КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2024, том 65, № 3, с. 317–326

УДК 544.43,544.723

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В 2-ВИНИЛНОРБОРНАНЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Р. С. Шамсиев[a], *, В. Р. Флид[a]

[a]ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

**e-mail: shamsiev.r@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.08.2024 г.
После доработки 13.09.2024 г.
Принята к публикации 13.09.2024 г.

Методом DFT-PBE проведено квантово-химическое моделирование механизма изомеризации *эндо*/*экзо*-изомеров 2-винилнорборнана (VNB) в *Z*/*E*-изомеры 2-этилиден-норборнана (ENB). Для каждого варианта изомеризации рассмотрено два 4-х стадийных маршрута, включающие стадии адсорбции VNB, десорбции ENB, а также стадии отрыва и присоединения атома H, последовательность которых зависит от типа маршрута. В "аллильном" маршруте сначала отщепляется атом H, что приводит к формированию аллильного интермедиата $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$. В "этилиденовом" маршруте атом H первоначально присоединяется к терминальному атому C, при этом формируется этилиденовый интермедиат $C_7H_{11}C\cdot HCH_3$. Согласно расчетам, из адсорбированного VNB с небольшим активационным барьером образуется прочно связывающийся с поверхностью аллильный интермедиат. Наблюдаемая энергия активация практически всех рассмотренных маршрутов определяется энергией этого интермедиата. При отсутствии водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора. Экспериментально наблюдаемая стереоселективность определяется термодинамическим фактором, а именно относительной разницей энергий Гиббса адсорбированных *эндо*/*экзо*-изомеров VNB* и десорбированных *Z*/*E*-изомеров ENB. Образуемые *E*-ENB из *эндо*-VNB и *Z*-ENB из *экзо*-VNB имеют умеренную энергию адсорбции, и их десорбция оказывается термодинамически благоприятной.

Ключевые слова: миграция двойной связи, изомеризация, 2-винилнорборнан, 2-этилиденнорборнан, палладий, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0453881124030047, **EDN:** RVTRIE

ВВЕДЕНИЕ

Способность 5-винил-2-норборнена (VNE) к изомеризации в 5-этилиден-2-норборнен (ENE) за счет миграции двойной связи известна более 50 лет [1, 2]. Фундаментальный и практический интерес к этим производным норборнена не ослабевает и в настоящее время, т.к. ENE является важным компонентом в производстве этилен-пропилен-диеновых каучуков. Одним из способов получения VNE – циклоприсоединение циклопентадиена или его димера к 1,3-бутадиену. При этом в смеси *эндо*- и *экзо*-VNE преобладает *эндо*-изомер [2, 3]. Основная доля VNE расходуется на синтез ENE при помощи каталитической изомеризации.

Изомеризация VNE в ENE может протекать с использованием различных гомогенных и гетерогенных каталитических систем [4–10]. В присутствии $Fe(CO)_4$ предполагается формирование π-комплекса VNE (координация по винильной группе) и последующий 1,3-водородный сдвиг через промежуточное образование аллильного интермедиата [5, 6]. "Аллильный" механизм изомеризации предпочтителен и для других гомогенных каталитических систем. На различных гетерогенных основных катализаторах [11–15] для разных степеней превращения VNE отмече-

Сокращения и обозначения: VNE – 5-винил-2-норборнен; ENE – 5-этилиден-2-норборнен; VNB – 2-винилнорборнан; ENB – 2-этилиденнорборнан; EtNB – этилнорборнан; DFT – теория функционала плотности; НБ – норборнановый фрагмент; КЧ – координационное число; М – мультиплетность; А – адсорбционная структура VNB; I – интермедиат; ПС – переходное состояние; $\Delta G^{\neq}$ – энергия Гиббса активации.

но постоянное соотношение *E*/*Z*-изомеров ENE при заданной температуре.

В случае катализаторов на основе металлов платиновой группы в условиях гидрирования миграция двойной связи наблюдается в промежуточных продуктах гидрирования VNE – *экзо*-/*эндо*-2-винилнорборнанах (VNB). Так, в присутствии Pd-катализатора, нанесенного на γ-Al_2O_3 (ПК-25), и в атмосфере H_2 изомеризация VNB в 2-этилиденнорборнан (ENB) происходит практически количественно [16, 17]. Показано, что в отсутствие в реакционной системе водорода процесс изомеризации VNB в ENB полностью останавливается. Кинетические данные позволяют предположить, что *эндо*- и *экзо*-VNB изомеризуются в *E*- и *Z*-изомеры ENB соответственно. Ранее нами [16] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE и псевдопотенциала SBK проведено моделирование изомеризации *экзо*-изомера VNB в ENB на поверхности кластера $Pd_{21}(H)_2$. Рассмотрено 2 возможных маршрута изомеризации. В одном из них ("этилиденовый" маршрут) атом H сначала присоединяется к терминальному атому C винильной группы VNB, на следующей стадии отщепляется атом H норборнанового (НБ) фрагмента. Другой маршрут ("аллильный") имеет обратную последовательность стадий и связан с образованием аллильного интермедиата. Вид энергетических профилей указывает на то, что в обоих случаях энергия активации ($\Delta E^{\neq}$ = 22.5 ккал/моль) определяется разностью энергий десорбированного ENB и адсорбированного *экзо*-VNB. Ввиду некоторых ограничений использованной модели активного центра (недостаточный размер и наличие реберных и угловых атомов с пониженным координационным числом) не удалось однозначно объяснить необходимость наличия водорода в реакционной системе и причину стереоселективности изомеризации VNB в ENB. Понимание стереохимии процесса может не только способствовать развитию представлений о строении и функционировании активных центров катализаторов гидрирования, но и создать предпосылки для разработки новых эффективных технологий получения ENE.

Целью настоящей работы являлось изучение стереохимии миграции двойной связи в *эндо*- и *экзо*-изомерах VNB на поверхности палладия методами квантово-химического моделирования. В качестве поверхности моделировалась грань Pd(111) как одна из наиболее распространенных граней наночастиц Pd [18].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены с помощью программы Priroda [19, 20] в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT. Использован обменно-корреляционный функционал PBE [21] и полноэлектронные базисные наборы [22] L2 для атомов C и H, L11 для Pd. Схемы группирования орбиталей: Pd (23*s*19*p*13*d*3*f*)/[7*s*6*p*4*d*1*f*], C (12*s*8*p*3*d*2*f*)/[4*s*3*p*2*d*1*f*], H (7*s*3*p*2*d*)/[3*s*2*p*1*d*]. Данная методика ранее успешно применялась для моделирования гидрирования фенилацетилена [23] и стирола [24] на палладии.

Оптимизация геометрии минимумов и переходных состояний (ПС) выполнялась стандартными процедурами. Для всех структур оптимизацию проводили без ограничений по симметрии и без "замораживания" координат атомов Pd. Тип оптимизированных структур подтверждали частотным анализом: минимумы не содержали мнимых частот, а переходные состояния (ПС) – только 1 мнимую частоту. Энергия Гиббса рассчитана для 298 K.

В качестве модели поверхности Pd(111) был смоделирован 3-слойный плоский кластер Pd_{70} (рис. 1а). Выбор этой модели обусловлен отсутствием деформации внешнего (активного) слоя при хемосорбции ненасыщенных молекул (VNB и ENB), при этом размер внешнего слоя достаточен, чтобы угловые и реберные атомы Pd_{70}, имеющие пониженное координационное число (КЧ = 6 и 7) по сравнению с атомами внешней грани (111) (КЧ = 9), не участвовали в адсорбции молекул реагентов, интермедиатов, продуктов или атомов H.

Для моделирования условий гидрирования модель активного центра содержала 4 адсорбированных атома H (рис. 1б). Мультиплетность (M) основного состояния $Pd_{70}H_4$ была принята за 17. Величина снижения энергии $Pd_{70}H_4$ от синглетного состояния до M = 17 равна 10.1 ккал/моль. Дальнейшее увеличение мультиплетности позволяет понизить энергию $Pd_{70}H_4$ не более чем на 0.1 ккал/моль, но сходимость итераций самосогласованного поля при этом резко ухудшается.

На примере адсорбционной структуры Pd_{70}(di-σ-*эндо*-VNB)H_4 определено, что состояние с M = 15 ниже по энергии (на 1.3 ккал/моль)

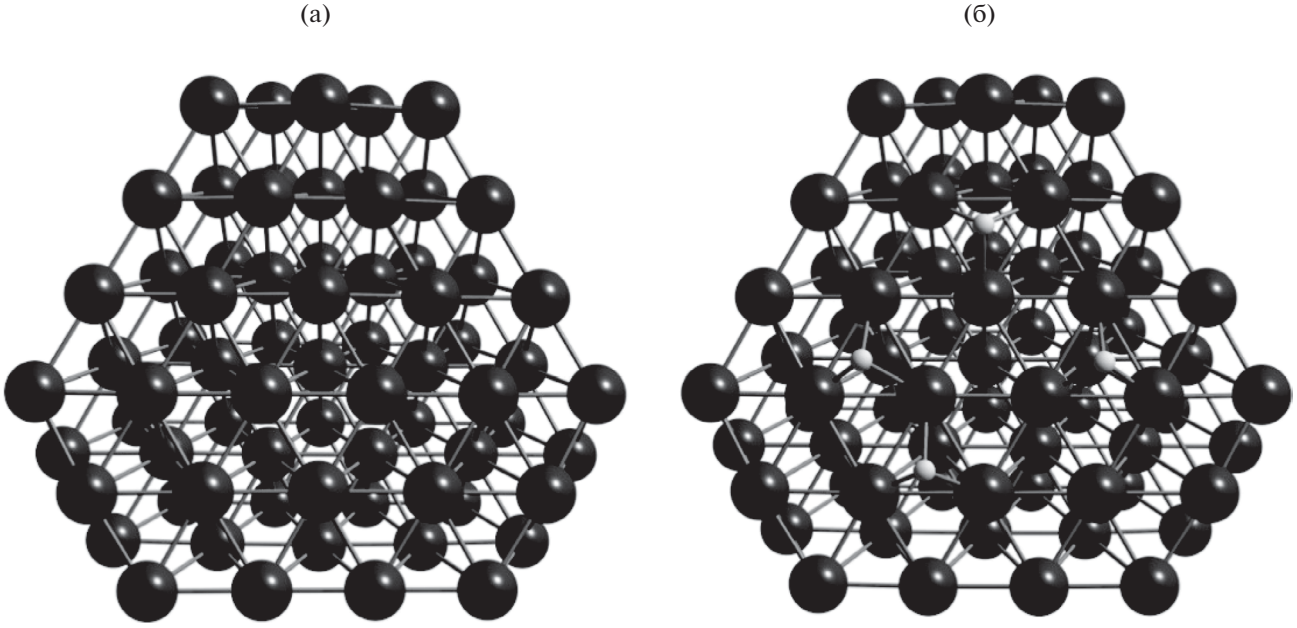

Рис. 1. Оптимизированные структуры Pd_{70} (а) и $Pd_{70}H_4$ (б).

состояния с $M = 13$ и практически не отличается от энергии Pd_{70}(di-σ-*эндо*-VNB)H_4 с $M = 17$ (+0.03 ккал/моль). В связи с этим и по причинам улучшения сходимости расчетов выбор сделан в пользу $M = 15$ для всех переходных состояний и минимумов рассмотренного механизма изомеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительный анализ показывает, что структурные ограничения на образование как *Z*-, так и *E*-изомеров ENB из *эндо*-VNB отсутствуют. Аналогично, из *экзо*-VNB могут быть получены оба конфигурационных изомера ENB. Зависимость энергии свободных молекул *эндо*- и *экзо*-изомеров 2-винилнорборнана от диэдрального угла C3C2C8C9 (рис. 2) свидетельствует, что глобальный конформационный минимум в обоих случаях соответствует углу ~120–125°. В энергетически менее выгодных конформерах угол C3C2C8C9 равен ~5–9°, ~220° (только для *эндо*-VNB) и ~240° (для *экзо*-VNB). Активационные барьеры вращения винильной группы для изомеров VNB в свободном состоянии не превышают 7 ккал/моль (рис. 2), что допускает возможность образования как *Z*-, так и *E*-изомеров ENB. В адсорбированной молекуле VNB способность к изменению угла C3C2C8C9 сохраняется только у норборнанового (НБ) фрагмента, т.к. винильная группа прочно связана с атомами Pd. В связи с тем, что миграция двойной связи [16] должна включать стадию переноса атома H (при C2) на металл, то НБ-фрагмент должен иметь такую ориентацию, чтобы атом H был направлен в сторону поверхности Pd (син-ориентация).

С учетом этого условия, накладываемого на адсорбционные структуры VNB, был рассмотрен механизм изомеризации *эндо*-VNB (схема 1) с маршрутами, отличающиеся последовательностью стадий присоединения и отрыва атома H. На схемах и рисунках исходные адсорбционные комплексы VNB обозначены как **A**, а интермедиаты маршрутов гидрирования – **I**. Маршруты **A1** → **I1** → *E*-VNB и **A2** → **I3** → *Z*-VNB инициируются отрывом атома водорода и формированием аллильных интермедиатов $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$ (**I1** и **I3**). Присоединение на второй стадии водорода к терминальному атому C интермедиатов **I1** и **I3** приводит к образованию *E*- и *Z*-изомеров ENB соответственно. В маршрутах **A1** → **I2** → *E*-VNB и **A2** → **I4** → *Z*-VNB атом H сначала присоединяется к терминальному атому C с формированием интермедиатов с этилиденовой группой $C_7H_{11}C\cdot HCH_3$ (**I2** и **I4**). На второй стадии атом H отщепляется с появлением *E*- и *Z*-изомеров ENB соответственно. Рассмотренный механизм (схема 1) также включал стадии образования этилнорборнана (EtNB) из интермедиатов **I2** и **I4**. В связи с тем, что атом H при C2 сохраняется при гидрировании VNB в EtNB, пространственное строение молекулы EtNB соответствует исходной молекуле VNB, т.е. из *эндо*-VNB

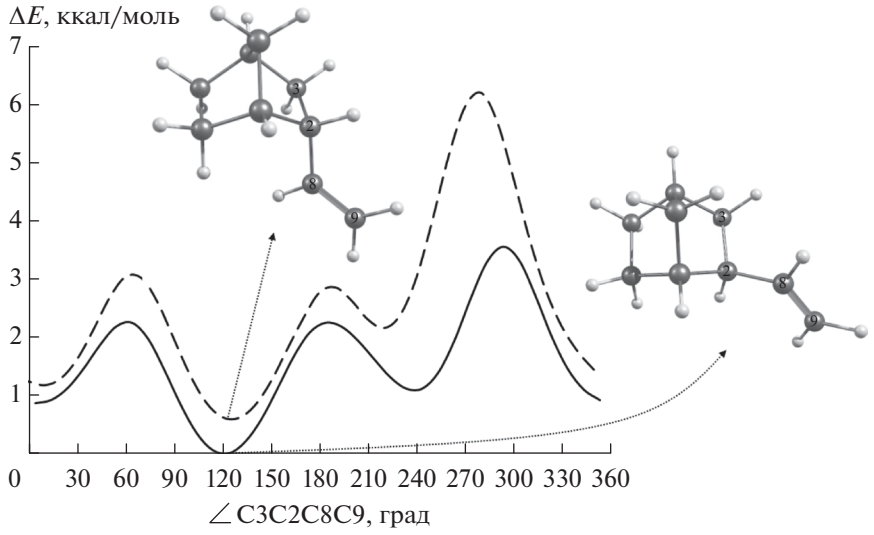

Рис. 2. Потенциальные кривые вращения винильной группы в *эндо*- (прерывистая линия) и *экзо*- (сплошная линия) изомерах 2-винилнорборнана.

может быть получен только *эндо*-EtNB. Адсорбционные структуры **A1** и **A2**, в которых винильная группа координирована на 2 атомах Pd по di-σ типу, отличаются величиной диэдрального угла C3C2C8C9. При этом структуры **A1** и **A2** не могут взаимопревращаться без десорбции, т.к. поворот НБ-фрагмента с ~0° до ~180° приведет к анти-ориентации атома H при C2 по отношению к поверхности Pd.

Энергетические профили исследованных маршрутов несколько упрощены для лучшего понимания (рис. 3), т.к. не включают кинетически малозначимые стадии – миграцию атомов H по поверхности Pd и образование слабо адсорбированных комплексов EtNB с Pd. Известно, что миграция водорода на палладии протекает достаточно быстро, поскольку характерные активационные барьеры не превышают 2 ккал/моль [25].

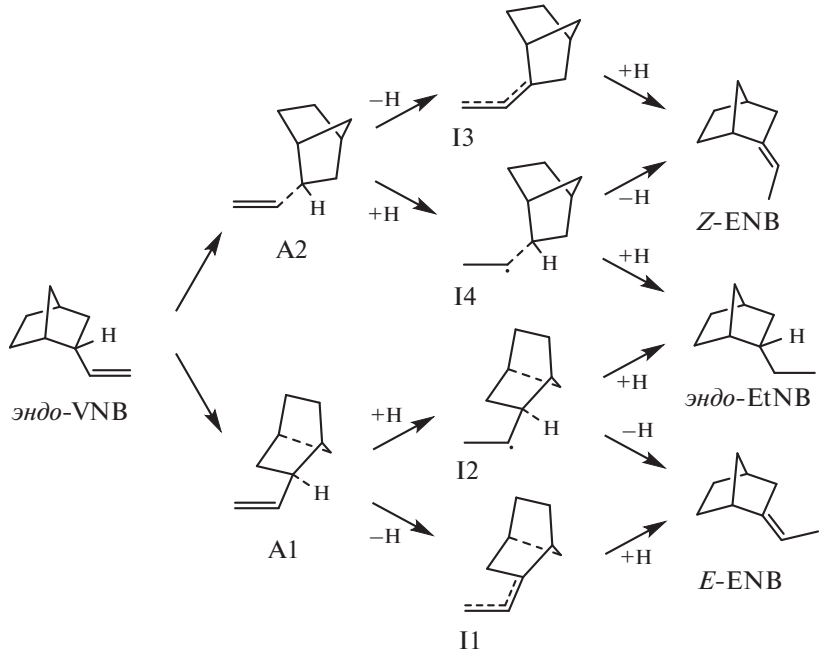

Схема 1. Превращения *эндо*-2-винилнорборнана и интермедиатов его изомеризации в (*Z*/*E*)-2-этилиденнорборнан на поверхности Pd.

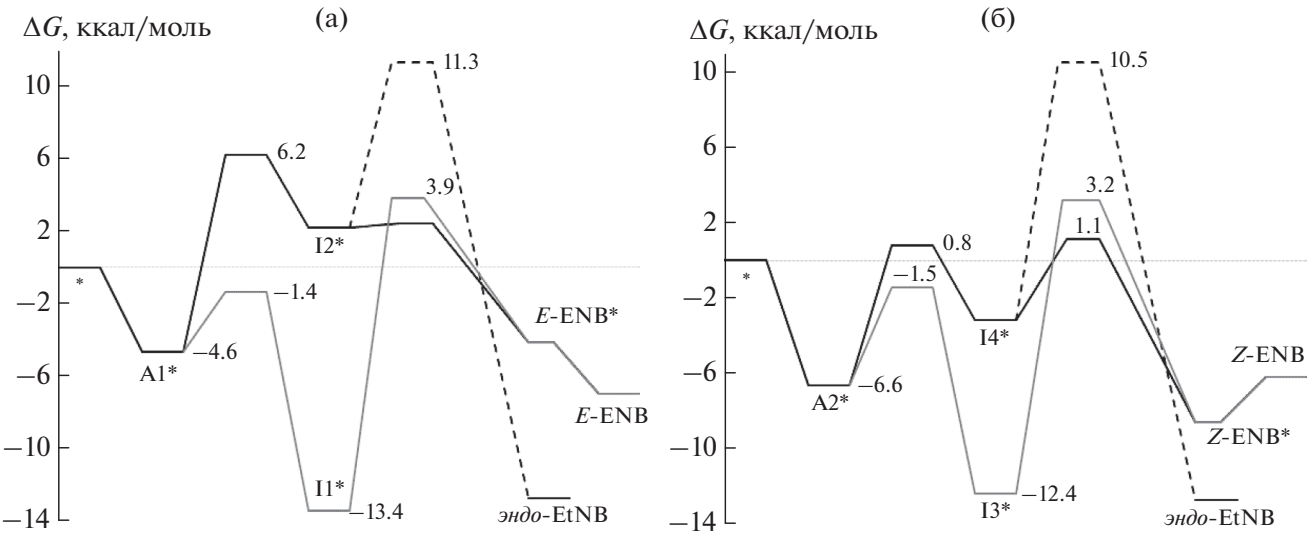

Рис. 3. Энергетические профили изомеризации *эндо*-2-винилнорборнана в *E*-2-этилиденнорборнан (а) и *Z*-2-этилиденнорборнан (б) на поверхности Pd(111) (* ≡ $Pd_{70}H_4$).

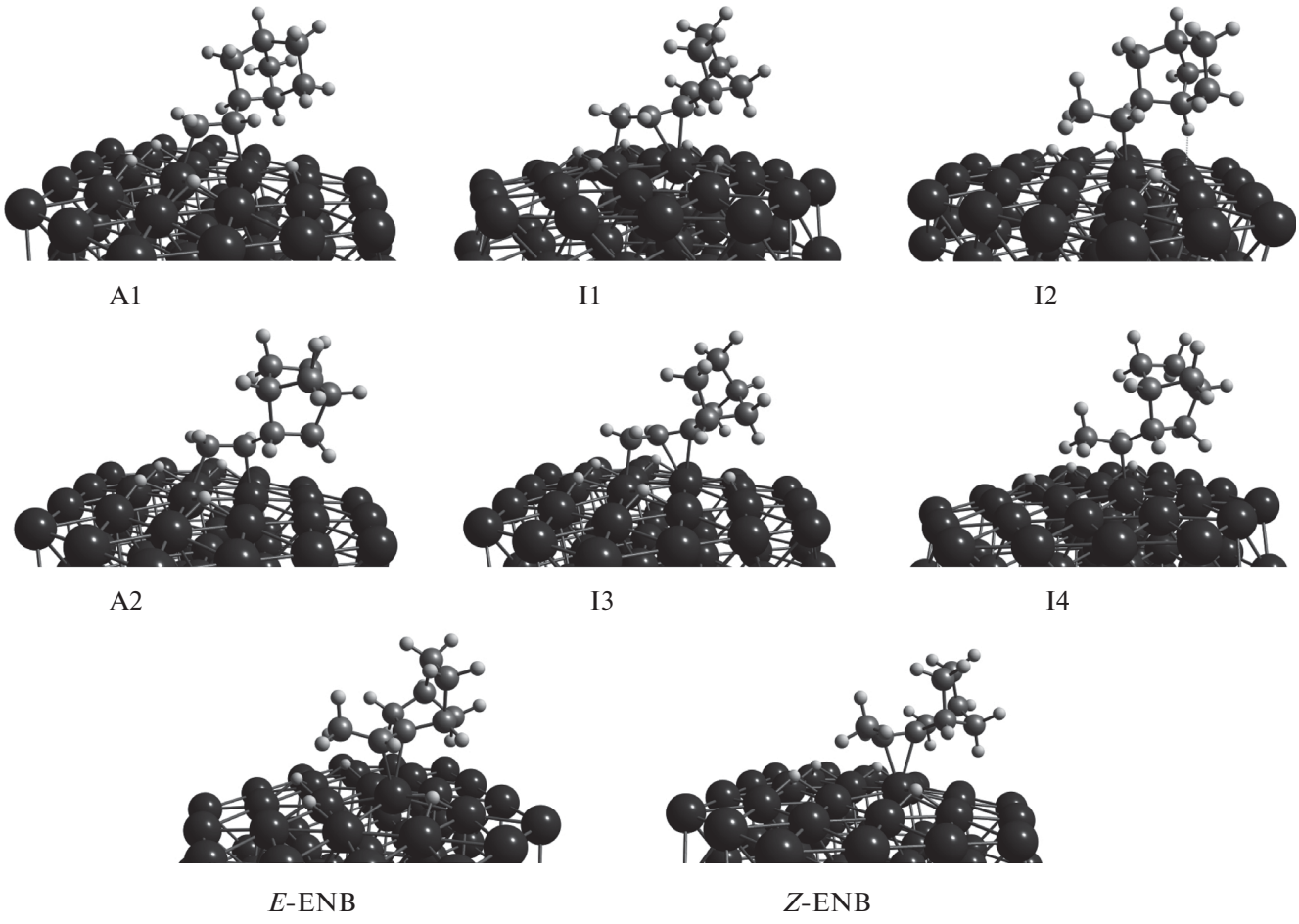

Рис. 4. Оптимизированные структуры адсорбционных структур и интермедиатов механизма изомеризации *эндо*-VNB в *E*-ENB и *Z*-ENB. Показана верхняя грань кластера Pd.

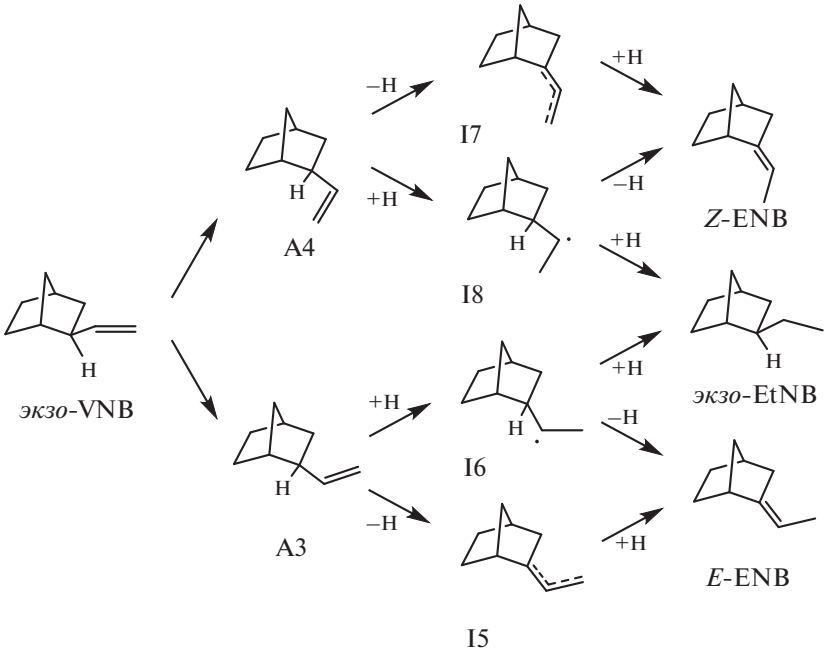

Схема 2. Превращения *экзо*-2-винилнорборнана и интермедиатов его изомеризации в (*Z*/*E*)-2-этилиденнорборнан на поверхности Pd(111).

Оптимизированные структуры интермедиатов приведены на рис. 4.

Можно отметить, что аллильные интермедиаты **I1** и **I3** соответствуют глубоким минимумам, а, значит, довольно прочно связаны с поверхностью. Их образование происходит с минимальными барьерами (6.0–8.1 ккал/моль), но для присоединения атома H к ним необходимо преодолеть барьеры в 15.6–17.3 ккал/моль. Маршруты, реализующиеся через этилиденовые интермедиаты **I2** и **I4**, сопряжены с более высокими барьерами на первой стадии (7.4–10.8 ккал/моль), но вторая стадия протекает безбарьерно (**I2** → *E*-ENB, рис. 3а) или с незначительным барьером (5.3 ккал/моль, **I4** → *Z*-ENB, рис. 3б). В обоих случаях “аллильный” и “этилиденовый” маршруты связаны общими интермедиатами A1 и A2 для образования *E*-ENB и *Z*-ENB соответственно. С учетом этого наблюдаемая энергия Гиббса активации при образовании *E*-ENB будет равна активационному барьеру второй стадии “аллильного” маршрута (17.3 ккал/моль). А в случае образования *Z*-ENB энергия активации (13.5 ккал/моль) будет определяться энергиями скорость-определяющих состояний – интермедиата **I3** и ПС второй стадии “этилиденового” маршрута **I4** → *Z*-ENB. Подробный анализ понятий скорость-определяющих состояний [26] и их связь с традиционным описанием кинетики сложных реакций приведен в монографии О.Н. Темкина [27]. Таким образом, образование *Z*-ENB из *эндо*-VNB представляется кинетически более предпочтительным.

Также отметим, что стадия присоединения второго атома H к этилиденовым интермедиатам **I2** и **I4** требует преодоления значительно бóльших активационных барьеров (24.7 и 22.9 ккал/моль, пунктирная линия, рис. 3а и 3б). Следовательно, доля EtNB, образуемого из этилиденовых интермедиатов **I2** и **I4**, будет незначительна.

Аналогично исследованы “аллильные” (**A3** → **I5** → *E*-ENB, **A4** → **I7** → *Z*-ENB) и “этилиденовые” (**A3** → **I6** → *E*-ENB, **A4** → **I8** → *Z*-ENB) маршруты механизма изомеризации *экзо*-VNB (схема 2). Их энергетические профили представлены на рис. 5, а оптимизированные структуры интермедиатов механизма приведены на рис. 6. Из рис. 5а следует, что отщепление атома H на первой стадии с появлением аллильного интермедиата **A3** → **I5** характеризуется большей энергией Гиббса активации по сравнению со стадией присоединения водорода **A3** → **I6**. В связи с этим влияние аллильного интермедиата **I5** и “аллильного” маршрута в целом на образование *E*-ENB из *экзо*-VNB не будет значительным. Определяющее влияние в этом случае имеет “этилиденовый” маршрут ($\Delta G^{\neq}$ = 10.0 ккал/моль). А при образовании *Z*-ENB из **A4** энергию Гиббса активации (11.9 ккал/моль) следует отсчитывать от

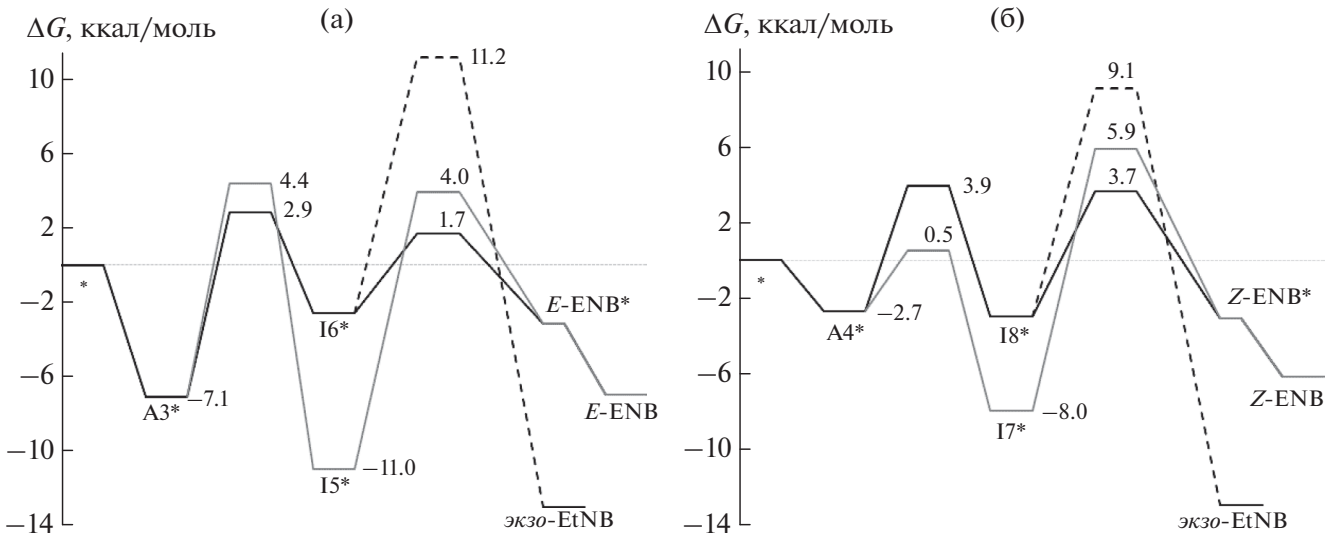

Рис. 5. Энергетические профили изомеризации *экзо*-2-винилнорборнана в *E*-2-этилиденнорборнан (а) и *Z*-2-этилиденнорборнан (б) на поверхности Pd(111) (* ≡ $Pd_{70}H_4$).

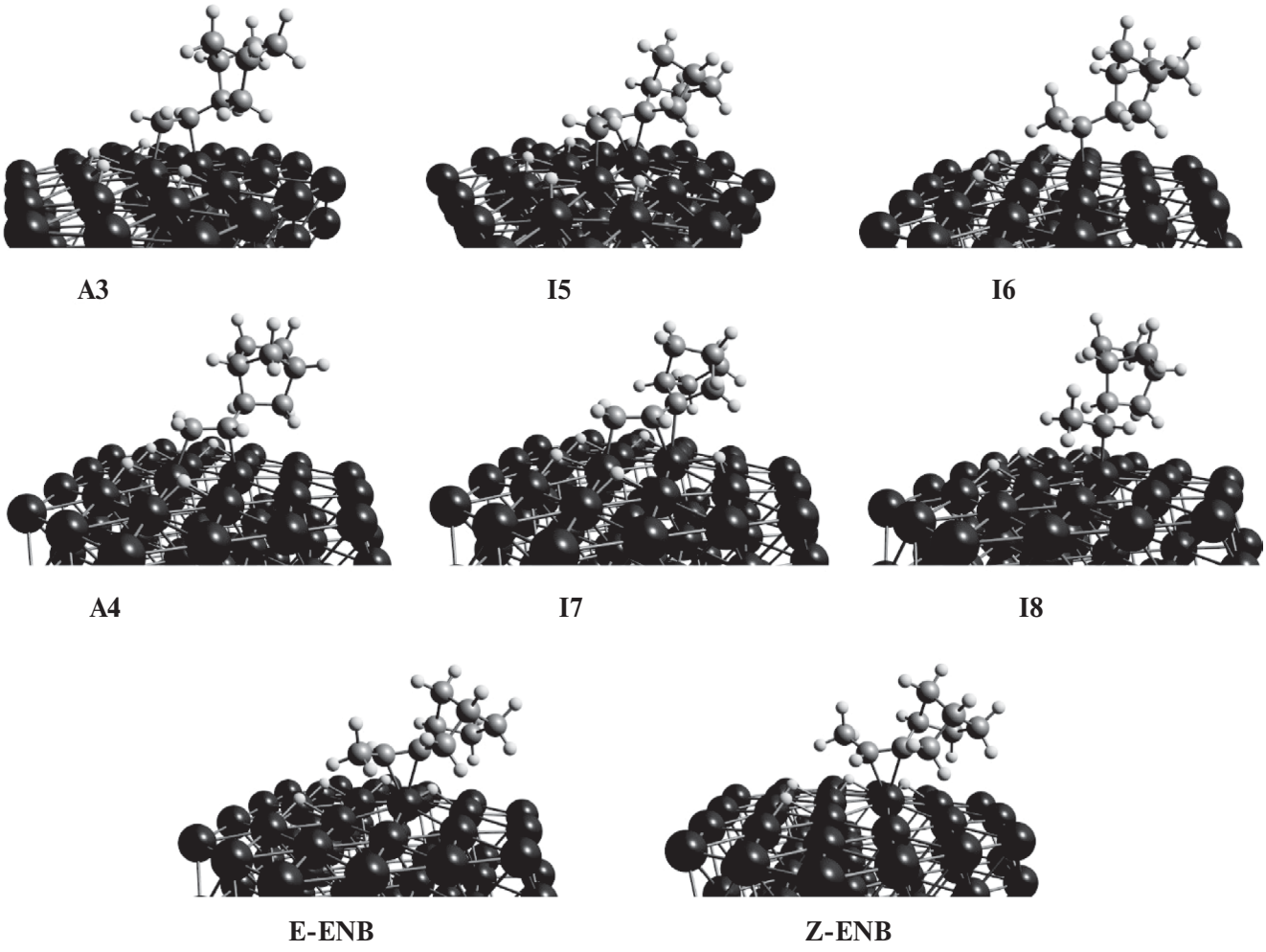

Рис. 6. Оптимизированные структуры адсорбционных структур и интермедиатов механизма изомеризации *экзо*-VNB в *E*-ENB и *Z*-ENB. Показана верхняя грань кластера Pd.

уровня энергии аллильного интермедиата **I7** до энергии ПС первой (**A4** → **I8**) или второй (**I8** → ***Z*-ENB**) стадии (в виду того, что уровни энергии этих ПС практически совпадают). Как и в ранее рассмотренных маршрутах превращения *эндо*-VNB, формирование насыщенного EtNB из этилиденовых интермедиатов **I6** и **I8** кинетически затруднительно.

Таким образом, кинетически предпочтительно превращение *экзо*-VNB в *E*-, а не в *Z*-изомер ENB. В таком случае квантово-химические расчеты противоречат гипотезе, выдвинутой на основе экспериментальных наблюдений [16, 17]. С другой стороны, полученные величины энергий Гиббса активации (10.0–17.3 ккал/моль) указывают на то, что эти превращения протекают очень быстро и между *экзо*/*эндо*-VNB и *Z*/*E*-ENB устанавливается равновесие. Тогда распределение между изомерами ENB будет определяться термодинамическим фактором, например, относительным адсорбционным взаимодействием *эндо*/*экзо*-изомеров VNB и *Z*/*E*-изомеров ENB с поверхностью Pd(111). Образуемые *E*-изомер ENB из *эндо*-VNB (рис. 3а) и *Z*-изомер ENB из *экзо*-VNB (рис. 5б) имеют умеренную энергию адсорбции (от −8.2 до −8.5 ккал/моль), которая перекрывается возрастанием энтропии при их десорбции. При этом адсорбционные структуры **A1** и **A4** энергетически менее выгодны по сравнению с **A2** и **A4**. В результате энергия Гиббса превращений **A1** → *E*-ENB и **A4** → *Z*-ENB будет отрицательной (−2.4 ккал/моль (рис. 3а) и −3.5 ккал/моль (рис. 5б) соответственно), что благоприятствует выделению ENB в газовую фазу. В то же время превращения **A2** → *Z*-ENB и **A3** → *E*-ENB имеют слабоположительную энергию Гиббса (0.4 ккал/моль (рис. 3б) и 0.1 ккал/моль (рис. 5а) соответственно). В подтверждение этой интерпретации расчеты свободных молекул *Z*-ENB и *E*-ENB показали, что энергия Гиббса *E*-изомера на 0.79 ккал/моль ниже. На основании сказанного соотношение между *Z*- и *E*-изомерами ENB можно оценить как 20.9 : 79.1, что очень близко к экспериментально наблюдаемому их распределению 30 : 70 в конечной смеси [16, 17].

На наблюдаемую энергию активации практически всех рассмотренных маршрутов изомеризации большое влияние оказывает энергия аллильного интермедиата $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$ (**I1**, **I3**, **I5** и **I7**). За счет своей ненасыщенности этот интермедиат прочно адсорбируется на поверхности Pd. Кроме того, стадия присоединения атома H к $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$ является медленной. Очевидно, что в условиях низкой концентрации поверхностного водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора, и процесс изомеризации остановится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные детальные квантово-химические расчеты (DFT-PBE/$L11_{Pd}$/L2) механизма изомеризации *эндо*/*экзо*-изомеров VNB в *Z*/*E*-изомеры ENB позволили лучше понять стереохимию миграции двойной связи. Для каждого варианта изомеризации рассмотрено два 4-х стадийных маршрута, включающих стадии адсорбции VNB, десорбции ENB, а также отрыва и присоединения атома H, последовательность которых зависит от типа маршрута. В “аллильном” маршруте сначала отщепляется атом H, что приводит к формированию аллильного интермедиата $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$. В “этилиденовом” маршруте на первом этапе атом H присоединяется к терминальному атому C, при этом формируется этилиденовый интермедиат $C_7H_{11}C\cdot HCH_3$. Также рассмотрены стадии образования 2-этилнорборнана из этилиденовых интермедиатов.

Практически во всех вариантах изомеризации “этилиденовый” маршрут имеет наименьшие активационные барьеры. В то же время из адсорбированного VNB с очень небольшой энергией Гиббса активации образуется аллильный интермедиат, который за счет своей ненасыщенности прочно адсорбируется на поверхности Pd. Поэтому на наблюдаемую энергию активации практически всех рассмотренных маршрутов изомеризации оказывает влияние энергия аллильного интермедиата. В отсутствие водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора.

Экспериментально наблюдаемую стереоселективность можно объяснить термодинамическим фактором, а именно относительной разницей энергий адсорбированных *эндо*/*экзо*-изомеров VNB* и *Z*/*E*-изомеров ENB. Образуемые *E*-ENB из *эндо*-VNB и *Z*-ENB из *экзо*-VNB имеют умеренную энергию адсорбции (от −8.2 до −8.5 ккал/моль), которая перекрывается возрастанием энтропии при их десорбции. В результате энергия Гиббса десорбированных изомеров ENB оказывается ниже энергии адсорбированных изомеров VNB (от −2.4 до −3.5 ккал/моль).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00123).

БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беликова Н.А., Каргин В.А., Платэ А.Ф., Платэ Н.А., Тайц Г.С, Лямина И.Н.* // Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 218.
2. *Осокин Ю.Г.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 3. (*Osokin Y.G.* // Petrol. Chem. 2007. V. 47. № 1. P. 1.)
3. *Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А., Быков В.И., Бермешев М.В.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 712. (*Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V.* // Petrol. Chem. 2018. V. 58. № 12. P. 1056.)
4. *Ушаков Н.В.* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 631. (*Ushakov N.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 5. P. 728.)
5. *Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Зубович И.А., Фельдблюм В.Ш.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 4. С. 851.
6. *Osokin Yu.G., Grinberg M.Yu., Feldblyum V.Sh., Yastinskii O.A., Plachtinskii V.V., Kofanov E.R., Ustinov V.A., Mironov G.S.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. № 2. P. 189.
7. *Kovács J., Speier G., Markó L.* // Acta Chim. Hung. 1976. V. 88. P. 177.
8. *Ishii Y., Saitoh A., Hamanaka S., Ogawa M.* // J. Jpn. Pet. Inst. 1986. V. 29. P. 20.
9. *Suzukamo G., Fukao M., Minobe M.* // J. Chem. Lett. 1987. P. 585.
10. *Pillari S.M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 52. P. 35.
11. *Kabashima H., Tsuji H., Hattori H.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 58. № 2. P. 255.
12. *Baba T., Endou T., Handa H., Ono Y.* // J. Appl. Catal. A. 1993. V. 97. P. L19.
13. *Cui C., Wang X., Ding Y.* // Huagong Keji. 1998. V. 6. № 4. P. 35.
14. *Ермакова А.И., Аншелес В.Р., Рыжих О.Н., Мирзоян Ж.А., Исмайлов Д.Г.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1450. (*Ermakova A.I., Ansheles V.R., Ryzhikh O.N., Mirzoyan Z.A., Ismailov D.G.* // Kinet. Catal. 1986. V. 27. P. 1259.)
15. *Дураков С.А., Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Тонкие хим. технологии. 2023. Т. 18. № 4. С. 355. (*Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R.* // Tonk. Khim. Tekhnol. 2023. V. 18. № 4. P. 355.)
16. *Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142. (*Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 10. P. 2142.)
17. *Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрябина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 267. (*Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 234.)
18. *Uzio D., Berhault G.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2010. V. 52. P. 106.
19. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
20. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв*. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804. (*Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 3. P. 820.)
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
22. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.
23. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О., Морозова Т.А.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2017. № 3. С. 401 (*Shamsiev R.S., Danilov F.O., Morozova T.A.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 3. P. 401.)
24. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 340. (*Shamsiev R.S., Danilov F.O.* // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 3. P. 333.)
25. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.* // *Изв*. АН. Сер. Хим. 2017. № 3. С. 395. (*Shamsiev R.S., Danilov F.O.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 3. P. 395.)
26. *Kozuch S., Martin J.M.L.* // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 246.
27. *Темкин О.Н.* О различных взаимосвязях кинетики и термодинамики. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2016. 119 p.

Quantum Chemical Study of the Stereochemistry of Double Bond Migration in 2-Vinylnorbornane on Palladium Surface

R. S. Shamsiev[1, *], V. R. Flid[1]

[1]Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, 86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

**e-mail: shamsiev.r@gmail.com*

Quantum-chemical modeling of the mechanism of isomerization of *endo*/*exo*-isomers of 2-vinylnorbornane (VNB) into *Z*/E-isomers of 2-ethylidene-norbornane (ENB) has been carried out using the DFT-PBE method. For each isomerization reaction, two 4-step routes including VNB adsorption, ENB desorption, and H atom detachment and attachment steps, the sequence of which depends on the type of route, have been considered. In the "allylic" route, the H atom is first cleaved off, leading to the formation of the allylic intermediate $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$. In the "ethylidene" route, the H atom is initially attached to the terminal C atom, forming the ethylidene intermediate $C_7H_{11}C\cdot HCH_3$. According to calculations, an allyl intermediate is formed from adsorbed VNB with a small activation barrier, which binds strongly to the surface. The observed activation energy of almost all routes considered is determined by the energy of this intermediate. In the absence of hydrogen, the allylic intermediates will deactivate the active centers of the catalyst. The experimentally observed stereoselectivity is determined by a thermodynamic factor, namely the relative energy difference between the adsorbed *endo*/*exo*-isomers of VNB* and the desorbed Z/E-isomers of ENB. The formed *E*-ENB from *endo*-VNB and *Z*-ENB from *exo*-VNB have moderate adsorption energies and their desorption is found to be thermodynamically favorable.

Keywords: double bond migration, isomerization, 2-vinylnorbornane, 2-ethylidenenorbornane, palladium, density functional theory