителя (параметры по умолчанию для растворителя ТГФ) [352]. Расчеты свободной энергии Гиббса сольватации C-PCM выполнялись как отдельная оптимизация геометрии с исходными структурами, предварительно оптимизированными в вакууме на том же уровне теории (B97-3c или TPSS-D3/DZP). В C-PCM-расчетах использовались те же параметры, что и в расчетах с молекулами в вакууме (см. параметры выше) за исключением критериев сходимости в процедуре ССП Кона-Шэма. Из-за плохой численной стабильности процедуры в вычислениях с C-PCM был выбран стандартный критерий сходимости «NormalSCF», а параметр процедуры, включающий коэффициенты смешивания электронной плотности между итерациями оптимизации геометрии, был установлен равным «VerySlowConv».

Сканирование поверхности потенциальной энергии с релаксацией энергии выполнялось на уровнях теории B97-3c и TPSS-D3/DZP с учетом эффектов сольватации методом C-PCM, (установлены параметры процедуры ССП «NormalSCF» и «VerySlowConv»).

Проводились квази-релятивистские полноэлектронные вычисления в вакууме с функционалом TPSS и базисным набором ZORA-def2-TZVP [265] для анализа распределений электронной плотности в рамках QTAIM. Квазирелятивистские вычисления были выполнены с использованием точечной модели ядра и метода ZORA [371], реализованного с модельным потенциалом, включающим включая термы локальной корреляции VWN-5, кулоновским (электрон-электронный) и притяжения к ядру (электрон-ядерный) [372]; использовалось одноцентровое приближение («OneCenter true»). В процедуре ССП Кона-Шэма был выбран строгий критерий сходимости («TightSCF»). В случае квазирелятивистских расчетов использовалась полная (unpruned) наиплотнейшую сетку интегрирования (GRID7) с отключенной функцией двойной сетки (NOFINALGRID), и число радиальных точек увеличилось

по сравнению со значением по умолчанию (параметр IntAcc, равный 10,0). Базисные наборы «old-ZORA-TZVP» использовались для Pd и I. В квазирелятивистских вычислениях применялся дополнительный базисный набор из стандартной библиотеки (SARC/J), так как расчеты проводились в RI-приближении [264,373].

Для QTAIM-анализа электронной плотности использовалась программа AIMAll (версия 17.01.25). Использовался сложный («Complex») механизм для определения связности критических точек [422]. В большинстве случаев для интегрировании атомных бассейнов был выбран алгоритм Proaim [423] с «очень точной сеткой» («Very Fine IAS mesh») и квадратурной с «очень высокой» точностью («Very High»), за исключением тех явно указанных случаев, когда использовался автоматический выбор алгоритма интеграции (опция по умолчанию в программе AIMAll) с «очень точной сеткой» («Very Fine IAS mesh»). Это было необходимо, поскольку в некоторых модельных системах интегрирование с вышеупомянутыми фиксированными параметрами не сходилось. В случае автоматического выбора алгоритма все атомные бассейны интегрировались с использованием алгоритмов «Proaim» или «Promega» и квадратурами с адаптивной точностью. Вклады атомных источников учитывались во всех случаях.

Цинкаты лития моделировались как контактные ионные пары на уровне RI-TPSS-D3(BJ)/ma-def2-SVP. Все параметры были такими же, как в расчетах TPSS-D3/DZP (см. выше), за исключением перечисленных ниже. Базисный набор с диффузными экспонентами ma-def2-SVP использовался для учета невалентных ионных взаимодействий [424] в этом случае эмпирические gCP-поправки не использовались. Поскольку расчеты проводились в RI-приближении, а в ORCA нет вспомогательного базисного набора для ma-def2-SVP, использовалась процедура «OldAutoAux» для генерации вспомогательного базисного набора путем деконтрактации основного.

Молекулярная структура ионных пар может существенно различаться в вакууме и в растворе. Поэтому мы воздержались от рассмотрения геометрии в вакууме и провели оптимизацию геометрии, применяя только C-PCM. Вычисление термохимических поправок (ΔG^{A}_{QRRHO}) подразумевает вычисления частот колебаний; обоснованность расчетов частот колебаний с применением континуальных моделей сольватации (здесь C-PCM) является предметом продолжающейся дискуссии в литературе [399,425,426]. Из-за этого мы воздержались от включения терма ΔG^{A}_{QRRHO} в оценках термодинамического эффекта реакций с участием ионных пар. Таким образом, энергии ионных пар E^{A} в растворителе ТГФ были аппроксимированы в виде следующей суммы:

$$E^{A} = E^{A}_{sol} + \Delta G^{A}_{solv,non-var} \quad (1),$$

Где E_{sol}^{A} полная энергия ионных пар A в ТГФ (включает в себя полную электронную энергию, эмпирическую D3(BJ)-поправку и вариационную часть энергии C-PCM), а $\Delta G_{solv,non-var}^{A}$ включает в себя соответствующие не вариационные термы C-PCM.

Поскольку диффузный базисный набор ma-def2-SVP использовался в сочетании с C-PCM, для достижения стабильности процедуры ССП требовалась специальная настройка; матрицы Кона-Шема пересчитывались на каждой итерации («DirectResetFreq» равен единице), и пятнадцать матриц Кона-Шема сохранялись в оперативной памяти компьютера (параметр «DIISMaxEq» равен 15).

Анализ частот нормальных колебаний проводился методом конечных разностей (NUMFREQ), чтобы убедиться, что оптимизированные геометрии ионных пар являются минимумами энергии. Мнимые частоты были обнаружены только в одном случае. В оптимизированном $Li_2[ZnBr_4]$ два колебания, каждое включало один из атомов Li, имели мнимые частоты. Все данные об этих колебаниях были включены в вспомогательный электронный архив с соответствующими молекулярными структурами в формате XYZ, приложенный к оригинальной публикации [85]. По-видимому, колебания атомов Li вызывают значительное перераспределение поверхностных зарядов, что, в свою очередь, может привести к разрывной поверхности потенциальной энергии при использовании C-PCM (наблюдавшаяся ранее проблема, см. [427]). Отметим, что после изменения так называемой эпсилон-функции в C-PCM на значение, отличное от значения по умолчанию («fepstype cosmo»), мнимые частоты не были обнаружены в повторно оптимизированной ионной паре $Li_2[ZnBr_4]$, которая почти количественно сохранила ту же геометрию (только длина связи Li-Br отличалась на 0,02 Å; обе структуры включены в сопроводительный архив в [85]).

Следует отметить, что в программе ORCA используются вычислительные библиотеки, такие как libint2 [428] и XCFun (версия 0.99) [429], для ускоренного выполнения вычислений.

9.3. Пункт 3.3.1

Метод GPW [380], реализованный в программе CP2k [382] (версия 2.6), использовался для всех представленных в пункте 3.3.1 вычислений. Для проведения спин-поляризованных вычислений в рамках ТФП использовался функционал PBE [178] с поправкой на дисперсионное взаимодействие [266]. Были выбраны значения энергии обрезки в 1000 и 60 Ридберг, соответственно, для наиболее точной сетки интегрирования и параметра «REL_CUTOFF». Во всех случаях использовалось пять сеток интегрирования. В случае атомов Pd были выбраны сохраняющие норму (norm-conserving) псевдопотенциалы Хаттера (Hutter) и сотрудников [430,431], позволяющие описывать пред-валентные электронные уровни в явном виде

(GTH-PBE-q18). Для всех других атомов использовались так называемые нелинейные скорректированные по ядру псевдопотенциалы (non-linear core corrected pseudopotentials) [432]. Во всех вычислениях использовался базовый набор DZVP-MOLOPT-SR-GTH [381].

Электростатические взаимодействия с периодическими изображениями не учитывались для непериодических систем Pd, Pd_2, Pd_{79} и Pd_{81} ни в одном направлении (см. методику в [433]), а в случае графеновых систем учитывались только в направлении, перпендикулярном плоскости графена [434].

Во всех расчетах заселенности электронных уровней устанавливались автоматически согласно функции Ферми-Дирака с электронной температурой 300 K [404]. За исключением изолированных кластеров Pd_2 и атома Pd, в молекулярной волновой функции учитывалось 300 виртуальных орбиталей, чтобы с избытком обеспечить возможность частичного заполнения орбиталей согласно функции Ферми-Дирака во всех расчетах. Число неспаренных электронов не фиксировалось для двумерно-периодических графеновых систем и фиксировалось целым числом для систем Pd_n, где n равно 1, 2, 79, 81. Атом Pd и кластер Pd_2 рассматривались как имеющие синглетное и триплетное спиновые состояния соответственно. Стандартный алгоритм диагонализации со схемой смешивания электронной плотности Бройдена использовался для решения уравнений Кона-Шэма во время оптимизации геометрии, а критерий сходимости процедуры самосогласованного поля (ССП) Кона-Шема был выбран равным 10^{-6} Хартри.

Оптимизация геометрии проводилась с применением алгоритма Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно, и критерии сходимости были равны примерно 1,1 мÅ, 0,5 мÅ, 0,57 мХартри/Å и 0,38 мХартри/Å для максимального шага итерации, среднеквадратичного размера шага, максимальной компоненты вектора силы и среднеквадратичной компоненты силы соответственно. Параметры ячейки оставались неизменными во время оптимизации геометрии.

Модельные системы были созданы в соответствии со следующей процедурой. Во-первых, были созданы прямоугольные двухслойные графеновые суперячейки с длиной C-C-связи, равной 1,42 Å [383]. Некоторые атомы углерода были удалены, а затем некоторые атомы были смещены или функционализированы для построения моделей дефектного графена. Модели кластеров и наночастиц Pd_n (n равно 1, 2, 79, 81) были размещены в центре кубической ячейки 24,0 Å × 24,0 Å × 24,0 Å, и Pd_n (n равно 2, 79, 81) были подвергнуты оптимизации геометрии. Оптимизированные молекулы Pd_2 были помещены рядом с оптимизированными графеновыми системами или оптимизированными наночастицами Pd_{79} в нескольких пространственных конфигурациях, и оптимизированные неэквивалентные выходные структуры были рассмотрены как модельные системы адсорбат-адсорбент. Вакуумный слой толщиной более одного нм был добавлены к графеновой и Pd-графеновой системам с обеих сторон графена.

Представленное исследование проводилось с использованием ресурсов центра коллективного пользования — суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова, и все расчеты (предварительные и обсуждаемые в работе) заняли порядка 300 тысяч процессорных часов на узлах суперкомпьютера «Ломоносов». Для визуализации молекул использовалась программа Jmol [435].

9.1. Пункт 3.3.2

Для моделирования была выбрана небольшая система с плоским фрагментом $C_{54}H_{18}$, так как планировалось (и было проведено) сравнение с расчетами в рамках ТФП, требующими значительных затрат компьютерного времени. Для оптимизации геометрии молекулы адсорбата были помещены на высоте от 1 до 2 Å над центром листа $C_{54}H_{18}$ в вакууме. Геометрия всех межмолекулярных комплексов была полностью оптимизирована на уровнях теории PM6-DH2 [436] и PM6 [267] с помощью пакета программ MOPAC 2009 [437] с критерием сходимости оптимизации геометрии по градиенту энергии, равным 0,01 кДж/(моль·Å). Расчеты методом PM6-D3 [173] выполнялись в программе MOPAC2016 с таким же критерием сходимости [394].

Полуэмпирические расчеты энтальпии адсорбции и свободной энергии Гиббса проводились по уравнению:

$$\Delta H_{ads}^{A} = \Delta H_{form}^{Gr-A} - (\Delta H_{form}^{Gr} + \Delta H_{form}^{A}),$$

$$\Delta G_{ads}^{A} = \Delta G_{form}^{Gr-A} - (\Delta G_{form}^{Gr} + \Delta G_{form}^{A}),$$

Где ΔH_{form}^{Gr-A} и ΔG_{form}^{Gr-A} — энтальпия и свободная энергия образования межмолекулярного комплекса, ΔH_{form}^{Gr} и ΔG_{form}^{Gr} — энтальпия и свободная энергия образования молекулы циркумкоронена $C_{54}H_{18}$, ΔH_{form}^{A} и ΔG_{form}^{A} — энтальпия и свободная энергия образования молекулы A (адсорбат).

Каждая оптимизированная структура была подвергнута анализу частот нормальных колебаний. Если обнаруживалась какая-либо мнимая частота, входные координаты были изменены, и геометрия системы была повторно оптимизирована. Оптимизированные молекулярные структуры были визуализированы с помощью программ Avogadro [438] и POV-Ray. Представленные расчеты частично проводились с использованием ресурсов центра коллективного пользования — суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

10. Приложение Б. Сопроводительные материалы к подразделу 3.1

В таблицах и рисунках этого приложения приводятся все результаты расчетов, обсуждаемые в подразделе 3.1.

10.1. Отделение Pd_n от Pd-наночастиц

Энергии отрыва атомов и кластеров палладия (E_{det}) рассчитывались по следующему уравнению:

$$E_{det} = E_{PdNP}^{def} + E_{clust} - E_{PdNP},$$

Где E_{PdNP}^{def} — полная энергия наночастицы Pd после отрыва атома Pd или кластера Pd_n (n равно 2 или 4), E_{PdNP} — полная энергия наночастицы Pd_m до отрыва (m равно 79, 116 или 140, см. структуры (1), (17) и (24) на рисунках Б.1-Б.3), а E_{clust} — полная энергия отсоединенного кластера или атома. Следовательно, положительное значение E_{det} указывает на эндотермический эффект отрыва. Энергия удаления атома Pd из кристалла Pd рассчитывалась как разность между полной энергией периодической суперячейки ГЦК-Pd (27 атомов Pd) и суммой полных энергий периодической суперячейки ГЦК-Pd с одним удаленным атомом (26 атомов Pd) и изолированного атома Pd. Удаление атома из объема таким образом сопровождалось разрывом 12 Pd-Pd-связей с эндотермическим эффектом 115,1 ккал/моль.

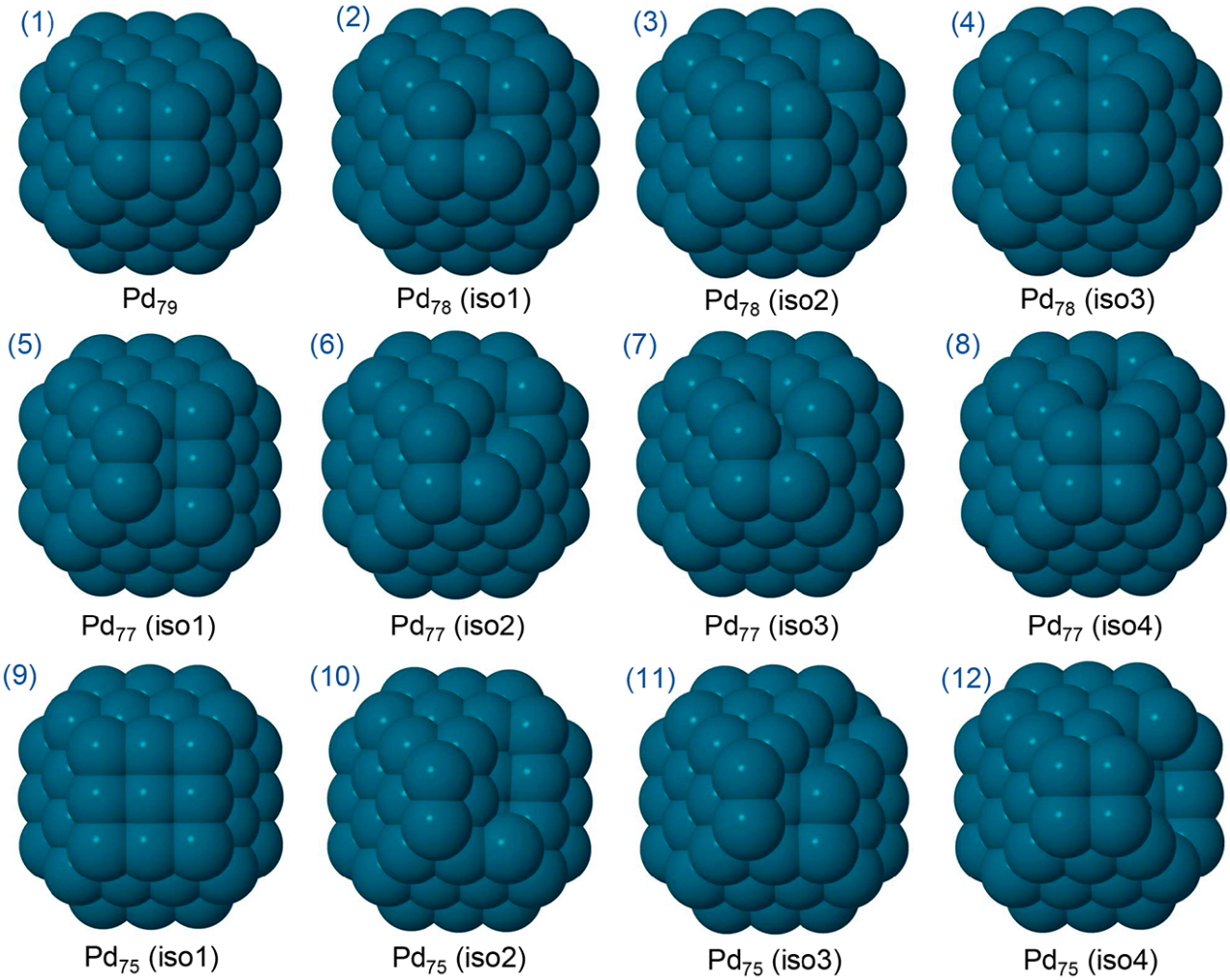


Рисунок Б.1 — Оптимизированные структуры наночастицы Pd_{79} и производных, образованных отрывом атома Pd или кластеров Pd_n (n равно 2, 4). Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.1 — Вычисленные энергии отрыва (E_{det}) атомов и кластеров Pd_n от Pd_{79}.

Энергии в ккал/моль

(k)[а]	**Уравнение реакции**	$\boldsymbol{E_{det}}$ **(вакуум, покластерно)**[б]	$\boldsymbol{N_{broken}}$ **(поатомно)**[в]	$\boldsymbol{E_{det}}$ **(вакуум, поатомно)**[в]
2	$Pd_{79} = Pd_{78}$ (iso1) + Pd_1	82,9	6	82,9
3	$Pd_{79} = Pd_{78}$ (iso2) + Pd_1	91,1	7	91,1
4	$Pd_{79} = Pd_{78}$ (iso3) + Pd_1	102,4	9	102,4
5	$Pd_{79} = Pd_{77}$ (iso1) + Pd_2	135,0	11	159,8
6	$Pd_{79} = Pd_{77}$ (iso2) + Pd_2	142,3	12	167,1
7	$Pd_{79} = Pd_{77}$ (iso3) + Pd_2	157,0	14	181,8
8	$Pd_{79} = Pd_{77}$ (iso4) + Pd_2	175,3	17	200,1
9	$Pd_{79} = Pd_{75}$ (iso1) + Pd_4	155,2	20	307,2
10	$Pd_{79} = Pd_{75}$ (iso2) + Pd_4	177,5	23	329,5
11	$Pd_{79} = Pd_{75}$ (iso3) + Pd_4	168,1	22	320,1
12	$Pd_{79} = Pd_{75}$ (iso4) + Pd_4	217,4	29	369,4

[а] Значения (k) соответствуют структурам Pd НЧ, показанным на рисунке Б.1.

(покластерно) и E_{det} (в вакууме, поатомно) — число разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва целого кластера или атома за атомом.

[в] N_{broken} (поатомно) и E_{det} (в вакууме, поатомно) — разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва атом за атомом.

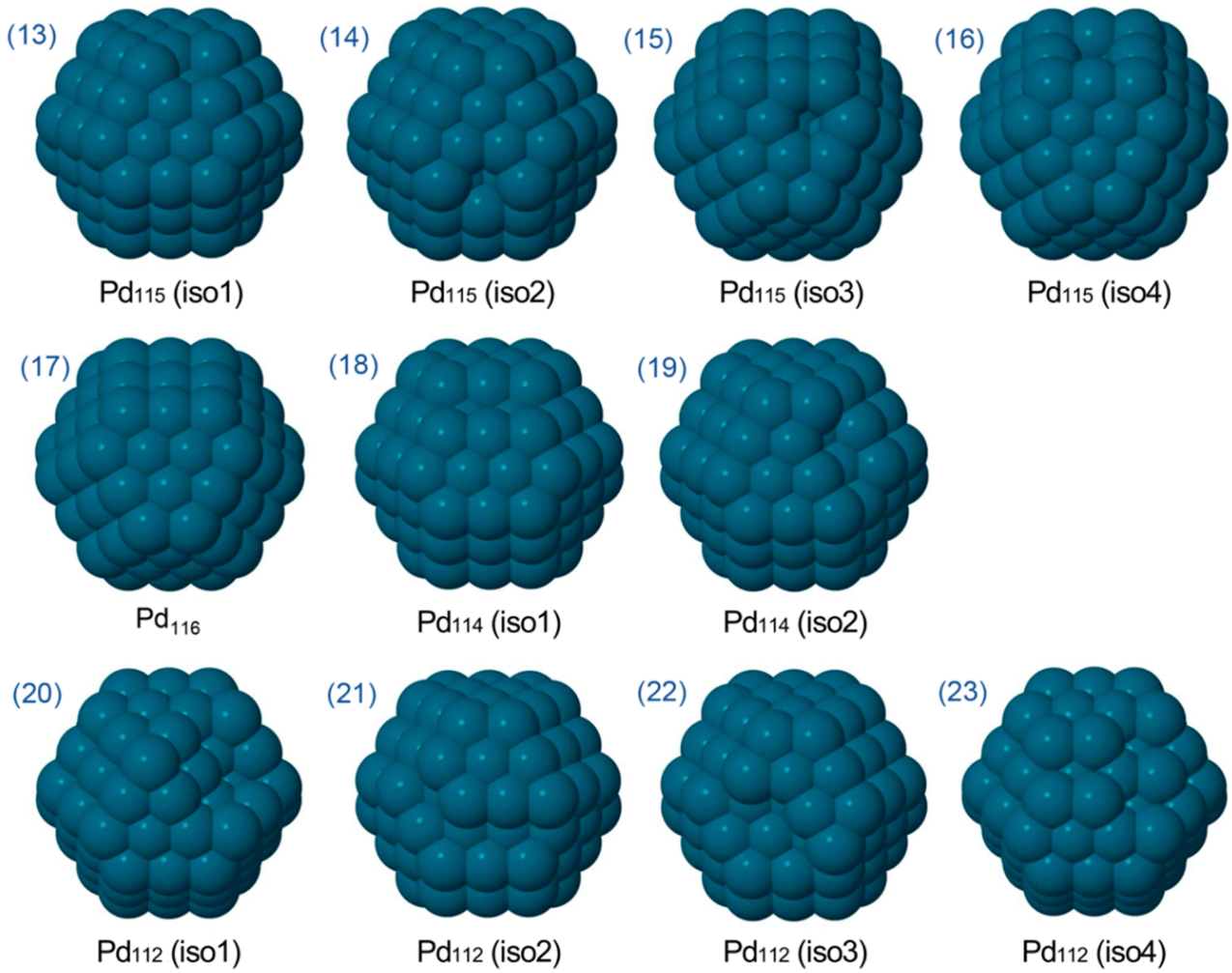


Рисунок Б.2 — Оптимизированные структуры наночастицы Pd_{116} и производных, образованных отрывом атома Pd или кластеров Pd_n (n равно 2, 4). Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.2 — Вычисленные энергии отрыва (E_{det}) атомов и кластеров Pd_n от Pd_{116}.

Энергии в ккал/моль

(k)[а]	**Уравнение реакции**	**E_{det} (вакуум, покластерно)[б]**	**N_{broken} (поатомно)[в]**	**E_{det} (вакуум, поатомно)[в]**
13	$Pd_{116} = Pd_{115}$ (iso1) + Pd_1	84,6	6	84,6
14	$Pd_{116} = Pd_{115}$ (iso2) + Pd_1	92,3	7	92,3
15	$Pd_{116} = Pd_{115}$ (iso3) + Pd_1	102,8	9	102,8
16	$Pd_{116} = Pd_{115}$ (iso4) + Pd_1	98,4	8	98,4
18	$Pd_{116} = Pd_{114}$ (iso1) + Pd_2	138,5	11	163,3
19	$Pd_{116} = Pd_{114}$ (iso2) + Pd_2	144,4	12	169,2
20	Pd_{116}= Pd_{112} (iso1) + Pd_4	185,2	24	337,1
21	$Pd_{116} = Pd_{112}$ (iso2) + Pd_4	173,3	22	325,2
22	$Pd_{116} = Pd_{112}$ (iso3) + Pd_4	180,4	23	332,4
23	$Pd_{116} = Pd_{112}$ (iso4) + Pd_4	180,6	23	332,5

[а] Значения (k) соответствуют структурам Pd НЧ, показанным на рисунке Б.2.

[б] N_{broken} (покластерно) и E_{det} (в вакууме, поатомно) — число разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва целого кластера или атома за атомом.

[в] N_{broken} (поатомно) и E_{det} (в вакууме, поатомно) — разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва атом за атомом.

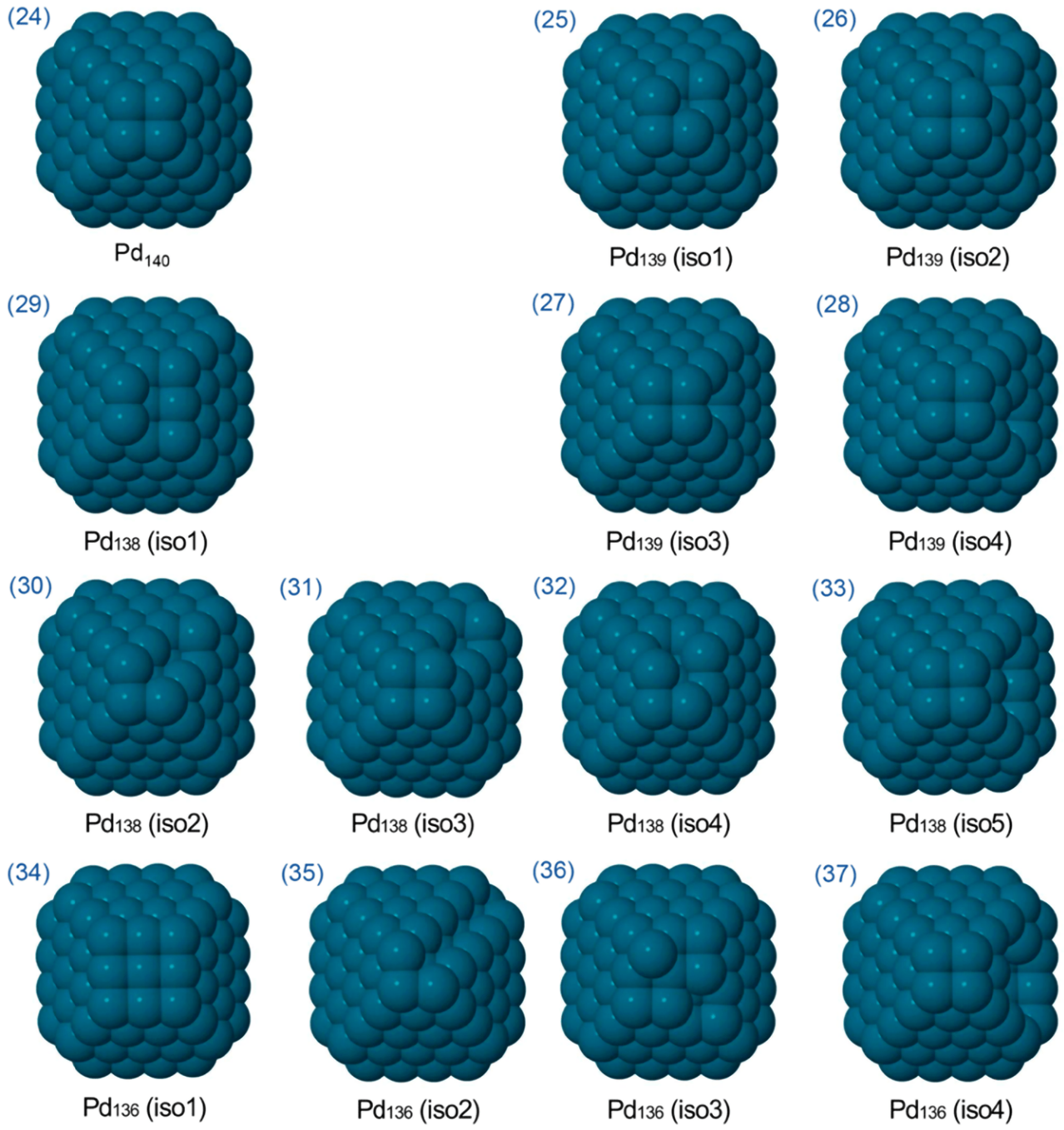


Рисунок Б.3 — Оптимизированные структуры наночастицы Pd_{140} и производных, образованных отрывом атома Pd или кластеров Pd_n (n равно 2, 4). Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.3 — Вычисленные энергии отрыва (E_{det}) атомов и кластеров Pd_n от Pd_{140}.

Энергии в ккал/моль

(k)[а]	**Уравнение реакции**	E_{det} **(вакуум, покластерно)**[б]	N_{broken} **(поатомно)**[в]	E_{det} **(вакуум, поатомно)**[в]
25	$Pd_{140} = Pd_{139}$ (iso1) + Pd_1	83,5	6	83,5
26	$Pd_{140} = Pd_{139}$ (iso2) + Pd_1	93,8	7	93,8
27	$Pd_{140} = Pd_{139}$ (iso3) + Pd_1	101,7	9	101,7
28	$Pd_{140} = Pd_{139}$ (iso4) + Pd_1	104,8	9	104,8
29	$Pd_{140} = Pd_{138}$ (iso1) + Pd_2	135,9	11	160,7
30	$Pd_{140} = Pd_{138}$ (iso2) + Pd_2	145,3	12	170,1
31	Pd_{140}= Pd_{138} (iso3) + Pd_2	153,3	13	178,1
32	$Pd_{140} = Pd_{138}$ (iso4) + Pd_2	156,0	14	180,8
33	$Pd_{140} = Pd_{138}$ (iso5) + Pd_2	179,8	17	204,6
34	$Pd_{140} = Pd_{136}$ (iso1) + Pd_4	156,5	20	308,4
35	$Pd_{140} = Pd_{136}$ (iso2) + Pd_4	178,7	23	330,6
36	$Pd_{140} = Pd_{136}$ (iso3) + Pd_4	172,5	22	324,4
37	$Pd_{140} = Pd_{136}$ (iso4) + Pd_4	232,9	31	384,9

[а] Значения (k) соответствуют структурам Pd НЧ, показанным на рисунке Б.3.

[б] N_{broken} (покластерно) и E_{det} (в вакууме, покластерно) — число разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва целого кластера или атома.

[в] N_{broken} (поатомно) и E_{det} (в вакууме, поатомно) — разорванных Pd-Pd-связей и полная энергия отрыва в случае отрыва атом за атомом.

10.2. Связывание NMe_3 и PMe_3 с Pd_n

Энергия связывания лиганда NMe_3 и PMe_3 (E_{bind}) с Pd_n (n — 1, 2, 4) рассчитывалась согласно следующему уравнению:

$$E_{bind} = E([\mathrm{Pd_n(AMe_3)_m}]) - (mE(\mathrm{AMe_3}) + E(\mathrm{Pd_n})),$$

Где $E([\mathrm{Pd_n(AMe_3)_m}])$ — полная энергия образовавшегося комплекса или кластера $Pd_n(AMe_3)_m$, $E(\mathrm{AMe_3})$ — полная энергия изолированной молекулы лиганда, а $E(\mathrm{Pd_n})$ — полная энергия Pd_n. Следовательно, отрицательное значение E_{bind} указывает на экзотермическое связывание лиганда. Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц относятся только к случаю раствора в ДМФА согласно модели COSMO.

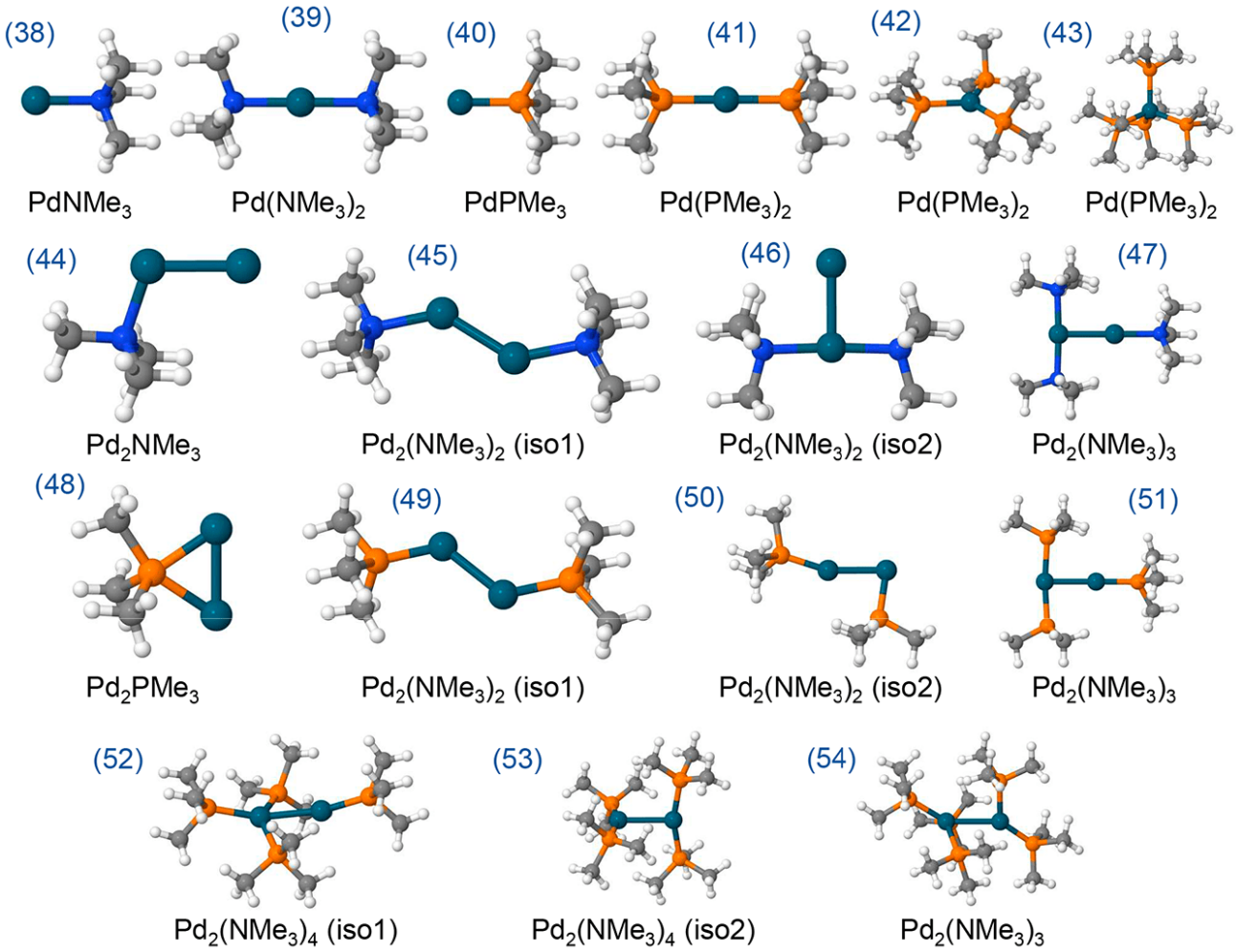


Рисунок Б.4 — Оптимизированные структуры частиц, образованных путем связывания NMe_3 и PMe_3 с Pd_n. Здесь и далее: Pd — серо-синий, H — белый, C — серый, N — синий и P — оранжевый. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.4 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) NMe_3 и PMe_3 с Pd_{1-2} и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (вакуум)	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
38	$Pd_1 + 1NMe_3 = PdNMe_3$	−22,0	−24,4	0
39	$Pd_1 + 2NMe_3 = Pd(NMe_3)_2$	−51,4	−53,3	0
40	$Pd_1 + 1PMe_3 = PdPMe_3$	−54,3	−55,9	0
41	$Pd_1 + 2PMe_3 = Pd(PMe_3)_2$	−92,5	−93,8	7
42	$Pd_1 + 3PMe_3 = Pd(PMe_3)_3$	−107,7	−103,0	8
43	$Pd_1 + 4PMe_3 = Pd(PMe_3)_4$	−120,0	−110,9	9
44	$Pd_2 + 1NMe_3 = Pd_2NMe_3$	−24,7	−28,8	0
45	$Pd_2 + 2NMe_3 = Pd_2(NMe_3)_2$ (iso1)	−50,3	−56,2	0
46	$Pd_2 + 2NMe_3 = Pd_2(NMe_3)_2$ (iso2)	−56,6	−58,0	0
47	$Pd_2 + 3NMe_3 = Pd_2(NMe_3)_3$	−77,7	−77,8	0
48	$Pd_2 +1PMe_3 = Pd_2PMe_3$	−67,2	−67,9	0
49	$Pd_2 +2PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_2$ (iso1)	−106,8	−107,9	3
50	$Pd_2 +2PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_2$ (iso2)	−107,7	−108,9	3
51	$Pd_2 +3PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_3$	−146,0	−144,2	6
52	$Pd_2 +4PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_4$ (iso1)	−166,2	−161,0	7
53	$Pd_2 +4PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_4$ (iso2)	−163,0	−157,2	7
54	$Pd_2 +5PMe_3 = Pd_2(PMe_3)_5$	−177,4	−165,6	7,5

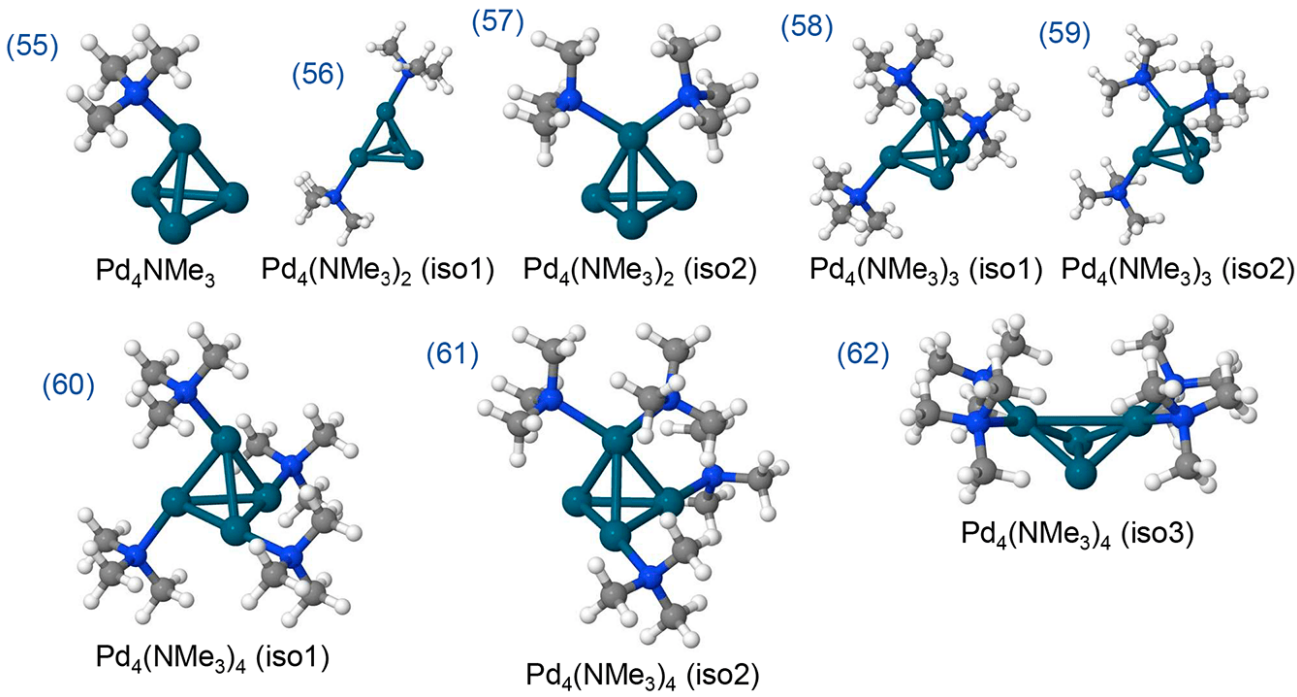


Рисунок Б.5 — Оптимизированные структуры частиц, образованных путем связывания NMe_3 с Pd_4. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.5 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) NMe_3 с Pd_4 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (вакуум)	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
55	$Pd_4 + NMe_3 = Pd_4NMe_3$	−15,5	−19,4	0
56	$Pd_4 + 2NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_2$ (iso1)	−30,5	−33,1	0
57	$Pd_4 + 2NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_2$ (iso2)	−25,1	−28,8	0
58	$Pd_4 + 3NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_3$ (iso1)	−53,5	−55,4	0
59	$Pd_4 + 3NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_3$ (iso2)	−40,7	−41,2	0
60	$Pd_4 + 4NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_4$ (iso1)	−71,4	−68,8	0
61	$Pd_4 + 4NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_4$ (iso2)	−53,9	−53,9	0
62	$Pd_4 + 4NMe_3 = Pd_4(NMe_3)_4$ (iso3)	−43,7	−44,8	0

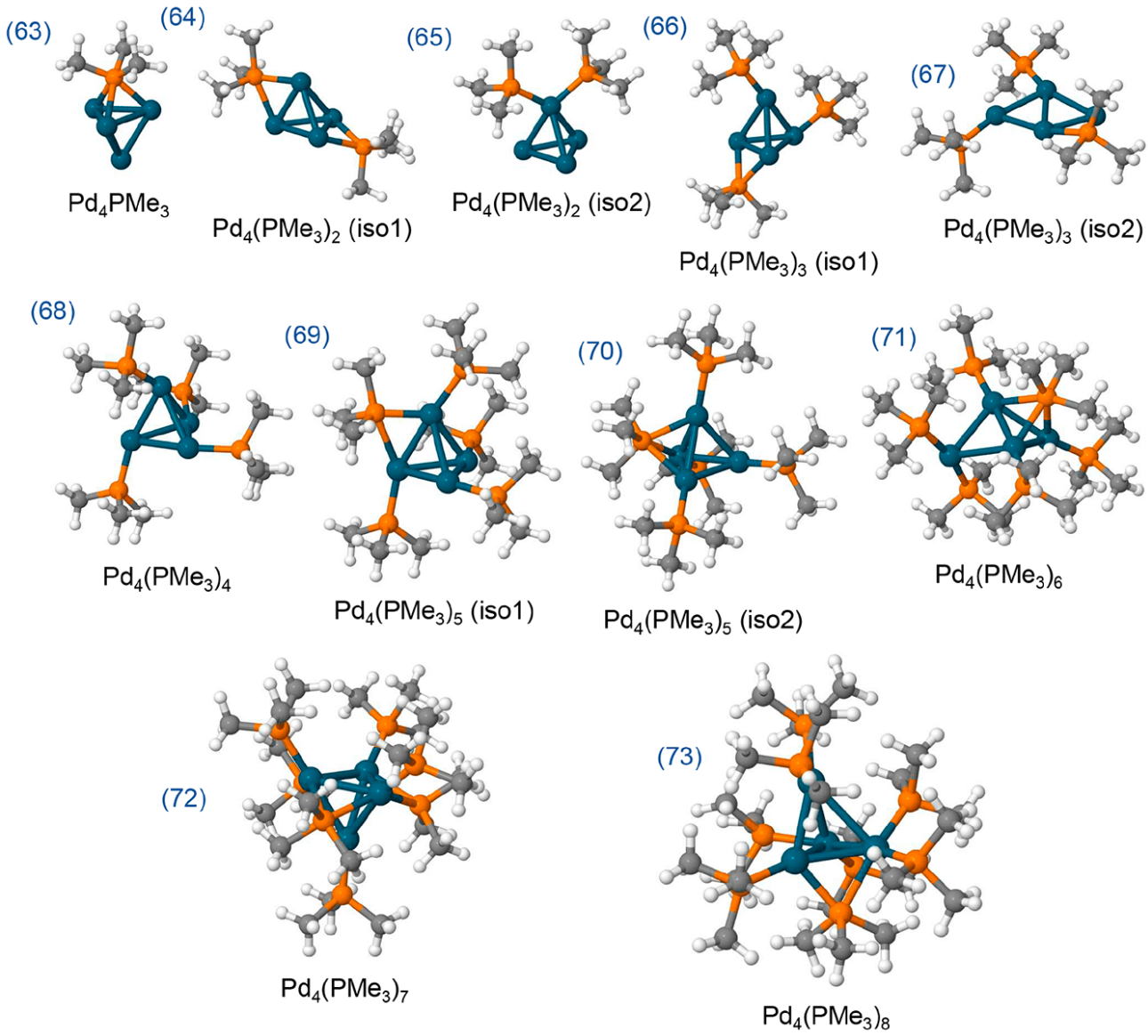


Рисунок Б.6 — Оптимизированные структуры частиц, образованных путем связывания PMe_3 с Pd_4. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.6 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) PMe_3 с Pd_4 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (вакуум)	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
63	$Pd_4 + PMe_3 = Pd_4PMe_3$	−37,4	−38,1	0
64	$Pd_4 + 2PMe_3 = Pd_4(PMe3)_2$ (iso1)	−76,4	−74,2	0
65	$Pd_4 + 2PMe_3 = Pd_4(PMe3)_2$ (iso2)	−68,6	−71,8	0
66	$Pd_4 + 3PMe_3 = Pd_4(PMe3)_3$ (iso1)	−123,2	−121,3	3,5
67	$Pd_4 + 3PMe_3 = Pd_4(PMe3)_3$ (iso2)	−125,4	−126,9	3,75
68	$Pd_4 + 4PMe_3 = Pd_4(PMe3)_4$	−172,0	−165,6	5,25
69	$Pd_4 + 5PMe_3 = Pd_4(PMe3)_5$ (iso1)	−190,2	−179,6	5,75
70	$Pd_4 + 5PMe_3 = Pd_4(PMe3)_5$ (iso2)	−189,6	−182,1	5,75
71	$Pd_4 + 6PMe_3 = Pd_4(PMe3)_6$	−207,7	−193,9	6,25
72	$Pd_4 + 7PMe_3 = Pd_4(PMe3)_7$	−215,8	−198,2	6,5
73	$Pd_4 + 8PMe_3 = Pd_4(PMe3)_8$	−219,7	−198,9	6,5

10.3. Окислительное присоединение PhX, X_2 и PhPh к Pd_n

Энергии окислительного присоединения (E_{OA}) PhX (X — Br или I), X_2 (X — Br или I) и Ph-Ph к кластеру атомов Pd и Pdn (n равно 2, 4) рассчитывались в соответствии со следующим уравнением:

$$E_{OA} = E([\mathrm{X_m Pd_n X'_m}]) - (mE(\mathrm{XX'}) + E(\mathrm{Pd_n})),$$

Где $E([\mathrm{X_m Pd_n X'_m}])$ — полная энергия а — $[\mathrm{X_m Pd_n X'_m}]$ комплекс или кластер, образованный путем окислительного присоединения PhX, X_2 или Ph-Ph к Pd_n, $E(\mathrm{XX'})$ — полная энергия изолированных молекул PhX, X_2 или PhPh, а $E(\mathrm{Pd_n})$ — полная энергия Pd_n. Следовательно, отрицательное значение E_{OA} указывает на экзотермическое окислительное присоединение. Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц относятся только к случаю раствора в ДМФА согласно модели COSMO.

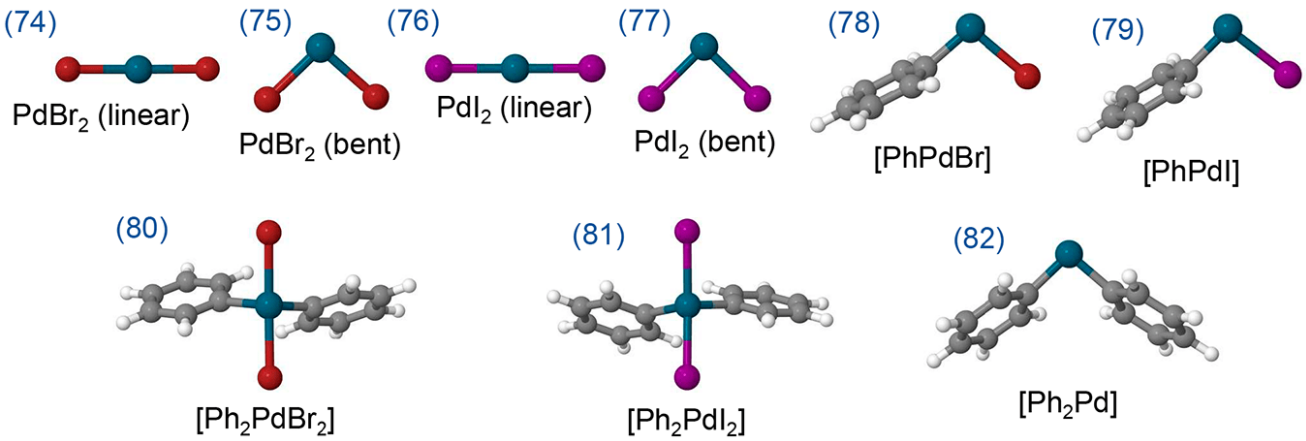


Рисунок Б.7 — Оптимизированные структуры частиц, образующихся при окислительном присоединении PhX (X — Br или I), X_2 и PhPh к атому Pd. Здесь и далее: Br — красный, а I — фиолетовый. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.7 — Вычисленные энергии окислительного присоединения PhX, X_2 и PhPh (E_{OA}) к атому Pd и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{OA} (вакуум)	E_{OA} (ДМФА)	N_{max}
74	$Pd_1 + Br_2 = PdBr_2$ (lin)	−49,7	−47,5	
75	$Pd_1 + Br_2 = PdBr_2$ (bent)	−61,4, −60,1[а]	−65,1, −68,7[а]	3[б]
76	$Pd_1 + I_2 = PdI_2$ (lin)	−44,5	−43,8	
77	$Pd_1 + I_2 = PdI_2$ (bent)	−58,5, −76,2[а]	−60,5, −81,3[а]	5[б]
78	Pd_1 + PhBr = [PhPdBr]	−45,2	−49,4	0
79	Pd_1 + 2PhBr = [Ph_2PdBr_2]	−60,7	−63,3	0
80	Pd_1 + PhI = [PhPdI]	−51,3	−54,4	0
81	Pd_1 +2PhI = [Ph_2PdI_2]	−67,3	−68,6	3
82	Pd_1 + PhPh = [Ph_2Pd]	−13,2	−15,0	0

[а] Через запятую указаны энергии ОП X_2 (одностадийный процесс) и образования PdX_2 из $[Ph_2PdX_3]^-$ — через путь восстановительного элиминирования Ph-Ph (см. пункт 3.1.5).

[б] Метрика N_{max} приведена для случая, когда PdX_2 образуется посредством восстановительного элиминирования Ph-Ph.

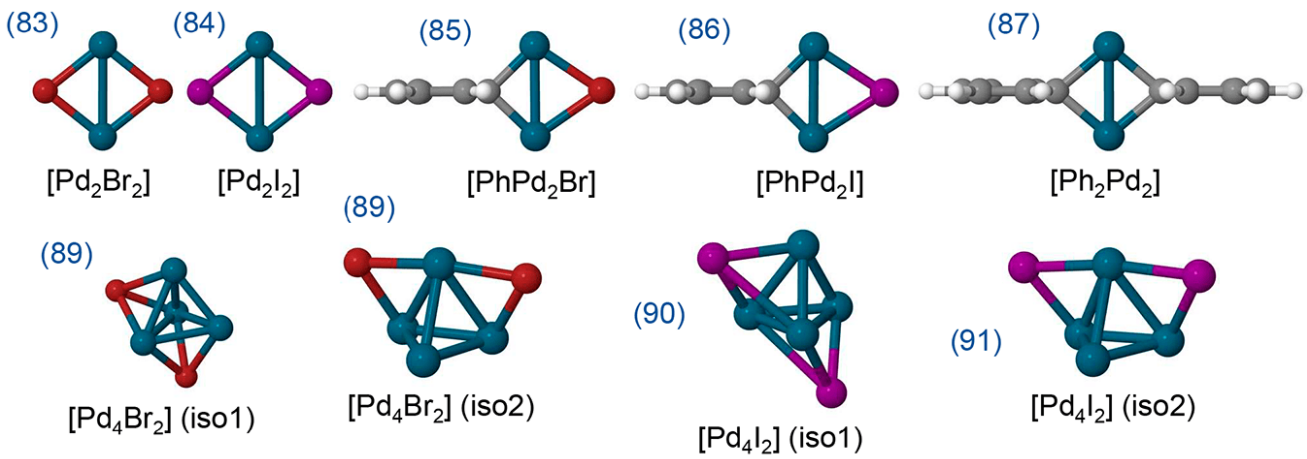


Рисунок Б.8 — Оптимизированные структуры частиц, образующихся при окислительном присоединении PhX (X — Br или I), X_2 и PhPh к Pd_2, а также X_2 к Pd_4. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.8 — Вычисленные энергии окислительного присоединения PhX, X_2 и PhPh к Pd_2, а также X_2 к Pd_4 (E_{OA}), и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{OA} (вакуум)	E_{OA} (ДМФА)	N_{max}/n
83	$Pd_2 + Br_2 = [Pd_2Br_2]$	−99,1	−99,8	3
84	$Pd_2 + I_2 = [Pd_2I_2]$	−98,5	−98,4	4
85	$Pd_2 + PhBr = [PhPd_2Br]$	−78,7	−79,2	0
104	$Pd_2 + 2PhBr = [PhPdBr]_2$ (2X-μ)	−95,5	−95,7	0
105	$Pd_2 + 2PhBr = [PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ)	−99,1	−102,6	0
106	$Pd_2 + 2PhBr = [PhPdBr]_2$ (2Ph-μ)	−106,4	−112,2	3,5
86	$Pd_2 + PhI = [PhPd_2I]$	−87,9	−87,8	0
109	$Pd_2 + 2PhI = [PhPdI]_2$ (2X-μ)	−109,4	−108,5	3
110	$Pd_2 + 2PhI = [PhPdI]_2$ (X/Ph-μ)	−111,3	−113,3	3,5
111	$Pd_2 + 2PhI = [PhPdI]_2$ (2Ph-μ)	−113,7	−117,1	4
87	$Pd_2 + PhPh = [Ph_2Pd_2]$	−46,3	−45,6	0
88	$Pd_4 + Br_2 = [Pd_4Br_2]$ (iso1)	−66,0	−64,9	0
89	$Pd_4 + Br_2 = [Pd_4Br_2]$ (iso2)	−78,4	−79,4	0
90	$Pd_4 + I_2 = [Pd_4I_2]$ (iso1)	−74,9	−73,7	0
91	$Pd_4 + I_2 = [Pd_4I_2]$ (iso2)	−76,0	−75,9	0

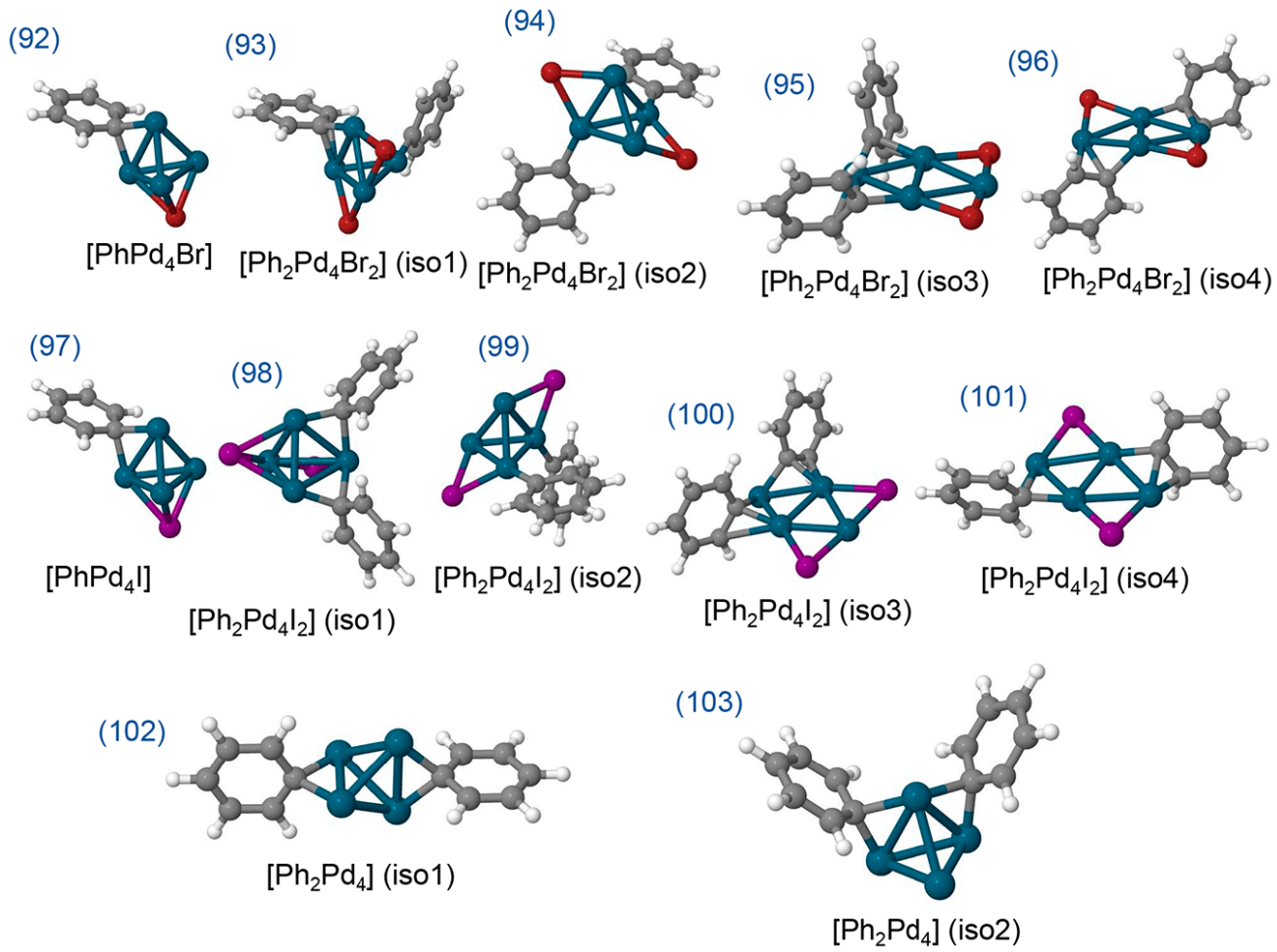


Рисунок Б.9 — Оптимизированные структуры частиц, образующихся при окислительном присоединении PhX (X — Br или I) и PhPh к Pd_4. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.9 — Вычисленные энергии окислительного присоединения PhX к Pd_4 (E_{OA}) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{OA} (вакуум)	E_{OA} (ДМФА)	N_{max}/n
92	Pd_4 + PhBr = [$PhPd_4Br$]	−48,0	−47,0	0
93	Pd_4 + 2PhBr = [$Ph_2Pd_4Br_2$] (iso1)	−98,3	−97,7	0
94	Pd_4 + 2PhBr = [$Ph_2Pd_4Br_2$] (iso2)	−77,7	−75,8	0
95	Pd_4 + 2PhBr = [$Ph_2Pd_4Br_2$] (iso3)	−109,6	−110,7	3
96	Pd_4 + 2PhBr = [$Ph_2Pd_4Br_2$] (iso4)	−115,2	−114,2	3,25
97	Pd_4 + PhI = [$PhPd_4I$]	−60,0	−58,9	0
98	Pd_4 + 2PhI = [$Ph_2Pd_4I_2$] (iso1)	−120,8	−118,0	3,25
99	Pd_4 + 2PhI = [$Ph_2Pd_4I_2$] (iso2)	−96,2	−93,9	0
100	Pd_4 + 2PhI = [$Ph_2Pd_4I_2$] (iso3)	−118,2	−120,8	3,5
101	Pd_4 + 2PhI = [$Ph_2Pd_4I_2$] (iso4)	−129,0	−127,5	3,75
102	Pd_4 + PhPh = [Ph_2Pd_4] (iso1)	−28,6	−27,2	0
103	Pd_4 + PhPh = [Ph_2Pd_4] (iso2)	−21,4	−20,3	0

10.4. Олигомеризация PhPdX и PdX_2

Энергии олигомеризации [PhPdX] и энергии (со)олигомеризации PdX_2, $[Pd_nX_{2n+1}]^-$ и $[Pd_nX_{2n+2}]^{2-}$ в вакууме и в ДМФА (E_{oligo}) были рассчитаны согласно следующим уравнениям:

$$E_{oligo} = E([\mathrm{YPdX}]_n) - nE([\mathrm{YPdX}]),$$

$$E_{oligo} = E([\mathrm{YPdX}]_{n+m}) - (E([\mathrm{YPdX}]_\mathrm{n}) + E([\mathrm{YPdX}]_\mathrm{m})),$$

Где $E([\mathrm{YPdX}]_n)$ — полная энергия образовавшегося олигомера, Y — Br, I, Ph, X — Br, I), а терм $E([\mathrm{YPdX}])$ — полная энергия PhPdX или PdX_2. Следовательно, приведенные значения E_{oligo}, соответствуют либо полной энергии олигомеризации, либо энергии n-го шага олигомеризации. Различие между этими двумя случаями в нижеприведенных таблицах очевидно, так как приводятся уравнения соответствующих величинам химических реакций. В случае(со) олигомеризации с участием $[Pd_nX_{2n+1}]^-$ и $[Pd_nX_{2n+2}]^{2-}$ энергия E_{oligo} рассчитывалась аналогичным образом. Соответственно, отрицательное значение E_{oligo} указывает на экзотермическую олигомеризацию. Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц относятся только к случаю раствора в ДМФА согласно модели COSMO.

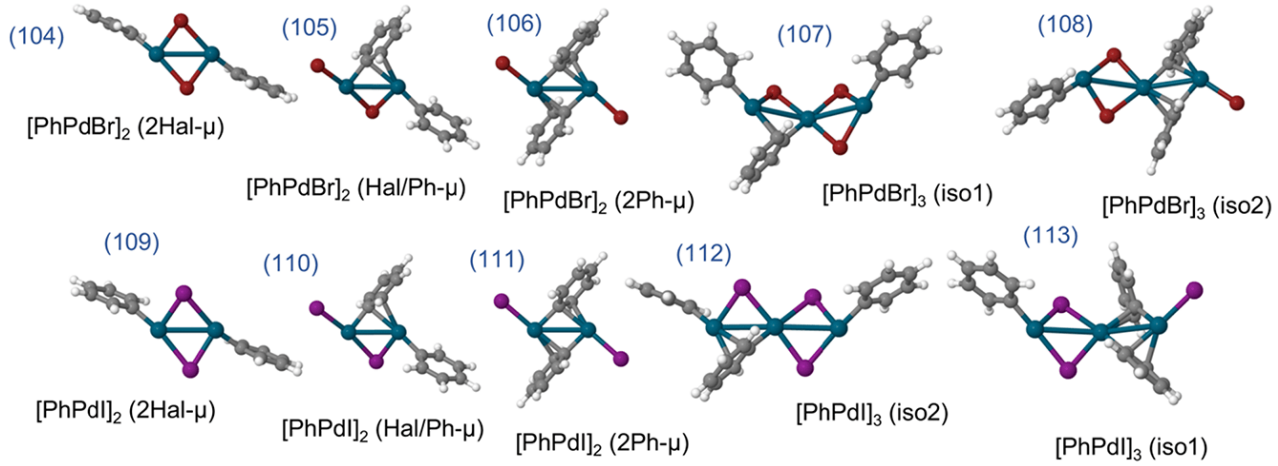


Рисунок Б.10 — Оптимизированные структуры димеров и тримеров $[PhPdX]_n$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.10 — Вычисленные энергии димеризации и тримеризации $[PhPdX]_n$ (E_{oligo}) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	**Уравнение реакции**	E_{oligo} **(ДМФА)**	N_{max}/n
104	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (2X-μ)	−23,4	0
105	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ)	−30,2	0
106	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ)	−39,9	3,5
109	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (2X-μ)	−26,3	3
110	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ)	−31,0	3,5
111	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (2Ph-μ)	−34,9	4
107	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso1)	−27,5	3
107	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso1)	−20,7	
108	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso2)	−19,3	3,67
112	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso1)	−27,6	4
112	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso1)	−22,8	
113	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso2)	−20,1	4

Таблица Б.11 — Вычисленные энергии димеризации и тримеризации $[PhPdX]_n$ (E_{oligo}) в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	**Уравнение реакции**	$\boldsymbol{E_{oligo}}$ **(вакуум)**
104	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (2X-μ)	−30,7
105	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ)	−34,2
106	[PhPdBr] + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ)	−41,5
109	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (2X-μ)	−32,4
110	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ)	−34,2
111	[PhPdI] + [PhPdI] = $[PhPdI]_2$ (2Ph-μ)	−36,6
107	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso1)	−30,4
107	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso1)	−26,8
108	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_3$ (iso2)	−25,6
112	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso1)	−30,2
112	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso1)	−28,3
113	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + [PhPdI] = $[PhPdI]_3$ (iso2)	−26,0

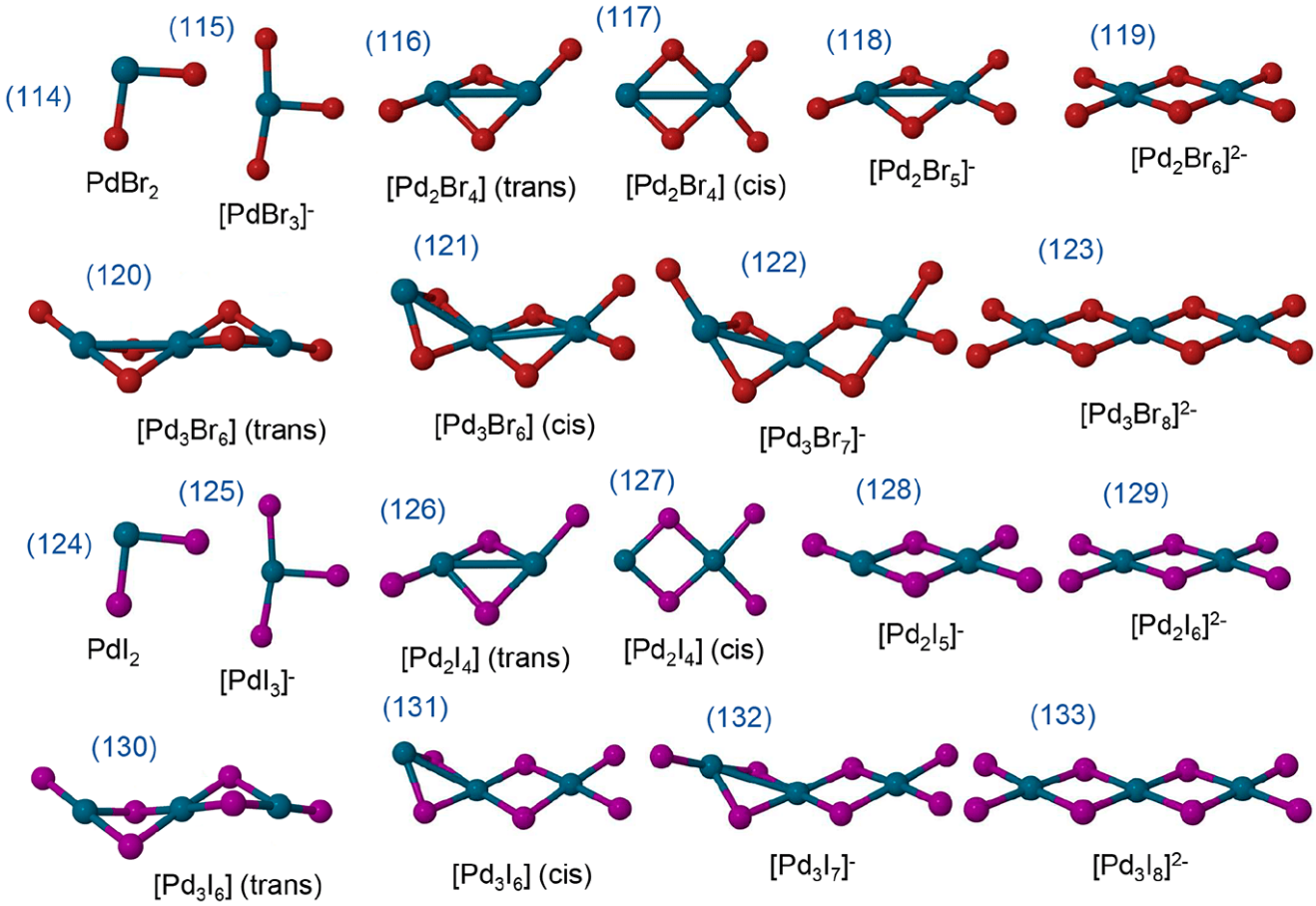


Рисунок Б.11 — Оптимизированные структуры электронейтральных димеров и тримеров $[PdX_2]_n$, а также моно- и дианионов $[Pd_nX_{2n+k}]^{k-}$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.12 — Вычисленные энергии димеризации и тримеризации (E_{oligo}) $[Pd_nX_{2n+k}]^{k-}$ (X — это Br или I, n равно 2, 3, а k равно от 0 до 2) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	N_{max}/n	E_{oligo} (вакуум)
116	$PdBr_2 + PdBr_2 = [Pd_2Br_4]$ (trans)	−39,9	6,5	−44,4
117	$PdBr_2 + PdBr_2 = [Pd_2Br_4]$ (cis)	−30,9	5,5	−30,5
118	$PdBr_2 + [PdBr_3]^- = [Pd_2Br_5]^-$	−40,7	9	
126	$PdI_2 + PdI_2 = [Pd_2I_4]$ (trans)	−40,5	8,5	−43,3
127	$PdI_2 + PdI_2 = [Pd_2I_4]$ (cis)	−33,4	8	−33,2
128	$PdI_2 + [PdI_3]^- = [Pd_2I_5]^-$	−42,2	11	
120	$[Pd_2Br_4]$ (trans) + $PdBr_2 = [Pd_3Br_6]$ (trans)	−42,6	7,67	−47,1
121	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $PdBr_2 = [Pd_3Br_6]$ (cis)	−41,6	7	−46,4
122	$[Pd_2Br_5]^- + PdBr_2 = [Pd_3Br_7]^-$	−43,0	9,33	
123	$[Pd_2Br_6]^{2-} + PdBr_2 = [Pd_3Br_8]^{2-}$	−45,4	11	
122	$[Pd_2Br_4]$ (trans) + $[PdBr_3]^- = [Pd_3Br_7]^-$	−43,9		
122	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $[PdBr_3]^- = [Pd_3Br_7]^-$	−52,9		
130	$[Pd_2I_4]$ (trans) + $PdI_2 = [Pd_3I_6]$ (trans)	−41,9	9,67	−45,3
131	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $PdI_2 = [Pd_3I_6]$ (cis)	−39,4	9	−43,6
132	$[Pd_2I_5]^- + PdI_2 = [Pd_3I_7]^-$	−40,7	11	
133	$[Pd_2I_6]^{2-} + PdI_2 = [Pd_3I_8]^{2-}$	−44,4	12	
132	$[Pd_2I_4]$ (trans) + $[PdI_3]^- = [Pd_3I_7]^-$	−42,4		
132	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $[PdI_3]^- = [Pd_3I_7]^-$	−49,5		

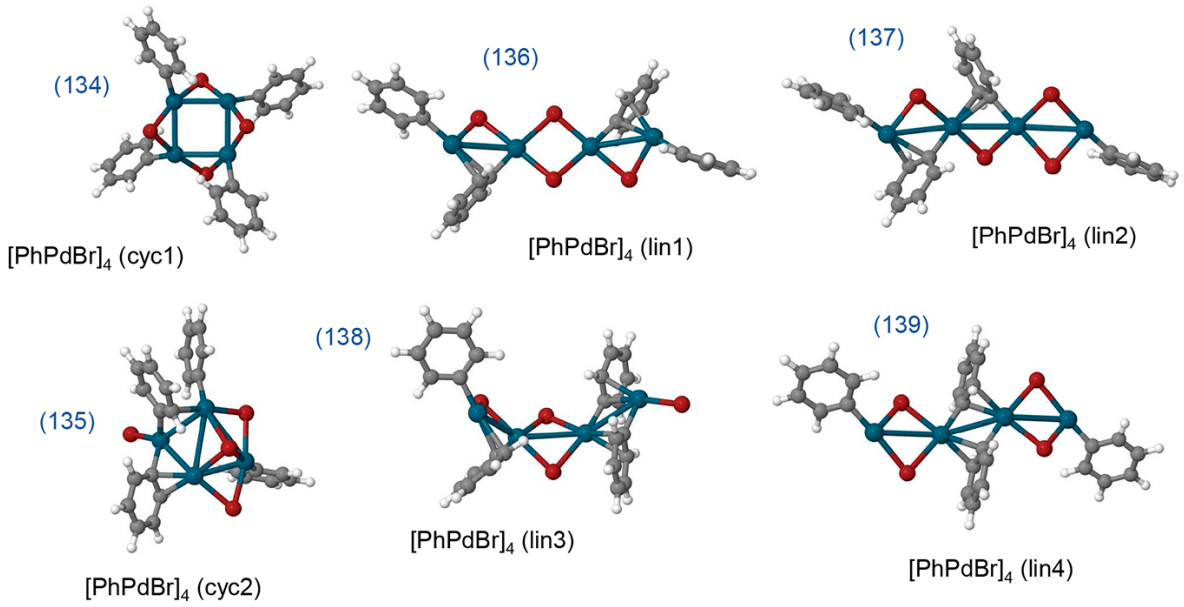


Рисунок Б.12 — Оптимизированные структуры тетрамеров $[PhPdBr]_4$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.13 — Вычисленные энергии тетрамеризации $[PhPdBr]_n$ (E_{oligo}).

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	E_{oligo} (вакуум)
134	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (cyc1)	−100,6	−119,5
134	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + $[PhPdBr]_2$ (2X-μ) = $[PhPdBr]_4$ (cyc1)	−53,8	−58,2
134	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdBr]_4$ (cyc1)	−40,2	−51,0
135	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (cyc2)	−85,0	−100,9
136	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin1)	−27,9	−32,5
136	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdBr]_4$ (lin1)	−18,4	−25,0
136	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin1)	−78,9	−93,5
137	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin2)	−26,3	−31,2
137	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdBr]_2$ (2X-μ) = $[PhPdBr]_4$ (lin2)	−23,7	−27,3
137	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin2)	−77,3	−92,2
138	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin3)	−28,0	−32,1
138	$[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) = $[PhPdBr]_4$ (lin3)	−17,1	−23,5
138	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin3)	−87,2	−99,3
139	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin4)	−16,8	−23,3
139	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + $[PhPdBr]_2$ (2X-μ) = $[PhPdBr]_4$ (lin4)	−29,1	−29,1
139	4[PhPdBr] = $[PhPdBr]_4$ (lin4)	−75,9	−90,4

Таблица Б.14 — Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) тетрамеров [PhPdBr]$_4$.

(k)	$\boldsymbol{N_{max}/n}$
134	4,5
135	3,75
136	3,5
137	3,5
138	4
139	3,5

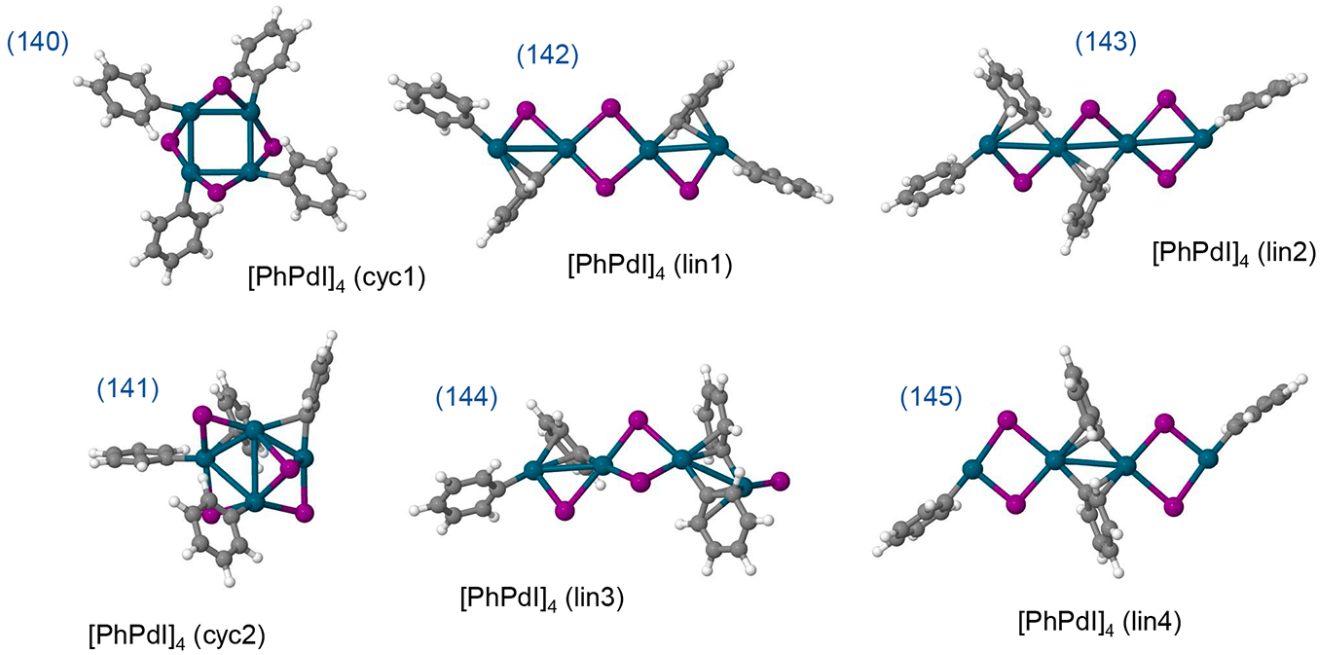


Рисунок Б.13 — Оптимизированные структуры тетрамеров [PhPdI]$_4$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.15 — Вычисленные энергии тетрамеризации $[PhPdI]_n$ (E_{oligo}).

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	E_{oligo} (вакуум)
140	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (cyc1)	−103,0	−117,8
140	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + $[PhPdI]_2$ (2X-μ) = $[PhPdI]_4$ (cyc1)	−50,4	−53,1
140	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdI]_4$ (cyc1)	−40,9	−49,4
141	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (cyc2)	−80,6	−95,3
142	$[PhPdI]_3$ (iso1) + [PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin1)	−28,4	−31,7
142	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdI]_4$ (lin1)	−20,2	−25,8
142	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin1)	−82,2	−94,2
143	$[PhPdI]_3$ (iso1) + [PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin2)	−25,0	−28,4
143	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdI]_2$ (2X-μ) = $[PhPdI]_4$ (lin2)	−21,5	−24,4
143	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin2)	−78,9	−91,0
144	$[PhPdI]_3$ (iso2) + [PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin3)	−28,2	−31,6
144	$[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) + $[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) = $[PhPdI]_4$ (lin3)	−17,3	−23,4
144	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin3)	−83,3	−94,2
145	$[PhPdI]_3$ (iso2) + [PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin4)	−19,8	−24,0
145	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + $[PhPdI]_2$ (2X-μ) = $[PhPdI]_4$ (lin4)	−22,2	−21,8
145	4[PhPdI] = $[PhPdI]_4$ (lin4)	−74,8	−86,6

Таблица Б.16 — Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) тетрамеров $[PhPdI]_4$.

(k)	N_{max}/n
140	5,25
141	4,5
142	4,5
143	4,25
144	4,5
145	4,25

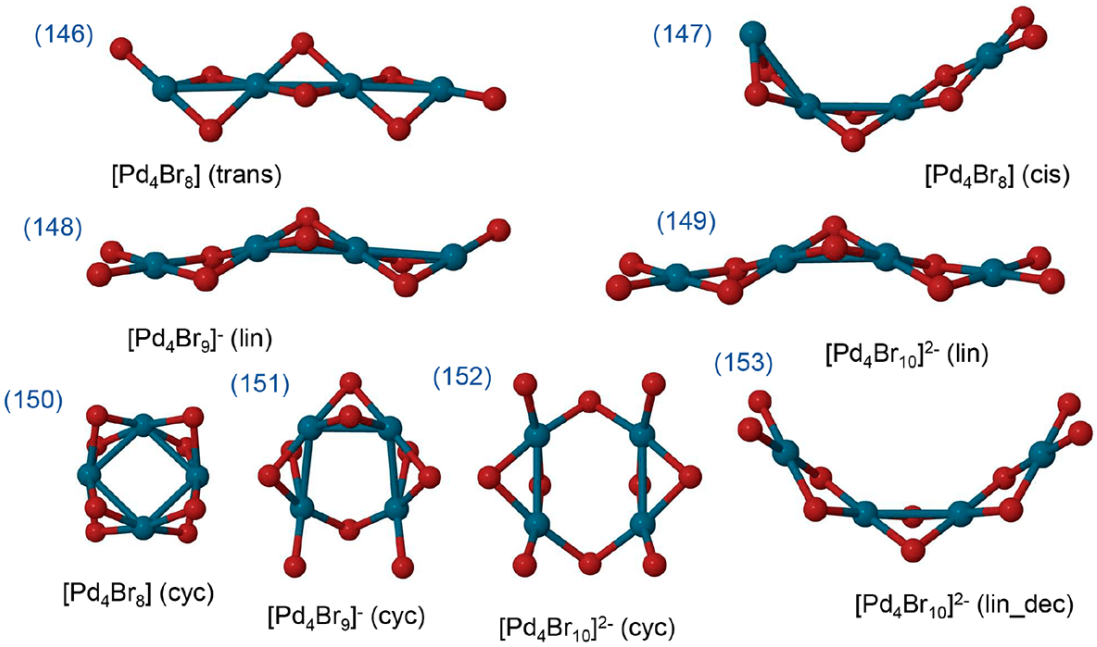


Рисунок Б.14 — Оптимизированные структуры электронейтральных тетрамеров $[PdBr_2]_4$, а также моно- и дианионов $[Pd_4X_{8+k}]^{k-}$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.17 — Вычисленные энергии тетрамеризации (E_{oligo}) $[Pd_nBr_{2n+k}]^{k-}$ (k равно от 0 до 2) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	**Уравнение реакции**	E_{oligo} **(ДМФА)**	N_{max}/n
146	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−43,2	
147	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−42,5	
146	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−125,8	8,25
147	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−115,0	7,75
150	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cyc)	−159,2	9,5
148	$[Pd_3Br_7]^-$ + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_9]^-$ (lin)	−42,5	9,5
149	$[Pd_3Br_8]^{2-}$ + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_{10}]^{2-}$ (lin)	−44,5	10,75
148	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $[PdBr_3]^-$ = $[Pd_4Br_9]^-$ (lin)	−43,7	
148	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $[PdBr_3]^-$ = $[Pd_4Br_9]^-$ (lin)	−53,8	
146	$[Pd_2Br_4]$ (trans) + $[Pd_2Br_4]$ (trans) = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−46,0	
147	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−53,2	
148	$[Pd_2Br_5]^-$ + $[Pd_2Br_4]$ (trans) = $[Pd_4Br_9]^-$ (lin)	−45,7	
148	$[Pd_2Br_5]^-$ + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_4Br_9]^-$ (lin)	−54,6	
149	$[Pd_2Br_6]^{2-}$ + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_4Br_{10}]^{2-}$ (lin)	−59,0	

Таблица Б.18 — Вычисленные энергии тетрамеризации (E_{oligo}) $[PdBr_2]_n$ (k равно от 0 до 2) в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (вакуум)
146	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−47,9
147	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−47,1
146	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−139,4
147	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−124,0
150	$4PdBr_2$ = $[Pd_4Br_8]$ (cyc)	−176,9
146	$[Pd_2Br_4]$ (trans) + $[Pd_2Br_4]$ (trans) = $[Pd_4Br_8]$ (trans)	−50,5
147	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_4Br_8]$ (cis)	−62,9

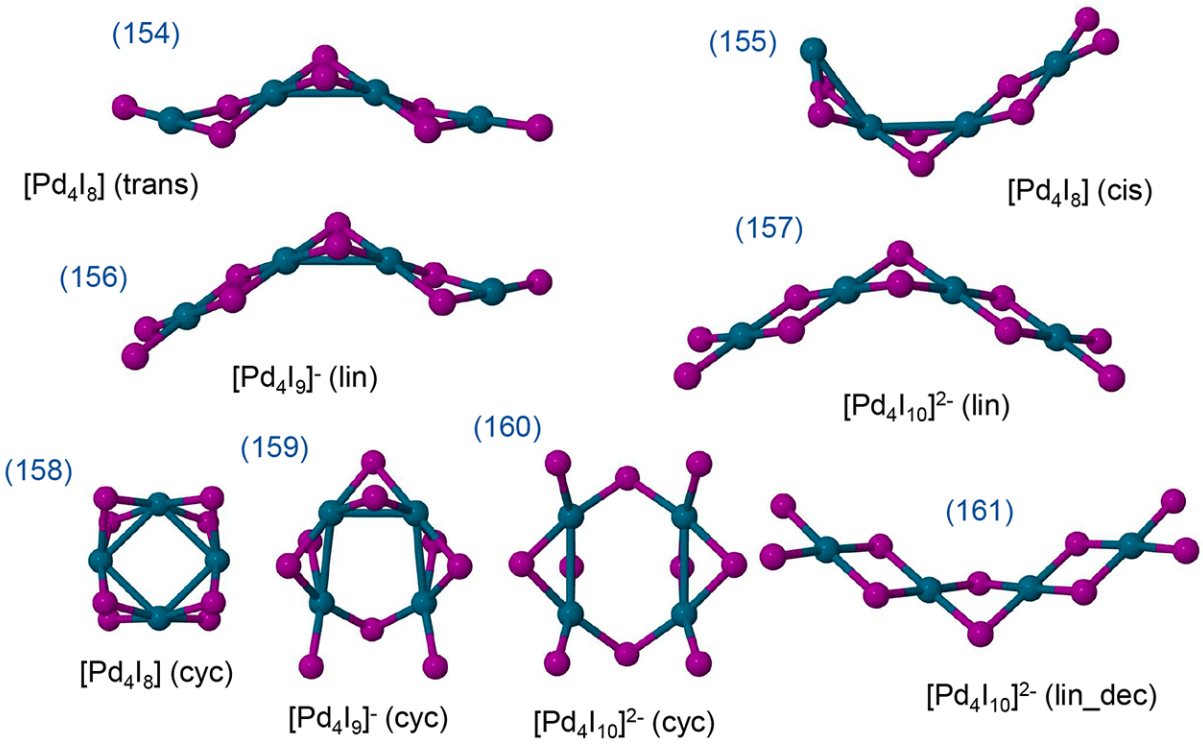


Рисунок Б.15 — Оптимизированные структуры электронейтральных тетрамеров $[PdI_2]_4$, а также моно- и дианионов $[Pd_4I_{8+k}]^{k-}$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.19 — Вычисленные энергии тетрамеризации (E_{oligo}) $[Pd_nI_{2n+k}]^{k-}$ (k равно от 0 до 2) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	N_{max}/n
154	$[Pd_3I_6]$ (trans) + PdI_2 = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−42,6	
155	$[Pd_3I_6]$ (cis) + PdI_2 = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−40,7	
154	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−125,0	10
155	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−113,6	9,75
158	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (cyc)	−157,4	11,25
156	$[Pd_3I_7]^-$ + PdI_2 = $[Pd_4I_9]^-$ (lin)	−42,0	11,25
157	$[Pd_3I_8]^{2-}$ + PdI_2 = $[Pd_4I_{10}]^{2-}$ (lin)	−43,8	12
156	$[Pd_3I_6]$ (trans) + $[PdI_3]^-$ = $[Pd_4I_9]^-$ (lin)	−42,5	
156	$[Pd_3I_6]$ (cis) + $[PdI_3]^-$ = $[Pd_4I_9]^-$ (lin)	−52,1	
154	$[Pd_2I_4]$ (trans) + $[Pd_2I_4]$ (trans) = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−44,1	
155	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−46,7	
156	$[Pd_2I_5]^-$ + $[Pd_2I_4]$ (trans) = $[Pd_4I_9]^-$ (lin)	−42,2	
156	$[Pd_2I_5]^-$ + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_4I_9]^-$ (lin)	−49,3	
157	$[Pd_2I_6]^{2-}$ + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_4I_{10}]^{2-}$ (lin)	−54,8	

Таблица Б.20 — Вычисленные энергии тетрамеризации (E_{oligo}) $[PdI_2]_n$ в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (вакуум)
154	$[Pd_3I_6]$ (trans) + PdI_2 = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−45,9
155	$[Pd_3I_6]$ (cis) + PdI_2 = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−43,0
154	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−134,4
155	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−119,9
158	$4PdI_2$ = $[Pd_4I_8]$ (cyc)	−169,4
154	$[Pd_2I_4]$ (trans) + $[Pd_2I_4]$ (trans) = $[Pd_4I_8]$ (trans)	−47,9
155	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_4I_8]$ (cis)	−53,4

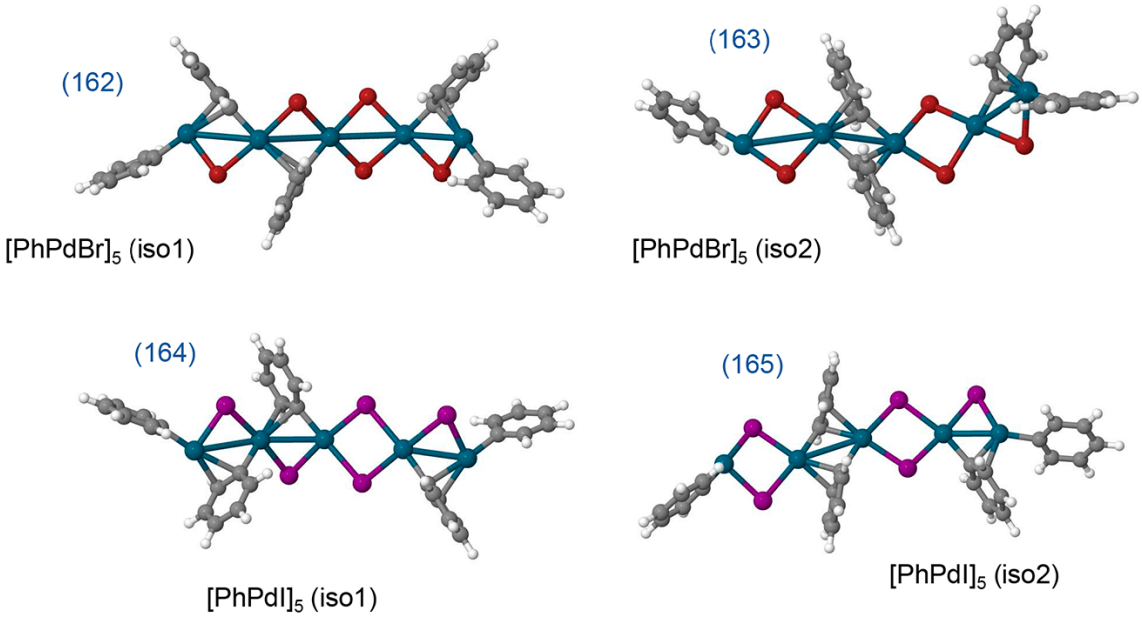


Рисунок Б.16 — Оптимизированные структуры пентамеров $[PhPdX]_5$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.21 — Вычисленные энергии пентамеризации $[PhPdX]_n$ (E_{oligo}) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	**Уравнение реакции**	E_{oligo} **(ДМФА)**	E_{oligo} **(вакуум)**
162	5[PhPdBr] = $[PhPdBr]_5$ (iso1)	−105,4	−123,9
162	$[PhPdBr]_4$ (lin1) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_5$ (iso1)	−26,5	−30,4
162	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdBr]_5$ (iso1)	−24,2	−28,6
163	5[PhPdBr] = $[PhPdBr]_5$ (iso2)	−114,0	−129,6
163	$[PhPdBr]_4$ (lin3) + [PhPdBr] = $[PhPdBr]_5$ (iso2)	−26,9	−30,3
163	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + $[PhPdBr]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdBr]_5$ (iso2)	−24,7	−28,2
164	5[PhPdI] = $[PhPdI]_5$ (iso1)	−106,9	−122,0
164	$[PhPdI]_4$ (lin1) + [PhPdI] = $[PhPdI]_5$ (iso1)	−24,6	−27,8
164	$[PhPdI]_3$ (iso1) + $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdI]_5$ (iso1)	−21,9	−25,2
165	5[PhPdI] = $[PhPdI]_5$ (iso2)	−110,0	−122,3
165	$[PhPdI]_4$ (lin3) + [PhPdI] = $[PhPdI]_5$ (iso2)	−26,8	−28,1
165	$[PhPdI]_3$ (iso2) + $[PhPdI]_2$ (X/Ph-μ) = $[PhPdI]_5$ (iso2)	−24,0	−25,5

Таблица Б.22 — Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) пентамеров $[PhPdX]_5$.

(k)	N_{max}/n
162	3,8
163	4
164	4,6
165	4,6

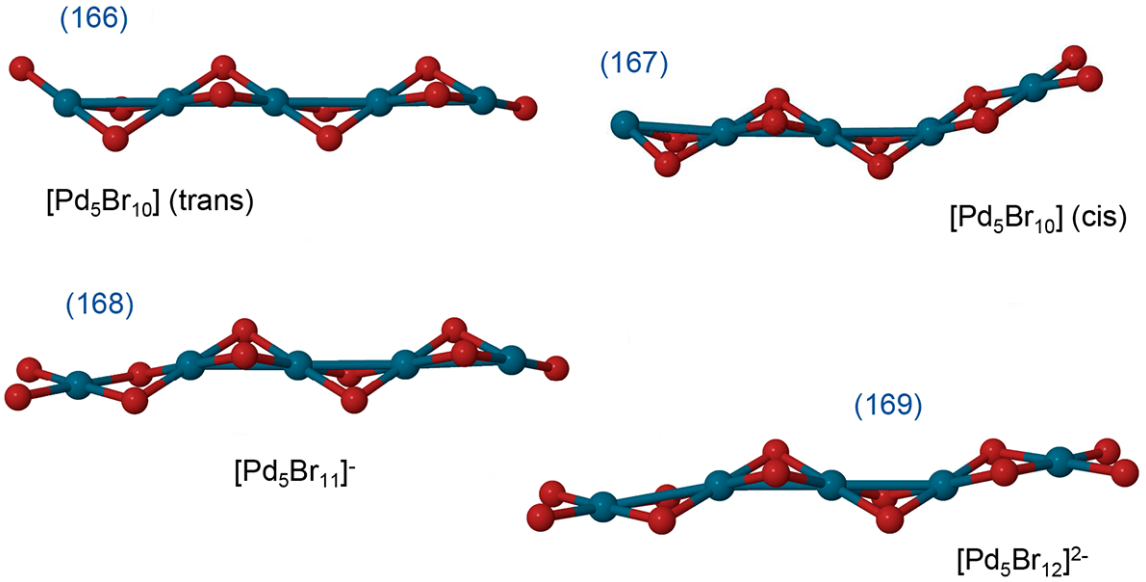


Рисунок Б.17 — Оптимизированные структуры электронейтральных тетрамеров $[PdBr_2]_5$, а также моно- и дианиона $[Pd_5Br_{10+k}]^{k-}$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.23 — Вычисленные энергии пентамеризации (E_{oligo}) $[Pd_nBr_{2n+k}]^{k-}$ (k равно от 0 до 2) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	N_{max}/n
166	$[Pd_4Br_8]$ (trans) + $PdBr_2$ = $[Pd_5Br_{10}]$ (trans)	−43,2	8,6
167	$[Pd4Br_8]$ (cis) + $PdBr_2$ = $[Pd_5Br_{10}]$ (cis)	−41,1	8,2
168	$[Pd_4Br_8]$ (trans) + $[PdBr_3]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−43,5	9,6
168	$[Pd_4Br_8]$ (cis) + $[PdBr_3]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−54,4	
166	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $[Pd_2Br_4]$ (trans) = $[Pd_5Br_{10}]$ (trans)	−46,6	
167	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_5Br_{10}]$ (cis)	−52,7	
168	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $[Pd_2Br_5]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−46,1	
168	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $[Pd_2Br_5]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−56,1	
169	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $[Pd_2Br_6]^{2-}$ = $[Pd_5Br_{12}]^{2-}$	−61,1	10,8
169	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $[Pd_3Br_8]^{2-}$ = $[Pd_5Br_{12}]^{2-}$	−57,2	
168	$[Pd_2Br_4]$ (trans) + $[Pd_3Br_7]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−45,7	
168	$[Pd_2Br_4]$ (cis) + $[Pd_3Br_7]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−54,6	
168	$PdBr_2$ + $[Pd_4Br_9]^-$ = $[Pd_5Br_{11}]^-$	−43,1	
169	$PdBr_2$ + $[Pd_4Br_{10}]^{2-}$ = $[Pd_5Br_{12}]^{2-}$	−43,7	

Таблица Б.24 — Вычисленные энергии пентамеризации (E_{oligo}) $[PdBr_2]_5$ в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (вакуум)
166	$[Pd_4Br_8]$ (trans) + $PdBr_2$ = $[Pd_5Br_{10}]$ (trans)	−47,8
167	$[Pd4Br_8]$ (cis) + $PdBr_2$ = $[Pd_5Br_{10}]$ (cis)	−45,8
166	$[Pd_3Br_6]$ (trans) + $[Pd_2Br_4]$ (trans) = $[Pd_5Br_{10}]$ (trans)	−51,3
167	$[Pd_3Br_6]$ (cis) + $[Pd_2Br_4]$ (cis) = $[Pd_5Br_{10}]$ (cis)	−62,4

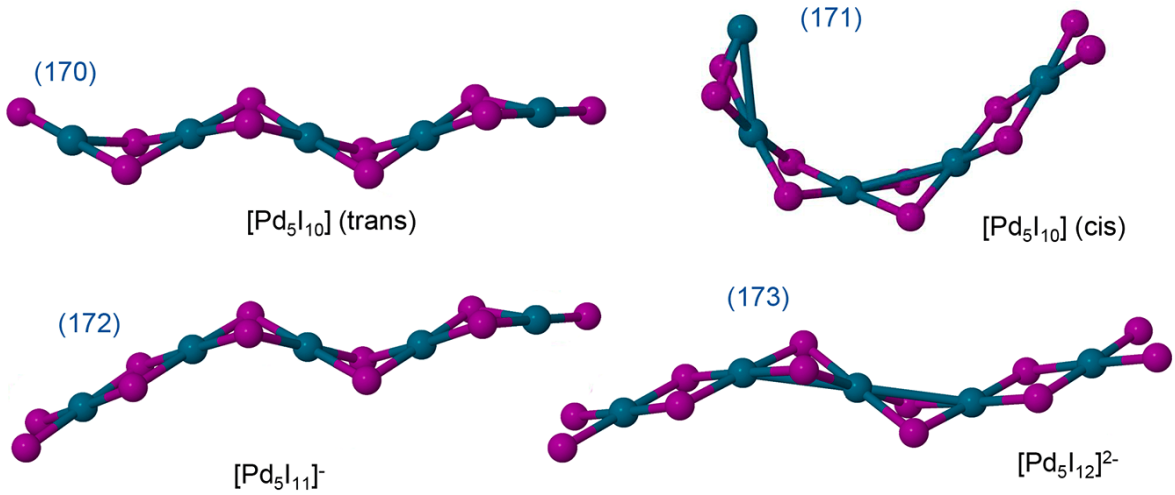


Рисунок Б.18 — Оптимизированные структуры электронейтральных тетрамеров $[PdI_2]_5$, а также моно- и дианиона $[Pd_5I_{10+k}]^{k-}$. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.25 — Вычисленные энергии пентамеризации (E_{oligo}) $[Pd_nI_{2n+k}]^{k-}$ (k равно от 0 до 2) и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (ДМФА)	N_{max}/n
170	$[Pd_4I_8]$ (trans) + PdI_2 = $[Pd_5I_{10}]$ (trans)	−42,2	10,4
171	$[Pd4I_8]$ (cis) + PdI_2 = $[Pd_5I_{10}]$ (cis)	−41,8	10,2
172	$[Pd_4I_8]$ (trans) + $[PdI_3]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−41,9	11,4
172	$[Pd_4I_8]$ (cis) + $[PdI_3]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−53,4	
170	$[Pd_3I_6]$ (trans) + $[Pd_2I_4]$ (trans) = $[Pd_5I_{10}]$ (trans)	−44,4	
171	$[Pd_3I_6]$ (cis) + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_5I_{10}]$ (cis)	−49,1	
172	$[Pd_3I_6]$ (trans) + $[Pd_2I_5]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−42,3	
172	$[Pd_3I_6]$ (cis) + $[Pd_2I_5]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−51,9	
173	$[Pd_3I_6]$ (cis) + $[Pd_2I_6]^{2-}$ = $[Pd_5I_{12}]^{2-}$	−58,2	12
173	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $[Pd_3I_8]^{2-}$ = $[Pd_5I_{12}]^{2-}$	−53,2	
172	$[Pd_2I_4]$ (trans) + $[Pd_3I_7]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−43,6	
172	$[Pd_2I_4]$ (cis) + $[Pd_3I_7]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−50,7	
172	PdI_2 + $[Pd_4I_9]^-$ = $[Pd_5I_{11}]^-$	−42,1	
173	PdI_2 + $[Pd_4I_{10}]^{2-}$ = $[Pd_5I_{12}]^{2-}$	−42,8	

Таблица Б.26 — Вычисленные энергии пентамеризации (E_{oligo}) $[PdI_2]_n$ в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{oligo} (вакуум)
170	$[Pd_4I_8]$ (trans) + PdI_2 = $[Pd_5I_{10}]$ (trans)	−45,4
171	[Pd4I_8] (cis) + PdI_2 = $[Pd_5I_{10}]$ (cis)	−44,6
170	$[Pd_3I_6]$ (trans) + $[Pd_2I_4]$ (trans) = $[Pd_5I_{10}]$ (trans)	−48,0
171	$[Pd_3I_6]$ (cis) + $[Pd_2I_4]$ (cis) = $[Pd_5I_{10}]$ (cis)	−54,4

10.5. Дополнительное связывание лигандов с олигомерами

Энергии дополнительного связывания олигомеров с лигандами NMe_3, PMe_3 и X^- рассчитывались в соответствии со следующими уравнениями:

$$E_{bind} = E([\mathrm{XPdX}]_n\mathrm{L}^{k-}) - (E(\mathrm{L}^{k-}) + E([\mathrm{XPdX}]_n)),$$

$$E_{bind} = E(\mathrm{L}[\mathrm{XPdX}]_n\mathrm{L}^{k-}) - (E(\mathrm{L}^{k-}) + E([\mathrm{XPdX}]_n\mathrm{L}^{k-})),$$

Где $E([\mathrm{XPdX}]_n\mathrm{L}^{k-})$ и $E(\mathrm{L}[\mathrm{XPdX}]_n\mathrm{L}^{k-})$ — полные энергии олигомеров со связанными лигандами на концах цепи, $E(\mathrm{L}^{k-})$ — полная энергия изолированной молекулы лиганда, а $E([\mathrm{XPdX}]_n)$ — полная энергия молекулы олигомера без концевых лигандов. Следовательно, отрицательное значение E_{bind} указывает на экзотермическое связывание. Вычисленные метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц относятся только к случаю раствора в ДМФА согласно модели COSMO.

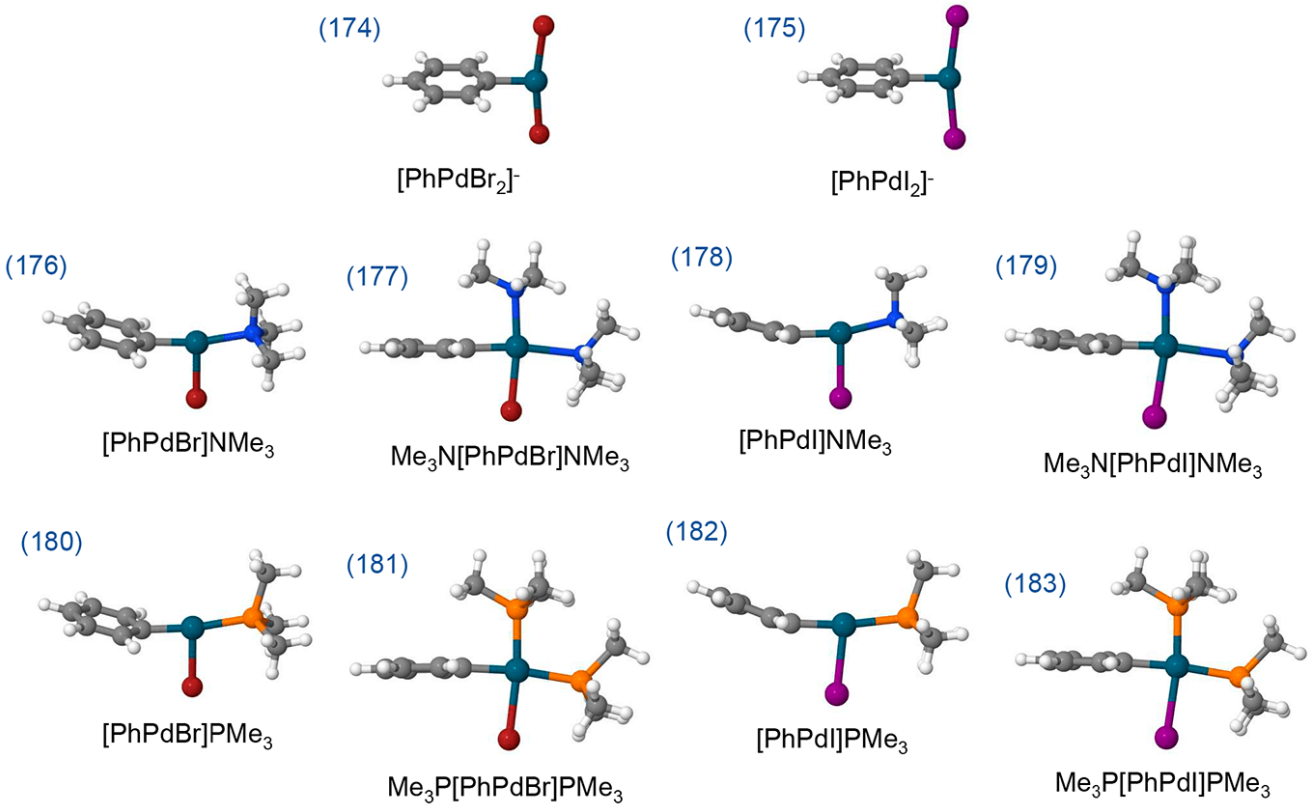


Рисунок Б.19 — Оптимизированные структуры монопалладиевых частиц. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.27 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) монопалладиевых частиц с X^-, NMe_3 и PMe_3 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	**Уравнение реакции**	$\boldsymbol{E_{bind}}$ **(ДМФА)**	$\boldsymbol{N_{max}}$	$\boldsymbol{E_{bind}}$ **(вакуум)**
174	[PhPdBr] + Br^- = $[PhPdBr_2]^-$	−29,2	5	
175	[PhPdI] + I^- = $[PhPdI_2]^-$	−28,2	5	
176	[PhPdBr] + NMe_3 = [PhPdBr]NMe_3	−20,7	3	−20,3
177	[PhPdBr]NMe_3 + NMe_3 = NMe_3[PhPdBr]NMe_3	−12,5	5	−12,2
178	[PhPdBr] + PMe_3 = [PhPdBr]PMe_3	−29,8	5	−30,4
179	[PhPdBr]PMe_3 + PMe_3 = PMe_3[PhPdBr]PMe_3	−44,0	11	−41,3
180	[PhPdI] + NMe_3 = [PhPdI]NMe_3	−20,9	4	−20,4
181	[PhPdI]NMe_3 + NMe_3 = NMe_3[PhPdI]NMe_3	−8,6	5	−8,5
182	[PhPdI] + PMe_3 = [PhPdI]PMe_3	−30,6	6	−31,2
183	[PhPdI]PMe_3 + PMe_3 = PMe_3[PhPdI]PMe_3	−39,4	12	−36,8
115	$PdBr_2$ + Br^- = $[PdBr_3]^-$	−34,8	8	
125	PdI_2 + I^- = $[PdI_3]^-$	−31,4	10	

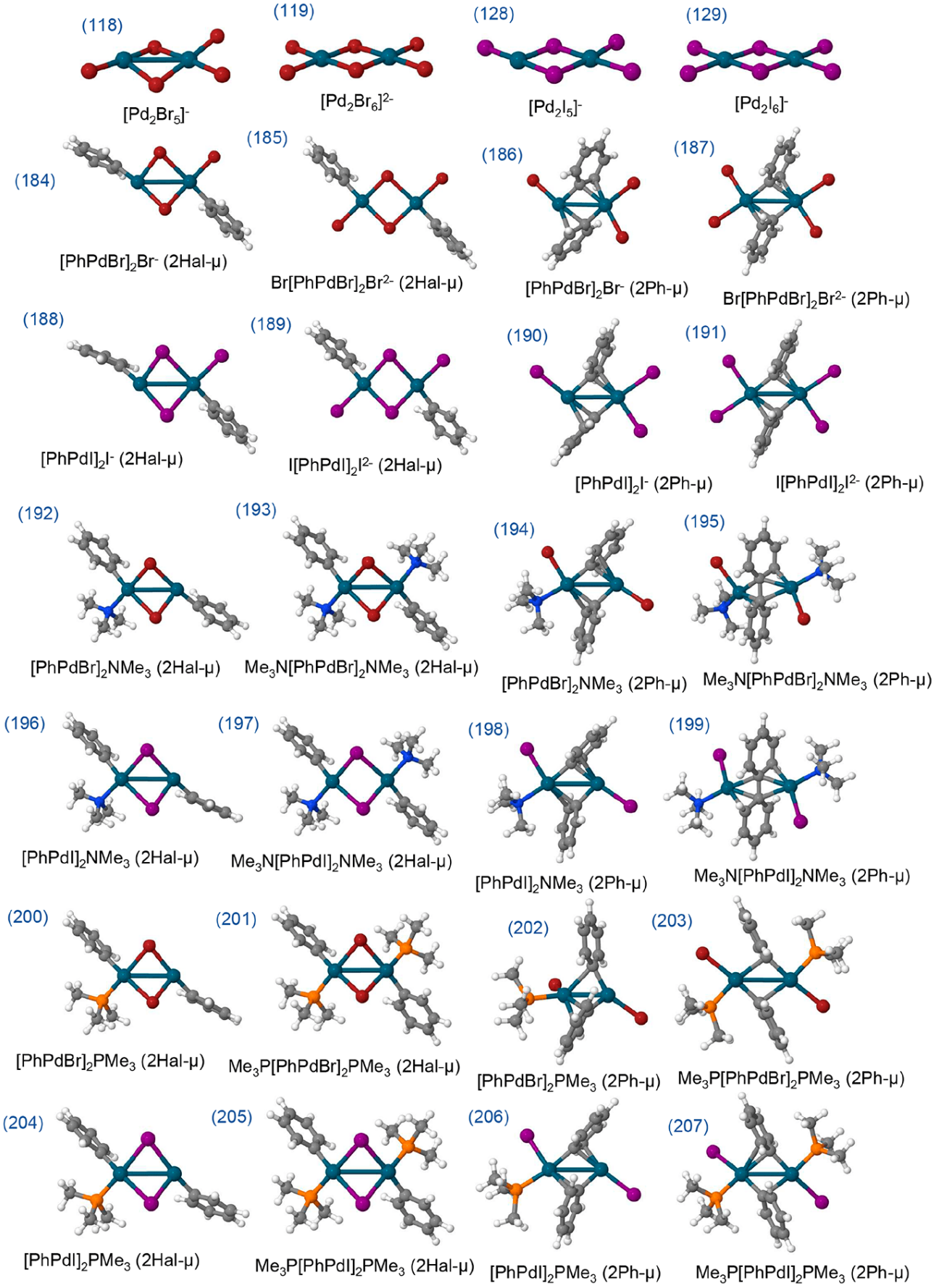


Рисунок Б.20 — Оптимизированные структуры дипалладиевых частиц. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.28 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) дипалладиевых частиц с X^-, NMe_3 и PMe_3 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
118	$[Pd_2Br_4] + Br^- = [Pd_2Br_5]^-$	−35,6	9
119	$[Pd_2Br_5]^- + Br^- = [Pd_2Br_6]^{2-}$	−28,9	11,5
128	$[Pd_2I_4] + I^- = [Pd_2I_5]^-$	−33,2	11
129	$[Pd_2I_5]^- + I^- = [Pd_2I_6]^{2-}$	−23,5	12
184	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + Br^- = $[PhPdBr]_2Br^-$ (2X-μ)	−24,0	4
185	$[PhPdBr]_2Br^-$ (2X-μ) + Br^- = $Br[PhPdBr]_2Br^{2-}$ (2X-μ)	−20,2	5,5
186	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + Br^- = $[PhPdBr]_2Br^-$ (2Ph-μ)	−9,7	4
187	$[PhPdBr]_2Br^-$ (2Ph-μ) + Br^- = $Br[PhPdBr]_2Br^{2-}$ (2Ph-μ)	−2,0	4,5
188	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + I^- = $[PhPdI]_2I^-$ (2X-μ)	−21,4	5
189	$[PhPdI]_2I^-$ (2X-μ) + I^- = $I[PhPdI]_2I^{2-}$ (2X-μ)	−17,0	6
190	$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) + I^- = $[PhPdI]_2I^-$ (2Ph-μ)	−9,1	4,5
191	$[PhPdI]_2I^-$ (2Ph-μ) + I^- = $I[PhPdI]_2I^{2-}$ (2Ph-μ)	−1,2	4,5
192	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + NMe_3 = $[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ)	−25,1	4
193	$[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ)	−24,9	6
194	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−7,4	4
195	$[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−21,5	5,5
200	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + PMe_3 = $[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ)	−48,5	6
201	$[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ)	−47,9	9,5
202	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−29,5	5,5
203	$[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−30,8	8
196	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + NMe_3 = $[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ)	−20,3	4,5
197	$[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ)	−21,0	6,5
198	$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−6,6	4,5
199	$[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−19,4	6
204	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + PMe_3 = $[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ)	−43,5	6,5
205	$[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ)	−43,3	10
206	$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−22,9	5,5
207	$[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−33,4	8

Таблица Б.29 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) дипалладиевых частиц с NMe_3 и PMe_3 в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (вакуум)
192	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + NMe_3 = $[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ)	−24,1
193	$[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_2NMe_3$ (2X-μ)	−24,9
194	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−8,2
195	$[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−17,5
200	$[PhPdBr]_2$ (2X-μ) + PMe_3 = $[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ)	−47,0
201	$[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_2PMe_3$ (2X-μ)	−48,2
202	$[PhPdBr]_2$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−27,1
203	$[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−34,5
196	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + NMe_3 = $[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ)	−19,4
197	$[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_2NMe_3$ (2X-μ)	−21,1
198	$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−7,2
199	$[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_2NMe_3$ (2Ph-μ)	−14,7
204	$[PhPdI]_2$ (2X-μ) + PMe_3 = $[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ)	−42,0
205	$[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_2PMe_3$ (2X-μ)	−44,0
206	$[PhPdI]_2$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−23,3
207	$[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_2PMe_3$ (2Ph-μ)	−33,1

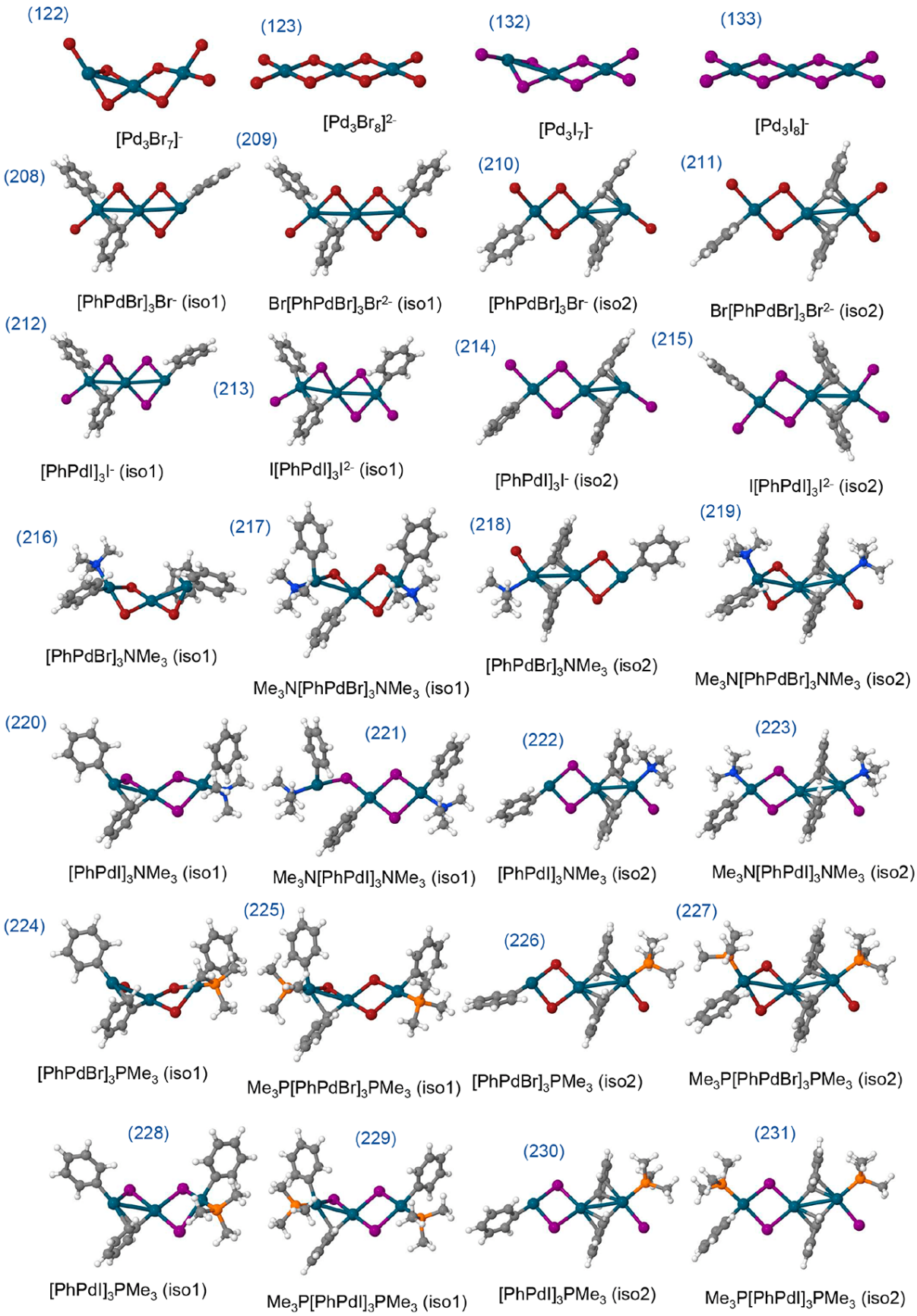


Рисунок Б.21 — Оптимизированные структуры трипалладиевых частиц со связанными лигандами при концевых атомах. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.30 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) трипалладиевых частиц с X^-, NMe_3 и PMe_3 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
122	$[Pd_3Br_6] + Br^- = [Pd_3Br_7]^-$	−36,0	9,33
123	$[Pd_3Br_7]^- + Br^- = [Pd_3Br_8]^{2-}$	−31,2	11
132	$[Pd_3I_6] + I^- = [Pd_3I_7]^-$	−31,9	11
133	$[Pd_3I_7]^- + I^- = [Pd_3I_8]^{2-}$	−27,2	12
208	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + Br^- = $[PhPdBr]_3Br^-$ (iso1)	−22,2	4,33
209	$[PhPdBr]_3Br^-$ (iso1) + Br^- = $Br[PhPdBr]_3Br^{2-}$ (iso1)	−21,1	5,333
210	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + Br^- = $[PhPdBr]_3Br^-$ (iso2)	−24,3	4,67
211	$[PhPdBr]_3Br^-$ (iso2) + Br^- = $Br[PhPdBr]_3Br^{2-}$ (iso2)	−4,9	5
212	$[PhPdI]_3$ (iso1) + I^- = $[PhPdI]_3I^-$ (iso1)	−17,6	5
213	$[PhPdI]_3I^-$ (iso1) + I^- = $I[PhPdI]_3I^{2-}$ (iso1)	−18,4	5,67
214	$[PhPdI]_3$ (iso2) + I^- = $[PhPdI]_3I^-$ (iso2)	−24,0	5,33
215	$[PhPdI]_3I^-$ (iso2) + I^- = $I[PhPdI]_3I^{2-}$ (iso2)	−3,8	5,33
216	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + NMe_3 = $[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1)	−25,6	4,33
217	$[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1)	−20,4	4
218	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + NMe_3 = $[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2)	−5,1	3,67
219	$[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2)	−24,2	4,67
224	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + PMe_3 = $[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1)	−48,5	5,67
225	$[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1)	−43,0	5,33
226	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + PMe_3 = $[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2)	−21,1	4,67
227	$[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2)	−47,0	6
220	$[PhPdI]_3$ (iso1) + NMe_3 = $[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1)	−21,6	5
221	$[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1)	−16,9	5
222	$[PhPdI]_3$ (iso2) + NMe_3 = $[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2)	−4,5	4,33
223	$[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2)	−22,6	5,33
228	$[PhPdI]_3$ (iso1) + PMe_3 = $[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1)	−43,9	6,33
229	$[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1)	−36,4	6
230	$[PhPdI]_3$ (iso2) + PMe_3 = $[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2)	−21,0	5
231	$[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2)	−43,8	6,33

Таблица Б.31 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) трипалладиевых частиц с NMe_3 и PMe_3 в вакууме.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (вакуум)
216	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + NMe_3 = $[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1)	−25,4
217	$[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso1)	−19,7
218	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + NMe_3 = $[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2)	−6,0
219	$[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdBr]_3NMe_3$ (iso2)	−25,9
224	$[PhPdBr]_3$ (iso1) + PMe_3 = $[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1)	−47,8
225	$[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso1)	−40,6
226	$[PhPdBr]_3$ (iso2) + PMe_3 = $[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2)	−21,6
227	$[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdBr]_3PMe_3$ (iso2)	−46,5
220	$[PhPdI]_3$ (iso1) + NMe_3 = $[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1)	−21,1
221	$[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_3NMe_3$ (iso1)	−14,9
222	$[PhPdI]_3$ (iso2) + NMe_3 = $[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2)	−5,2
223	$[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2) + NMe_3 = $NMe_3[PhPdI]_3NMe_3$ (iso2)	−21,4
228	$[PhPdI]_3$ (iso1) + PMe_3 = $[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1)	−43,1
229	$[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_3PMe_3$ (iso1)	−35,5
230	$[PhPdI]_3$ (iso2) + PMe_3 = $[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2)	−20,5
231	$[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2) + PMe_3 = $PMe_3[PhPdI]_3PMe_3$ (iso2)	−42,6

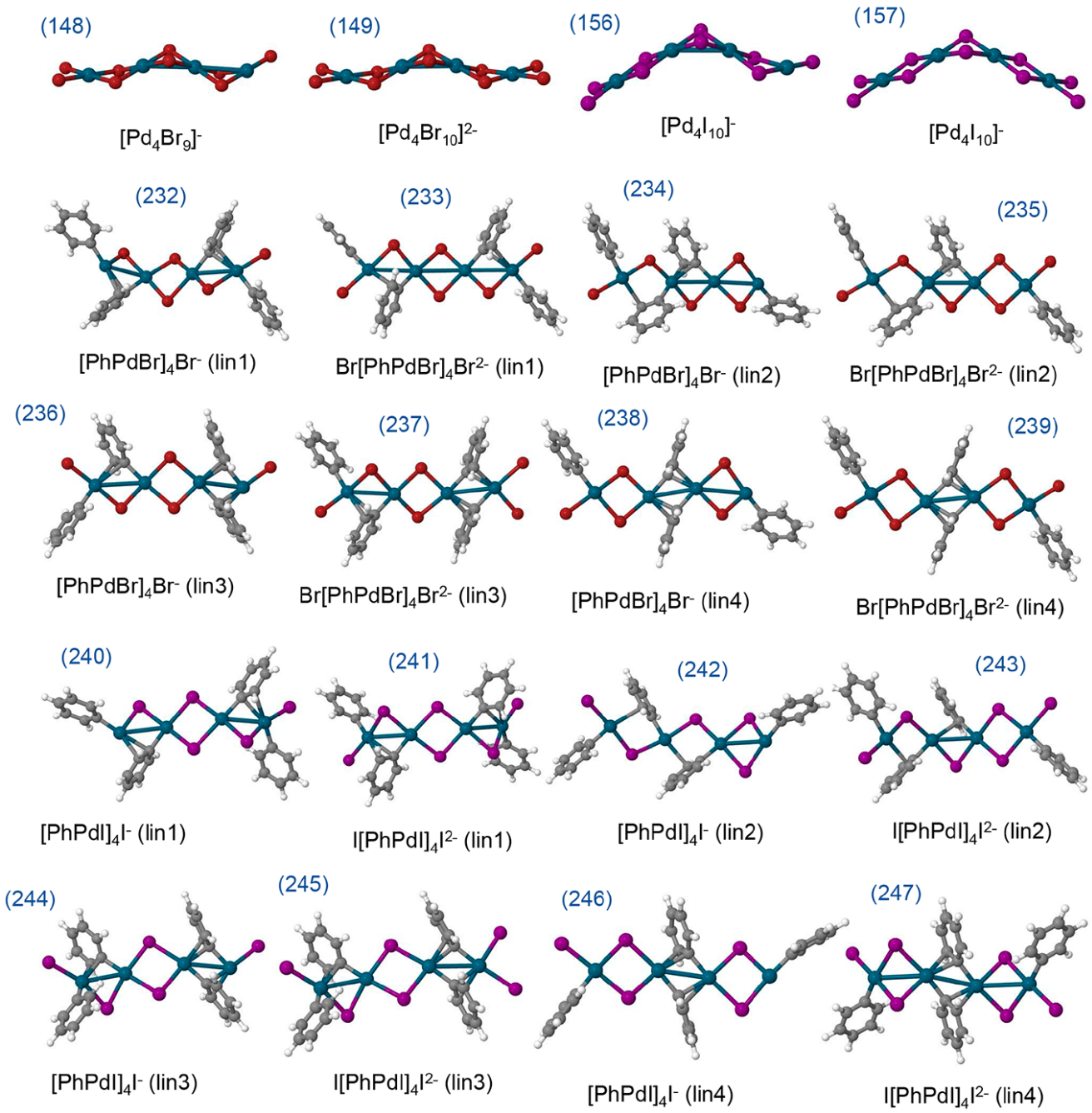


Рисунок Б.22 — Оптимизированные структуры тетрапалладиевых частиц со связанными лигандами при концевых атомах. Воспроизведено из [82], © 2019, Американское химическое общество.

Таблица Б.32 — Вычисленные энергии связи (E_{bind}) тетрапалладиевых частиц с X^-, NMe_3 и PMe_3 и метрики стабильности (N_{max}/n) образовавшихся частиц.

Энергии в ккал/моль

(k)	Уравнение реакции	E_{bind} (ДМФА)	N_{max}/n
148	$[Pd_4Br_6] + Br^- = [Pd_4Br_7]^-$ (lin)	−35,2	9,5
149	$[Pd_4Br_7]^- + Br^- = [Pd_4Br_8]^{2-}$ (lin)	−33,3	10,75
156	$[Pd_4I_6] + I^- = [Pd_4I_7]^-$ (lin)	−31,3	11,25
157	$[Pd_4I_7]^- + I^- = [Pd_4I_8]^{2-}$ (lin)	−29,0	12
232	$[PhPdBr]_4$ (lin1) + Br^- = $[PhPdBr]_4Br^-$ (lin1)	−22,6	4,5
233	$[PhPdBr]_4Br^-$ (lin1) + Br^- = $Br[PhPdBr]_4Br^{2-}$ (lin1)	−20,5	5,25
234	$[PhPdBr]_4$ (lin2) + Br^- = $[PhPdBr]_4Br^-$ (lin2)	−23,2	4,5
235	$[PhPdBr]_4Br^-$ (lin2) + Br^- = $Br[PhPdBr]_4Br^{2-}$ (lin2)	−22,1	5,25
236	$[PhPdBr]_4$ (lin3) + Br^- = $[PhPdBr]_4Br^-$ (lin3)	−23,0	4,75
237	$[PhPdBr]_4Br^-$ (lin3) + Br^- = $Br[PhPdBr]_4Br^{2-}$ (lin3)	−5,2	5
238	$[PhPdBr]_4$ (lin4) + Br^- = $[PhPdBr]_4Br^-$ (lin4)	−24,3	4,25
239	$[PhPdBr]_4Br^-$ (lin4) + Br^- = $Br[PhPdBr]_4Br^{2-}$ (lin4)	−22,7	5,25
240	$[PhPdI]_4$ (lin1) + I^- = $[PhPdI]_4I^-$ (lin1)	−18,2	5,25
241	$[PhPdI]_4I^-$ (lin1) + I^- = $I[PhPdI]_4I^{2-}$ (lin1)	−16,7	5,75
242	$[PhPdI]_4$ (lin2) + I^- = $[PhPdI]_4I^-$ (lin2)	−20,6	5
243	$[PhPdI]_4I^-$ (lin2) + I^- = $I[PhPdI]_4I^{2-}$ (lin2)	−19,4	5,75
244	$[PhPdI]_4$ (lin3) + I^- = $[PhPdI]_4I^-$ (lin3)	−20,3	5,25
245	$[PhPdI]_4I^-$ (lin3) + I^- = $I[PhPdI]_4I^{2-}$ (lin3)	−24,2	5,5
246	$[PhPdI]_4$ (lin4) + I^- = $[PhPdI]_4I^-$ (lin4)	−22,7	5
247	$[PhPdI]_4I^-$ (lin4) + I^- = $Br[PhPdI]_4I^{2-}$ (lin4)	−15,3	5,5

11. Приложение В. Сопроводительные материалы к подразделу 3.2

В таблицах этого приложения приведены энергии элементарных реакций (ΔE_r) и свободные энергии Гиббса элементарных реакций (ΔG_r), вычисленные на двух уровнях теории в рамках диссертационной работы (указаны в наименованиях подразделов). Сокращение NHC внутри этого приложения обозначает N-гетероциклический карбен 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден.

Номера соединений в приложении В (отмечены полужирным шрифтом) соответствуют номерам в подразделе 3.2.

11.1. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − Cl

Таблица В.1 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−17,0	−13,3
4a; L = PMe_3	−20,5	−8,8
4a; L = PPh_3	−28,8	−14,5
4c; L = PPh_3	−25,3	−8,9

Таблица В.2 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **2a** и **8** ⟶ **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−58,3	−35,6
2a; L = PMe_3	−43,8	−30,7
2a; L = PPh_3	−42,4	−27,9

Таблица В.3 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a** ⟶ **2b** и **9a** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−12,2	−10,8
9b; L_1 = L_2 = NHC	−8,2	−8,4
2b; L = PMe_3	−6,2	−6,1
2b; L = PPh_3	−4,9	−4,9

Таблица В.4 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−11,8	−10,5
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−0,3	−0,3

Таблица В.5 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **9a-c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−29,5	−35,5
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−5,1	−13,9
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−5,8	−14,5

Таблица В.6 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** ⟶ **12a** *vs.* **9a** ⟶ **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−2,6	−0,4	−0,9	2,2	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−6,5	−4,1	−5,0	−2,3	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−9,6	−7,0	−5,7	−3,2	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−10,3	−6,4	−1,7	1,3	**5a**; L = PPh_3

Таблица В.7 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]
	6a ⟶ 7 или **12a ⟶ 13**			**2a ⟶ 7** или **9a ⟶ 13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	10,2	0,8	−0,7	7,6	0,4	−2,6
13; L_1 = L_2 = NHC	12,6	2,1	0,6	6,0	−2,0	−5,0
7; L = PMe_3	15,7	5,1	3,6	6,1	−1,9	−4,9
7; L = PPh_3	15,1	4,4	2,9	4,8	−2,1	−5,0

[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.

Таблица В.8 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b ⟶ 6b** *vs.* **2b ⟶ 5b** (и **9b ⟶ 12b** *vs.* **9b ⟶ 11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ 6b или **9b ⟶ 12b**			**2b ⟶ 5b** или **9b ⟶ 11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−8,0	−5,0	−4,3	−1,1	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−9,7	−6,6	−6,7	−3,2	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−12,7	−9,6	−8,2	−5,1	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−8,0	−3,3	−4,9	−1,5	**5b**; L = PPh_3

11.2. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − Br

Таблица B.9 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−14,3	−11,3
4a; L = PMe_3	−16,7	−2,9
4a; L = PPh_3	−24,4	−9,0
4c; L = PPh_3	−23,9	−7,4

Таблица B.10 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **2a** и **8** ⟶ **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−60,4	−37,3
2a; L = PMe_3	−46,4	−33,1
2a; L = PPh_3	−44,9	−30,2

Таблица B.11 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a** ⟶ **2b** и **9a** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−12,0	−11,0
9b; L_1 = L_2 = NHC	−8,5	−8,6
2b; L = PMe_3	−6,5	−6,1
2b; L = PPh_3	−1,6	−1,8

Таблица В.12 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−11,0	−9,7
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−1,0	−1,3

Таблица В.13 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **2a** и **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−23,9	−29,7
2Me_3P[PhPdBr]PMe_3 (**2a**) ⟶ Me_3P[PhPd(μ_2-Br)]$_2PMe_3$ + 2PMe_3	27,2	16,3
2Ph_3P[PhPdBr]PPh_3 (**2a**) ⟶ Ph_3P[PhPh(μ_2-Br)]$_2PPh_3$ + 2PPh_3	28,4	12,7

Таблица В.14 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **2b** и **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	0,1	−7,7
2Me_3P[PhPdBr]PMe_3 (**2b**) ⟶ Me_3P[PhPd(μ_2-Br)]$_2PMe_3$ + 2PMe_3	40,2	28,6
2Ph_3P[PhPdBr]PPh_3 (**2b**) ⟶ Ph_3P[PhPh(μ_2-Br)]$_2PPh_3$ + 2PPh_3	31,6	16,3

Таблица В.15 — Вычисленная (свободная) энергия димеризации **9c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−2,0	−10,3

Таблица В.16 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** ⟶ **12a** *vs.* **9a** ⟶ **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	0,3	3,6	1,3	5,6	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−3,4	0,8	−2,1	2,1	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−5,4	−2,0	−2,0	3,0	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−5,5	−1,5	−0,8	4,7	**5a**; L = PPh_3

Таблица В.17 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]
	6a ⟶ **7** или **12a** ⟶ **13**			**2a** ⟶ **7** или **9a** ⟶ **13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	8,8	−1,3	−2,8	9,1	2,3	−0,7
13; L_1 = L_2 = NHC	9,0	−2,2	−3,7	5,6	−1,5	−4,5
7; L = PMe_3	11,6	0,9	−0,6	6,2	−1,2	−4,2
7; L = PPh_3	11,4	0,9	−0,6	5,9	−0,7	−3,6
[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.						

Таблица В.18 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b** ⟶ **6b** *vs.* **2b** ⟶ **5b** (и **9b** ⟶ **12b** *vs.* **9b** ⟶ **11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ **6b** или **9b** ⟶ **12b**			**2b** ⟶ **5b** или **9b** ⟶ **11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−1,4	2,4	−0,8	3,9	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−4,4	−0,8	−2,6	1,9	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−6,0	−3,2	2,4	6,8	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−7,5	−3,1	−0,7	4,0	**5b**; L = PPh_3

11.3. RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, X − I

Таблица В.19 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1 ⟶ 4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−13,0	−9,5
4a; L = PMe_3	−17,8	−3,8
4a; L = PPh_3	−26,8	−10,6
4c; L = PPh_3	−25,8	−7,9

Таблица В.20 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1 ⟶ 2a** и **8 ⟶ 9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−63,4	−40,1
2a; L = PMe_3	−47,5	−33,9
2a; L = PPh_3	−46,9	−31,9

Таблица В.21 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a ⟶ 2b** и **9a ⟶ 9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−10,6	−9,5
9b; L_1 = L_2 = NHC	−9,2	−9,3
2b; L = PMe_3	−7,3	−6,8
2b; L = PPh_3	−0,9	−1,0

Таблица В.22 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−8,7	−7,6
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−1,9	−1,9

Таблица В.23 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **9a-c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−19,8	−25,3
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	1,5	−6,3
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−2,3	−10,0

Таблица В.24 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** ⟶ **12a** *vs.* **9a** ⟶ **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	2,1	5,9	0,7	5,1	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−0,6	3,1	−2,1	1,9	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−3,5	0,4	−3,5	0,7	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−2,8	2,8	−1,0	4,1	**5a**; L = PPh_3

Таблица В.25 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r [а]	ΔG_r [б]	ΔE_r	ΔG_r [а]	ΔG_r [б]
	6a ⟶ 7 или **12a ⟶ 13**			**2a ⟶ 7** или **9a ⟶ 13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	9,7	−0,9	−2,4	11,8	5,0	2,0
13; L_1 = L_2 = NHC	8,7	−1,6	−3,1	8,1	1,5	−1,5
7; L = PMe_3	10,5	0,3	−1,2	7,1	0,7	−2,3
7; L = PPh_3	10,3	−0,6	−2,1	7,5	2,2	−0,8

[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.

Таблица В.26 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b ⟶ 6b** *vs.* **2b ⟶ 5b** (и **9b ⟶ 12b** *vs.* **9b ⟶ 11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ 6b или **9b ⟶ 12b**			**2b ⟶ 5b** или **9b ⟶ 11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	1,5	5,8	−1,1	3,0	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−1,7	2,7	−2,6	1,9	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−1,3	1,6	−2,4	1,8	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−3,4	1,5	−1,4	3,1	**5b**; L = PPh_3

11.4. B97-3c, X − Cl

Таблица B.27 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−14,9	−11,5
4a; L = PMe_3	[a]	[a]
4a; L = PPh_3	−20,4	−5,3
4c; L = PPh_3	−2,5	14,3
[a] начальная структура, подобная **4a**, оптимизируется в **4b**.		

Таблица B.28 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **2a** и **8** ⟶ **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−50,8	−27,6
2a; L = PMe_3	−38,8	−25,7
2a; L = PPh_3	−36,2	−21,4

Таблица B.29 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a** ⟶ **2b** и **9a** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−13,8	−13,2
9b; L_1 = L_2 = NHC	−6,8	−7,2
2b; L = PMe_3	−7,8	−7,3
2b; L = PPh_3	−3,5	−3,9

Таблица В.30 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−13,9	−13,0
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	0,1	−0,2

Таблица В.31 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **9a-c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−30,7	−37,4
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−3,0	−11,0
2(THF)[PhPdCl](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Cl)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−2,9	−11,4

Таблица В.32 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** ⟶ **12a** *vs.* **9a** ⟶ **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−4,2	−1,3	−1,1	1,6	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−6,5	−3,8	−5,3	−2,2	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−7,4	−4,8	−6,1	−2,7	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−7,6	−4,4	−4,3	−0,8	**5a**; L = PPh_3

Таблица B.33 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]
	6a ⟶ 7 или **12a ⟶ 13**			**2a ⟶ 7** или **9a ⟶ 13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	11,8	1,1	−0,4	7,6	−0,2	−3,2
13; L_1 = L_2 = NHC	10,9	0,2	−1,3	4,5	−3,6	−6,5
7; L = PMe_3	13,9	3,4	1,9	6,4	−1,4	−4,4
7; L = PPh_3	13,4	2,9	1,4	5,8	−1,6	−4,5
[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.						

Таблица B.34 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b ⟶ 6b** *vs.* **2b ⟶ 5b** (и **9b ⟶ 12b** *vs.* **9b ⟶ 11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ 6b или **9b ⟶ 12b**			**2b ⟶ 5b** или **9b ⟶ 11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−8,1	−4,3	−4,6	−1,0	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−8,5	−4,6	−6,3	−2,4	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−9,0	−5,6	−6,7	−2,9	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−8,4	−4,4	−5,4	−1,4	**5b**; L = PPh_3

11.5. B97-3c, X − Br

Таблица B.35 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−15,3	−11,7
4a; L = PMe_3	[a]	[a]
4a; L = PPh_3	−23,5	−7,7
4c; L = PPh_3	−22,9	−5,3
[a] начальная структура, подобная **4a**, оптимизируется в **4b**.		

Таблица B.36 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **2a** и **8** ⟶ **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−54,7	−31,2
2a; L = PMe_3	−42,4	−29,1
2a; L = PPh_3	−38,5	−23,6

Таблица B.37 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a** ⟶ **2b** и **9a** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−14,7	−13,7
9b; L_1 = L_2 = NHC	−10,4	−10,8
2b; L = PMe_3	−8,1	−7,3
2b; L = PPh_3	−3,0	−3,1

Таблица В.38 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−13,4	−11,9
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−1,4	−1,8

Таблица В.39 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **2a** и **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−30,2	−37,0
2Me_3P[PhPdBr]PMe_3 (**2a**) ⟶ Me_3P[PhPd(μ_2-Br)]$_2$$PMe_3$ + 2PMe_3	28,7	18,4
2Ph_3P[PhPdBr]PPh_3 (**2a**) ⟶ Ph_3P[PhPh(μ_2-Br)]$_2$$PPh_3$ + 2PPh_3	26,7	13,3

Таблица В.40 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **2b** и **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−0,7	−9,7
2Me_3P[PhPdBr]PMe_3 (**2b**) ⟶ Me_3P[PhPd(μ_2-Br)]$_2$$PMe_3$ + 2PMe_3	44,8	32,9
2Ph_3P[PhPdBr]PPh_3 (**2b**) ⟶ Ph_3P[PhPh(μ_2-Br)]$_2$$PPh_3$ + 2PPh_3	32,7	19,5

Таблица В.41 — Вычисленная (свободная) энергия димеризации **9c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdBr](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-Br)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−3,5	−13,2

Таблица В.42 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** ⟶ **12a** *vs.* **9a** ⟶ **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−5,5	−2,0	−2,4	1,7	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−6,2	−2,8	−5,0	−1,1	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−7,1	−3,0	−6,5	−2,3	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−9,8	−5,5	−6,2	−1,2	**5a**; L = PPh_3

Таблица В.43 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]
	6a ⟶ **7** или **12a** ⟶ **13**			**2a** ⟶ **7** или **9a** ⟶ **13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	13,2	2,6	1,1	7,6	0,6	−2,4
13; L_1 = L_2 = NHC	8,1	−2,8	−4,3	1,9	−5,7	−8,6
7; L = PMe_3	13,0	1,8	0,3	5,9	−1,2	−4,2
7; L = PPh_3	14,2	2,8	1,4	4,4	−2,7	−5,6

[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.

Таблица В.44 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b** ⟶ **6b** *vs.* **2b** ⟶ **5b** (и **9b** → **12b** *vs.* **9b** → **11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ **6b** или **9b** ⟶ **12b**			**2b** ⟶ **5b** или **9b** ⟶ **11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−6,1	−2,2	−2,9	1,1	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−8,6	−4,5	−5,8	−1,3	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−8,5	−5,1	−6,3	−1,8	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−11,1	−6,3	−7,6	−2,5	**5b**; L = PPh_3

11.6. B97-3c, X − I

Таблица B.45 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **4a-e** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
4b; L = PMe_3	−16,7	−12,9
4a; L = PMe_3	−21,2	−7,3
4a; L = PPh_3	−27,0	−10,5
4c; L = PPh_3	−26,2	−8,8

Таблица B.46 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **1** ⟶ **2a** и **8** ⟶ **9a** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−59,2	−35,0
2a; L = PMe_3	−46,2	−31,9
2a; L = PPh_3	−39,3	−23,2

Таблица B.47 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **2a** ⟶ **2b** и **9a** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−13,2	−12,1
9b; L_1 = L_2 = NHC	−10,9	−11,2
2b; L = PMe_3	−7,8	−7,1
2b; L = PPh_3	−5,3	−5,6

Таблица В.48 — Вычисленные (свободные) энергии элементарных реакций **9a** ⟶ **9c** и **9c** ⟶ **9b** в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r
9c; L_1 = NHC; L_2 = THF	−11,2	−10,2
9b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−2,0	−1,9

Таблица В.49 — Вычисленные (свободные) энергии димеризации **9a-c** в ТГФ.

В ккал/моль

Реакция димеризации	ΔE_r	ΔG_r
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9a**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−28,5	−34,9
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9b**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−2,2	−10,8
2(THF)[PhPdI](NHC) (**9c**) ⟶ (NHC)[PhPd(μ_2-I)]$_2$(NHC) (**14**) + 2THF	−6,2	−14,5

Таблица В.50 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2a** ⟶ **6a** *vs.* **2a** ⟶ **5a** (и **9a** → **12a** *vs.* **9a** → **11a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2a ⟶ **6a** или **9a** ⟶ **12a**			**2a** ⟶ **5a** или **9a** ⟶ **11a**		
12a; L_1 = NHC; L_2 = THF	−7,5	−3,7	−4,4	−1,0	**11a**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12a; L_1 = L_2 = NHC	−6,9	−3,8	−5,7	−2,4	**11a**; L_1 = L_2 = NHC
6a; L = PMe_3	−9,4	−5,5	−5,1	−1,8	**5a**; L = PMe_3
6a; L = PPh_3	−14,9	−9,8	−10,2	−5,9	**5a**; L = PPh_3

Таблица B.51 — Вычисленные (свободные) энергии образования **7** (**13**) из **2a** и **6a** (**9a** и **12a**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]	ΔE_r	ΔG_r[а]	ΔG_r[б]
	6a ⟶ 7 или **12a ⟶ 13**			**2a ⟶ 7** или **9a ⟶ 13**		
13; L_1 = NHC; L_2 = THF	13,3	2,3	0,8	5,7	−1,4	−4,4
13; L_1 = L_2 = NHC	11,4	0,7	−0,8	4,4	−3,1	−6,0
7; L = PMe_3	13,9	2,7	1,3	4,5	−2,8	−5,7
7; L = PPh_3	13,8	1,3	−0,1	−1,1	−8,4	−11,4

[а] с коррекцией на преобладающую концентрацию растворителя ТГФ согласно уравнению (7) в пункте 3.2.2; [б] без коррекции, согласно уравнению (6) в пункте 3.2.2.

Таблица B.52 — Вычисленные (свободные) энергии конкурирующих элементарных реакций **2b ⟶ 6b** *vs.* **2b ⟶ 5b** (и **9b ⟶ 12b** *vs.* **9b ⟶ 11b**) в ТГФ.

В ккал/моль

Продукт элементарной реакции	ΔE_r	ΔG_r	ΔE_r	ΔG_r	**Продукт элементарной реакции**
2b ⟶ 6b или **9b ⟶ 12b**			**2b ⟶ 5b** или **9b ⟶ 11b**		
12b; L_1 = NHC; L_2 = THF	−6,0	−2,1	−3,0	0,3	**11b**; L_1 = NHC; L_2 = THF
12b; L_1 = L_2 = NHC	−9,5	−5,7	−7,1	−3,4	**11b**; L_1 = L_2 = NHC
6b; L = PMe_3	−7,8	−5,2	−6,4	−2,9	**5b**; L = PMe_3
6b; L = PPh_3	−13,5	−9,2	−8,9	−4,5	**5b**; L = PPh_3