

**ПЕТРОВСКИЙ Станислав Константинович**

**МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КАТАЛИ-  
ТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
БИС-(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)НИКЕЛЯ(0)  
В ПРЕВРАЩЕНИИ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

02.00.15 – кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Сараев Виталий Васильевич**

**Официальные оппоненты:** **Бравая Наталья Михайловна**  
кандидат химических наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка,  
заведующая лабораторией катализа полимеризационных процессов

**Халилов Леонард Мухибович**  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,  
г.Уфа,  
заведующий лабораторией структурных исследований

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «15» ноября 2017 г. в 10 часов 0 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН: [www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.082.02  
доктор химических



Джабиев Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Гомогенные каталитические системы, основанные на комплексных соединениях никеля, занимают важное место в ряду катализаторов превращения ненасыщенных углеводородов. Значительные усилия исследователей направлены, прежде всего, на разработку новых катализаторов: синтез новых комплексов – предшественников, использование различных сокатализаторов, молекулярный дизайн лигандов. Среди наиболее востребованных на сегодняшний день – высокоселективные катализаторы получения полициклических олефинов, высокочистых полимеров с заданной топологией.

С другой стороны, не теряет своей актуальности проблема исследования механизма действия катализатора. Для установления активных центров каталитических систем широко применяются разнообразные физические и физико-химические методы исследования, среди которых наибольшее распространение приобрёл подход, сводящийся к выделению из различных модельных систем кристаллических комплексов в индивидуальном виде с последующим установлением их структуры. Следует, тем не менее, отметить, что получение какого-либо компонента системы в виде осадка может служить лишь косвенным свидетельством процессов, происходящих в растворе и часто может приводить к ошибочным выводам. Значительные успехи в исследовании механизмов каталитических процессов достигнуты с помощью методов оптической и магниторезонансной спектроскопии.

Совершенно очевидно, что установление природы активных центров каталитического процесса требует применения комплексного подхода: необходимо сочетание исследований кинетики процесса и его селективности, спектральные исследования в течение всего процесса превращения субстрата.

**Степень разработанности темы исследования.** Ежегодно в мировой литературе публикуется значительное количество работ, посвященных синтезу и изучению каталитических свойств новых катализаторов олигомеризации, полимеризации, изомеризации олефинов, основанных на соединениях никеля. Большинство из этих работ посвящено эмпирическому подбору компонентов системы и оптимизации свойств катализатора. При этом, как правило, постулируется, что ключевыми интермедиатами каталитических систем являются алкильные и гидридные комплексы никеля. Эти представления базируются на классических работах по идентификации методом ЯМР гидридных и алкильных комплексов Ni(II) (прежде всего, в модельных системах) и выявлению эффекта промотирования протонодонорными соединениями реальных каталитических систем.

Однако, к настоящему времени установлено, что процессы, происходящие в каталитических системах, носят весьма сложный характер: переходный металл присутствует в системе в виде целого набора комплексных соединений, различающихся лигандным окружением, координационным числом и степенью окисления центрального атома. Причем, соотношение между этими соединениями часто определяется температурой, природой растворителя, природой присутствующих в системе лигандов, количеством сокатализатора и рядом других факторов.

Заслуживающим внимания является факт обнаружения в каталитических системах для олигомеризации олефинов соединений Ni(I) в заметных концентрациях, с которыми исследователи все чаще связывают активность систем в каталитических процессах.

Обычно никелевые системы циглеровского типа (включая и современные пост-металлоценовые катализаторы полимеризации этилена) формируют путем активации соединений Ni(II) с помощью алюминийорганических соединений; причем, для достижения наилучших характеристик катализатора требуются значительные количества сокатализатора (молярные отношения Al:Ni порядка сотен или даже тысяч единиц). Использование сокатализатора в больших объемах ведет к удорожанию каталитического процесса, а также затрудняет очистку продуктов реакции. Это особенно актуально для полимеров, используемых в оптике и медицине, к которым предъявляются повышенные требования по чистоте – таким как полиноборнен.

С другой стороны, еще в 70-е годы XX века было показано, что фосфиновые комплексы Ni(0), активированные безалкильными кислотами Льюиса, проявляют более высокую активность в реакции олигомеризации алкенов, чем системы на основе соединений Ni(II) и металлорганических соединений. Позже было установлено, что в этих условиях в системе формируются катионные комплексы Ni(I), которые выполняют ключевую роль в каталитической реакции олигомеризации низших олефинов.

Описанная в работах Г.Вилке по олигомеризации бутадиена концепция «голого» никеля («*naked nickel*») подразумевает протекание каталитических процессов в координационной сфере никеля, который находится исключительно в углеводородном окружении. Отсутствие «лишних» донорных лигандов в координационной сфере переходного металла является существенным преимуществом таких систем, давая потенциальную возможность проводить каталитический процесс с участием значительно меньшего количества сокатализатора. Несмотря на это, «безлигандные» каталитические системы для превращения линейных и циклических олефинов до настоящего времени были мало изучены. В частности, в литературе отсутствуют данные о возможности формирования «безлигандных» каталитических систем с использованием безалкильных кислот Льюиса в качестве сокатализаторов; отсутствуют какие-либо данные о роли парамагнитных соединений никеля в процессах формирования и функционирования «безлигандных» каталитических систем.

**Целью работы:** разработка «безлигандных» каталитических систем на основе бис-(1,5-циклооктадиен)никеля(0) для процессов каталитического превращения циклических и линейных углеводородов. Выяснение механизма каталитического действия.

Для ее достижения были поставлены следующие задачи:

- исследовать активность системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в реакциях превращения циклических и линейных углеводородов;
- изучить физическими и физико-химическими методами процессы, происходящие при активации Ni(COD)<sub>2</sub> (COD – 1,5-циклооктадиен) посредством безалкильной кислоты Льюиса - BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>;

- исследовать модифицирование  $\alpha$ -дииминовыми лигандами каталитических систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$  (**MAO** – метилалюмоксан);
- исследовать активность каталитических систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{L}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$  (**L** –  $\alpha$ -дииминовый лиганд) в реакции полимеризации этилена;
- исследовать роль парамагнитных интермедиатов никеля в процессах формирования и функционирования никелькомплексных катализаторов.

#### **Научная новизна.**

- на основе спектральных исследований установлено, что активация  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  безалкильной кислотой Льюиса –  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  – приводит к формированию в системе катионов  $\text{Ni}(\text{I})$ , которые стабилизируются в растворе циклооктадиеном и продуктами его превращения;
- установлено, что реакции [2+2]-циклодимеризации COD и аддитивной полимеризации норборнена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  сопровождаются образованием низкоспиновых металлоциклических интермедиатов  $\text{Ni}(\text{III})$ ;
- показано, что «безлигандная» каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  проявляет высокую активность и селективность в превращении циклооктадиена: в атмосфере аргона превалирует процесс циклоизомеризации COD (селективность по бицикло-[3,3,0]-октену-2 выше 99%); в атмосфере этилена – процесс [2+2]-циклодимеризации COD (селективность по циклодимерам выше 70%; среди циклодимеров преобладает тетрацикло-[6,2,0,3<sup>8,15</sup>,3<sup>10,14</sup>]-гексадецен-2 – новое химическое соединение);
- предложены механизмы процессов превращения COD и полимеризации норборнена, в которых ключевыми интермедиатами являются катионные комплексы  $\text{Ni}(\text{I})$  и металлоциклические соединения  $\text{Ni}(\text{III})$ ;
- установлено, что в системах  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$  (**MAO** = метилалюмоксан), модифицированных дииминовыми лигандами, также образуются соединения  $\text{Ni}(\text{I})$ , которые стабилизируются в растворе циклооктадиеном и дииминовым лигандом; показано, что окисление  $\text{Ni}(0)$  в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$  (**L** – дииминовый лиганд) происходит посредством переноса электрона с  $\text{Ni}(0)$  на дииминовый лиганд с последующей диссоциацией КПЗ на катионный комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  и анион-радикал лиганда, координированный с **MAO**;
- продемонстрирована принципиальная возможность использования систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{L}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$  (**L** – дииминовый лиганд) в качестве катализатора полимеризации этилена в мягких условиях;
- на основании полученных экспериментальных данных предложен координационно-ионный механизм полимеризации этилена, в котором переносчиком каталитической цепи является катионный комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  с дииминовым лигандом.

**Практическая значимость.** Разработана «безлигандная» каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , которая превосходит по активности и селективности все описанные в литературе каталитические системы по циклоизомеризации и [2+2]-циклодимеризации COD (Патент РФ №2402513 от 2010г. Бюл. № 30); эта система является также высокоактивным катализатором аддитивной стереоселективной полимеризации норборнена;

Предложено использовать дииминовые лиганды в качестве модификатора каталитических систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$  для придания им свойств катализаторов полимеризации этилена. Предложенные схемы процессов важны для формирования научно-обоснованных механистических представлений о превращении линейных и циклических олефинов на никелькомплексных катализаторах и могут быть полезны для масштабирования процессов в промышленных условиях, а также для дизайна новых каталитических систем. Результаты диссертационных исследований используются на лекционных и практических занятиях по дисциплинам «Молекулярная спектроскопия» и «Спектральные методы анализа» для студентов химического факультета ИГУ.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В силу чувствительности соединенной никеля в низких степенях окисления, а также сокатализаторов (соединений бора и алюминия) к кислороду и влаге воздуха, практически все операции производились в инертной среде с использованием аргон-вакуумной шленк-линии. Для идентификации парамагнитных соединений никеля в растворе использовались методы ЭПР и ИК спектроскопии. Контроль превращения 1,5-циклооктадиена вели с помощью ГЖХ; анализ продуктов его превращения выполняли с помощью методов ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , корреляционные методы), масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии. Анализ полинорборненов проводили с помощью методов ИК и ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) спектроскопии, метода ДСК; изменение молекулярной массы полимера в ходе каталитического процесса оценивали с помощью турбидиметрического титрования. Исследование поглощения этилена проводили с помощью лабораторного реактора-автоклава, снабженного датчиком расхода этилена.

**Апробация работы.** Результаты исследований, представленные в работе, были представлены на следующих конференциях: Всероссийская конференция «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов» (Черноголовка, 2008); Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2011); XLVII Международная научная конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2009); VIII International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Новосибирск, 2009); XIX Менделеевская конференция молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009); XIII Молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2010); III Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012); VI Международная научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты развития современной науки» (Москва, 2012); XXV конференция «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013); II School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics (Новосибирск, 2014); V семинар памяти профессора Ю.И.Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Новосибирск, 2015); Школа-конференция молодых ученых с международным участием «V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского», Иркутск, 2017.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 39 работ, в том числе 10 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ на изобретение.

### **На защиту выносятся:**

- каталитические свойства системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в процессах превращения COD и полимеризации норборнена;
- результаты комплексного исследования природы активности системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в реакциях циклоизомеризации и [2+2]-циклодимеризации COD и полимеризации норборнена;
- схемы механизма процессов превращения COD и полимеризации норборнена на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , ключевыми интермедиатами в которых являются катионные комплексы Ni(I) и металлоциклические соединения Ni(III);
- каталитические свойства систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированных дииминовыми лигандами, в реакции полимеризации этилена;
- результаты исследования роли парамагнитных интермедиатов в каталитических системах  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированных дииминовыми лигандами;
- результаты исследования роли соединений Ni(I) в каталитических системах брукхартовского типа методом динамической ЭПР-спектроскопии;
- схема механизма полимеризации этилена с участием дииминовых комплексов Ni(I).

**Личный вклад автора.** Выбор тематики диссертационного исследования, постановка цели работы выполнены совместно с руководителем. Автор принимал активное участие в планировании и выполнении экспериментальной части работы. Автором лично производился синтез и выделение всех упомянутых в работе комплексов никеля, дииминовых лигандов и других веществ, производилась интерпретация ИК-спектров. Каталитические и ЯМР-спектральные эксперименты по превращению норборнена и COD на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  проводились совместно с к.х.н., доц. Крайкивским П.Б. Автором выполнялись каталитические и спектральные эксперименты, связанные с изучением полимеризации этилена на каталитических системах на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами (включая исследования методом динамической ЭПР-спектроскопии и опыты под давлением). Исследование природы дииминовых анион-радикалов проводилось совместно с Гуринович Н.С. Интерпретация спектров ЭПР, а также обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций выполнено совместно с научным руководителем.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературного обзора, экспериментальной части, трех глав результатов и их обсуждения), выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 3 таблицы, 85 рисунков и 278 литературных источников. Приложение занимает 13 страниц машинописного текста и дополнительно содержит 3 таблицы и 9 рисунков. Все рисунки и схемы имеют сквозную нумерацию.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** раскрыта актуальность темы работы и степень ее проработанности, определены цели и задачи исследования, дана оценка практической и теоретической

значимости работы, кратко описана методология исследования, приведена научная новизна и положения, выносимые на защиту.

**Глава I. Современное состояние исследований природы активности никелькомплексных катализаторов (литературный обзор).** Рассмотрены процессы превращения различных олефинов (как линейных, так и циклических), осуществляемые с помощью никелькомплексных катализаторов. Значительное внимание уделено представлениям о природе активных центров каталитических систем, процессам их формирования в ходе активации катализатора. Приведено значительное количество литературных данных, свидетельствующих о важной роли соединений Ni(I) в каталитическом процессе.

**Глава II. Экспериментальная часть.** В главе подробно описаны методика проведения экспериментов и выполнения анализов, описаны методики синтезов комплексов никеля, дииминовых лигандов и некоторых других веществ. Приведена подробная информация об идентификации продуктов превращения 1,5-циклооктадиена (COD), полученных на системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.

**Глава III. Превращение 1,5-циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>**

Было показано, что Ni(COD)<sub>2</sub>, инертный по отношению к 1,5-циклооктадиену (COD) в отсутствие активатора, при добавлении к нему BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> проявляет высокую активность в превращении COD. Продукты превращения COD (рис. 1) были проанализированы с помощью комплекса физических методов (ЯМР, ГХМС); в результате были определены параметры активности и селективности каталитической системы при разных соотношениях Ni:B, с различной концентрацией Ni в системе, с толуолом в качестве растворителя, а также без растворителя. Опыты проводили в инертной среде, а также в присутствии этилена, модифицирующего активные центры катализатора. Основным продуктом превращения COD в атмосфере аргона является бициклический изомер – бицикло-[3,3,0]-октен-2 (**1**); также в небольших количествах образуется тетрациклический димер (**2**) (табл. 1 и рис. 1). В качестве примесей были также обнаружены трициклические димеры **3,4**, и **5**.

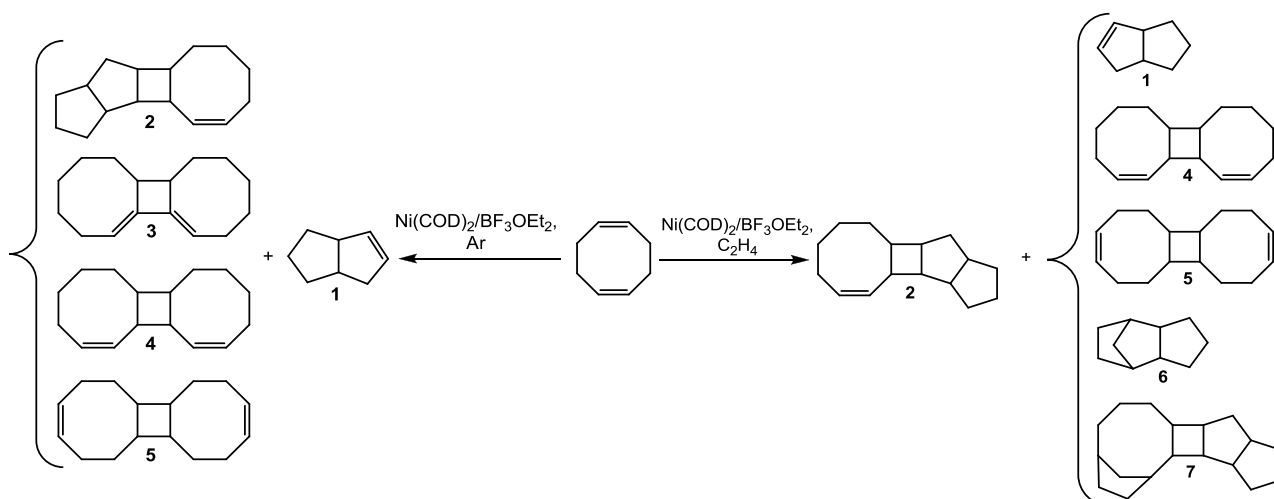
Т а б л и ц а 1

**Активность и селективность системы Ni(COD)<sub>2</sub>/nBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в превращении COD в атмосфере аргона**

№	Ni(COD) <sub>2</sub> : COD	Ni:B	Конверсия COD, %	TOF*	Выход продукта, %				
					1	2	3	4	5
1	1:400	1:15	97,3	657	85,7	8,5	4,8	0,4	0,5
2	1:400	1:10	98,2	680	90,7	7,4	1,3	0,5	
3	1:400	1:5	100	630	98,4	1,1	0,5>	-	-
4	1:400	1:2	100	540	97,0	1,8	0,5	0,3>	0,3
5	1:1000	1:5	98,5	1230	96,4	2,2	0,7	>0,3	0,3
6	1:2000	1:5	57,6	1300	98,0	-	-	-	-
7	1:400	1:5	100	650	99,5	-	-	-	-

\* моль(COD)/моль(Ni) в час





**Рис. 1.** Продукты превращения COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в атмосфере аргона и этилена.

Проведение процесса в атмосфере этилена существенно изменяет свойства каталитической системы. Наряду с увеличением активности системы практически на порядок наблюдается существенное изменение параметров ее селективности (табл. 2). Так, удалось добиться селективности более 70% по тетрациклическому продукту **2** димеризации COD, причем данный продукт был нами выделен впервые.

Т а б л и ц а 2

**Активность и селективность системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в превращении COD в атмосфере этилена**

№	$\text{Ni}(\text{COD})_2 : \text{COD}$	Ni:B	Конверсия COD, %	TOF*	Выход продуктов, %				
					1	2	6	7	4, 5
1	1 : 400	1:2	95,6	13600	20,5	70,2	5,5	2,1	~ 1,5
2	1 : 400	1:5	97,2	14200	58,4	34,7	4,7	1,2	~ 1
3	1 : 400	1:10	98,6	14400	82,6	13,0	4,3	~ 1	-**
4	1 : 400	1:15	97,8	12800	90,1	9,6	0,2	-**	-**
5	1:1000	1:5	56,0	15200	64,2	33,2	1,4	-**	-**
6	1 : 400	1:5	100	9800	30,6	66,1	0,8	-**	-**

\* моль(COD)/моль(Ni) в час

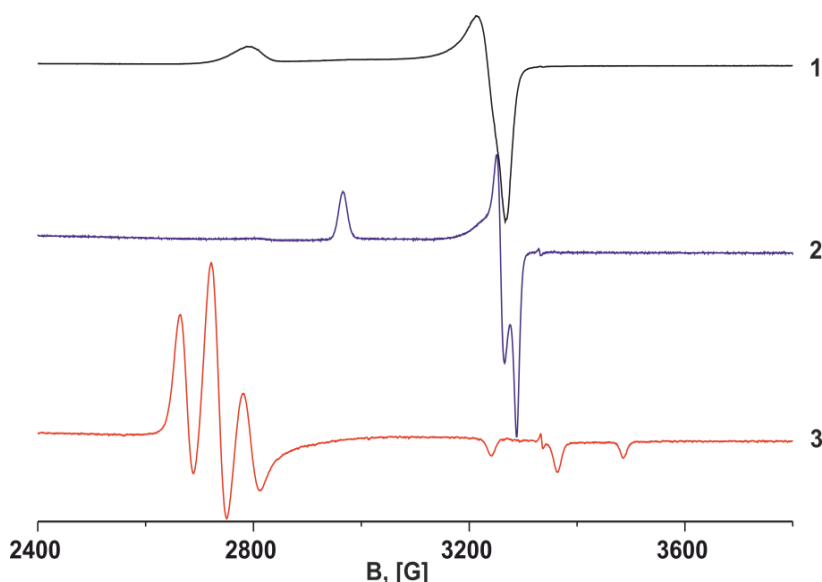
С целью установления природы активных центров каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  была изучена с помощью ЭПР- и ИК-спектроскопии.

При добавлении 2 мольных частей  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  к раствору  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  в толуоле в атмосфере аргона при 0°C одновременно со сменой окраски раствора с желтой на ярко-красную в спектре ЭПР появляется интенсивный сигнал ЭПР (спектр 1 на рис. 2), характерный для соединений Ni(I) с электронной конфигурацией  $3d^9$  ( $g_x = 2,039$ ,  $g_y = 2,063$ ,  $g_z = 2,39$ ). Одновременно, в ИК-спектре появляются полосы (1122-1050, 826  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для тетраэдрического аниона  $\text{BF}_4^-$ , не образующего мостиковых связей.

Превращение COD сопровождается изменением спектральной картины: первоначальный сигнал ЭПР сменяется на новый (спектр 2 на рис. 2), компоненты  $g$ -тензора которого ( $g_x = 2,030$ ,  $g_y = 2,048$ ,  $g_z = 2,249$ ) указывают на то, что связь металл-лиганд приобретает более ковалентный характер. Об этом также свидетельствует появление в ИК-спектре полосы при 577  $\text{см}^{-1}$ , характерной для металлоорганических

комплексов с делокализованными металл-углеродными связями. Кроме того, в ИК-спектре наблюдается смещение полос от аниона  $\text{BF}_4^-$  в более высокочастотную область и их максимумы проявляются при 1210 и 1085  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об уменьшении длин связей В-Ф и искажении аниона.

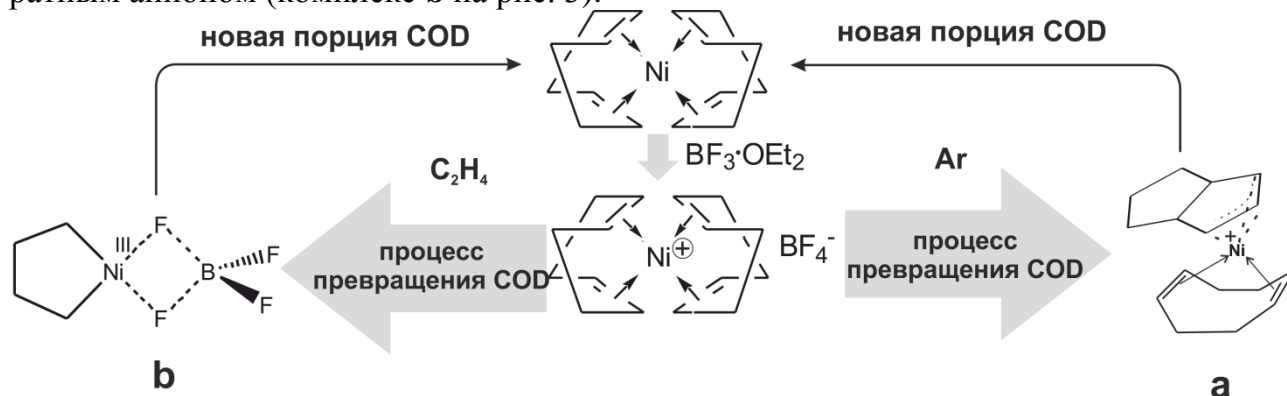
На основании этих данных сделан вывод о том, что в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  происходит окисление  $\text{Ni}(0)$  до  $\text{Ni}(\text{I})$  с образованием катионного комплекса  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$ , в котором во времени происходит трансформация одного из лигандов COD. Учитывая, что основным продуктом превращения COD на изучаемой системе в атмосфере аргона является бициклический изомер 1, сделан вывод, что с  $\text{Ni}(\text{I})$  в комплексе связан бицикло-[3,3,0]-октен-2 (комплекс **a**, рис. 3).



**Рис. 2.** Трансформация сигналов ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в процессе активации катализатора и превращения COD (9,6 ГГц, 77К).

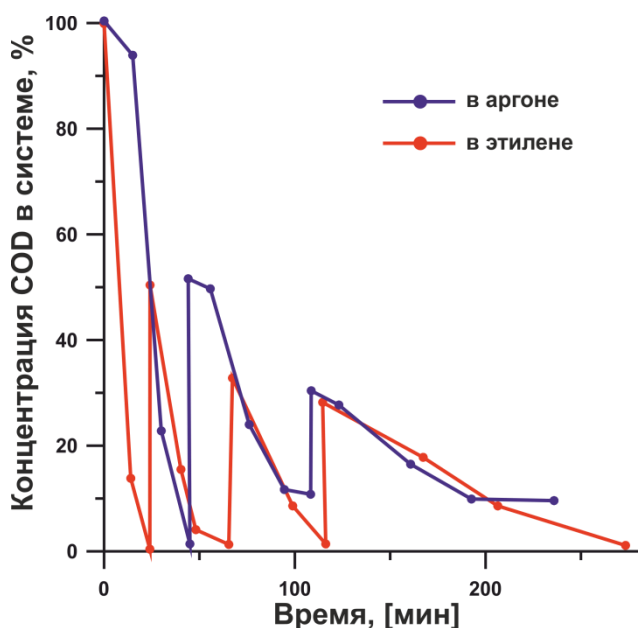
В присутствии этилена спектральная картина существенно иная. В ходе реакции превращения COD в атмосфере этилена сигнал 1 (рис. 2) трансформируется в сигнал 2 (рис. 2), принципиально отличающийся от сигнала 2 (рис. 2). В этом спектре хорошо разрешается сверхтонкая структура (СТС) от двух эквивалентных ядер со спином  $I = 1/2$  ( $g_{\parallel}=1,987$ ,  $g_{\perp}=2,452$ ,  $A_{\parallel}=122,2$  Гс,  $A_{\perp}=58,8$  Гс). Отсутствие изменений в спектре ЭПР при использовании вместо этилена его дейтерированного аналога указывает на то, что СТС обусловлена ядрами  $^{19}\text{F}$ . Замещение сигнала **1** на сигнал **3** в спектре ЭПР сопровождается замещением полос в ИК-спектре от аниона  $\text{BF}_4^-$  на группу полос с максимумами при 1217, 1180, 1081 и 1030  $\text{см}^{-1}$ , которые отнесены к тетрафторборатным мостиковым структурам. На основании спектральных данных сделан вывод о том, что в системе происходит формирование металлоциклопентанового комплекса  $\text{Ni}(\text{III})$ , представляющего собой близкую ионную пару с тетрафторборатным анионом (комплекс **b** на рис. 3).

Отсутствие изменений в спектре ЭПР при использовании вместо этилена его дейтерированного аналога указывает на то, что СТС обусловлена ядрами  $^{19}\text{F}$ . Замещение сигнала **1** на сигнал **3** в спектре ЭПР сопровождается замещением полос в ИК-спектре от аниона  $\text{BF}_4^-$  на группу полос с максимумами при 1217, 1180, 1081 и 1030  $\text{см}^{-1}$ , которые отнесены к тетрафторборатным мостиковым структурам. На основании спектральных данных сделан вывод о том, что в системе происходит формирование металлоциклопентанового комплекса  $\text{Ni}(\text{III})$ , представляющего собой близкую ионную пару с тетрафторборатным анионом (комплекс **b** на рис. 3).



**Рис. 3.** Схема трансформации парамагнитных комплексов в ходе каталитического процесса превращения COD на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в атмосфере аргона (**a**) и этилена (**b**).

Полное замещение сигналов в спектре ЭПР наблюдалось при исчерпании COD в системе; добавление новой порции COD как в рагоне, так и в этилене приводило к восстановлению первоначальной спектральной картины. При этом каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  возобновляла свою активность (кинетические кривые на рис. 4) и практически не меняла селективность.

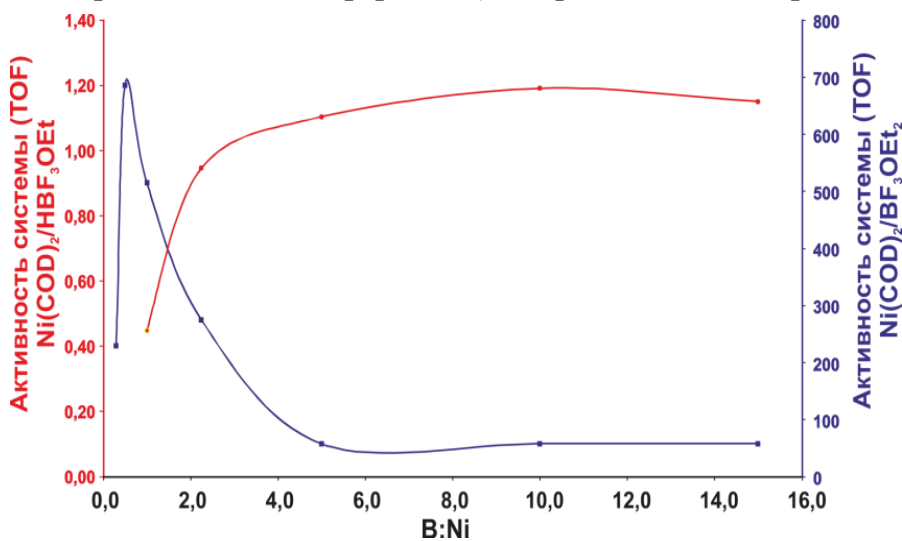


**Рис. 4.** Расходование очередных порций COD во времени в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/400\text{COD}$  в атмосфере аргона и этилена ( $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.2\text{МПа}$ , 1 порция – 400 частей COD).

С целью оценки влияния протонных кислот (потенциально возможных неконтролируемых примесей в  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) на активацию  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  нами исследовано превращение COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{HBF}_3\text{OEt}$ . На рис. 5 представлены скорости превращения COD на системах  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{HBF}_3\text{OEt}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  при различных мольных соотношениях В:Ni в сопоставимых условиях. Из приведенных данных следует, что активность системы с кислотой Бренстеда  $\text{HBF}_3\text{OEt}$  на три порядка ниже, чем с кислотой Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Таким образом, активация  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  не связана с наличием в ней неконтролируемых протонных примесей. Эти данные согласуются с выводами, сделанными ранее при изучении реакции оли-

гомеризации этилена на каталитических системах  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{HBF}_3\text{OEt}$  и  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что парамагнитные соединения никеля играют ключевую роль в каталитическом процессе превращения COD: катионный комплекс Ni(I) образуется в системе при активации катализатора, а превращение в координационной сфере Ni(I) сопровождается образованием комплекса Ni(I) (в аргоне) и Ni(III) (в этилене), содержащих связи металл-углерод. Последние комплексы являются состояниями покоя катализатора. В соответствии с данными экспериментов, если состоянием покоя катализатора является металл-органический комплекс Ni(I) (а, рис. 3), то система проявля-



**Рис. 5.** Активность систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{HBF}_3\text{OEt}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в превращении COD.

ет высокую селективность в циклоизомеризации COD; в случае же, когда состоянием покоя катализатора является металлоциклопентановый комплекс Ni(III) (**b**, рис. 3), достигается высокая селективность в димеризации COD. Предложена схема превращения COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, в которой ключевыми интермедиатами являются наблюдаемые экспериментально комплексы Ni(I) и Ni(III). Данная схема включает в себя образование металлоциклических интермедиатов и частичный перенос положительного заряда с металла на углеводородную цепь.

#### Глава IV. Полимеризация норборнена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

Нами установлено, что «безлигандная» система Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> также проявляет высокую активность в полимеризации норборнена даже при малых количествах сокатализатора (табл. 3), что выгодно отличает эту систему от подобных систем, содержащих фосфиновые лиганды.

Т а б л и ц а 3

##### Активность системы Ni(COD)<sub>2</sub>/nBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в полимеризации норборнена и основные свойства образующихся полимеров.

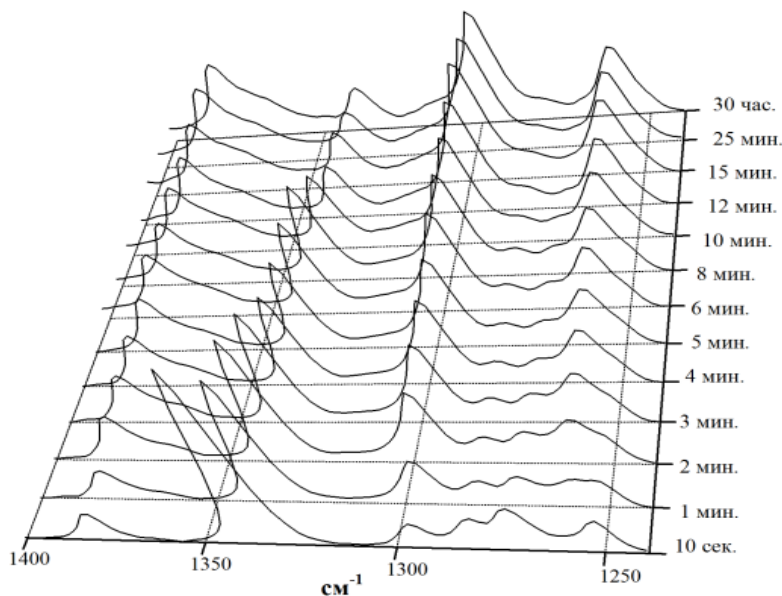
№	Ni:NB	B:Ni	Активность*	Выход PNB, г	Конверсия NB, %	T <sub>ст</sub> (°C)	T <sub>р</sub> (°C)	[η] (dL/g)
1	1:5000	1:2	1480	36.2	72	237	421	0.67
2	1:5000	1:5	1930	46.7	93	260	426	0.52
3	1:5000	1:10	1790	44.3	88	230	417	0.55
4	1:5000	1:15	1670	47.2	94	202	420	0.58

Условия эксперимента: T=20 °C, t=30 мин, m<sub>толуола</sub> = 50г, m<sub>NB</sub> = 50г, m<sub>Ni(COD)<sub>2</sub></sub> = 0.03г.

\*кг(NB)/моль(Ni) в час

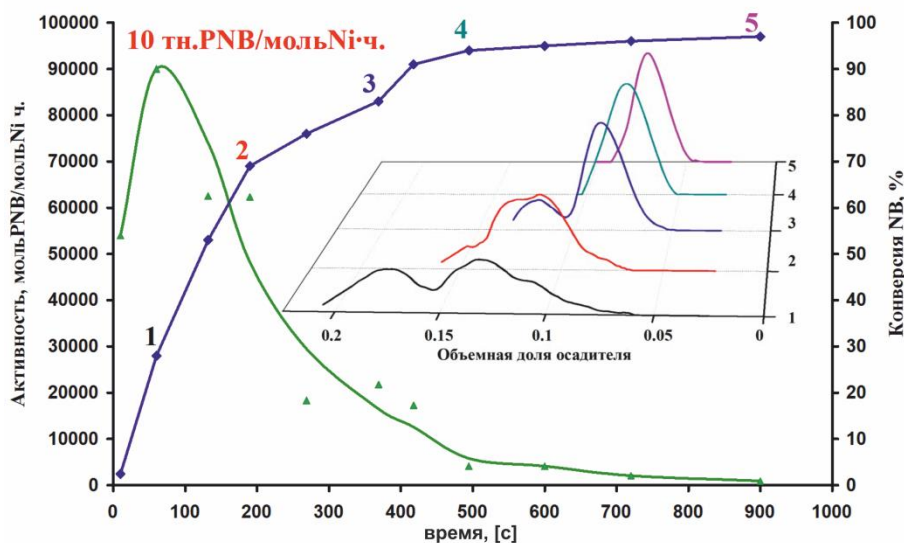
Полученные полимеры были исследованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В результате анализа спектральных данных сделан вывод о том, что все полученные полимеры являются *экзо,экзо-цис*-изомерами. Данные ДСК хорошо согласуются с этим выводом.

Характеристичные полосы в ИК- спектре полинорборнена в диапазоне 1250-1400 см<sup>-1</sup> в совокупности с полосой мономерного норборнена при 1334 см<sup>-1</sup> были использованы для изучения кинетики процесса полимеризации методом ИК-спектроскопии. На рис. 6 представлены результаты кинетических исследований системы Ni(COD)<sub>2</sub>/5BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/ 5000NB методом *operando*-FTIR спектроскопии в реальном времени. Ранее подобные результаты не были описаны в литературе по причине сложности анализа гравиметрическим методом содержания полинорборнена в системе в начальный момент реакции. Именно поэтому большинство кинетических результатов для подобных систем получено после 5–7 минут каталитического процесса.



**Рис. 6.** Массив ИК спектров поглощения в наиболее характеристичной области полученный методом *operando*-FTIR спектроскопии.

Методом турбидиметрического титрования было определено на качественном уровне молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров. Полученные данные (см. внутреннюю вставку на рис. 7) свидетельствуют о росте молекулярной



**Рис. 7.** Кинетические кривые активности системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/5000\text{NB}$  (▲) и конверсии мономера (◆) в полимеризации норборнена (на вставке изображены кривые турбидиметрического титрования полимеров).

массы полимера в ходе каталитического процесса. С целью выявления природы активных центров в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в процессе полимеризации норборнена были проведены исследования методом динамической ЭПР-спектроскопии. Было установлено, что первоначально регистрируемые сигналы от катионных комплексов никеля (см. главу III) в ходе процесса полимеризации сменяются новым сигналом ( $g_{\parallel} = 1,977$ ,  $g_{\perp} = 2,65$ ,  $A_{\parallel} = 126$  Гс,  $A_{\perp} = 51$  Гс), в котором хорошо разрешается СТС от одного ядра со спином  $I = 1/2$  (рис. 8). Причем максимальная интенсивность данного сигнала достигается в момент наибольшей скорости превращения субстрата.

Спектральная картина полностью восстанавливается при исчерпании субстрата в системе, а после введения новой его порции вновь наблюдается сигнал, содержащий

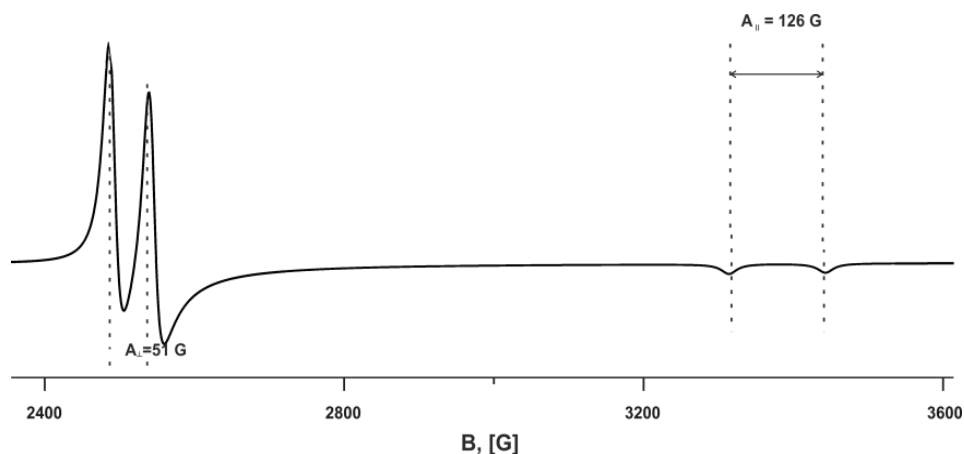
Результаты, полученные методом *operando*-FTIR спектроскопии, позволили нам впервые определить пиковую активность системы в начальный момент реакции, которая составила около 90000 моль(NB)/моль(Ni)·ч (рис. 7).

На основе анализа кинетики расходования субстрата сделан вывод о том, что скорость реакции полимеризации норборнена определяется скоростью процесса внедрения одной молекулы норборнена.

массы полимера в ходе каталитического процесса.

С целью выявления природы активных центров в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в процессе полимеризации норборнена были проведены исследования методом динамической ЭПР-спектроскопии. Было установлено, что первоначально регистрируемые сигналы от катионных комплексов никеля (см. главу III) в ходе процесса полимеризации сменяются новым сигналом ( $g_{\parallel} = 1,977$ ,  $g_{\perp} = 2,65$ ,  $A_{\parallel} = 126$  Гс,  $A_{\perp} = 51$  Гс), в котором хорошо разрешается СТС от одного ядра со спином  $I = 1/2$  (рис. 8). Причем максимальная интенсивность данного сигнала достигается в момент наибольшей скорости превращения субстрата.

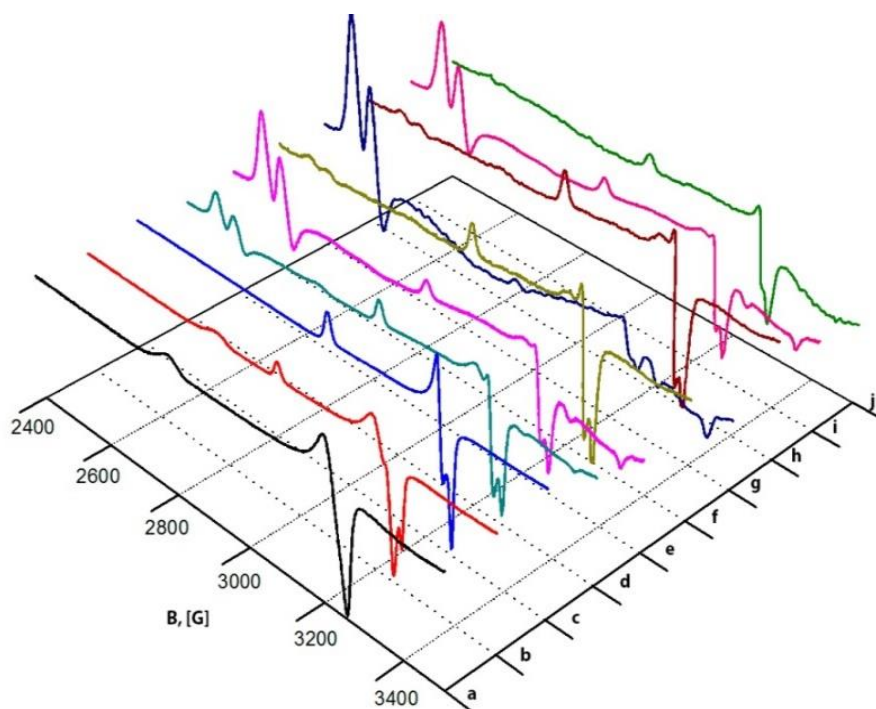
СТС. На рис. 9 отражена динамика изменения спектров ЭПР каталитической системы во времени: после добавления 2 частей  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  к  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  в толуоле (a – 5 секунд, b – 20 секунд, c – 1 минута); после введения первой порции NB (50 частей) (d – 7 секунд, e – 25 секунд, f – 1 минута); после введения второй порции NB (g – 10 секунд, h – 1 минута); после введения третьей порции NB (i – 25 секунд, j – 2 минуты).



**Рис. 8.** Спектр ЭПР каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{NB}$  в момент наибольшей скорости превращения норборнена (9,6 ГГц, 77К).

Регистрируемый сигнал ЭПР с СТС (рис. 7) был отнесен к низкоспиновому металлоциклическому комплексу никеля(III) с электронной конфигурацией  $d^7$ , который связан с одним атомом фтора (комплекс с на схеме 2).

Расчеты металлоциклических комплексов никеля(III) методом DFT с оптимизацией геометрии показали, что наиболее выгодным по энергии является металлоцикл, в котором оба норборнена находятся в *экзо,экзо*-конфигурации. Таким образом, протекание процесса через металлоциклический интермедиат должно приводить к преимущественному образованию *экзо,экзо-цис*-полинонборнена, что и наблюдалось экспериментально.



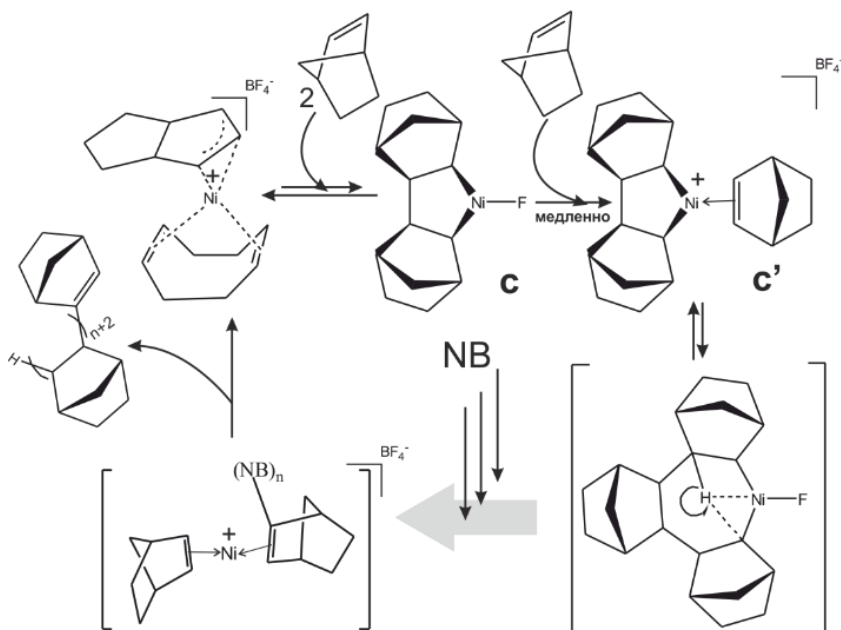
**Рис 9.** Динамика изменения спектров ЭПР каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{NB}$  (9,6 ГГц, 77К).

Следует отметить, что комплекс  $\text{Ni}(\text{III})$ , регистрируемый в реакции полимеризации норборнена, является короткоживущим интермедиатом, в отличие от подобного

комплекса Ni(III), наблюдаемого в ходе реакции циклодимеризации 1,5-COD в атмосфере этилена. Это позволило сделать заключение, что «состоянием покоя» каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в полимеризации норборнена является комплекс Ni(I) **a** (рис. 3) либо структурно ему близкий комплекс (неотличимый от него спектрально). Поскольку иных интермедиатов, кроме металлоциклических, обнаружено не было, предложена схема (рис. 10) реакции полимеризации норборнена, в основе которого лежит металлоциклический механизм.

Образование металло-циклопентанового интермедиата в результате синхронной реакции является быстрым процессом, а его расходование в результате координации еще одной молекулы норборнена – медленная стадия, которая является скоростью

определяющей для всего процесса полимеризации. Высказано предположение, что координация третьей молекулы норборнена к сопряжена с некоторыми стерическими ограничениями и приводит к разрушению близкой ионной пары в **c** и связыванию норборнена (мягкой кислоты) с катионом Ni(III) (довольно жестким основанием). Норборнен в координационной сфере никеля в комплексе **c'** (рис. 10) внедряется по связи Ni-C, давая металлоцик-



**Рис. 10.** Краткий вариант схемы предполагаемого механизма полимеризации норборнена на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  с участием металлоциклических интермедиатов.

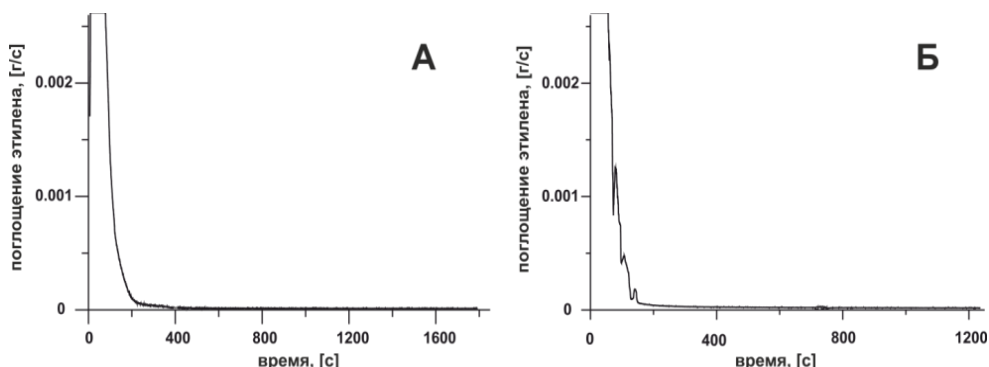
логептановый интермедиат, в котором происходит внутрикомплексный перенос гидрогена в результате агостического взаимодействия. Координация новой молекулы норборнена приводит к продолжению цепи, а элиминирование полимера (либо олигомера) – к ее обрыву.

## Глава V. Полимеризация этилена на никелевых системах в присутствии дииминовых лигандов.

С целью поиска новых путей формирования каталитических систем для полимеризации этилена, а также установления роли соединений Ni(I) в каталитических процессах, нами были изучены системы на основе  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , модифицированного дииминовыми лигандами: N,N'-бис-(2,6-диизопропил-фенил)-1,4-диазабутадиеном (**DPP-DAB**) и N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтенном (**DPP-BIAN**).

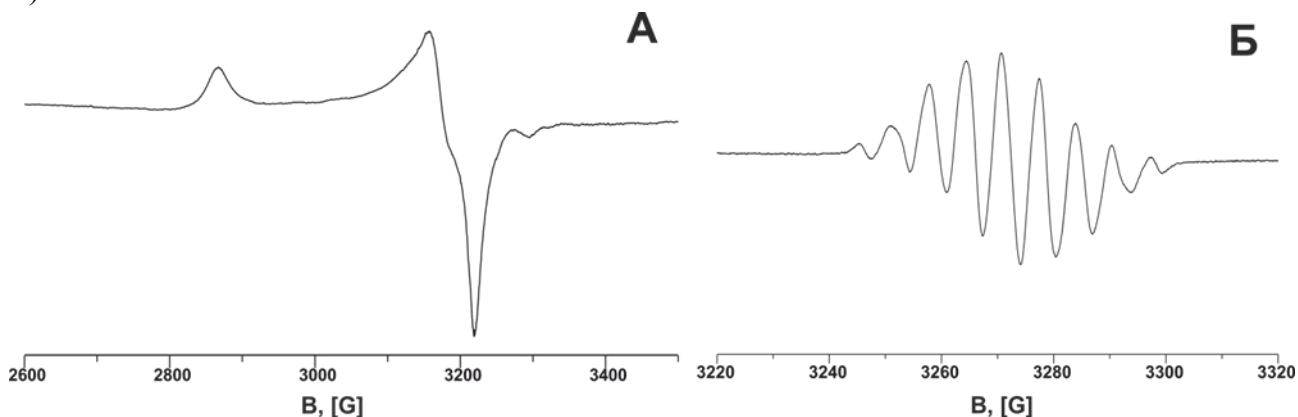
Было установлено, что модификация системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  дииминовым лигандом DPP-DAB приводит к тому, что система становится активной в полимеризации этилена. Причем не важно, вводится ли дииминовый лиганд уже после добав-

ления  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  к  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (т.е. DPP-DAB добавляется уже к комплексу Ni(I)) либо  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  добавляется к предварительно выделенному  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$ . В обоих случаях система проявляет высокую активность в начальный момент времени (рис. 11).



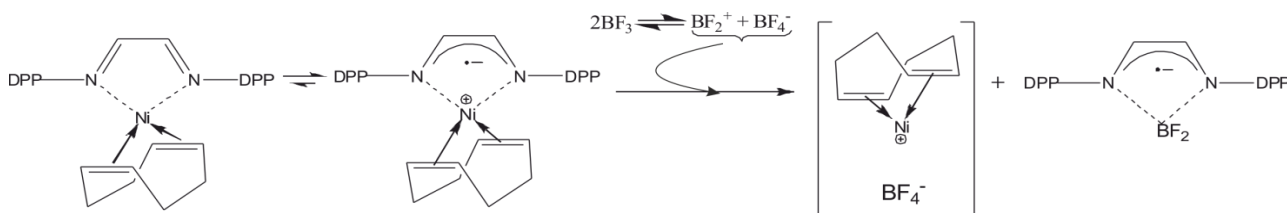
**Рис. 11.** Кривые поглощения этилена каталитическими системами  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{DPP-DAB}$  (А) и  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Б). Условия измерения:  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.5 \text{ атм}$ ;  $\nu(\text{Ni}) = 5 \times 10^{-5}$  моль;  $V(\text{PhCH}_3) = 60$  мл;  $\text{B:Ni} = 3$ . (В начальный момент поглощение этилена превышает возможности измерения датчика).

В этих условиях наблюдается новый сигнал ЭПР ( $g_x = 2.043$ ,  $g_y = 2.075$ ,  $g_z = 2.292$ , рис. 12 А), который был отнесен к комплексу  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})]^+$ . Кроме того, в случае использования в качестве исходного комплекса  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$  в спектре ЭПР также наблюдается сигнал от анион-радикала  $[\text{DPP-DAB}] \cdot \text{BF}_2^+$  (рис. 12 Б).



**Рис. 12.** Спектр ЭПР (9,6 ГГц) системы  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{B:Ni} = 3$ ) в атмосфере аргона при 77 К (А) и часть спектра при (Б).

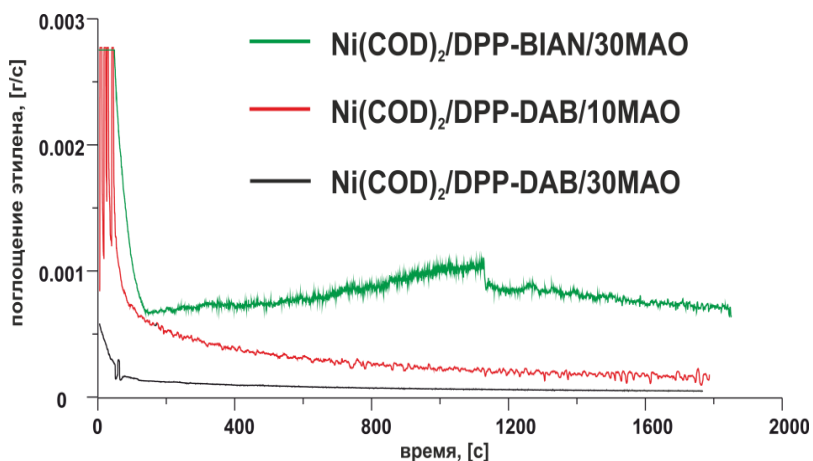
Образование анион-радикального комплекса при действии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  на  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$  свидетельствует о том, что в дииминовом комплексе Ni(0) происходит перенос электрона с никеля на редокс-активный лиганд. Анион-радикал является значительно более жестким основанием, чем нейтральный лиганд, и способен к переносу с никеля на бор (схема на рис. 13).



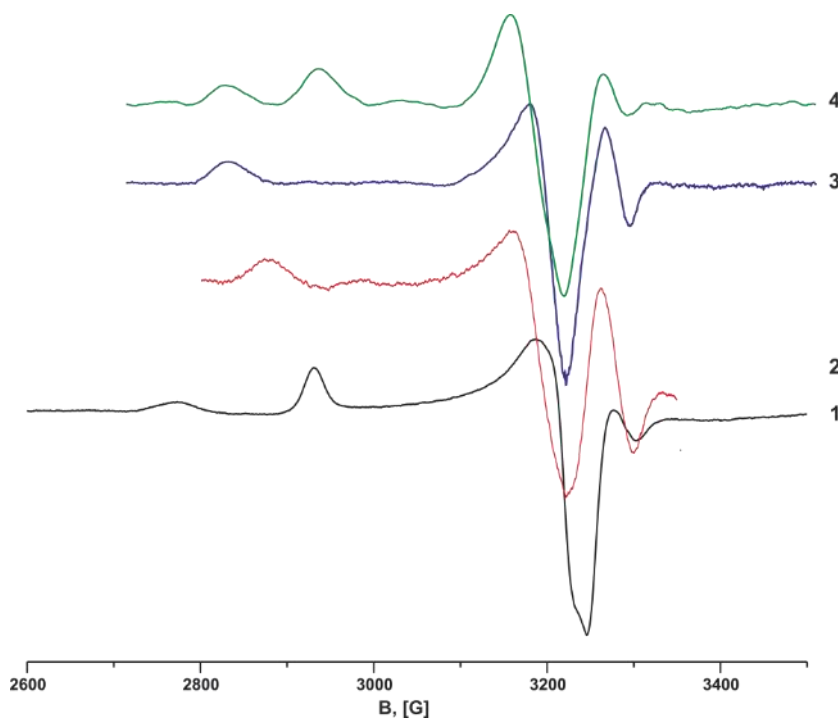
**Рис. 13.** Окисление Ni(0) посредством переноса электрона на дииминовый лиганд.



В ходе полимеризации этилена наблюдается значительное снижение интенсивности сигналов ЭПР, причем между интенсивностью сигнала ЭПР от комплекса Ni(I) и активностью системы наблюдается симбатная зависимость.



**Рис. 14.** Кинетика поглощения этилена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO, модифицированной дииминовыми лигандами. Условия измерения:  $P(C_2H_4) = 2.5 \text{ Атм}$ ;  $\nu(Ni) = 5 \times 10^{-5} \text{ моль}$ ;  $V(PhCH_3) = 60 \text{ мл}$ .



**Рис. 15.** Спектры ЭПР систем: Ni(COD)<sub>2</sub>/DPP-DAB/30MAO (1); Ni(COD)<sub>2</sub>/DPP-DAB/10MAO (2); Ni(COD)<sub>2</sub>/DPP-BIAN/30MAO в начальный момент (3) и после 30 минут полимеризации этилена (4) (9,6 ГГц, 77К).

Исследования этих систем методом ЭПР выявили существенные различия в спектральной картине от комплексов Ni(I).

Например, система состава Ni(COD)<sub>2</sub>/DPP-DAB/30MAO дает спектр (1 на рис. 15), представляющий собой суперпозицию двух сигналов с параметрами ( $g_x = 2,037$ ,  $g_y = 2,054$ ,  $g_z = 2,368$  и  $g_x = 2,024$ ,  $g_y = 2,043$ ,  $g_z = 2,238$ ), которые близки по значению к

В постметаллоценовых никелевых катализаторах полимеризации этилена широкое распространение получил метилалюмоксан (MAO) в качестве активатора дииминовых комплексов Ni(II) (катализаторы брукхартовского типа). Представлены результаты исследования полимеризации этилена на дииминовых комплексах Ni(0), активированных посредством MAO.

Система Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO

не активна в превращении этилена, при этом отсутствуют какие-либо сигналы ЭПР. Однако добавление в эту систему дииминового лиганда приводит к быстрому изменению окраски раствора, появлению сигналов ЭПР от Ni(I) и ион-радикалов, при этом система начинает проявлять высокую активность в полимеризации этилена. Свойства каталитической системы чрезвычайно сильно зависят от природы дииминового лиганда, а также отношения Al:Ni. Наибольшую активность проявила система Ni(COD)<sub>2</sub>/DPP-BIAN/30MAO (рис. 14).

сигналам для системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (см. главу III). Качественный состав парамагнитных соединений в системе мало меняется при изменении отношения  $\text{Ni} : (\text{DPP-DAB})$  в диапазоне 0,5-3. Даже при 3-х эквивалентах DPP-DAB не наблюдается образование иных сигналов, указывающих на координацию дииминовых лигандов к  $\text{Ni}(\text{I})$ .

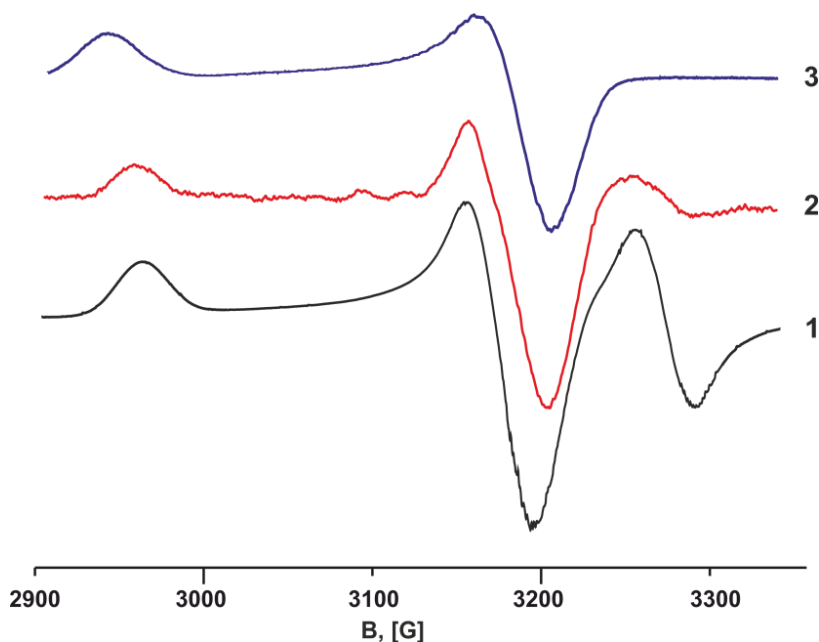
Система с меньшим количеством активатора  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{DPP-DAB}/10\text{MAO}$  дает сигнал ЭПР (2 на рис. 15), параметры которого ( $g_x = 2,040$ ,  $g_y = 2,065$ ,  $g_z = 2,280$ ) очень близки к сигналу смешаннолигандного комплекса состава  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})]^+$ , идентифицируемого в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}/\text{DPP-DAB}$ . Очевидно, что при меньшем количестве MAO дииминовый лиганд может конкурировать с 1,5-циклооктадиеном за координационные места  $\text{Ni}(\text{I})$ .

Система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{DPP-BIAN}/30\text{MAO}$  первоначально дает сигнал ЭПР (3 на рис. 15), параметры которого ( $g_x = 2,039$ ,  $g_y = 2,058$ ,  $g_z = 2,323$ ) соответствуют смешаннолигандному комплексу состава  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-BIAN})]^+$ . С течением времени этот сигнал частично замещается новым сигналом (4 на рис. 15), который был приписан близкой ионной паре  $(\text{DPP-BIAN})\text{NiX}_2\text{AlX}_2$ .

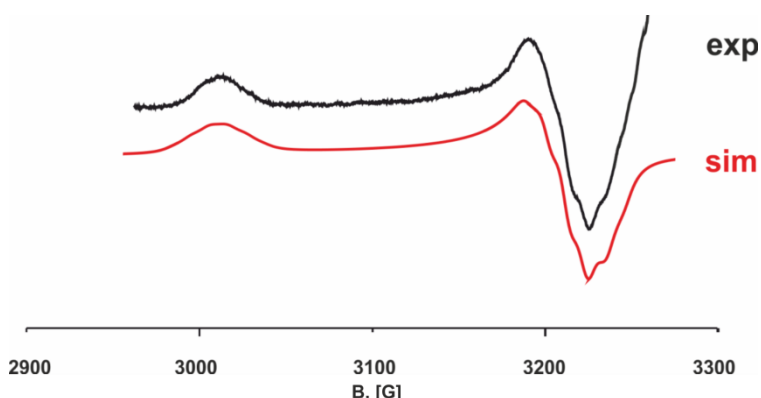
Во всех системах  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$ , где L – дииминовый лиганд, зарегистрировано образование анион-радикалов состава  $\text{L}^-\text{AlR}_2^+$ . Сопоставляя динамику превращения комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  в атмосфере этилена с активностью систем в полимеризации мономера, было обнаружено, что между скоростью поглощения этилена и относительной концентрацией дииминовых комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  существует симбатная зависимость.

Присутствующий в системе 1,5-циклооктадиен конкурирует с дииминовым лигандом и этиленом за координационные места в комплексах  $\text{Ni}(\text{I})$ , препятствуя тем самым превращению мономера. В этой связи представлялось целесообразным исследовать систему, в которой бы отсутствовал циклооктадиен. Такому условию удовлетворяет ставшая уже классической система брукхартовского типа  $\text{LNiBr}_2/\text{MAO}$ , где L – дииминовый лиганд. Проводились опыты со следующими дииминовыми лигандами: DPP-DAB, DPP-BIAN и DPP-DMDAB (DPP-DMDAB = N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметил-бутадиен). Учитывая, что проблеме активности и оптимизации каталитических систем брукхартовского типа посвящено огромное число работ, в данном исследовании основное внимание уделено установлению роли парамагнитных соединений в каталитическом процессе.

Исследования методом ЭПР (спектр 1 на рис. 16) показали, что добавление 20 частей MAO к раствору  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-DAB})$  в толуоле приводит к образованию двух типов парамагнитных частиц: комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  ( $g_{\parallel}=2,211$ ,  $g_{\perp}=2,068$ ) (рис. 17) и анион-радикальный комплекс  $[\text{DPP-DAB}]^-\text{AlR}_2^+$  ( $g_{\text{iso}} \sim 2,0$ ). С помощью компьютерного моделирования спектра ЭПР установлено, что сверхтонкая структура сигнала от  $\text{Ni}(\text{I})$  обусловлена двумя эквивалентными ядрами  $^{14}\text{N}$  ( $A_{\text{N}}=10,4$  Гс) и одним ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $A_{\text{Al}}=2,7$  Гс). На основании этих данных сделан вывод, что  $\text{Ni}(\text{I})$  находится в аксиально-симметричном окружении, в которое входит дииминовый лиганд, а также алюминий, связанный с никелем посредством мостиковых групп (комплекс **f** на рис. 18).



**Рис. 16.** Спектры ЭПР (9,6 ГГц, 77К), зарегистрированные при активации бромидных комплексов Ni(II) с дииминовыми лигандами с помощью MAO (систем брукхартовского



**Рис. 17.** Экспериментальный (9,6 ГГц, 77К) и моделированный спектры ЭПР комплекса (DPP-DAB)NiX<sub>2</sub>AlX<sub>2</sub>, образующегося в каталитической системе NiBr<sub>2</sub>(DPP-DAB)/MAO.

активности катализатора в начальный момент реакции, так и по скорости дезактивации.

При сопоставлении кинетических кривых поглощения этилена с динамикой превращения парамагнитных комплексов, были выявлены следующие закономерности:

- Все исследованные системы полимеризации этилена проявляют максимальную активность в тот момент, когда в системе регистрируется максимальная концентрация комплексов Ni(I) с дииминовыми лигандами;
- Снижение активности каталитических систем во времени сопровождается падением концентрации дииминовых комплексов Ni(I) в растворе и ростом концентрации анион-радикалов дииминовых лигандов;
- Увеличение концентрации анион-радикалов связано с перевосстановлением никеля до нулевой степени окисления и последующим реокислением его до Ni(I) посредством комплексов с переносом заряда с дииминовыми лигандами.

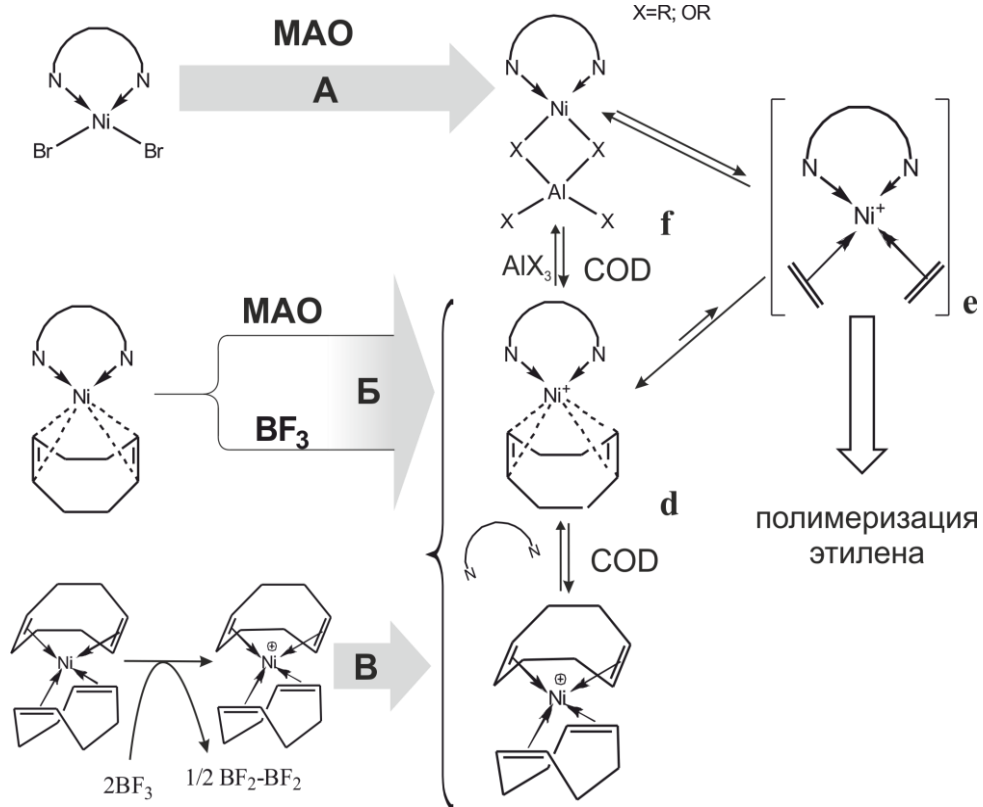
Исследование методом ЭПР систем на основе NiBr<sub>2</sub>(DPP-DMDAB) и NiBr<sub>2</sub>(DPP-BIAN) (см. спектры 2 и 3 на рис. 16, соответственно) свидетельствует о том, что в этих системах также образуются подобные парамагнитные соединения Ni(I). Отличие состоит только в том, что в последних системах практически не регистрируются анион-радикальные частицы. Отсутствие радикальных частиц указывает на то, что в этих системах в атмосфере аргона не происходит перевосстановление Ni(II) до Ni(0). При полимеризации этилена уменьшается интенсивность сигнала от Ni(I) и появляется сигнал от анион-радикальных частиц, что связано с протеканием редокс-процессов во время каталитической реакции. Каталитические системы на основе NiBr<sub>2</sub>(DPP-DMDAB), NiBr<sub>2</sub>(DPP-DMDAB) и NiBr<sub>2</sub>(DPP-BIAN) существенно отличаются как по значению

Таким образом, катализаторы полимеризации этилена могут быть получены как путем взаимодействия MAO (содержащего сильный восстановитель –  $\text{AlMe}_3$ ) с комплексами  $\text{Ni(II)}$  (путь **A** на рис. 18), так и при активации соединений  $\text{Ni(0)}$  с помощью MAO (путь **B** на рис. 18), а также безалкильной кислоты Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

На этих примерах продемонстрирована принципиальная возможность осуществления полимеризационного процесса в отсутствие традиционного алкилирующего агента. Кроме того, активны в полимеризации этилена также системы, где комплексы  $\text{Ni(I)}$  получены целенаправленно путем замещения COD на DPP-DAB в комплексе  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{COD})_2]^+ \text{BF}_4^-$  *in situ* (путь **B** на рис. 18).

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о том, что вне зависимости от способа формирования каталитической системы ее активность симбатно связана с концентрацией в системе дииминовых комплексов  $\text{Ni(I)}$ . Причем комплексы типа **f** (рис. 18) являются гораздо более эффективными предшественниками катализатора, чем **d**, содержащие COD в координационной сфере  $\text{Ni(I)}$ . С этой точки зрения легко объяснить тот факт, что классические системы Брукхартовского типа, не содержащие COD (способ A на рис. 18), проявляют наибольшую активность в процессе полимеризации этилена.

В диссертации предложен и экспериментально обоснован вероятный механизм процесса полимеризации этилена, ключевыми интермедиатами в котором являются катионные комплексы  $\text{Ni(I)}$ .



**Рис. 18.** Образование дииминовых комплексов  $\text{Ni(I)}$  при различных подходах к формированию каталитических систем полимеризации этилена

## Выводы

1. Изучены физическими и физико-химическими методами процессы, происходящие при активации  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  ( $\text{COD}$  – 1,5-циклооктадиен) посредством безалкильной кислоты Льюиса –  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и превращении на этой системе циклических углеводородов. Установлено, что активация приводит к формированию в системе катионов  $\text{Ni}(\text{I})$ , которые стабилизируются в растворе циклооктадиеном и продуктами его превращения. Показано, что реакции [2+2]-циклодимеризации  $\text{COD}$  и аддитивной полимеризации норборнена сопровождаются образованием низкоспиновых металлоциклических интермедиатов  $\text{Ni}(\text{III})$ ;
2. Исследована активность «безлигандной» системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в реакциях превращения циклических и линейных углеводородов. Показано, что данная система обладает высокой активностью в превращении циклооктадиена (в атмосфере аргона превалирует процесс циклоизомеризации  $\text{COD}$  с селективностью по бицикло-[3,3,0]-октену-2 выше 99%; в атмосфере этилена – процесс [2+2]-циклодимеризации  $\text{COD}$  с селективностью по циклодимерам выше 70%), в полимеризации норборнена и практически не активна в олиго- и полимеризации этилена в мягких условиях;
3. Разработана «безлигандная» каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , которая превосходит по активности и селективности все описанные в литературе каталитические системы по циклоизомеризации и [2+2]-циклодимеризации  $\text{COD}$  (Патент РФ № 2402513);
4. Исследована роль парамагнитных интермедиатов никеля в процессах формирования и функционирования никелькомплексных катализаторов. Показано, что реакциям циклоизомеризации  $\text{COD}$  и полимеризации норборнена на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  предшествует активация молекулы  $\text{COD}$  непосредственно в координационной сфере  $\text{Ni}(\text{I})$ . Выявлен обратимый характер взаимных превращений комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  и  $\text{Ni}(\text{III})$  в процессе расходования мономера. Предложены и обоснованы механизмы реакций превращения олефиновых углеводородов, в которых ключевыми интермедиатами являются катионные комплексы  $\text{Ni}(\text{I})$  и металлоциклические соединения  $\text{Ni}(\text{III})$ ;
5. Исследовано модифицирование  $\alpha$ -дииминовыми лигандами каталитических систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$  ( $\text{MAO}$  – метилалюмоксан). Установлено, что в этих условиях также происходит образование комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$ , независимо от последовательности введения дииминового лиганда в систему. Показано, что окисление  $\text{Ni}(0)$  в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$  ( $\text{L}$  – дииминный лиганд) происходит посредством переноса электрона с  $\text{Ni}(0)$  на дииминный лиганд с последующей диссоциацией КПЗ на катионный комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  и анион-радикал лиганда, координированный с  $\text{MAO}$ ;

6. Исследована активность каталитических систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{L}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{L}$  в реакции полимеризации этилена. Показано, что модифицирование «безлигандных» систем дииминовыми лигандами придает им свойства активного катализатора полимеризации этилена в мягких условиях.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

*Статьи в рецензируемых изданиях (в журналах, рецензируемых WoS и Scopus):*

1. Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., **Петровский С.К.**, Фёдоров С.В.. Формирование и стабилизация одновалентного никеля в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  // Координационная химия. – 2008. – Т.34. №9. – С.719–720.
2. Крайкивский П.Б., Сараев В.В., Бочарова В.В., Романенко Г.В., Матвеев Д.А., **Петровский С.К.**, Кузаков А.С.. Комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  – конечный продукт в цепи последовательных самопроизвольных превращений в системе  $\text{Ni}(\text{Allyl})_2$ –бис(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен // Координационная химия. – 2012. – Т. 38. № 6. – С. 436–445.
3. **Петровский С.К.**, Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Гуринович Н.С., Матвеев Д.А., Бочарова В.В.. Формирование парамагнитных интермедиатов в условиях активации и функционирования катализаторов Брукхарта // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 6. – С. 1323–1326.
4. Матвеев Д.А., Сагитова Е.Ф., Крайкивский П.Б., **Петровский С.К.**, Гуринович Н.С., Сараев В.В. Электрохимическое поведение дибромида бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля в апротонной среде // Электрохимия. – 2014. Т. 50. № 3. – С. 269–273.
5. Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Matveev D.A., Bocharova V.V., **Petrovskii S.K.**, Zelinskii S.N., Vilms A.I., Klein H.-F. Cycloisomerization and [2+2]cyclodimerization of 1,5-cyclooctadiene catalyzed with the  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  system. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2010. – V. 315 – P. 231–238.
6. Kraikivskii P.B., Saraev V.V., Matveev D.A., Bocharova V.V., **Petrovskii S.K.**, Gotsko M.D. Paramagnetic complexes of monovalent and trivalent nickel in the catalytic system  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  active in norbornene polymerization // Catalysis Communications. – 2011 – V.12 – P. 634–636.
7. Kraikivskii P.B., Saraev V.V., Bocharova V.V., Romanenko G.V., Matveev D.A., **Petrovskii S.K.** Formation of the paramagnetic  $\text{Ni}(\text{I})$   $\pi$ -allyl complex in the  $\text{Ni}(\text{allyl})_2$  – (2,6-diisopropylphenyl)diazabutadiene system // Journal of Organometallic Chemistry – 2011 – V. 696. – P. 3483–3490.
8. Kraikivskii P.B., Saraev V.V., Meusinger R., Bocharova V.V., Ushakov I.A., **Petrovskii S.K.** 2D-NMR and EPR study of the activation of  $\pi$ -allyl group within the coordination sphere of the imine-amide complex of nickel(II) by the coordination of  $\text{PMe}_3$  // Journal of Organometallic Chemistry – 2012 – V.715 – P. 43–47.

9. **Petrovskii S.K.**, Saraev V.V., Gurinovich N.S., Kuznetsova E.B., Matveev D.A., Kraikivskii P.B. Study of the nature of counterion of  $\alpha$ -diimine radical-anion complexes found in Brookhart-type catalytic systems // Journal of Molecular Structure – 2015 – V. 1084 – P. 302–307.

10. Гуринович Н.С., **Петровский С.К.**, Сараев В.В., Салий И.В. Исследование природы и механизма образования парамагнитных частиц в никелевых каталитических системах Брукхартовского типа // Кинетика и катализ. – 2016 – Т. 57 № 4. – С. 529–534.

#### *Патенты*

1 Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., **Петровский С.К.**, Федоров С.В. Способ получения трицикло-[6;6;0;0]-гексадекадиена-6,10 / Патент РФ № 2402513. – 2010. – Бюл. № 30.

2 Крайкивский П.Б., Сараев В.В., **Петровский С.К.**, Матвеев Д.А., Бочарова В.В. Способ получения имидно-амидных  $\pi$ -аллильных комплексов никеля / Патент РФ № 2423374. – 2011. – Бюл. №19.

Помимо этого, опубликовано 27 печатных работ в сборниках тезисов конференций различного уровня.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, д.х.н. проф. Сараеву Виталию Васильевичу – за постановку задач исследования, помощь в обсуждении результатов, постоянную поддержку.*

*К.х.н., доц. Крайкивскому Петру Богдановичу – за помощь в выполнении многих этапов исследования, обучение навыкам работы в лаборатории.*

*Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 16-33-00512) – за помощь в финансировании некоторых исследований, описанных в главе V.*

---

ПЕТРОВСКИЙ СТАНИСЛАВ КОНСТАНТИНОВИЧ

МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИС-(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)НИКЕЛЯ(0) В ПРЕВРАЩЕНИИ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук