

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

**ПЕТРОВСКИЙ Станислав Константинович**

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

02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Сараев Виталий Васильевич

Иркутск – 2016

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

<b>A</b>	изотропная константа сверхтонкого взаимодействия (если нет дополнительного обозначения), либо компонента A-тензора
<b>Acac</b>	ацетилацетонат
<b>Bpy</b>	2,2'-бипиридин
<b>Bu</b>	<i>n</i> -бутил
<b>CDT</b>	1,5,9-циклододекатриен
<b>COD</b>	1,5-циклооктадиен
<b>COSY</b>	correlation spectroscopy, метод, который используется для определения спинов, связанных друг с другом.
<b>Cp</b>	$\eta^5$ -циклопентадиенил
<b>DAB</b>	замещенный диазабутадиен, $\alpha$ -дииминный лиганд
<b>DEPT (APT)</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (Attached Proton Test), метод для определения наличия первичных, вторичных и третичных атомов углерода.
<b>DFT</b>	density functional theory, теория функционала плотности
<b>DMP-DAB</b>	<i>N,N'</i> -бис(2,6-диметилфенил)диазабутадиен
<b>DPP-BIAN</b>	<i>бис-N,N'</i> -(2,6-диизопропилфенил)- <i>бис</i> -иминоаценафтен
<b>DPP-DAB</b>	<i>N,N'</i> -бис(2,6-диизопропилфенил)диазабутадиен
<b>DPP-DMDAB</b>	<i>N,N'</i> -бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметил-бутадиен
<b>DPPE</b>	1,2- <i>бис</i> (дифенилфосфин)этан
<b>Et</b>	этил
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием
<b><i>g</i></b>	изотропный <i>g</i> -фактор (если нет дополнительного обозначения), либо компонента <i>g</i> -тензора
<b>HMBC</b>	Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy, обнаружение гетероядерной корреляции на больших расстояниях через 2-4 связей.
<b>HRMS</b>	High Resolution Mass Spectrometry, масс-спектрометрия высокого разрешения
<b>HSQC</b>	Heteronuclear (multiplet) single-quantum correlation spectroscopy, обна-

<b>(HMQC)</b>	ружение корреляции между ядрами двух разных типов, которые, как правило, отделены друг от друга на одну связь.
<b><i>i</i>-Bu</b>	<i>изо</i> -бутил
<b><i>in situ</i></b>	в реакционной смеси (без выделения)
<b><i>i</i>-Pr</b>	<i>изо</i> -пропил
<b><i>J</i></b>	константа спин-спинового взаимодействия
<b><i>K</i></b>	константа равновесия химического процесса
<b><i>k</i></b>	константа скорости химической реакции
<b>L</b>	донорный лиганд
<b>MAO</b>	метилалюмоксан
<b>Me</b>	метил
<b>MS</b>	масс-спектроскопия
<b>NB</b>	норборнен (Бицикло-[2.2.1]-гепт-2-ен)
<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser effect spectroscopy, спектроскопия с короткими временами задержки
<b>Ph</b>	фенил
<b>Ppm</b>	Миллионная доля
<b>R</b>	алкильная группа
<b><i>r</i></b>	скорость химической реакции
<b>ROMP</b>	Ring Opening Metathesis Polymerization, метатезисная полимеризация норборнена с раскрытием цикла
<b>SHOP</b>	Shell Higher Olefin Process, патентованный процесс олигомеризации этилена с образованием линейных $\alpha$ -олефинов
<b>TMS</b>	Триметилсилан (либо триметилсилильная группа, если является заместителем)
<b>TOCSY</b>	Total correlation spectroscopy, наблюдение кросс-пиков всех протонов в одной молекуле.
<b>TOF</b>	Turnover Frequency, частота оборотов каталитического цикла (МОЛЬ <sub>(sub)</sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> · (cat) <sup>-1</sup> · Ч <sup>-1</sup> ).
<b>TON</b>	Turnover Number, число молей субстрата, превращенных с помощью моля катализатора
<b>TON30</b>	число молей субстрата, превращенных с помощью моля катализатора

	за 30 минут
<b>X</b>	ацидолиганд
<b>XANES</b>	X-ray absorption near edge structure, метод исследования структуры веществ и степени окисления переходного металла в твердых телах
<b><math>\delta</math></b>	химический сдвиг
<b><math>\nu</math></b>	количество вещества (число молей)
<b>АЦ</b>	активный центр
<b>ГЖХ</b>	газо-жидкостная хроматография
<b>ГХМС (GC-MS)</b>	газо-жидкостная хроматография с масс-спектрометрической регистрацией
<b>ДСК</b>	дифференциальная сканирующая калориметрия
<b>ДФПГ</b>	дифенилпикрилгидразил
<b>ИК</b>	инфракрасный
<b>КПЗ</b>	комплекс с переносом заряда
<b>м.д.</b>	миллионная доля
<b>ММР</b>	молекулярно-массовое распределение (характеристика полимера)
<b>МНПВО</b>	многократное нарушение полного внутреннего отражения (метод регистрации ИК-спектров)
<b>РСА</b>	рентгеноструктурный анализ
<b>СТС</b>	сверхтонкая структура спектра
<b>ТГФ</b>	тетрагидрофуран
<b>УФ</b>	ультрафиолетовый
<b>ЯМР (NMR)</b>	ядерный магнитный резонанс

## Содержание

Введение.....	7
Глава I. Современное состояние исследований природы активности никелькомплексных катализаторов (литературный обзор) .....	15
1.1. Ретроспектива развития никелькомплексного катализа в превращении олефинов .....	15
1.1.1. Олиго- и полимеризация этилена.....	15
1.1.2. Превращения циклических диенов .....	17
1.1.3. Полимеризация норборнена.....	19
1.2. Интермедиаты Ni(II) и механизмы превращения ненасыщенных углеводородов .....	21
1.2.1. Гидридный механизм поли- и олигомеризации олефинов .....	22
1.2.2. Координационно-ионный механизм поли- и олигомеризации олефинов.....	27
1.2.3. Металлоциклический механизм олигомеризации олефинов.....	30
1.3.1. Интермедиаты Ni(I) в системах на основе комплексов Ni(II) .....	35
1.3.2. Интермедиаты Ni(I) в системах на основе комплексов Ni(0).....	36
1.3.3. Ионы Ni <sup>+</sup> на гетерогенной подложке .....	40
1.3.4. Роль комплексов Ni(I) в процессах олигомеризации и полимеризации алкенов и алкинов .....	41
1.4. Заключение.....	45
Глава II. Экспериментальная часть .....	48
2.1. Очистка растворителей, реагентов и газов. ....	48
2.2. Методика проведения эксперимента и анализа.....	50
2.2.1. Идентификация продуктов превращения циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD) <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> .....	53
2.3. Методики синтеза.....	56
2.3.1. Синтез дииминовых лигандов.....	56
2.3.2. Синтез комплексов никеля .....	57
2.3.3. Синтез прочих веществ.....	59
Глава III. Формирование и регенерация активных комплексов в металлокомплексных катализаторах на основе Ni(COD) <sub>2</sub> (результаты и их обсуждение) .....	60
3.1. Превращение 1,5-циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD) <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> .....	60
3.1.1. Циклоизомеризация 1,5-циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD) <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> .....	60
3.1.2. [2+2]-Циклодимеризация 1,5-циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD) <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> в присутствии этилена.....	66
3.1.3. Циклоизомеризация 1,5-COD на каталитической системе Ni(COD) <sub>2</sub> /HBF <sub>3</sub> OEt .....	72

3.1.4. Механистические представления о реакциях превращения 1,5-циклооктадиена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .....	73
3.2. Полимеризация норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .....	80
3.2.1. Молекулярный спектральный анализ продуктов полимеризации норборнена.....	80
3.2.2. Кинетика полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .....	82
3.2.3. Природа активных комплексов в реакции полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .....	85
3.2.4. Механистические представления о реакции полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .....	88
3.3. Полимеризация этилена на никелевых системах в присутствии дииминовых лигандов	93
3.3.1. Полимеризация этилена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , модифицированной дииминовыми лигандами. ....	93
3.3.2. Полимеризация этилена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированной дииминовыми лигандами .....	97
3.3.2.1. Активность каталитической системы $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированной дииминовыми лигандами.....	97
3.3.2.2. ЭПР парамагнитных комплексов в системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированной дииминовыми лигандами.....	99
3.3.3. Исследования активации и функционирования каталитических систем брукхартовского типа для полимеризации этилена методом ЭПР спектроскопии. ....	107
3.3.3.1. ЭПР парамагнитных комплексов в каталитических системах брукхартовского типа .....	107
3.3.3.2. Активность каталитических систем брукхартовского типа $\text{LNiBr}_2/\text{MAO}$ в полимеризации этилена .....	112
3.3.4. Роль соединений $\text{Ni}(\text{I})$ в каталитических процессах полимеризации этилена.....	114
Выводы .....	120
Список литературы .....	122
Приложение .....	146

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Гомогенные каталитические системы, основанные на комплексных соединениях никеля, занимают важнейшее 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 выделению из различных модельных систем кристаллических комплексов в индивидуальном виде с их последующим установлением их структуры. Следует, тем не менее, отметить, что получение какого-либо компонента системы в виде осадка может служить лишь косвенным свидетельством процессам, происходящим в растворе и часто может приводить к ошибочным выводам. Значительные успехи достигнуты и использованием 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 эффек-

та промотирования протонодонорными соединениями реальных каталитических систем.

Однако, к настоящему времени установлено, что процессы, происходящие в каталитической системе, 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 определяется температурой, природой растворителя, природой присутствующих в системе лигандов, количеством сокатализатора и рядом других факторов.

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

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

С другой стороны, еще в 70-е годы прошлого столетия 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 металлоорганических 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 «голового» никеля 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 сокаата-



лизатора. 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.

### **Цель и задачи.**

**Целью работы** явилось развитие представлений о механизмах активации и функционировании «безлигандных» каталитических систем на примере систем на основе бис-(1,5-циклооктадиен)никеля(0) для превращения олефиновых углеводородов.

Для ее достижения были поставлены следующие **задачи**:

- изучить физическими и физико-химическими методами процессы, происходящие при активации  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (**COD** – 1,5-циклооктадиен) посредством безалкильной кислоты Льюиса -  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ;
- исследовать активность «безлигандной» системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в реакциях превращения циклических и линейных углеводородов;
- 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** работы заключается в следующем:

- 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 ат-

мосфере 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 Ni(I) и металлоциклические соединения Ni(III);
- установлено, что в системах Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO (MAO = метилалюмоксан), модифицированных дииминовыми лигандами, также образуются соединения Ni(I), которые стабилизируются в растворе циклооктадиеном и дииминовым лигандом; показано, что окисление Ni(0) в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO/L (L – дииминовый лиганд) происходит посредством переноса электрона с Ni(0) на дииминовый лиганд с последующей диссоциацией КПЗ на катионный комплекс Ni(I) и анион-радикал лиганда, координированный с MAO;
- продемонстрирована принципиальная возможность использования систем Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/L и Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO/L (L – дииминовый лиганд) в качестве катализатора полимеризации этилена в мягких условиях;
- предложен альтернативный координационно-ионный механизм полимеризации этилена, в котором переносчиком каталитической цепи является катионный комплекс Ni(I) с дииминовым лигандом.

#### **На защиту выносятся:**

- результаты комплексного исследования природы активности системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в реакциях циклоизомеризации и [2+2]-циклодимеризации COD и полимеризации норборнена;
- схемы механизма «живых» процессов превращения COD и полимеризации норборнена на системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, ключевыми интермедиатами в которых являются катионные комплексы Ni(I) и металлоциклические соединения Ni(III);
- результаты исследования природы активности систем Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO, модифицированных дииминовыми лигандами, в реакции полимеризации этилена;
- 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).

**Практическая значимость.** Разработана «безлигандная» каталитическая система Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, 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 Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и Ni(COD)<sub>2</sub>/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 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.

Работы по теме диссертации проводились при поддержке следующих грантов:

- грант Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг., Соглашение №14.В37.21.0802 от 31 августа 2012 г. по теме «Электронные переносы в комплексах Ni(I) с дииминовыми редокс-активными лигандами», сроки выполнения: 2012-2013 гг. (Руководитель – д.х.н., проф. Сараев В.В.);
- грант РФФИ № 12-03-31379\12 от 16.10.2012 «Синтез, строение и реакционная способность имино-амидных аллильных комплексов никеля- перспективных катализаторов превращений непредельных углеводородов», сроки выполнения: 2012-2013 гг. (Руководитель – к.х.н., доц. Крайкинский П.Б.);
- государственный контракт № 14.740.11.0619 от 05 октября 2010 г. в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг. по теме «Синтез, строение, механизм формирования и внутримолекулярных трансформаций комплексов никеля – прекурсоров высокоактивных катализаторов

- превращений олефиновых углеводородов», сроки выполнения: 2010-2012 гг. (Руководитель – д.х.н., проф. Сараев В.В.);
- государственный контракт № П732 от 20 мая 2010 г. в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг. по теме «Разработка высокоселективных никелькомплексных катализаторов для синтеза циклических углеводородов на основе циклических диенов и алкинов», сроки выполнения: 2010-2012 гг. (Руководитель – д.х.н., проф. Сараев В.В.);
  - международный грант РФФИ-АФГИР № 07-03-91123 (RUC1-2862-IR-07 от 12.07.2007) «Роль частиц Ti(III) и Ni(I) в металлокомплексных катализаторах полимеризации и олигомеризации олефинов», сроки выполнения: 2007-2009 гг. (Руководитель – д.х.н., проф. Сараев В.В.)
  - грант для молодых ученых ИГУ №111-13-207 (Приказ №506 от 01.11.2013 г.) (Руководитель: Петровский С.К.)
  - грант для молодых ученых ИГУ №091-14-213 (Приказ № 569 от 16.10.2014 г.) (Руководитель: Петровский С.К.)
  - грант для молодых ученых ИГУ № 091-15-216 (Приказ №702 от 13.11.2015 г.) (Руководитель: Петровский С.К.)
  - грант РФФИ № 16-33-00512 от 24.06.2015 «Изучение возможности полимеризации этилена с помощью каталитических системах на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами при малых количествах сокатализатора» (Руководитель: Петровский С.К.)

**Методология и методы диссертационного исследования.** В силу чувствительности соединней 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 и публикации.** По материалам диссертации опубликовано 36 работ, в том числе 10 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента на изобретение.

Результаты исследований были представлены на следующих конференциях:

- XLVII Международная научная студенческая конференция, Новосибирск, 2009;
- VIII International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, Novosibirsk, 2009;
- XIX Менделеевская конференция молодых ученых, Санкт-Петербург, 2009.
- Всероссийская конференция «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов», Черноголовка, 2008
- IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2008.
- XIII Молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск, 2010
- XII Всероссийская научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2011.
- 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
- III School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics, Novosibirsk, 2014
- V семинар памяти профессора Ю.И.Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», Новосибирск, 2015

**Личный вклад автора.**

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, проводилась 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 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).

Выбор тематики диссертационного исследования, постановка цели работы, интерпретация спектров ЭПР, а также обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций выполнено совместно с научным руководителем. выполнены совместно с руководителем.

Исследование природы дииминовых анион-радикалов проводилось совместно с Гуринович Н.С.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. *Первая глава* включает литературный обзор, в котором проведен анализ сложившихся в литературе на сегодняшний день представлений о методах активации гомогенных никелькомплексных катализаторов превращения ненасыщенных углеводородов, механизмах формирования и функционирования каталитических систем; также описаны некоторые особенности превращения циклических олефинов. *Во второй главе* излагаются выносимые на защиту результаты исследований и их обсуждение. *Третья глава* посвящена описанию методики проведения каталитических и спектральных экспериментов, методов синтеза, очистки растворителей и инертных газов, выделения и анализа продуктов реакций. В конце диссертации имеется *приложение*, которое содержит некоторые дополнительные данные: спектры, с помощью которых проводилась идентификация продуктов превращения COD; сравнительную таблицу продуктивностей каталитических систем на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами, а также для удобства читателя – таблицы сокращений комплексов и спектров ЭПР.

Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 3 таблицы и 85 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка использованной литературы (265 источников). Приложение занимает 14 страниц машинописного текста и дополнительно содержит 3 таблицы и 9 рисунков. Все рисунки и схемы имеют сквозную нумерацию.

# ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЬКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1. Ретроспектива развития никелькомплексного катализа в превращении олефинов

Важнейшей вехой в истории развития химии полимеризационных процессов стали работы К. Циглера и Дж. Натты, приведшие к быстрой коммерциализации катализаторов на основе комплексов переходных металлов для синтеза полиолефинов большой молекулярной массы. [1-4] В ходе разработки этих катализаторов было открыто явление, получившее название «никель-эффекта» – явление снижения молекулярной массы продуктов полимеризации (вплоть до преимущественного образования бутенов) при условии наличия соединений никеля в системе [1]. Таким образом, соединения никеля одними из первых нашли применение в каталитических процессах превращения ненасыщенных углеводородов, сопровождающихся зарождением новых С-С связей.

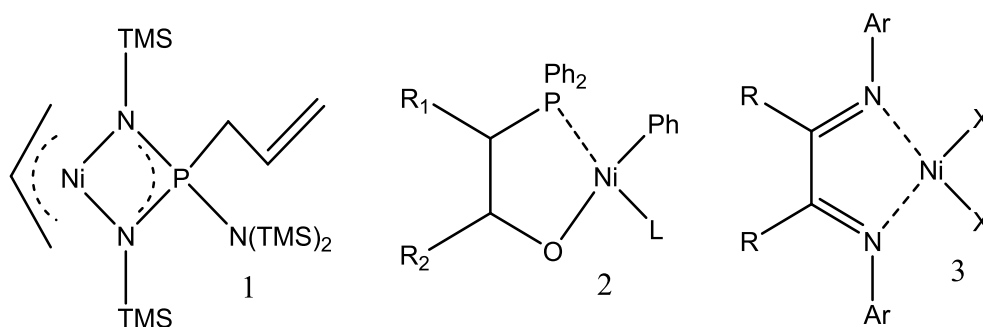
В настоящее время никелькомплексные катализаторы процессов поли-, олиго- и изомеризации олефинов имеют огромное значение в промышленности и привлекают внимание академических исследователей. В текущем разделе рассмотрены некоторые наиболее важные из этих процессов.

### 1.1.1. Олиго- и полимеризация этилена

Исторически соединения никеля заняли нишу высокоэффективных катализаторов олигомеризации олефинов [5,6], среди которых два процесса – Shell Higher Olefin Process (**SHOP**) [7,8], позволяющий получать линейные  $\alpha$ -олефины, и Dimersol Process [9], позволяющий проводить димеризацию пропилена и н-бутена. Эти процессы до сих пор широко используются в промышленности: так, объем производства линейных  $\alpha$ -олефинов с использованием SHOP-процесса на сегодняшний день составляет более 1 миллиона тонн в год, притом в 2013 году было известно о планах Shell о строительстве нового завода на 200000 тонн в год [10].

Впервые возможность полимеризации этилена на катализаторах, представляющих собой комплексы никеля с амино-*бис*-(имино)-фосфорановыми лигандами была описана В. Каймом [11] (комплекс 1, рис. 1). Также Каймом чуть позже была установлена возможность полимеризации этилена с помощью нейтральных комплексов никеля с хелатными Р<sup>^</sup>О лигандами (фактически, аналогичных катализаторам для SHOP-

процесса) [12]. Использование нейтральных комплексов никеля со стерически объемными хелатными P<sup>^</sup>O лигандами получило развитие в работах Клабунде с соавторами [13], фактически положив начало развитию целого семейства [14-16] нейтральных катализаторов полимеризации этилена, толерантных к полярным молекулам (вследствие меньшего сродства никеля к кислороду по сравнению с ранними переходными металлами). Эти катализаторы способны, во-первых, сополимеризовать этилен с полярными сомономерами, а, во-вторых, функционировать в полярных средах – вплоть до полимеризации этилена в водной среде с получением полиэтиленовых латексов [17-21]. Важным преимуществом таких нейтральных каталитических систем является отсутствие в них сокатализатора (используется только ловушка для фосфинов, хотя и она не всегда обязательна). Однако, коммерциализации этих процессов все еще мешают не самые высокие значения величины числа оборотов катализатора (**TON**) этих катализаторов, особенно – в водной среде. Схематичное изображение комплекса, используемого для катализаторов такого типа, изображено на рис. 1 (комплекс 2).



**Рис. 1.** Основные типы никелевых предшественников катализаторов полимеризации этилена (TMS = SiMe<sub>3</sub>)

В середине 1990х годов были разработаны новые катализаторы гомо- и сополимеризации этилена на основе комплексов никеля и палладия с дииминовыми и бис(имино)пиридиновыми лигандами [22-27] – в дальнейшем эти системы получили в литературе название «катализаторы Брукхарта». Комплексы никеля или палладия (рис. 1, комплекс 3), активированные алюминийорганическими соединениями (как правило, MAO), проявляют высокие активности в полимеризации этилена. Важными достоинствами этих каталитических систем являются возможность контроля степени разветвленности получаемого полимера и его молекулярной массы путем варьирования строения азотного лиганда, а также чрезвычайно мягкие для реакций полимеризации этилена условия процесса. По мнению авторов [27], эти системы позволят создавать промышленные установки нового типа – со значительно меньшими затратами на оборудование



высокого давления. Некоторый недостаток таких систем, заключающийся в необходимости использования большого количества сокатализатора (в среднем Al:Ni около 1000) для достижения высоких значений активностей, существенно удорожает каталитический процесс (этот недостаток является общим с системами Циглера-Натта). Получен ряд патентов [23-25] и в настоящее время процесс нашел применение в компании DuPont.

### 1.1.2. Превращения циклических диенов

Циклические олефины, в особенности – полициклические соединения, являются ценными продуктами органического синтеза, используются в производстве лекарственных и биологически-активных препаратов, реагентов для молекулярной биологии, высокомолекулярных циклосодержащих полиолефинов, являются стартовыми реагентами в ряде тонких органических синтезов [6,28,29].

Раскрытие внутренних двойных связей олефинов в процессе каталитического сочетания может приводить к двум принципиально различающимся реакциям – формированию линейной цепи, содержащей циклические звенья и циклосочетанию олефина, которое сопровождается образованием полициклических соединений ([2+n] присоединение). В любом случае, реакционная способность циклоолефина ограничивается тем, что внутренние двойные связи малоактивны по отношению к инициаторам различной природы.

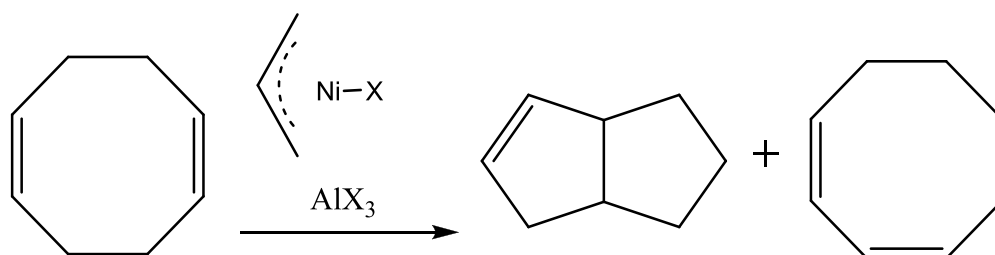
Наиболее реакционноспособным и изученным в реакциях циклосочетания мономером является норборнадиен. Одним из первых упоминаний образования димера норборнадиена в координационной сфере переходного металла, по-видимому, является работа [30], в которой авторами подробно изучено формирование карбонильного комплекса железа с норборнадиеном, выступающего в роли бидентантного лиганда, протекающая с заметной активностью при фотоактивации комплекса видимым светом. Более детально эта каталитическая реакция и продукты циклодимеризации норборнадиена рассмотрены в работе [31], где в аналогичных [30] условиях были также обнаружены полициклические насыщенные продукты двукратного [2+2]-циклоприсоединения.

Каталитические системы на основе комплексов никеля проявляют большую активность и селективность в циклодимеризации и циклотримеризации норборнадиена. В присутствии галогенидных комплексов никеля(II), стабилизированных фосфиновыми лигандами, происходит процесс [2+2] циклоприсоединения; при этом также активно

протекает реакция с формированием ароматического кольца. [32]. В этой системе для активации  $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$  в качестве сокатализатора использован натрийборгидрид. Показано, что максимум активности системы соответствует двукратному избытку сокатализатора и существенно падает при повышении его количества. При использовании более мягкого восстановителя, металлического цинка, выход продуктов циклодимеризации повышается [33]. Значительную эффективность в реакции циклоприсоединения проявляют каталитические системы на основе аллильных комплексов никеля без участия сокатализатора [34,35]. Именно эти системы позволяют получать с высоким выходом продукты [2+2] присоединения.

Норборнадиен является достаточно активным циклоолефином в силу относительной стерической доступности его двойных связей. Однако же, в общем случае реакция циклосочетания циклоолефинов по схеме [2+2] присоединения до сегодняшнего дня является в значительной степени проблемной.

Для большинства циклоолефинов продукты их циклосочетания получают классическими последовательными синтезами, путем фотохимических превращений, либо с использованием кислотного катализа. Необходимо отметить, что некаталитические процессы термического циклосочетания характеризуются крайне малыми выходами. [36,37]. Данная проблема весьма остро стоит в том числе и для такого известного и распространенного в металлоорганической химии мономера как 1,5-циклооктадиен. В работе [9] достаточно подробно исследовано каталитическое превращение циклооктадиена на аллильных комплексах никеля, активированных галогенидами алюминия. Получены продукты димеризации COD: бицикло[3,3,0]-октен и 1,3-циклооктадиен (Рис. 2).



**Рис. 2.** Изомеризация COD, катализируемая аллильными комплексами никеля.

Было установлено, что система проявляет высокую селективность по бицикло[3,3,0]-октену (выход до 96%). Однако, если процесс проводить в присутствии триметилфосфина, может быть достигнут до 93% выход 1,3-циклооктадиена.

### 1.1.3. Полимеризация норборнена

Полимеризация циклических олефинов является одним из актуальных направлений исследований в современной химии. Среди всех циклоолефинов особое значение имеют процессы полимеризации норборнена. [38-40] Важной особенностью этого субстрата, как и многих других циклоолефинов, является возможность протекания процесса полимеризации по множеству различных путей. На рис. 3 изображены основные маршруты этой реакции.

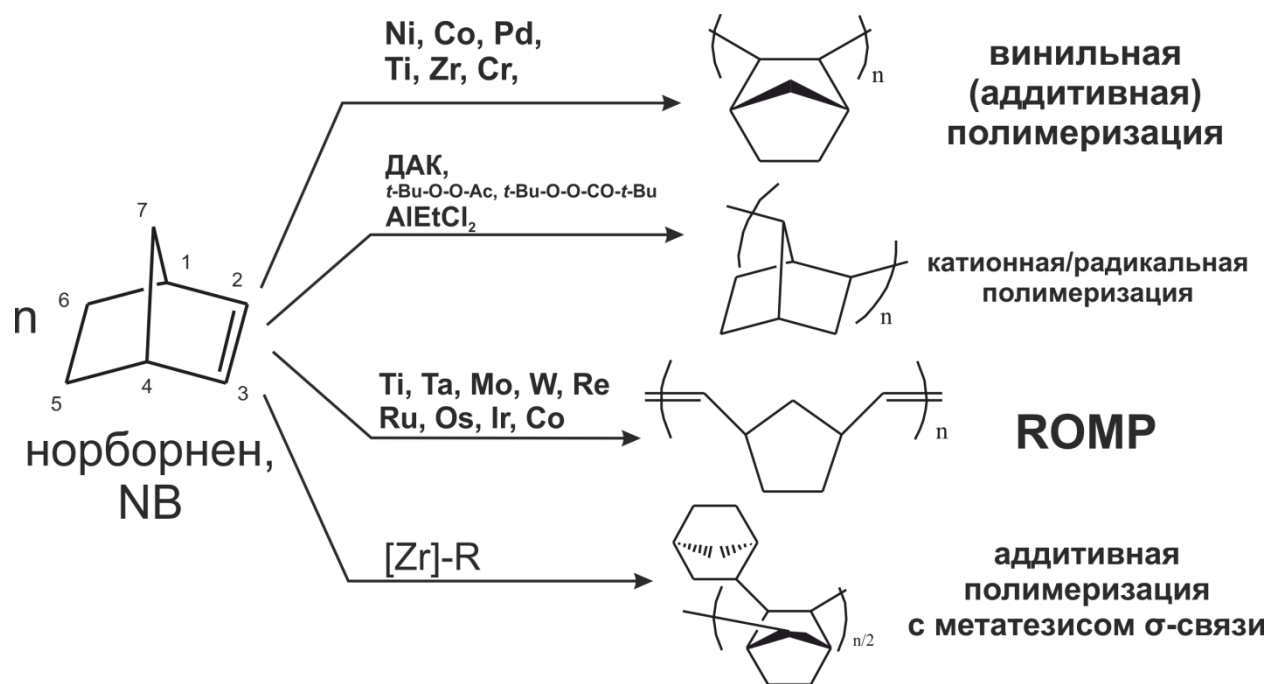


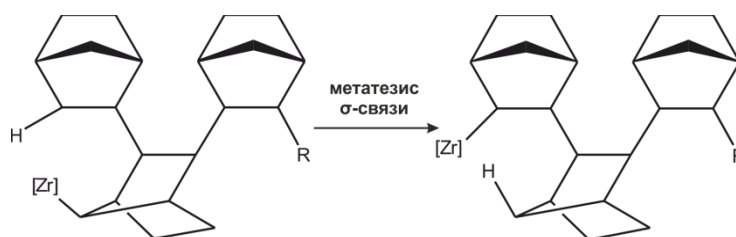
Рис. 3. Различные способы полимеризации норборнена.

Наиболее хорошо изученной является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (**ROMP**). [41] Как правило, данный процесс катализируется комплексами благородных металлов, а также некоторыми соединениями титана, тантала, молибдена и вольфрама [39-41]. Механизм ROMP схож с механизмом метатезиса олефинов и его ключевыми интермедиатами служат карбеновые комплексы переходных металлов. Продуктом является циклосодержащий полимер, имеющий двойные связи, в результате чего он является легко сшиваемым (вулканизируемым) полимером. Полиноборнены, полученные в результате ROMP процесса, находят широкое применение как эластомерные материалы, материалы для вибро- и шумоизоляции, используются при создании пористых материалов, чрезвычайно эффективных для сбора нефтяных пятен с поверхности воды.

Полимеризация норборнена под действием инициаторов катионных и радикальных процессов изучена достаточно мало. Известно, что при действии на

норборнен таких инициаторов, как  $\text{AlEtCl}_2$  [42.43], азо-бис-изо-бутиронитрил (ДАК) и пероксоэфир сложных эфиров [43.44] приводят к его низкомолекулярной олигомеризации, в результате которой образуются продукты с низкой молекулярной массой, содержащие фрагменты с 2,7-присоединением мономера.

В литературе имеется информация о полимеризации норборнена в присутствии алкильных комплексов циркония с индолом, в результате которой получается аддитивный полимер, содержащий в своей структуре звенья, связанный через 2 и 7 атомы углерода [45,46]. Авторы предполагают, что в результате взаимодействия циркония с  $\epsilon$ -атомом водорода происходит перенос циркония в положение 7 норборненового фрагмента (рис. 4). Данную перегруппировку авторы называют метатезисом  $\sigma$ -связи. Полученный полимер обладает уникальными свойствами: сохраняя все преимущества аддитивного полинорборнена, он проявляет очень большую термостойкость (вплоть до 350-400°C). Эти свойства полимера авторы связывают с формированием особой «гелиоподобной» структуры [46].



**Рис. 4.** Метатезис  $\sigma$ -связи при полимеризации норборнена на цирконокомплексах катализаторах [45]

Наиболее динамично развивающимся в настоящее время направлением полимеризации норборнена является аддитивная (также называемая винильной) полимеризация [38-40, 47, 48]. Получаемые в результате этого процесса полимеры обладают уникальными оптическими свойствами (прозрачностью и преломляющими свойствами), механической прочностью, диэлектрическими характеристиками. Эти уникальные свойства обеспечивают аддитивному полинорборнену широкое применение в области создания оптических носителей информации, покрытий сенсорных экранов, оптики.

Линейное сочетание норборнена с образованием основной линейной цепи, содержащей в качестве боковых ответвлений циклические звенья мало чем отличается от обычной аддитивной полимеризации винильных мономеров. Одними из первых работ, посвященных исследованию аддитивной полимеризации норборнена стало изучение этих процессов с применением катионных тетрафторборатных комплексов палладия под руководством Risse [49,50].

Уже на первом этапе исследований аддитивной полимеризации стало понятно, что проблема заключается не в получение полимера как такового, а в получении чистого полимера, высокая степень чистоты которого диктовалась, прежде всего, сферой использования полимеров. Данная проблема всесторонне рассмотрена в обзорах [38-40], в которых также исчерпывающе проанализированы все преимущества и недостатки предложенных на сегодняшний день каталитических систем. Основным недостатком практически всех этих систем заключается в том, что для их функционирования требуется огромное количество сокатализатора – соединений алюминия или бора, что приводит к снижению качества полимерного продукта. Известно, что соединения бора и алюминия достаточно легко образуют кислородсодержащие соединения с алифатическими углеводородами, которые резко ухудшают оптоэлектронные свойства полимеров по причине чрезвычайно сложной, а порой и невозможной очистки конечного продукта от примесей. Вследствие этого, промышленности требуются каталитические системы с малым количеством сокатализатора. Например, у компании “Ticona”, являющейся единственным крупнотоннажным производителем полинонборнена под коммерческой маркой TOPAS, максимальное количество соединений металлов III группы должно составлять не более 8 эквивалентов по отношению к переходному металлу.

С точки зрения снижения количества примесей в полимере, перспективным направлением развития каталитических систем аддитивной полимеризации циклоолефинов является разработка “безлигандных” каталитических систем, в идеале содержащих только переходный металл и мономер или продукты превращения мономера [47,48]. В обзоре [47] особо отмечаются системы на базе однокомпонентных катализаторов, представляющих собой катионные комплексы типа  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{A}^-$ , где в качестве аниона внешней сферы выступает гексафторфосфат-ион или перфторированные соединения бора.

## **1.2. Интермедиаты Ni(II) и механизмы превращения ненасыщенных углеводородов**

Согласно общепринятым в настоящее время представлениям, реальная каталитическая система представляет собой сложную смесь различных комплексов Ni, соотношение между которыми чрезвычайно сильно зависит от условий эксперимента (в первую очередь, температуры), природы имеющихся в системе донорных лигандов,

растворителя и других факторов, способных влиять на равновесия между различными формами никеля. Следовательно, для установления истинного механизма каталитического процесса необходимо изучать систему в условиях, наиболее близких к процессам превращения субстрата; в свою очередь, выводы о механизме реального каталитического процесса, сделанные только на основании изучения модельных систем могут оказаться спорными.

Несмотря на большое количество исследований механизма реакций превращения олефинов на никелевых каталитических системах, до сих пор нельзя сказать, что известен однозначно механизм этих процессов. В настоящем параграфе будут описаны известные механизмы реакций олиго- и полимеризации, каждый из которых подкреплён результатами многих исследований.

### 1.2.1. Гидридный механизм поли- и олигомеризации олефинов

Гидридные комплексы переходных металлов в диамагнитном состоянии имеют характерные сигналы в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР в сильном поле по отношению к ТМС, области, которая практически полностью свободна от сигналов водорода в любом ином диамагнитном окружении [51]. Благодаря этому, имеется большое количество данных о гидридных комплексах никеля в каталитических и модельных системах.

Впервые комплексные гидриды никеля состава  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiHX}$  были независимо друг от друга получены и описаны в работах М.Грина [52] и Г.Вилке [53] в 1969 году (рис. 5). На основании данных ИК и ЯМР спектроскопии, авторы доказали плоско-квадратное строение этого комплекса.

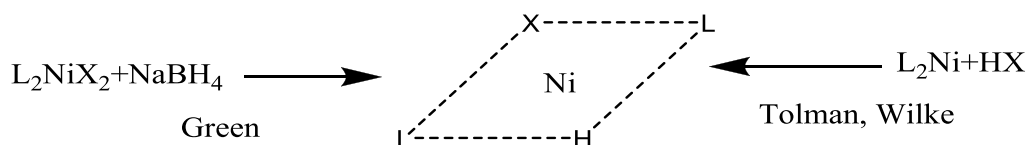
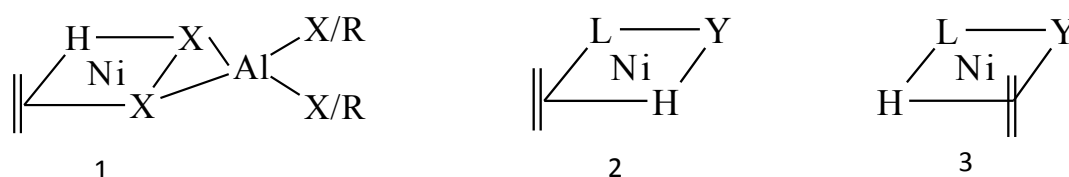


Рис.5. Первые способы получения гидридных комплексов Ni(II).

Значительный вклад в представления о свойства гидридных комплексов никеля внесла серия классических работ Ч.Толмана, в которых подробно изучено образование и разрушение гидридных комплексов Ni(II) с фосфиновыми и фосфитовыми лигандами при взаимодействии соответствующих комплексов Ni(0) с кислотами Бренстеда [54], а также их взаимодействие в бутадиеном [55-57].

В работе [53] изучено взаимодействие гидридного комплекса с алюминийорганическими соединениями и олефинами. На основании этих данных сделан вывод [58] о механизме активации никелькомплексных катализаторов с помощью алюминийорганических соединений, приводящей к образованию гидридных и алкильных комплексов никеля(II).

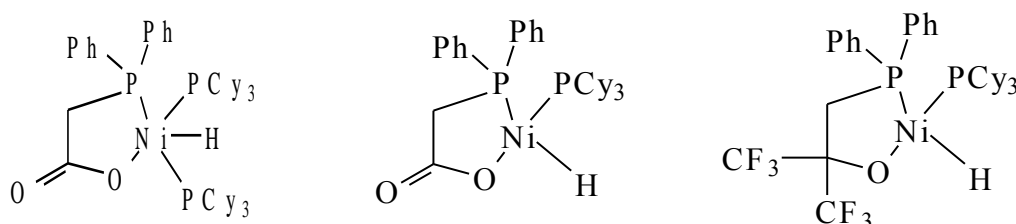
В работах [55-57,59,60] обобщены результаты исследований каталитических систем на основе димерных комплексов  $\pi$ -аллилникельгалогенидов или их моноаддуктов с третичными фосфинами в сочетании с алюминийорганическими соединениями. На основании спектральных (ЯМР, ИК) и рентгеноструктурных данных предложены следующие структуры активных комплексов с координированным алкеном (рис. 6).



**Рис. 6.** Предложенные [55-57,59,60] структуры активных комплексов с координированным алкеном (где Y – либо сложный анион кислоты Льюиса, например  $XAlR_xX_{3-x}$ , либо анион кислоты Бренстеда, например  $CF_3COO^-$ ).

В отсутствие стабилизирующего лиганда L образуются промежуточные алкилникельгидридные комплексы типа 1 (рис. 6), которые имеют цис-строение. В присутствии L образуются промежуточные комплексы 2 (рис. 6) или 3 (рис. 6), в которых алкен находится либо в цис-, либо в транс-положении к лиганду. Последующие стадии превращения этих комплексов и особенности их взаимодействия с алкеном определяют состав продуктов олигомеризации.

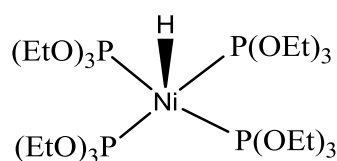
При изучении системы  $Ni(COD)_2/Ph_2PCH_2(CF_3)_2COH$  зафиксирован сигнал ЯМР при -23,8 м.д., который был отнесён к гидридному иону при никеле [12,61]. При введении в систему этилена наблюдается исчезновение этого сигнала и появление нового сигнала ЯМР при 0,6 м.д., который автор отнёс к комплексу со связью Ni-CH<sub>2</sub>.



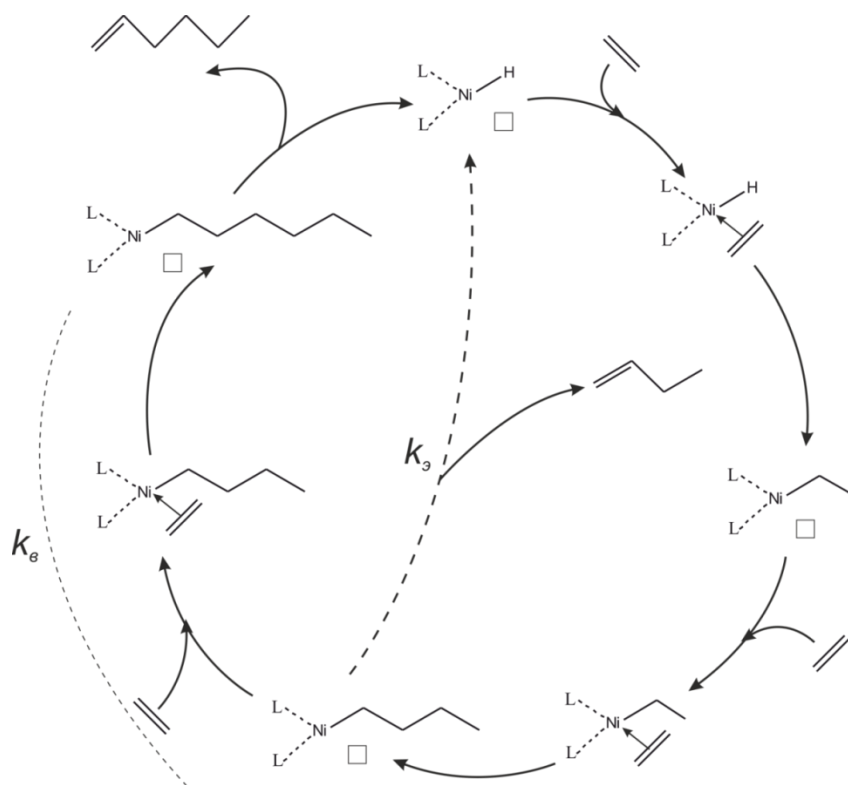
**Рис. 7.** Некоторые индивидуальные гидридные комплексы никеля

После обнаружения в каталитической системе *in situ* гидридов никеля в работах [7,62] получены индивидуальные гидридные комплексы никеля (рис. 7), которые хотя и активны в реакции олигомеризации этилена, но их активность значительно ниже, чем активность сложной каталитической системы, в которой, по мнению авторов, эти комплексы могут формироваться.

Ряд пятикоординационных комплексов никеля(II) был получен путем протонирования фосфитных комплексов Ni(0) в кислых средах. [54,63,64] В частности, в системе Ni[P(OEt)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/EtOH зарегистрирован квинтет при -15.1 м.д., мультиплетность которого вызвана взаимодействием гидридного протона с четырьмя эквивалентными ядрами <sup>35</sup>P.



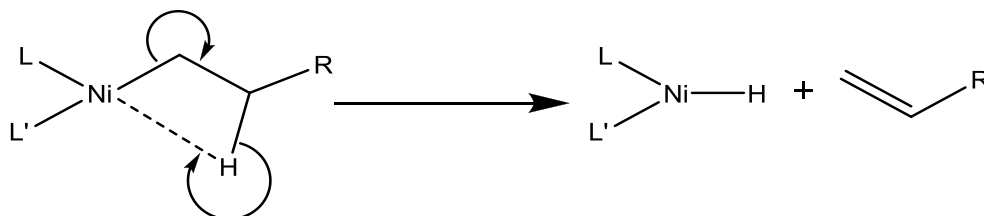
На основании большого числа экспериментальных данных гидридный механизм чаще всего используют для описания функционирования катализаторов олигомеризации в SHOP-процессе [12, 65]. Данный механизм в своем классическом виде изображен на рис. 8.



**Рис. 8.** Гидридный механизм олигомеризации алкенов на никелевых катализаторах.



Активный комплекс – гидрид никеля – должен иметь вакантное место в координационной сфере для координации этилена. После координации этилена происходит его внедрение по связи Ni-H (в случае зарождения цепи) или Ni-C (при продолжении). Важным элементом данного механизма является  $\beta$ -гидридное элиминирование, приводящее к образованию соответствующего олефина и регенерации активного комплекса – гидрида никеля (рис. 9).

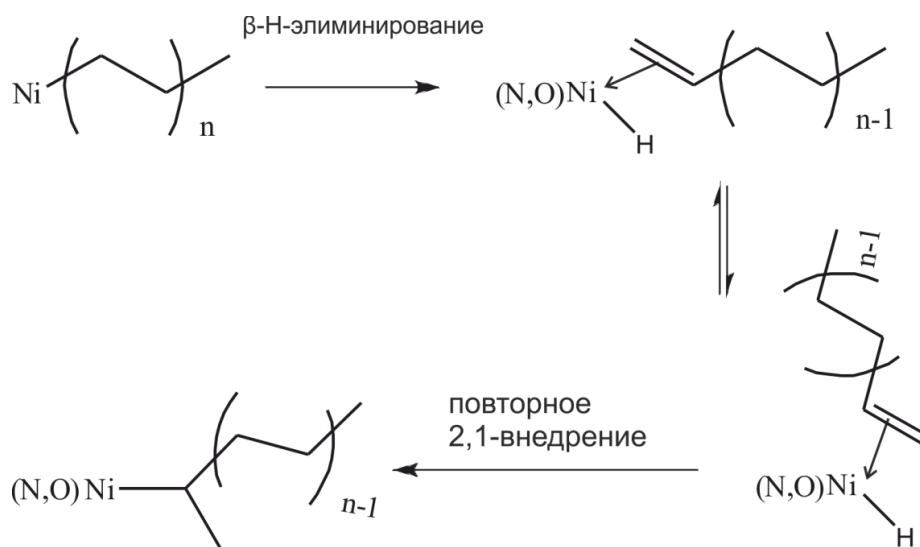


**Рис. 9.**  $\beta$ -гидридное элиминирование олефина от алкильного комплекса никеля.

Распределение продуктов реакции по длине олигомерной (или полимерной) цепи зависит от соотношения скоростей процессов продолжения и обрыва цепи, иными словами, от отношения  $k_p/k_t$ , где  $k_p$  (константа внедрения) – эффективная константа, описывающая скорость процессов координации олефина и последующего его внедрения по связи Ni-C, а  $k_t$  – константа скорости реакции  $\beta$ -гидридного элиминирования. Например, если  $k_p/k_t \ll 1$ , то продукты реакции будут представлены практически исключительно димерами; наоборот, если  $k_p/k_t \gg 1$ , то продуктом будет высокомолекулярный полиэтилен. На соотношение констант этих процессов влияет множество факторов: помимо очевидных (концентрация этилена, определяемая его давлением, а также температура реакции), есть также фактор природы растворителя и лиганда. Например, показано [12], что на одних и тех же SHOP-катализаторах в среде толуола получают олигомеры, а в гексане – полиэтилены низкой молекулярной массы. В работе Клабунде [13] было показано, что при наличии стерически объемных заместителей в Р^О хелатных лигандах, катализаторы позволяют получать полиэтилен высокой молекулярной массы.

В недавнем исследовании каталитического процесса полимеризации этилена на нейтральных комплексах никеля с салицилальдиминовыми лигандами [16], выполненные с помощью спектроскопии ЯМР при низкой температуре, показано, что в этих катализаторах также реализуется подобный механизм. В ходе этих исследований был зарегистрирован ряд ключевых интермедиатов – алкильных комплексов Ni(II), на осно-

вании чего был предложен механизм, объясняющий образование разветвленных полиэтиленов (на рис. 10 представлен пример образования метильной ветви).



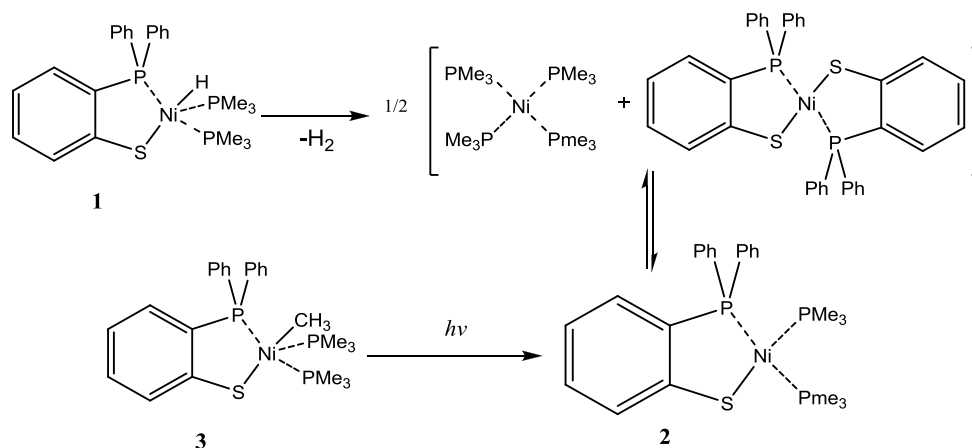
**Рис. 10.** Образование метильной ветви полимерной цепи.

Однако, необходимо отметить, что соответствующие этому механизму продукты 2,1-внедрения олефина спектрально зарегистрированы не были.

Исследованию механизма полимеризации норборнена на металлокомплексных катализаторах посвящено мало работ. Часто выводы о механизме реакции делаются на основании анализа продуктов полимеризации [66], либо вовсе постулируются [49,50]. При этом большинство авторов склоняется к классическому гидричному механизму полимеризации.

Гидридный механизм постулируется и для каталитического процесса превращения циклооктадиена [9].

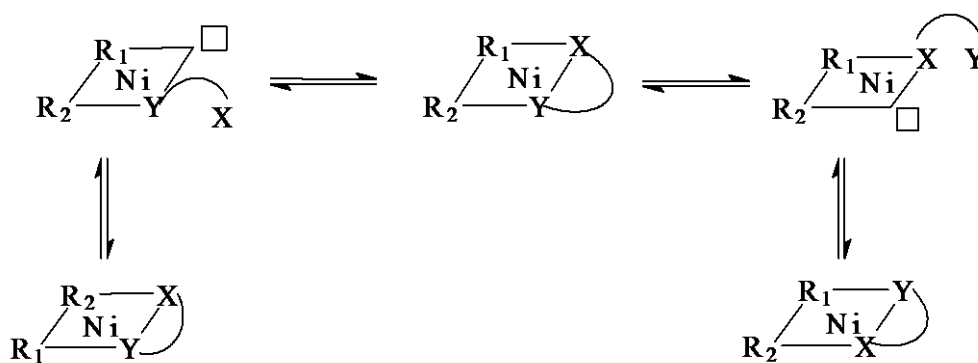
Регистрация гидридных комплексов никеля в каталитических и модельных системах не является однозначным доказательством ключевой роли этих соединений в каталитическом процессе. Недавно продемонстрировано [67], что гидридные комплексы Ni(II) с хелатными P,S-лигандами (комплекс **1** рис. 11) в растворе достаточно легко теряют водород, после чего происходит контрдиспропорционирование, дающее комплексы Ni(I) (комплекс **2**, рис. 11). Эти же комплексы Ni(I) были получены путем фотолиза аналогичных алкильных комплексов Ni(II) (комплекс **3**, рис. 11).



**Рис. 11.** Образование комплексов Ni(I) в результате распада гидридных комплексов Ni(II) и фотолиза алкильных комплексов Ni(II)

### 1.2.2. Координационно-ионный механизм поли- и олигомеризации олефинов

Катионные комплексы способны к конфигурационной изомерии, которая играет важную роль в гомогенном катализе [68]. Использование ионных комплексов позволяет контролировать заряд центрального атома металла [61,68], который влияет на способ связывания хелатных лигандов. Координационно-подвижные хелатные лиганды, в свою очередь, позволяют создавать и сохранять свободные координационные места, обеспечивая возможность миграции лигандов из цис- в транс положение. Процессы внутрикоординационной миграции лигандов в катионных комплексах продемонстрированы на рис. 12.

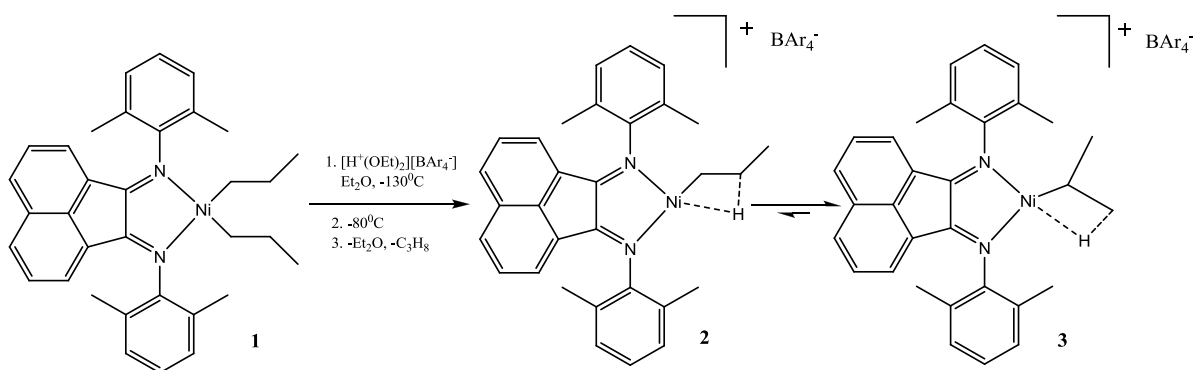


**Рис. 12.** Процессы внутрикоординационной миграции лигандов в катионных комплексах

Каталитические системы на основе катионных комплексов никеля, характеризуются, как правило, более высокой активностью и производительностью по сравнению с электронейтральными структурами [68]. С другой стороны, катионные системы менее толерантны к полярным средам и требуют лучшей очистки реагентов [14].

Процессы каталитической олиго- и полимеризации олефинов на катионных комплексах никеля(II) большинство исследователей рассматривают с позиций ионно-координационного механизма [22, 69]. В работе [70] квантово-химическими методами изучен ионно-координационный механизм олигомеризации олефинов.

Значительный вклад в представления о механизме координационно-ионной полимеризации внесли спектральные исследования механизма функционирования катализаторов Брукхарта [71,72]. Так, в [72] успешно синтезирован модельный катионный алкильный комплекс Ni(II) (рис. 13) путем катионизации при низкой температуре исходного дипропильного комплекса никеля с бис-(2,6-диметилфенил)-бис-(имино)аценафтенем (комплекс 1, рис. 13) с помощью кислоты Брукхарта [73]. Образование катионного алкильного комплекса (комплекс 2, рис. 13) было доказано с помощью метода ЯМР при низкой температуре. В этом комплексе реализуется так называемое «агостическое» взаимодействие (от англ. *«agostic»* – термин, введенный М. Брукхартом для описания комплексных соединений, содержащих атом водорода углеводородной группы, ковалентно взаимодействующий с переходным металлом и, таким образом, способный занимать место в координационной сфере) [74]). Было показано, что этот комплекс находится в равновесии с комплексом 3 (рис. 13), в котором алкильная группа связана с никелем иным способом, что позволило объяснить появление ветвей в полимерной цепи. При взаимодействии этилена с комплексами 2 и 3 (рис. 13) при  $-100^{\circ}\text{C}$  зарегистрированы сигналы ЯМР от катионных алкильных комплексов Ni(II) с координированным этиленом, а также от комплексов, являющихся продуктами внедрения этилена по связи Ni-C.



**Рис. 13.** Алкильные комплексы Ni(II), зафиксированные методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР в системах, моделирующих катализаторы Брукхарта.

На основании этих данных сделан вывод [72] о том, что полимеризация этилена с использованием катализаторов Брукхарта происходит по координационно-ионному

механизму, где в качестве активных центров выступают катионные «агостические» комплексы Ni(II). Основные стадии этого механизма представлены на схеме 11:

Состоянием покоя катализатора авторы [72] считают катионный алкильный комплекс Ni(II) с координированным олефином (комплекс 1, рис. 14) Внедрение олефина по связи металл-углерод ведет к образованию «агостического» катионного алкильного комплекса (комплекс 2, рис. 14). Координация молекулы олефина к комплексу 2 с последующим внедрением по связи металл-углерод приводит к росту цепи и образованию линейных олигомеров или полимеров. Комплекс 2 способен легко изомеризоваться посредством  $\beta$ -гидридного сдвига (комплекс 2а, рис. 14), что приводит к образованию метильной ветви. Явление «перемещения» переходного металла вдоль полимерной цепи, приводящее к образованию разветвленной структуры полимера, получило в мировой литературе название «chain walking». Дальнейшее перемещение переходного металла вдоль полимерной цепи ведет к наращиванию более длинных ветвей.

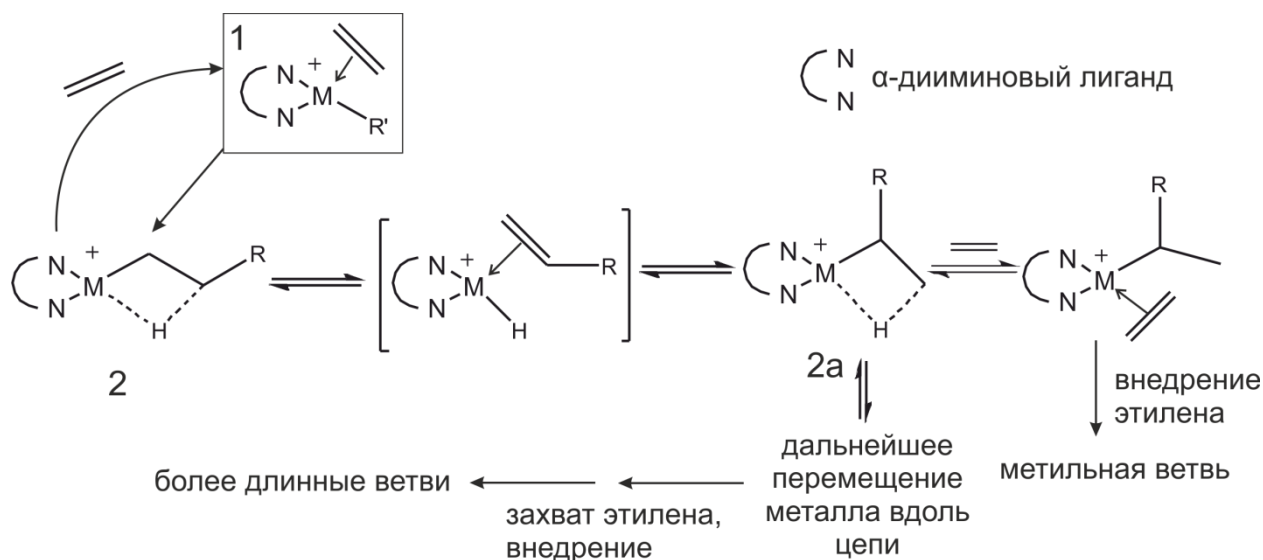
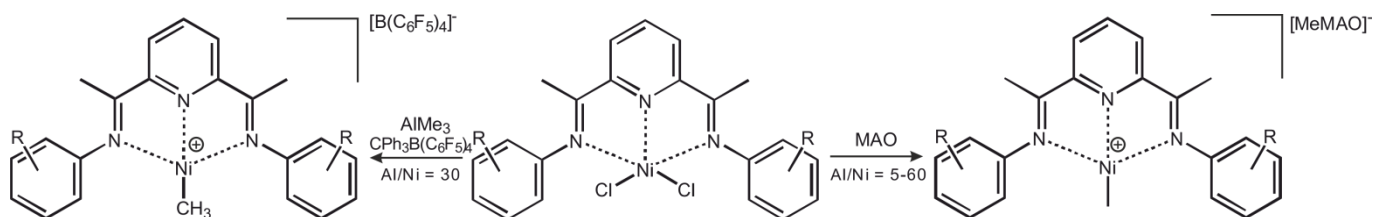


Рис. 14. «Миграция» никелевого катиона вдоль полимерной цепи («chain walking») [72].

Недавно [75] с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР было показано, что прибавление избытка диэтилхлорида алюминия к  $\text{LNiCl}_2$  (L=8-мезитилимино-5,6,7-тригидрохинол) ведет к образованию катионного алкильного комплекса  $[\text{LNiEt}]^+ \text{AlEt}_2\text{Cl}^-$ .

В одной из немногих работ, посвященных исследованию интермедиатов никеля в полимеризации норборнена [76] авторами получены катионные алкильные комплексы Ni(II) (рис. 15, комплексы 2' и 2 соответственно) путем взаимодействия бис-(имино)пиридинового комплекса Ni(II) (1, рис.1.3) с  $\text{AlMe}_3/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и MAO при низких температурах. Было показано, что данные комплексы проявляют активность в полиме-

ризации норборнена, что позволило авторам сделать вывод о координационно-ионном механизме реакции полимеризации.



**Рис. 15.** Катионные алкильные комплексы Ni(II), зафиксированные методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР в системах, моделирующих катализаторы полимеризации норборнена.

В работе [77] авторы утверждают, что в ходе полимеризации норборнена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{H}_2\text{O}$  зарегистрирован сигнал ЯМР от катионного гидридного комплекса  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{H}]^+$ , который, по мнению авторов, является активным интермедиатом каталитической реакции. Однако, приведенный в этой работе сигнал  $^1\text{H}$  ЯМР не соответствует приведенной структуре, поэтому существование гидридных интермедиатов в процессе полимеризации норборнена нельзя считать экспериментально подтвержденным фактом.

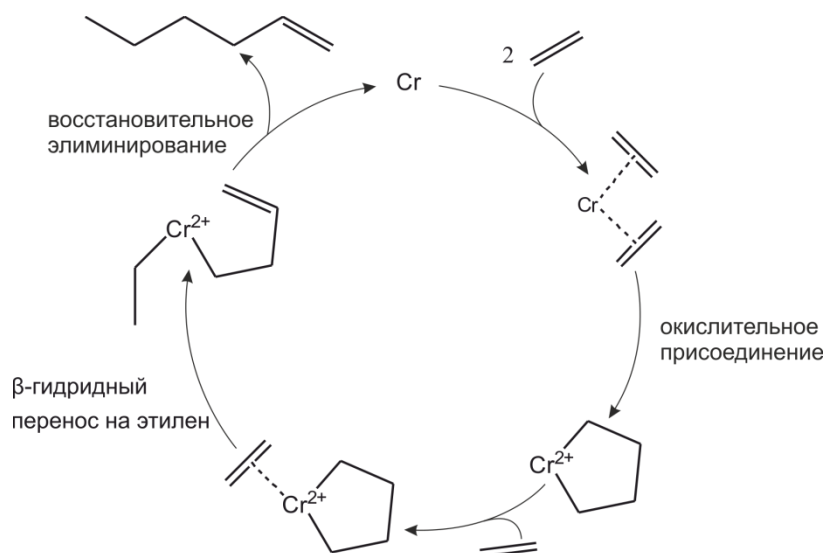
В заключение необходимо отметить, что несмотря на новые знания, полученные методом низкотемпературной ЯМР-спектроскопии о строении интермедиатов Ni(II), остается открытым вопрос о существовании катионных алкильных комплексов никеля(II) в условиях функционирования никелькомплексных катализаторов. Например, модельные комплексы, изображенные на рис. 13, получены при температуре  $-80^\circ\text{C}$  [72]; при выдерживании катионного комплекса  $[\text{LNiEt}]^+\text{AlEt}_3\text{Cl}^-$  в инертной атмосфере уже при  $-20^\circ\text{C}$  наблюдается медленное исчезновение сигнала ЯМР от Ni(II) и регистрируется сигнал ЭПР от Ni(I) [75]. Образование комплекса Ni(I) в этих условиях сочтено авторами за путь дезактивации каталитической системы. Однако же, не приводятся данные динамической ЭПР-спектроскопии, которые бы подтверждали это заключение. Следует отметить, что типичные температуры как активации дииминовых комплексов никеля алюминийорганическими соединениями, так и непосредственно функционирования катализатора обычно лежат в диапазоне  $20-60^\circ\text{C}$ . [27,75].

### 1.2.3. Металлоциклический механизм олигомеризации олефинов

Как правило, большинство никелевых систем для олигомеризации этилена дают на выходе продукты, подчиняющиеся классическому распределению Шульца-Флори, что свидетельствует о том, что степень олигомеризации зависит от соотношения веро-

ятностей процесса внедрения мономера и элиминирования продукта в координационной сфере активного центра.

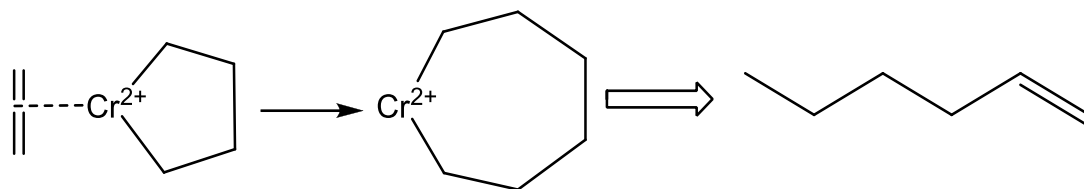
Однако, некоторые системы на основе комплексов ранних переходных металлов демонстрируют принципиально другие параметры селективности, давая исключительно высокие выходы 1-гексенов – продуктов тримеризации этилена [78]. Первой системой такого рода стала система на основе 2-этилгексаноата Cr(III), активированного алюминийорганическими соединениями [79]. Авторы, основываясь на известных [80] свойствах металлоциклопентановых и металлоциклогептановых комплексов платины, а также принимая во внимание результаты кинетических исследований, показавших второй порядок реакции олигомеризации по этилену, предположили, что реакция олигомеризации протекает по металлоциклическому механизму, принципиальная схема которого изображена на рис. 16.



**Рис. 16.** Вариант металлоциклического механизма тримеризации этилена [80].

Согласно данной схеме, на начальном этапе процесса происходит координация двух молекул этилена к хрому(0), затем следует их окислительное присоединение, дающее металлоциклопентановый комплекс Cr(II). Вместо дальнейшего увеличения размеров металлоцикла был предложен β-гидридный перенос на этилен, за которым следует восстановительное элиминирование этильного и бутенильного радикалов.

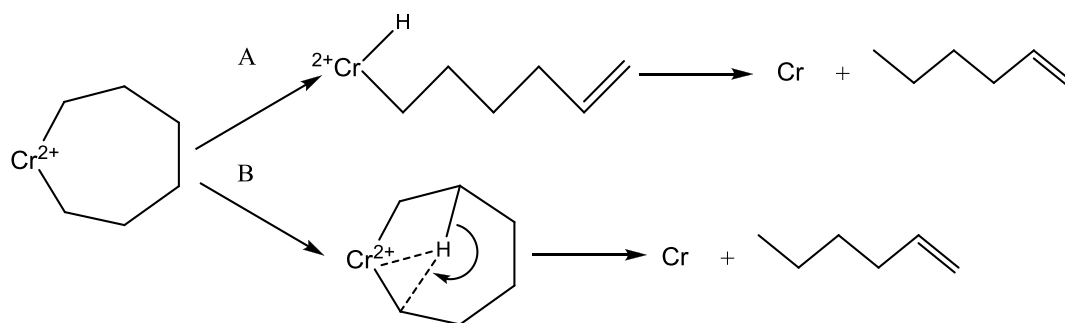
Позже в работе [81] было постулировано, что за координацией третьей молекулы этилена следует расширение металлоцикла до металлоциклогептана (рис. 17), распад которого даёт 1-гексен.



**Рис. 17.** Образование металлоциклогептанового интермедиата в процессе тримеризации этилена [81].

Высокая селективность катализаторов по отношению к гесену-1 при этом предположительно объяснялась значительно большей устойчивостью металлоциклопентановых комплексов хрома по сравнению с металлоциклогептановыми. В дальнейшем синтез и изучение свойств металлоциклопентановых и металлоциклогептановых комплексов хрома [82] подтвердили эти предположения. В пользу образования симметричного металлоциклогептанового комплекса также говорят результаты исследований тримеризации 1,2-дидейтероэтилена на хромовых катализаторах [83]. Таким образом, в настоящее время общепринятым является механизм, включающий образование гексена при распаде металлоциклогептановых интермедиатов.

Образование гексена-1 из металлоциклогептанового интермедиата, как правило, рассматривается [81-83] как двухстадийный процесс, включающий  $\beta$ -гидридное элиминирование одного из концов углеводородной цепи, дающее гидридно-алкильный комплекс переходного металла, от которого происходит восстановительно элиминирование гексена (А, рис. 18). При изучении металлоциклического механизма методами квантовой химии в качестве альтернативного механизма было предложено [84] протекающее в одну стадию (без образования гидридно-алкильного интермедиата) восстановительное элиминирование, сопровождаемое агостически индуцированным переносом водорода (В, рис. 18).



**Рис. 18.** Различные варианты механизмов образования гексена-1 из металлоциклогептанового интермедиата.

В литературе достаточно мало информации о степени окисления хрома, в которой он участвует в металлоциклическом механизме тримеризации этилена. В одной из немногих работ, где авторы рассматривают эту проблему [85] на примере исследования

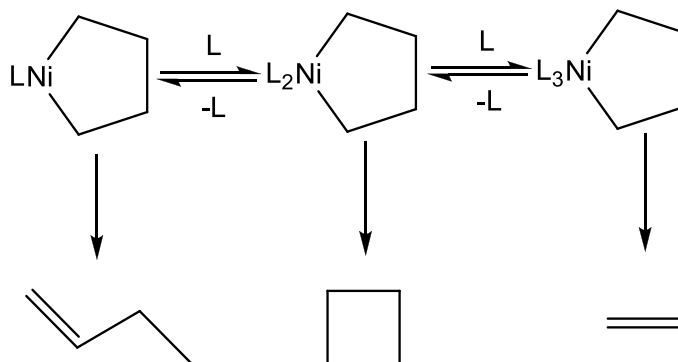


типичных катализаторов тримеризации этилена на основе комплексов хрома с пиррольными лигандами в присутствии алюминийорганических соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в каталитический цикл осуществляется через пару Cr(III)/Cr(I).

Помимо хромовых катализаторов тримеризации этилена, известны также системы на основе других ранних переходных металлов, например, титана [86] и тантала [87].

Как правило, металлоциклический механизм не рассматривается для систем олигомеризации этилена на основе комплексов поздних переходных металлов, включая и никель. Тем не менее, принципиальную возможность протекания реакций по этому маршруту исключать нельзя. Так, в патенте компании Philips, посвященном катализаторам тримеризации этилена [88] в качестве одной из систем, проявляющих высокую селективность в получении 1-гексена является система Ni(acac)<sub>2</sub>/пиррол/AlEt<sub>3</sub>, свойства которой похожи на хромовые катализаторы тримеризации.

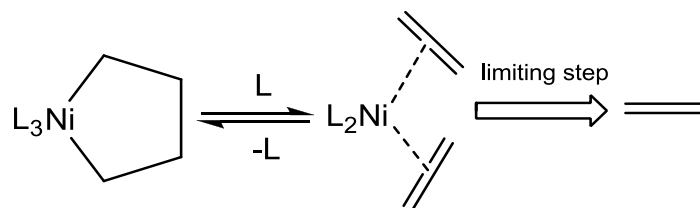
Ранее был выделен ряд фосфиновых металлоциклопентановых комплексов никеля (II) и исследованы их свойства [89,90]. Показано, что маршрут распада таких комплексов зависит от их координационного числа. При низких координационных числах происходит образование преимущественно линейного димера, при средних КЧ происходит [2+2]-циклодимеризация, а координационно насыщенные комплексы дают, главным образом, этилен (рис. 19).



**Рис. 19.** Различные маршруты распада металлоциклопентановых комплексов Ni(II) в зависимости от их координационного числа

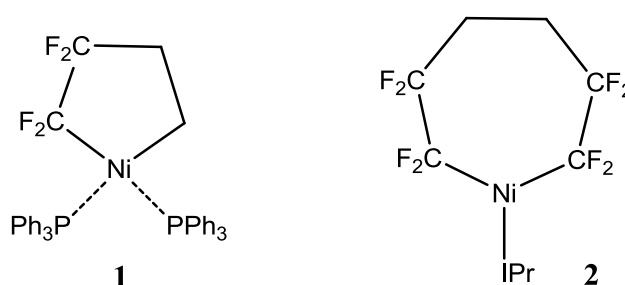
Образование этилена из металлоциклопропанового комплекса никеля подробно изучено с использованием меченого дейтерием этилена [90]. Исследуя продукты бромирования металлоциклопентановых комплексов никеля, удалось доказать существование равновесия между металлоциклопентановым комплексом Ni(II) и бисолефиновым комплексом Ni(0) (рис. 20). Т.к. в ходе данного равновесия происходит снижение степени окисления координационно насыщенного комплекса Ni(II), то обра-

тимое восстановительное элиминирование сопровождается обратимым отщеплением фосфинового лиганда. Показано, что распад *бис*-олефинового комплекса Ni(0) является лимитирующей стадией процесса образования этилена из металлоциклопентанового комплекса.



**Рис. 20.** Образование этилена из металлоциклопропанового комплекса никеля

Недавно в литературе были описаны никелевые системы для селективных процессов тримеризации с участием тетрафторэтилена. Так, система Ni(COD)<sub>2</sub>/2PPh<sub>3</sub> позволяет селективно получать продукт сотримеризации этилена и тетрафторэтилена – 5,5,6,6-тетрафтор-1-гексен [91], при этом из каталитической системы выделен и охарактеризован методом РСА металлоциклический интермедиат 1 (рис. 21). Система Ni(COD)<sub>2</sub>/IPr (IPr = 1,3-*бис*-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден) позволяет проводить селективный процесс кросс-тримеризации этилена, тетрафторэтилена и альдегидов [92]; из каталитической системы выделен и охарактеризован методом РСА никеллоциклогептановый интермедиат 2 (рис. 21). Экспериментальные данные позволили авторам обеих последних работ сделать вывод о том, что реакции сотримеризации протекают по металлоциклическому механизму с участием 2,2,3,3-тетрафторметаллоциклопентановых и 2,2,3,3-тетрафтор-металлоциклогептановых комплексов Ni(II).



**Рис. 21.** Никеллоциклические интермедиаты, выделенные в системах сотримеризации тетрафторэтилена с этиленом.

Металлоциклический механизм является наиболее общепринятой гипотезой для описания реакций [2+2]-циклоприсоединения. Так, в большинстве работ, посвященных исследованию реакции [2+2]-димеризации норборнадиена [32-35] в качестве авторами предполагается образование металлоциклических интермедиатов.

### 1.3. Интермедиаты Ni(I) и их роль в металлокомплексном катализе

Соединения Ni(I) впервые были обнаружены при исследовании природы активности металлокомплексных катализаторов на основе никеля еще в 1970х годах [93]. Тем не менее, их роль до сих пор является предметом дискуссий. С одной стороны, наиболее общепринятыми являются механистические представления на основе Ni(II); при этом соединения Ni(I), формирующиеся в системе, рассматриваются только как некие спиновые метки, по которым можно судить о процессах в системе [5], либо вовсе как продукты дезактивации катализатора [75]. С другой – имеется значительное количество экспериментальных данных, свидетельствующих о активности соединений Ni(I) в каталитических реакциях поли- и олигомеризации олефинов.

Наиболее подходящим методом для изучения соединений Ni(I), являющихся парамагнитными частицами, является спектроскопия ЭПР – высокочувствительный и весьма селективный метод [94].

#### 1.3.1. Интермедиаты Ni(I) в системах на основе комплексов Ni(II)

В работах [93-98] изучено образование парамагнитных промежуточных соединений в системе Ni(acac)<sub>2</sub>/PBU<sub>3</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl в зависимости от количества диэтилхлорида алюминия (P:Ni=4:1).

При небольшом количестве диэтилхлорида алюминия (Al:Ni<4) наблюдался диамагнитный комплекс Ni(II) состава (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> (по данным электронной спектроскопии). При Al:Ni=4 происходило восстановление никеля и появлялся сигнал ЭПР от мостикового комплекса Ni(I) состава (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl·ClAlEt<sub>2</sub>. (максимум концентрации этого комплекса наблюдался при отношении Al:Ni=8). Дальнейшее увеличение количества AlEt<sub>2</sub>Cl в системе приводило к последовательному вытеснению фосфиновых лигандов из первой координационной сферы Ni(I): при отношении Al:Ni=16 основным в спектре ЭПР был сигнал, в котором разрешалась сверхтонкая структура (СТС) только от одного ядра <sup>31</sup>P. Последовательное превращение промежуточных соединений сопровождалось падением общей интегральной интенсивности спектра ЭПР в силу частичного восстановления Ni(I) до Ni(0). Те же самые соединения Ni(I) обнаружены в системах (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> / PBU<sub>3</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl [99-101].

При замене AlEt<sub>2</sub>Cl на Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H наблюдался спектр ЭПР от мостикового комплекса (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiH·HAl(*i*-Bu)<sub>2</sub>, в котором разрешалась СТС от двух эквивалентных ядер <sup>31</sup>P и двух эквивалентных мостиковых протонов [96,97,99,102]. При замене Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H

на  $\text{AlEt}_3$  сигналы гидридных комплексов  $\text{Ni(I)}$  регистрировались только на уровне шумов.

В системах  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiX}_2 / \text{AlEt}_3$  идентифицированы мостиковые комплексы  $\text{Ni(I)}$  состава  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiX}\cdot\text{XAlEt}_2$  с разнообразными фосфиновыми лигандами и ацидолигандами [95,103].

Промежуточные соединения  $\text{Ni(I)}$  также зарегистрированы при взаимодействии нафтенатного [104,105] и фенилендиимидного [106] комплексов никеля(II) с  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , а также диизопропилсалицилатного комплекса никеля(II) с реактивами Гриньяра [107]. Во всех случаях отмечалась глубокая перестройка координационной сферы никеля при понижении его степени окисления. Действием хлорида алюминия на сравнительно стабильные  $\pi$ -аллильные комплексы  $\text{Ni(II)}$  приводило к их распаду с образованием фосфиновых комплексов  $\text{Ni(I)}$  [108].

При введении пропилена в систему  $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{AlEt}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), содержащую координационно-ненасыщенные мостиковые комплексы  $\text{Ni(I)}$ , [100] происходило разрушение мостиковой связи между  $\text{Ni(I)}$  и алюминием, элиминирование одной молекулы фосфина из первой координационной сферы и координация пропилена с образованием  $\pi$ -комплекса  $\text{Ni(I)}$  состава  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiX}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_6)$  [96,97,109,110]. Температурные исследования константы равновесия позволили оценить термодинамические характеристики комплексообразования. Состав  $\pi$ -комплекса, а также сама возможность его образования зависят от природы фосфинового лиганда в исходном комплексе  $\text{Ni(I)}$ . Например, показано, что комплекс  $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiCl}$  образует с гексеном-1  $\pi$ -комплекс состава  $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiCl}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{12})$ , а трикоординационные комплексы с триизопропил- и трициклогексилфосфином состава  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}$  не образуют в этих же условиях  $\pi$ -комплексы с олефинами [111]. Инертность таких соединений к комплексообразованию обусловлена, по мнению авторов, стерическими препятствиями для внедрения олефина, а также прочностью связи  $\text{Ni-P}$ , разрыв которой требуется для замещения фосфина. Однако, под действием более сильного акцептора фосфинов,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , удалось и в этих комплексах заместить фосфин на олефин [111].

### 1.3.2. Интермедиаты $\text{Ni(I)}$ в системах на основе комплексов $\text{Ni(0)}$

Сесквигалогениды алюминия могут выполнять не только функции восстановителей и активных лигандов, но также способны выступать в качестве окислителей пере-

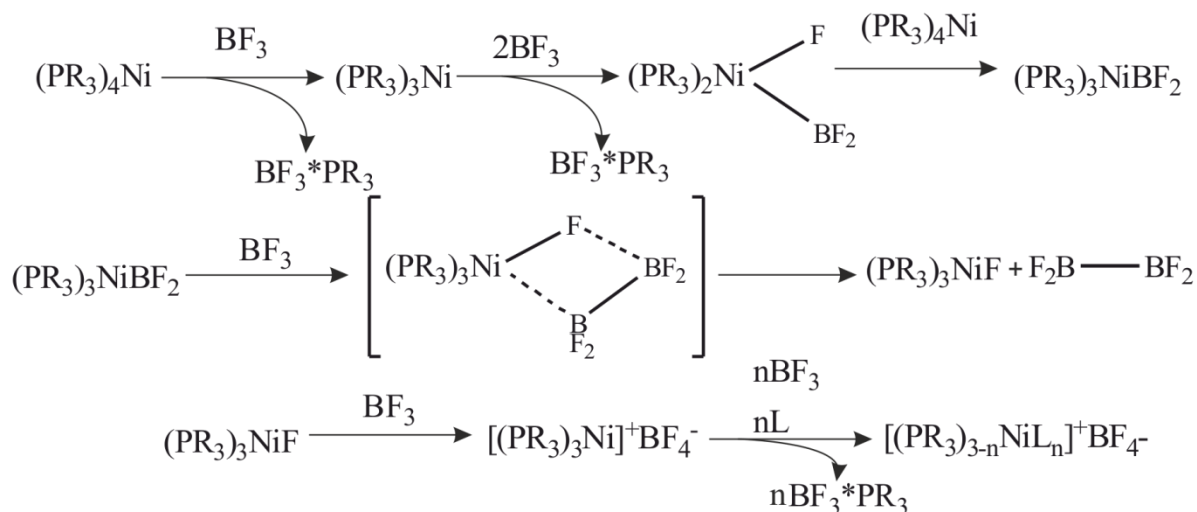
ходного металла, находящегося в восстановленном состоянии. Так, при действии этил-дихлорида алюминия на  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  ( $\text{Al}:\text{Ni}=3$  и  $1$ , соответственно) наблюдалось близкое к количественному окисление  $\text{Ni}(0)$  до  $\text{Ni}(\text{I})$  с образованием трикоординационного комплекса состава  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}^+\text{Cl}$ , обнаруженного с помощью ЭПР спектроскопии [101,109,112]. Увеличение концентрации  $\text{AlEtCl}_2$  приводило сначала к образованию мостикового комплекса  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}\cdot\text{ClAlEtCl}$ , а затем – к последовательному вытеснению фосфиновых лигандов из первой координационной сферы никеля. Аналогичные превращения наблюдались при взаимодействии  $\text{AlEtCl}_2$  с комплексом  $[(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ .

Ацидолиганд не во всех случаях способен вытеснять фосфоорганические лиганды из координационной сферы никеля. Так, при действии  $\text{AlEtCl}_2$  на  $\text{Ni}^0(\text{DPPE})_2$  ( $\text{DPPE} = 1,2\text{-бис-}(\text{дифенилфосфин})\text{этан}$ ) фосфиновые лиганды остаются в координационной сфере комплекса  $\text{Ni}(\text{I})$  даже при большом избытке  $\text{AlEtCl}_2$  [101,113]. Окисление  $\text{Ni}(0)$  с помощью  $\text{AlEtCl}_2$  в фосфитном комплексе  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$  также происходило с образованием ионных пар, катионом которых являлся комплекс  $\{\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4\}^+$  [101]. В работе [114] идентифицированы комплексы  $\text{Ni}(\text{I})$  состава  $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$ , синтезированные по реакции окисления смешанно-лигандного комплекса  $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$  с помощью алкил- и арилгалогенидов.

Доказано окисление бромидом алюминия переходного металла до  $\text{Ni}^+$  в циклооктадиеновых комплексах  $\text{Ni}(0)$  [115].

Другая кислота Льюиса, часто используемая в качестве активатора катализаторов превращения углеводородов, эфират трифторида бора, также способен выступать по отношению к  $\text{Ni}(0)$  в роли окислителя [116,117]. При действии  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  на  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  получен ряд спектров ЭПР, отнесенных к катионным комплексам никеля(I) состава  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n]^+\text{BF}_4^-$  ( $n=3,2,1$ ). Максимальные интенсивности сигналов этих комплексов наблюдались при соотношении  $\text{B}:\text{Ni}=20,60,80$  соответственно. При соотношении  $\text{B}:\text{Ni}>100$  сигнал ЭПР никеля(I) исчезал и наблюдался сигнал ферромагнитного никеля с  $g=2,2$ .

Механизм окисления фосфиновых комплексов никеля(0) эфиратом трифторида бора изучен достаточно подробно [118-121]. Результаты этих исследований обобщены рис. 22.



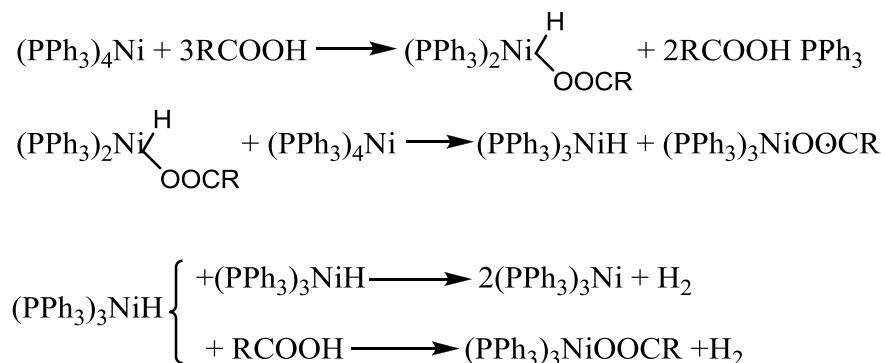
**Рис. 22.** Механизм окисления фосфиновых комплексов никеля(0) эфира трифторида бора (где  $L$  – некоторый лиганд (например, находящийся в системе диэтиловый эфир).)

На первых стадиях взаимодействия  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  с трифторидом бора происходит окислительное присоединение последнего с образованием комплекса  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{BF}_2\text{F}$ , который затем вступает в реакцию контрдиспропорционирования с имеющимся в системе комплексом  $\text{Ni}(0)$ . При этом образуются соединения  $\text{Ni}(\text{I})$ , содержащие валентные связи  $\text{Ni}-\text{F}$  и  $\text{Ni}-\text{B}$ , которые в условиях избытка  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в системе превращаются в катионные мономерные комплексы  $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{P}_n]^+\text{BF}_4^-$  ( $n=1,2,3$ ). Подобные процессы контрдиспропорционирования лежат, например, в основе метода синтеза галоидных комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  состава  $(\text{PR}_3)_n\text{NiX}$  [122]. В работе [123] показано, что контрдиспропорционирование комплексов  $\text{Ni}(0)$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  с образованием комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  является реакцией, носящей общий характер. Предложенный механизм окисления посредством эфира трифторида бора, вероятно, реализуется и в случае алюминийорганических соединений в их реакциях с комплексами  $\text{Ni}(0)$ .

В работе [124] сделан обобщающий вывод, что комплексы  $\text{Ni}(\text{I})$ , стабилизированные фосфиновыми лигандами, являются важнейшей частью никелькомплексных катализаторов олигомеризации алкенов, вне зависимости от способа формирования катализатора: реакцией окисления комплексов  $\text{Ni}(0)$  посредством кислоты Льюиса или Бренстеда, либо реакцией восстановления комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  посредством металлоорганических соединений непереходного ряда.

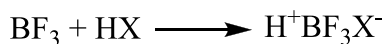
Достаточно много результатов получено при изучении методом ЭПР влияния протондонорных добавок на никелевые каталитические системы. В работах [125,126] изучено взаимодействие комплекса  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  уксусной и трифторуксусной кислотами. Показано, что концентрация образующегося комплекса  $(\text{PPh}_3)_3\text{NiOOCR}$ , а также коли-

чество выделяющегося водорода зависит от скорости прибавления уксусной кислоты к толуольному раствору комплекса  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ : чем медленнее добавляется уксусная кислота в систему, тем больше выделяется водород и тем больше концентрация карбоксилатного комплекса  $\text{Ni}(\text{I})$ . Предложена схема (рис. 23) взаимодействия соединений  $\text{Ni}(0)$  с кислотой Бренстеда.

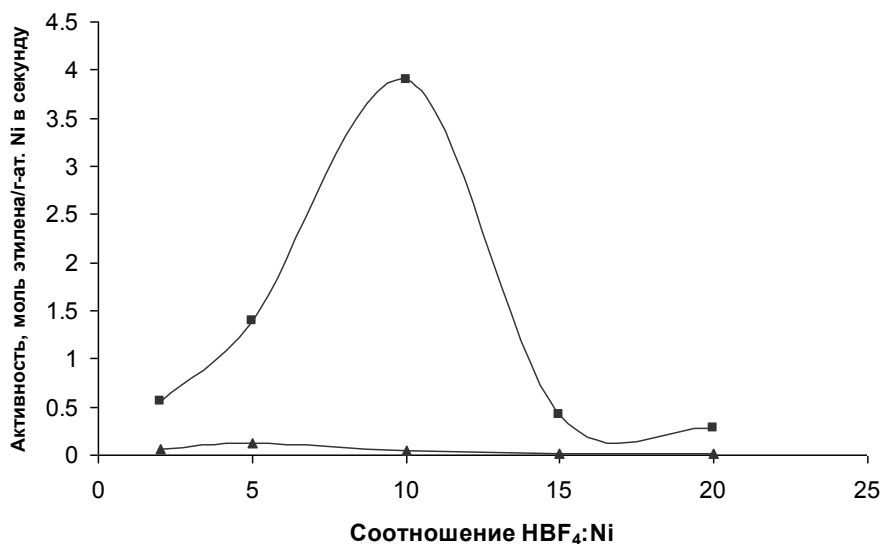


**Рис. 23.** Схема взаимодействия соединений  $\text{Ni}(0)$  с кислотой Бренстеда [125,126].

Согласно этой схеме, кислота Бренстеда присоединяется к  $\text{Ni}(0)$  в ходе процесса двухэлектронного окислительного присоединения. Полученный гидридный комплекс  $\text{Ni}(\text{II})$  вступает в реакцию контрдиспропорционирования с  $\text{Ni}(0)$ , давая карбоксилатный и гидридный комплексы  $\text{Ni}(\text{I})$ . Последний, в силу низкой стабильности гидридов  $\text{Ni}(\text{I})$  [127], достаточно быстро разлагается с выделением водорода, давая комплекс  $\text{Ni}(0)$  (который снова реагирует с кислотой Бренстеда, давая гидрид  $\text{Ni}(\text{II})$ ). Также этот гидридный комплекс может вступать в конкурирующую реакцию с кислотой Бренстеда с выделением водорода, давая карбоксилат  $\text{Ni}(\text{I})$ . В ходе исследования влияния протонодонорных соединений (спиртов) на процесс формирования катионных комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  [128,129] показано, что под действием протонодоноров сокатализатор превращается в кислоту Бренстеда:



Данная кислота обладает существенно более сильными акцепторными свойствами по отношению к фосфинам, что обеспечивает координационную ненасыщенность катионным комплексам  $\text{Ni}(\text{I})$  при гораздо меньшем количестве соединений бора.



**Рис. 24.** Зависимость активности каталитических систем (■) – Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> / HBF<sub>4</sub> и (▲) – Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / HBF<sub>4</sub> от мольного отношения HBF<sub>4</sub>:Ni в реакции олигомеризации этилена, t = 23 °С, P = 0.1 МПа.([130])

При изучении трехкомпонентной системы Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> / HBF<sub>4</sub> был установлен факт того, что активность каталитической системы в реакции олигомеризации этилена чрезвычайно сильно зависит от порядка смешивания её компонентов. Как видно из рис. 24, система, в которой к Ni(0) сначала добавляется эфират трифторида бора, проявляет более чем на порядок большую активность по сравнению с системой, где в качестве активатора сразу брали кислоту HBF<sub>4</sub>. При этом показано, что в первом случае в системе формируются катионные комплексы Ni(I), а во втором – гидридные комплексы Ni(II).

В работе [131] выделен в индивидуальном виде катионный комплекс [Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> из каталитической системы Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Показано, что этот комплекс без участия какого-либо активатора проявляет такую же активность в полимеризации стирола, что и система Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.

### 1.3.3. Ионы Ni<sup>+</sup> на гетерогенной подложке

В литературе имеется большое количество данных по исследованию гетерогенных никелевых катализаторов с помощью спектроскопии ЭПР. Так, показано [132], что термо- и фотохимическое восстановление цеолитного катализатора, которое необходимо для его активации, приводит к появлению интенсивного сигнала ЭПР от ионов Ni<sup>+</sup>. Используя термохимический способ восстановления, можно добиться практически полного перехода ионов Ni<sup>2+</sup> в Ni<sup>+</sup> [133,134]. При термическом восстановлении CaNi-Y



цеолитов в атмосфере водорода зафиксированы сигналы ЭПР двух типов [132,135], которые принадлежат иону  $\text{Ni}^+$  связанному с водородом и цеолитной подложкой в  $\alpha$  и  $\beta$  формах, соответственно. При нагревании полученных образцов до  $100^\circ\text{C}$  в вакууме наблюдается разрушение гидридов  $\text{Ni}^+$  и появление нового сигнала ЭПР, который авторы [135] отнесли к изолированному иону  $\text{Ni}^+$ , связанному с цеолитной подложкой. При введении в систему этилена наблюдалась координация олефина к  $\text{Ni}^+$ . Такие же превращения сигналов ЭПР наблюдалось при взаимодействии  $\text{CaNi}$ -Y цеолита с этиленом без предварительного восстановления катализатора, что свидетельствует о возможности чисто химического восстановления нанесенных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  олефинами [133].

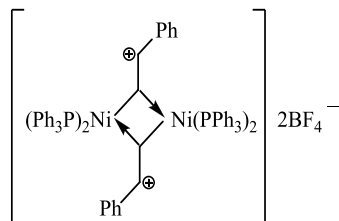
О ключевой роли ионов  $\text{Ni}^+$  в изомеризации бутена-1 на нанесенных на цеолиты [136-141] и силикагель [142] ионах  $\text{Ni}^{2+}$  сообщалось в работах [132,142]. Описаны комплексы ионов  $\text{Ni}^+$  с этиленом [144,145]. В работах [146,147] методом ЭПР подробно изучены комплексы  $\text{Ni}^+$ , полученные восстановлением триметилфосфином ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , нанесенных на оксид кремния. Показано, что в зависимости от давления паров триметилфосфина возможно селективное введение 4, 2 и 1 молекул в координационную сферу никеля(I). Выводы о строении полученных комплексов были сделаны на основании последовательного анализа параметров спектров ЭПР [147].

В работе [118] изучена каталитическая система  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EtAlCl}_2$ . Показано, что активация этилалюминийдихлоридом приводит к формированию на подложке комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$ , устойчивых при комнатной и более низкой температурах. Добавление в систему аллилбензола, димеризующегося на ней, приводит к изменению параметров сигнала ЭПР, свидетельствующего о том, что молекулы аллилбензола вступают во взаимодействие с комплексом  $\text{Ni}(\text{I})$ .

#### **1.3.4. Роль комплексов $\text{Ni}(\text{I})$ в процессах олигомеризации и полимеризации алкенов и алкинов**

В работе [131] методами УФ- и ЭПР-спектроскопии изучено взаимодействие индивидуального комплекса  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$  со стиролом. Показано, что при эквимольных соотношениях стирол: $\text{Ni}(\text{I})$  происходит координация стирола к  $\text{Ni}(\text{I})$ , сигнал ЭПР от которого сразу исчезает, и одновременно появляются сигналы в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре в области 130-160 м.д., характерные для аренииевых катионов [148]. При добавлении в систему триэтилфосфита вновь появляется интенсивный сигнал ЭПР, но, в этом случае,

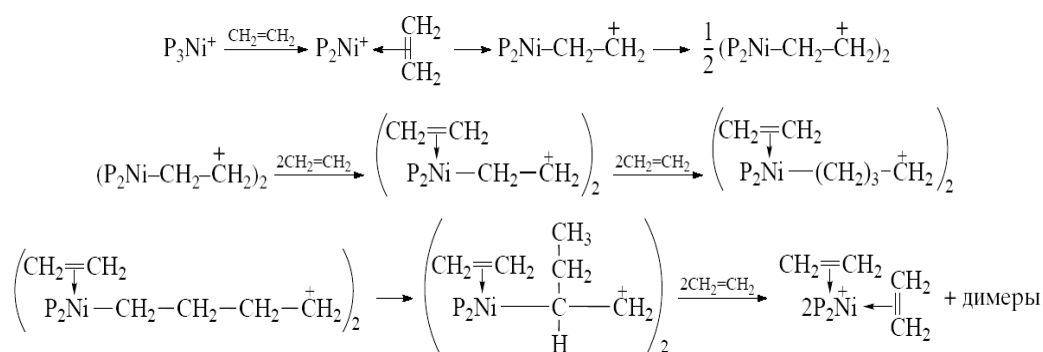
от координационно насыщенного комплекса Ni(I) смешанного состава  $[(PPh_3)_2Ni(P(OEt)_3)_2]BF_4$ . Было высказано предположение, что вследствие переноса положительного заряда с иона Ni(I) на  $\beta$ -углеродный атом стирола, образующийся в первый момент  $\pi$ -комплекс быстро трансформируется в  $\sigma$ -карбокатионный комплекс Ni(I), который находится в растворе толуола в виде диамагнитного димера:



Под действием триэтилфосфита происходит диссоциация димера на парамагнитные моноядерные комплексы Ni(I) смешанного состава.

При взаимодействии избытка стирола с катионным комплексом  $[Ni(PPh_3)_3]BF_4$  происходит активная олигомеризация стирола, которая мгновенно прекращается после введения в систему каталитического яда – триэтилфосфита. Высказано предположение [131], что  $\sigma$ -карбокатионные комплексы образуются также с пропиленом и этиленом, но зарегистрировать их методом УФ – спектроскопии не представляется возможным вследствие их высокой реакционной способности и, следовательно, малой концентрации.

На основании совокупности полученных данных авторы [131] предложили следующую схему активации и превращения олефиновых углеводородов (рис. 25) на примере этилена, в основе которой лежит координационно-ионный механизм. В схеме опущены анион  $BF_4^-$  и кислота Льюиса  $VF_3 \cdot OEt_2$ , которая в данных условиях выполняет только функцию акцептора фосфинов, представленных на схеме в виде символа P.



**Рис. 25.** Схема активации и превращения олефиновых углеводородов с участием катионных комплексов Ni(I) [131].

Данная схема олигомеризации имеет принципиальные отличия от общепринятых представлений:

1. Активация алкена и реакция его олигомеризации происходят на катионных комплексах Ni(I), а не на гидридных или катионных алкильных комплексах Ni(II); формирование связи Ni-C и зарождение цепи происходит в результате переноса положительного заряда с металла на  $\beta$ -углеродный атом координированного алкена, а не вследствие внедрения алкена по связи Ni-H.

2. Носителем цепи является катион  $Ni^+$ , а не гидрид  $[H-Ni]^+$ .

При исследовании олигомеризации фенилацетилена на комплексе  $CpNi^I(PPh_3)_2$  ( $Cp = \eta^5$ -циклопентадиенил) без участия сокатализатора [149] установлено, что добавление фенилацетилена к  $CpNi(PPh_3)_2$  приводит к образованию комплекса  $CpNi(PhCCH)_2$ , который существует в виде двух изомеров, отличающихся положением фенилацетиленовых лигандов друг относительно друга. По истечению некоторого индукционного периода сигнал ЭПР от этих комплексов исчезает, однако введение в систему триэтилфосфита приводит к мгновенному появлению интенсивного сигнала ЭПР от координационно насыщенного комплекса  $CpNi(P(OEt)_3)_2$  и прекращению олигомеризации. Авторы [149] объясняют это явление образованием кластеров, подобных тем, что были ранее обнаружены в системе  $NiCp_2/LiCH_3/MeC\equiv CMe$  [150]. Принимая во внимание данные более ранних исследований реакций дифенилацетилена на никелевых катализаторах [151], в которых показано, что тримеризация алкинов включает в себя образование металлоциклических соединений, авторы [149] предложили схему механизма олигомеризации фенилацетилена (рис. 26):

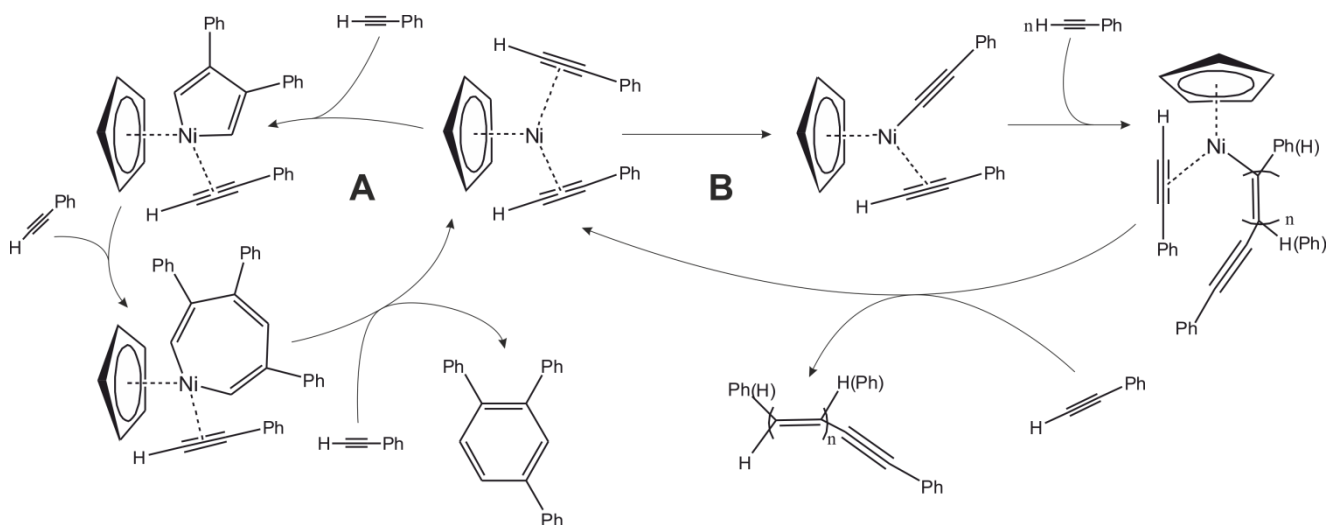
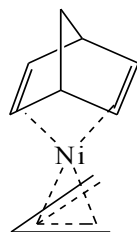


Рис. 26. Схема олигомеризации фенилацетилена с участием циклопентадиенильных комплексов Ni(I) и Ni(III) [151].

В каталитическом цикле тримеризации фенилацетилена (**A**, рис. 26) реализуются стадии последовательного превращения  $\pi$ -комплекса Ni(I) в металлоциклопентадиеновый и металлоциклогептатриеновый комплексы Ni(III), соответственно. Замыкание углеродного цикла приводит к образованию несимметричного 1,2,4-трифенилбензола и восстановлению исходного  $\pi$ -комплекса Ni(I). В каталитическом цикле линейной олигомеризации (**B**, рис. 26) происходит окислительное присоединение молекулы фенилацетилена к Ni(I) с образованием гидридного комплекса Ni(III). Последующее внедрение молекул фенилацетилена по связи Ni-C и восстановительное элиминирование приводит к образованию линейных олигомеров и регенерации исходного  $\pi$ -комплекса Ni(I). Таким образом, в предложенном механизме отражены окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся чередованием Ni(I) и Ni(III).

В работах [35,152-154] было показано, что при взаимодействии  $\eta^3$ -аллильных комплексов никеля Ni( $\eta^3$ -all)<sub>2</sub> (all=C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 1-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 2-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) с норборнадиеном-2,5 происходит образование парамагнитного комплекса никеля(I) без участия традиционных стабилизирующих лигандов. Спектр ЭПР комплекса никеля (I) характеризуется трехосной анизотропией g-фактора. Для комплекса Ni(I) авторы [35,152-154] предлагают следующую структуру:



Было показано, что концентрация Ni(I) в системе в ходе каталитической реакции превращения норборнадиена является практически стационарной, но резко снижается после исчерпания субстрата. Эти наблюдения позволили авторам сделать вывод о том, что соединения Ni(I) могут являться интермедиатами каталитического процесса [2+2]-димеризации норборнадиена.

Необходимо также отметить, что согласно современным представлениям, взаимопревращение соединений никеля в степенях окисления +1 и +3 является также ключевым в механизме функционирования фермента [NiFe]-гидрогеназы [155].

#### 1.4. Заключение

Анализ работ, посвящённых никелькомплексным катализаторам превращения ненасыщенных углеводородов, позволяет сделать заключение о том, что разработка новых никелькомплексных каталитических систем для поли- и олигомеризации олефинов по-прежнему является актуальной задачей. С целью повышения активности и селективности каталитических систем, предпринимаются значительные усилия по созданию и исследованию свойств новых лигандов, а также их влияния на свойства катализатора (см. обзоры [14, 38, 40, 156-160]), изучается структура и свойства наиболее часто используемого сокатализатора – MAO [161], а также ведется поиск новых эффективных сокатализаторов [162]. Ведутся успешные работы по разработке методов гетерогенизации изначально гомогенных каталитических систем. [163 ;164; 165].

Проанализировав указанные выше обзорные статьи, можно сделать вывод, что, пожалуй, наибольшее количество работ в области гомогенного никелькомплексного катализа посвящено созданию и исследованию каталитических систем, в которых применяются  $\alpha$ -дииминовые и N,N'-бис-(имино)пиридиновые лиганды. Важным преимуществом данных лигандов является то, что они предоставляют чрезвычайно большие возможности прецизионного варьирования своих стерических и электронных свойств путем внесения изменений в их структуру, что позволяет осуществлять синтез полимеров с заданными свойствами, в том числе, с разветвленной полимерной цепью [27].

Согласно классическим представлениям о механизме функционирования каталитических систем с дииминовыми лигандами, эти лиганды рассматриваются как инертные и не изменяющиеся в каталитическом процессе «молекулы-гости», основным параметром которых являются их стерические свойства [27, 71, 72, 75]. Однако, дииминовые лиганды являются редокс-активными молекулами и способны легко принимать электрон, находясь в координационной сфере различных металлов [166-175], в том числе, и никеля [173-175]. Как известно, редокс-активные лиганды существенно влияют на свойства каталитических систем [176]. В ряде работ было показано, что данные лиганды могут легко претерпевать трансформацию в координационной сфере никеля, взаимодействия с координированным к никелю углеводородным лигандом [177-181], т.е. была принципиально продемонстрирована возможность активного участия  $\alpha$ -дииминового лиганда в процессах, происходящих в никелевых каталитических системах.

Несмотря на признанную перспективность каталитических систем брукхартовского типа, они обладают существенным недостатком, связанным с необходимостью использования очень большого количества метилалюмоксана, что в значительной степени определяет стоимость технологического процесса, а также потенциально является источником загрязнения полимера, усложняя его очистку. Таким образом, снижение количества сокатализатора – одна из важнейших задач, которую требуется решить для усовершенствования каталитических систем, использующих дииминовые лиганды. Совершенствование способов активации катализаторов требует детального понимания происходящих в каталитической системе процессов, установление роли соединений никеля в разных степенях окисления (в т.ч. и малоизученной в этих систем Ni(0)), а также изучение проявления редокс-активных свойств лиганда в процессе катализа.

Современные требования к дизайну катализаторов предполагают разработку высокоэффективных атомноэкономных систем с возможностью управления параметрами каталитического процесса, основанной на фундаментальных представлениях о его механизме.

Среди исследователей общепринятым является представление о том, что каталитически активный комплекс должен иметь связь Ni-C или Ni-H, которая либо содержится непосредственно в предшественнике катализатора (прежде всего, нейтральные катализаторы олиго- [6-8,12] и полимеризации [13, 16] олефинов), либо формируется *in situ* в результате активации исходных комплексов Ni(II) с помощью сокатализаторов – алюминийорганических соединений, главная роль которых рассматривается большинством авторов в качестве доноров алкильных групп. [5,16,60,71,72,75,182] В некотором смысле особняком стоит химия «голового» никеля, описанная Г.Вилке [9, 183-185], где предполагалось, что связь Ni-C формируется в результате непосредственного взаимодействия предшественника катализатора с субстратом.

Однако, еще в 70-е годы появилась серия работ, [186,187] в которых было показано, что системы, основанные на комплексах никеля(0), активированные безалкильными кислотами Льюиса (таких как  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  или  $\text{AlBr}_3$ ), могут проявлять в олигомеризации олефинов большую активность, чем аналогичные системы, основанные на классическом сочетании Ni(II) и донора алкильных групп. В параграфе 1.3.2 рассмотрено значительное количество литературных данных, свидетельствующих о том, что активация переходного металла в этих условиях сопровождается близким к количественному окислением Ni(0) до Ni(I), который стабилизируется в растворе в форме катионных

комплексов. Таким образом, объясняя активность этих систем, следует исходить из того, что связь металл-углерод возникает вследствие взаимодействия этих катионных комплексов Ni(I) с субстратом.

Отсутствие необходимости использования алкилирующего агента для активации катализатора является важным фактором соответствия каталитических систем современным критериям атомно-экономичных процессов и зеленой химии [188]. Значительного улучшения экологичности каталитических процессов можно также достичь путем использования принципов химии «голового» никеля [9,183-185,189]. В соответствии с данной концепцией, в каталитической системе формируют ближайшие «безлигандные» (стабилизированные углеводородными лигандами) предшественники катализатора, а необходимые для обеспечения селективности процесса лиганды добавляются в строго необходимом количестве. По сравнению с подходом [182,186,187,190,191], где в качестве исходных использовались тетраakis-фосфиновые комплексы Ni(0), это позволяет значительно снизить количество сокатализатора и уменьшить используемое количество лиганда.

С целью развития представлений об активации и функционировании «безлигандных» каталитических систем для превращения олефиновых углеводородов, в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- Изучить физическими и физико-химическими методами процессы, происходящие при активации Ni(COD)<sub>2</sub> посредством безалкильной кислоты Льюиса – BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>;
- Исследовать активность «безлигандной» системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в реакциях превращения циклических и линейных углеводородов;
- Исследовать механизм модифицирования α-дииминовыми лигандами каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>;
- Исследовать активность каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/DAB (где **DAB** – α-дииминный лиганд) в реакции полимеризации этилена;
- Исследовать роль парамагнитных интермедиатов, в том числе комплексов Ni(I), в процессах формирования и функционирования никелькомплексных катализаторов.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Очистка растворителей, реагентов и газов.

**Толуол, бензол** [192] очищали от примесей серусодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушили над пятиокисью фосфора, перегоняли над натрием. После этого толуол (бензол) хранили над металлическим натрием в атмосфере аргона в шленк-сосуде. Непосредственно перед использованием толуол (бензол) очищали методом кетильной [193] сушки с использованием специальной насадки для перегонки растворителей. Для проведения синтезом соединений Ni(0) толуол переконденсировали в вакууме над кетильным радикалом.

**Гексан** [192] очищали встряхиванием со смесью концентрированной серной и азотной кислот 2-3 раза. Если в растворе обнаруживали примеси олефинов, то растворитель обрабатывали концентрированным раствором перманганата калия в 10%-ной серной кислоте до тех пор, пока перманганат калия не показывал отрицательной реакции на олефины. Растворитель тщательно промывали водой, раствором карбоната натрия, сушили над хлористым кальцием в течение суток и перегоняли в аргоне над натрием, хранили над натриевым зеркалом запаянным в ампулы.

**Этиловый спирт** [192]. Спирт-ректификат (1 литр) кипятили с серной кислотой (8 мл кислоты,  $d = 1,84$ , доводили водой до 25 мл) для удаления непредельных соединений. Перегоняли над щелочью для нейтрализации кислоты (5 г. КОН на 1 литр) и затем кипятили на водяной бане со щелочным раствором оксида серебра (10 г.  $\text{AgNO}_3$ , 20 г. КОН на 1 литр воды) для окисления альдегидов. После фильтрования спирт перегоняли с дефлегматором, а затем на ректификационной колонке. Для удаления следов влаги из абсолютированного спирта использовали следующий способ: 60 мл абсолютированного этанола, 5 г. магниевой стружки и несколько капель  $\text{CCl}_4$  (для инициирования реакции) кипятили с обратным холодильником до тех пор, пока магний не растворился. Затем добавляли еще 900 мл этанола, кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа и отгоняли спирт.

Этиловый и метиловый спирты, которые использовались в качестве растворителей при синтезе дииминовых соединений, использовались без предварительной очистки.



**Диэтиловый эфир и ТГФ** [192] могут содержать воду, спирт, перекиси (из-за длительного хранения). Наличие перекисей устанавливали встряхиванием серного эфира (несколько капель с равным количеством 2% иодида калия, подкисленного соляной кислотой). Появление коричневого окрашивания указывало на наличие перекисей. Для их удаления эфир встряхивали с раствором  $\text{FeSO}_4$ . После этого эфир встряхивали с 5% раствором щелочи в воде. Промытый эфир сушили в течение суток над хлористым кальцием, отфильтровывали, сушили сутки над металлическим натрием, перегоняли над натрием в атмосфере аргона. Хранили над натрием. Непосредственно перед использованием диэтиловый эфир и ТГФ очищали методом кетильной [193] сушки с использованием специальной насадки для перегонки растворителей. Для проведения синтеза соединений  $\text{Ni}(0)$  диэтиловый эфир переконденсировали в вакууме над кетильным радикалом.

**Эфират трифторида бора** перегоняли в вакууме ( $T = 60^\circ\text{C}/90$  мм.рт.ст.) над гидридом кальция, хранили в запаянных ампулах в темном месте. Перед употреблением эфират трехфтористого бора перегоняли в атмосфере аргона над гидридом кальция.

**Триэтилалюминий** был использован промышленного производства. Перед использованием его очищали путем перегонки в вакууме  $T_{\text{кип.}} = 48-49^\circ\text{C}/1$  мм.рт.ст. Все операции с триэтилалюминием выполняли в атмосфере аргона. В опытах триэтилалюминий использовали в виде растворов в *n*-гептане, которые хранили в атмосфере аргона запаянными в ампулы. Концентрацию триэтилалюминия определяли трилометрически по алюминию [194].

**Метилалюмоксан (MAO)** использовали в виде раствора в толуоле (1,72M) промышленного производства (Aldrich). Хранили запаянным в ампулы в атмосфере аргона. Все операции с MAO производили в атмосфере аргона.

**Металлические литий и натрий** перед работой протирались сухой бумагой и очищались скальпелем. Натриевая дробь готовилась встряхиванием натрия в толуоле при температуре кипения последнего. При надобности толуол удалялся под вакуумом и дробь хранилась под аргоном в шленк-пальце.

**1,5-циклооктадиен (COD)** перегоняли под вакуумом ( $T_{\text{кип.}} = 50-52^\circ\text{C}/25$  мм.рт.ст.), хранили в атмосфере аргона над молекулярными ситами (Aldrich 3A).

**2,6-диизопропиланилин, 2,6-диметиланилин** перегоняли под вакуумом в атмосфере аргона. Хранили запаянным в ампулы в темном месте.

**Глиоксаль** был использован в виде 40% водного раствора промышленного производства (Merck) без предварительной подготовки.

**2,3-бутандион** промышленного производства (Aldrich) был использован без дополнительной подготовки.

**Этилен** полимеризационной степени чистоты использовали без дополнительной очистки.

**Аргон** очищали от влаги и кислорода последовательным пропусканием через колонки, заполненные пятиокисью фосфора, гранулированной щелочью, молекулярными ситами СаА, индикатором влажности и порошком меди, нагретым до 500°C.

Все **дейтерированные растворители** производства Merck использовались без предварительной подготовки.

## **2.2. Методика проведения эксперимента и анализа**

Все операции и процедуры проводили с применением стандартной Шленк-технологии на аргонно-вакуумной двухрукавной стеклянной линии. Растворители и летучие компоненты систем вводили методом переконденсации, твердые компоненты вносили из запаянных ампул. Взаимодействия между комплексами и компонентами каталитических систем проводили в стеклянных пальцеобразных сосудах, предварительно прокаленных газовой горелкой в вакууме и заполненных аргоном. Перемешивание проводилось при помощи магнитной мешалки и магнитных якорей, покрытых тефлоновой оболочкой.

**Спектры ЭПР** снимали на спектрометрах PS-100X (рабочая частота 9,6 ГГц) и SMS 8400 (рабочая частота 9,6 ГГц) при температуре кипения жидкого азота и комнатной температуре в ампулах диаметром 3мм., при температуре кипения жидкого азота. В качестве эталона использовали Mn(II) в MgO иДФПГ. Параметры ЭПР определяли по характеристичным точкам [195] на спектрах ЭПР, и затем уточняли их, используя прием визуального сопоставления теоретических спектров с экспериментальными. Теоретические спектры рассчитывали по оригинальной программе, разработанной В. В. Сараевым и П. Г. Лазаревым. Концентрацию ионов Ni(I) определяли, сопоставляя интегральные интенсивности исследуемого и эталонного образца путем двукратного интегрирования спектра ЭПР. В качестве эталонов сравнения использовали монокристалл  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Спектры ЯМР** снимали при 25 ° на спектрометрах Bruker AVANCE 600, Bruker AVANCE 500 и Bruker AVANCE 400 в запаянных в вакууме ампулах. Для надежного отнесения сигналов и интерпретации спектров использовали методики APT, DEPT, COSY, NOESY, TOCSY, HSQC, HMBC

**Колебательные спектры** снимали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в таблетках из KBr, прессованных в инертной среде или в вазелиновом масле между ZnSe окнами.

Анализ **методом ГЖХ** проводили на газожидкостном хроматографе “Галс 311” с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка, 15 м, HP-5). **ГХМС анализ** проводили с использованием спектрометра Shimadzu GCMS-2010 Plus, снабженного идентичной капиллярной колонкой.

**Превращение циклооктадиена в атмосфере аргона.** В реакционный термостабируемый сосуд в атмосфере аргона помещали последовательно циклооктадиен, растворитель, навеску комплекса никеля и эфират трифторида бора. Сосуд закрывали пробкой, помещали на магнитную мешалку и вели реакцию при интенсивном перемешивании. Каждые несколько минут отбирали пробы для ГЖХ анализа, которые перед вводом в хроматограф хранили в морозильной камере. По окончании опыта катализатор разлагали водой, отделяли органический слой, который затем сушили над хлористым кальцием, продукты превращения подвергали фракционной перегонке под вакуумом.

**Превращение циклооктадиена в атмосфере этилена** вели аналогичным образом, но в качестве реакционного сосуда использовали сосуд типа “утка”, в который подавали этилен из баллона под давлением 0,2 МПа. Перемешивание в этом случае осуществлялось с помощью лабораторного шейкера Biosan QS-10. Для достижения необходимого давления в опытах с дейтерозетиленом, его предварительно замораживали в металлическом пальцеобразном сосуде, снабженном краном и манометром, затем осторожно нагревали и контролировали нагрев на таком уровне, чтобы поддерживать постоянное давление дейтерозэтилена в системе.

**Полимеризация норборнена.** В круглодонную шленк-колбу, заполненную аргоном последовательно помещали навеску катализатора, растворитель, норборнен и эфират трифторида бора. Все каталитические эксперименты проводили при мольном соотношении NB:Ni = 5000, NB: толуол = 1. Масса норборнена в каждом эксперименте со-

ставляла 50 г. Расчеты кинетических данных проводили по трем однотипным экспериментам.

При **кинетических исследованиях методом ИК-спектроскопии** использовали проточную кювету из KBr (0.1 мм) или датчик МНВПО ZnSe, подключенные к реактору капиллярной полиэтиленовой линией. Мертвый объем системы составлял 0.6 мл. Циркуляция в линии спектрометра достигалась путем создания градиента давления аргонном, без применения каких либо механических устройств.

**Вязкость** измеряли с применением вискозиметра Уббелодде, растворитель-хлорбензол. Термограммы дифференциально-сканирующей калориметрии получали на приборе Netzsch Jupiter STA 449 F3 при скорости нагревания 10 град/мин.

**Турбидиметрическое титрование растворов полинорборена.** Из каталитической системы через равные промежутки времени отбирались аликвоты объемом 2 мл. В качестве осадителя добавляли н-бутанол. Измерение светопропускания производили с помощью фотоколориметра КФК-2.

**Полимеризация этилена.** В шленк-сосуд, заполненный аргонном, помещали навеску предшественника катализатора и растворитель. Затем полученный раствор (либо суспензию) перемещали в лабораторный автоклав Buchi Miniclave Steel с реактором из боросиликатного стекла объемом 300 мл. После этого в автоклав быстро добавляли сокатализатор, раствор дегазировали путем вакуумирования и насыщали этиленом до  $P_{изб}=2.5$  атм. Измерение поглощения этилена в ходе реакции проводилось с помощью расходомера Bronkhorst EL-FLOW, откалиброванного на измерение поглощения этилена.

По истечении 30 минут автоклав вскрывали и прекращали реакцию путем введения в систему изопропанола. Выпавший при этом осадок полиэтилена промывали разбавленной азотной кислотой, раствором щелочи и ацетоном.

**Расчеты энергии и оптимизация геометрии комплексов никеля** производились с помощью программного пакета ORCA v.3.0.2. [196] в приближении DFT BP86 с использованием алгоритма RI (resolution of the identity approximation). Для атома никеля использовался базисный набор TZVPP, для остальных атомов – def2-TZVP.

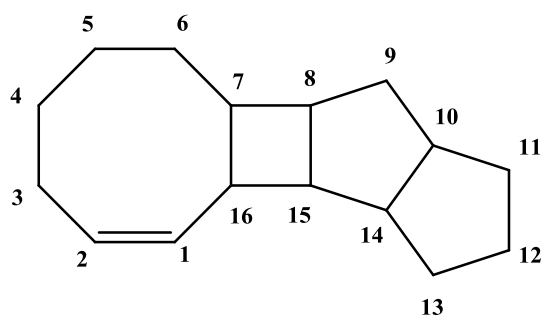
### 2.2.1. Идентификация продуктов превращения циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> [197]

**Продукт 1:** NMR C<sup>13</sup> (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K, (рис. 87 в Приложении)):  $\delta$  = 50.90 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 132.85 Hz, C1), 134.68 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 160.68 Hz, C2), 129.55 (d <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 160.92 Hz, C3), 41.25 (t <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 130.80 Hz, C4), 40.40 (d <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 139.46 Hz, C5), 35.92 (t <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 128.32 Hz, C6), 25.46 (t <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 128.09 Hz, C7), 32.56 (d <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 127.41 Hz, C8) ppm. NMR H<sup>1</sup> (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K, (рис. 86 в Приложении)):  $\delta$  = 3.15 (m, 1H1); 5.55 (m, 1H2); 5.49 (m, 1H3); 2.58 – 2.63 (m, 2H4); 1.90-2.02 (m, 1H5); 1.65-1.69 (m, 2H6); 1.29-1.39 (m, 2H7); 1.42-1.46(m, 2H8) ppm [198,199].

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 51(15.3), 65(15.9), 66(44.2), 67(43.1), 79(100), 80(86.9), 93(31.8), 108(37.6) (рис. 88 в Приложении) [200].

**Продукт 2.** Информация о продукте **2** отсутствует в базах данных [200], таким образом, можно утверждать, что **2** был выделен нами впервые. Для структурных исследований продукт **2** был выделен в индивидуальном виде с использованием фракционной вакуумной перегонки и последующей колоночной жидкостной хроматографии. Наибольшую концентрацию продукта **2** по данным GC-MS содержит фракция с температурой кипения 95-100 °C / 5·10<sup>-2</sup> мм.рт.ст. Полученную фракцию хроматографировали на колонке с силикагелем. Полученный таким образом продукт по данным GC-MS состоит не менее чем на 97% из смеси двух изомеров продукта **2** – **2A** и **2B** в соотношении (3:2). Разделить полученную смесь методом жидкостной препаративной хроматографии нам не удалось. Анализируя масс-спектры изомеров **2A** и **2B** можно отметить, что набор пиков от ионизированных фрагментов молекулы является идентичным, незначительные различия наблюдаются только в относительной интенсивности пиков. Данное обстоятельство для насыщенных циклоалканов, как правило, свидетельствует о пространственной природе изомеров, имеющих набор циклов одинакового размера. В MS-спектре (рис. 94 в Приложении) отчетливо идентифицируется молекулярный ион с  $m/z=216$ . Наиболее интенсивным является пик иона с  $m/z = 175$ , интенсивность пика от иона с  $m/z = 108$  составляет порядка 28 %. Таким образом, продукт **2** нельзя отнести ни к одному из димеров циклооктадиена, известных из литературы [36, 201-204]. Полученный нами масс спектр не удалось найти как в коммерческой, так и в открытой базах данных [200].

При анализе MS-спектра видно, что первичная фрагментация полученного продукта происходит по связям с узловыми атомами углерода циклопентановых фрагментов молекулы с последующим отщеплением алкильных остатков и алкенов, что характерно для полициклических насыщенных соединений с циклами размера порядка C4-C8 [205.206]. Для дополнения полученных из MS-спектров данных строение соединения **2** изучено методом ЯМР спектроскопии с использованием методик DEPT, COSY, NOESY, TOCSY, HMQC, HSQC, HMPC.



В спектре  $C^{13}$  (рис. 90 в Приложении) разрешается два набора сигналов, с относительной интенсивностью 3:2, что соответствует содержанию изомеров **2A** и **2B** в анализируемой смеси по данным GC. Таким образом, используя разность в интенсивностях мы смогли разделить две группы сигналов в спектре ЯМР, с отнесением каждой группы к конкретному изомеру. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР гетероядерной корреляции в качестве отправных точек использовали сигналы от атомов углерода и водорода при двойной связи и атома углерода C16. Комплексный анализ спектров DEPT, COSY, NOESY, TOCSY, HMQC, HSQC, HMPC (спектры HMQC и COSY, рис. 91-93 в Приложении) позволил однозначно отнести сигналы указанных атомов углерода и атомов водорода, связанных с ними. Дальнейшее отнесение сигналов в спектрах проводили по общепринятому алгоритму. Константы спин-спинового взаимодействия определяли из спектра HMQC без гетероядерной развязки.

В спектре ИК соединения **2** проявляется группа слабых полос в области 900-923 $cm^{-1}$ , которые можно отнести к скелетным колебаниям циклобутанового кольца [207,208].

**2A:** NMR  $C^{13}$  (176 MHz,  $CDCl_3$ , 203 K):  $\delta$  = 128.19 (d,  $^1J_{C,H}$  = 156 Hz, C1), 135.17 (d,  $^1J_{C,H}$  = 155 Hz, C2), 39.76 (dd  $^1J_{C,H}$  = 131 Hz,  $^1J_{C,H'}$  = 129 Hz, C3), 32.58 (dd  $^1J_{C,H}$  = 130 Hz,  $^1J_{C,H'}$  = 124 Hz, C4), 25.81 (dd  $^1J_{C,H}$  = 132 Hz,  $^1J_{C,H'}$  = 109 Hz, C5), 32.13 (dd  $^1J_{C,H}$  = 131 Hz,  $^1J_{C,H'}$  = 129 Hz, C6), 45.96 (d  $^1J_{C,H}$  = 132 Hz, C7), 52.93 (d  $^1J_{C,H}$  = 132 Hz, C8), 33.71 (m, C9), 44.25 (d  $^1J_{C,H}$  = 131 Hz, C10), 33.56 (dd  $^1J_{C,H}$  = 133 Hz,  $^1J_{C,H'}$  = 121 Hz, C11), 33.47 (dd

$^1J_{C,H} = 125$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 126$  Hz, C12), 33.65 (m, C13), 48.30 (d  $^1J_{C,H} = 131$  Hz, C14), 53.89 (d  $^1J_{C,H} = 129$  Hz, C15), 51.65 (d  $^1J_{C,H} = 132.5$  Hz, C16) ppm.

NMR H<sup>1</sup> (рис. 89 в Приложении, 700 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K):  $\delta = 5.50$  (m, H1); 5.60 (m, H2); 2.54 (m, H3), 2.14 (m, H3'); 1.69 (m, H4), 1.17 (m, H'4); 1.50 (m, H5); 1.90 (m, H6); 1.16 (m, H'6), 2.34 (m, H7); 1.27 (m, H8); 1.52 (m, H9), 1.31 (m, H'9); 2.39 (m, H10); 1.72 (m, H11), 1.11 (m, H'11); 1.82 (m, H12), 1.00 (m, H'12); 1.50 (m, H13), 1.32 (m, H'13); 2.1 (m, H14), 1.35 (m, H15), 3.1 (m, H16) ppm.

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 55(12.5), 67(68.2), 80(71.8), 91(30.5), 93(31.3), 107(27.8), 119(7.56), 134(17.3), 147(5.9), 175(100), 187(3.2), 216(12.9).

HRMS C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> : Рассчитано – 216.1878, Измерено – 216,18726.

**2B:** NMR C<sup>13</sup> (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K):  $\delta = 128.26$  (d,  $^1J_{C,H} = 156$  Hz, C1), 135.02 (d,  $^1J_{C,H} = 155$  Hz, C2), 39.99 (dd  $^1J_{C,H} = 129$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 129$  Hz, C3), 32.53 (dd  $^1J_{C,H} = 142$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 126$  Hz, C4), 25.93 (dd  $^1J_{C,H} = 129$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 109$  Hz, C5), 32.53 (dd  $^1J_{C,H} = 120$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 125$  Hz, C6), 45.76 (dd  $^1J_{C,H} = 133$  Hz, C7), 53.59 (d  $^1J_{C,H} = 132$  Hz, C8), 34.24 (m, C9) 44.29 (d  $^1J_{C,H} = 133$  Hz, C10), 33.86 (dd  $^1J_{C,H} = 130$  Hz,  $^1J_{C,H'} = 124$  Hz, C11) 33.62 (m, C12), 34.00 (m, C13), 49.05 (d  $^1J_{C,H} = 130$  Hz, C14), 54.68 (d  $^1J_{C,H} = 120$  Hz, C15), 51.63 (d  $^1J_{C,H} = 132.5$  Hz, C16) ppm. NMR H<sup>1</sup> (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K):  $\delta = 5.50$  (m, H1); 5.59 (m, H2); 2.53 (m, H3), 2.08 (m, H3'); 1.69 (m, H4), 1.17 (m, H'4); 1.51 (m, H5); 1.92 (m, H6), 1.17 (m, H'6); 2.26 (m, H7); 1.25 (m, H8); 1.77(m, H9), 1.19(m, H'9); 2.36 (m, H10); 1.84 (m, H11), 1.02 (m, H'11); 1.58 (m, H12), 1.41 (m, H'12); 1.57 (m, H13), 1.36 (m, H'13); 2.00 (m, H14); 1.33 (m, H15); 3.1 (m, H16) ppm.

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 55(12.9), 67(70.9), 80(70.9), 91(30.5), 93(31.1), 107(27.5), 119(7.25), 134(15.8), 147(5.3), 175(100), 187(2.8), 216(11.0).

HRMS C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> : Рассчитано – 216.1878, Измерено – 216,18693

Для смеси **A** и **B**.

IR (Film):  $\nu(\text{C-H st}) = 3045$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H al}) = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 2858 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=C st}) = 1614$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CH}_2 \delta) = 3045$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-C } \gamma) = 925$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CH}_2 \gamma) = 712$  cm<sup>-1</sup>.

**Продукт 3 (смесь стереоизомеров).**

NMR C<sup>13</sup> (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 203 K):  $\delta = 139.17$ , 137.79, 135.06, 132,7 (s, четвертичные атомы C), 127.71, 126.07, 125.84, 124, 33 (d) ppm. [183]

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 44(8.6), 55(15.7), 67(34.4), 79(61.4), 91(57.5), 107(34.0), 119(25.1), 134(100.0), 173(9.9), 175(10.4), 216(25.3) [183]

**Продукт 4.** NMR  $C^{13}$  (176 MHz,  $CDCl_3$ , 203 K):  $\delta = 26.24, 26.42, 27.14, 27.95, 28.45, 29.32, 30.96, 32.34$  (8CH<sub>2</sub>), 37.78, 41.84, 48.16, 48.9, 127.9, 128.02, 131.06, 133.9 (8CH) ppm.

NMR  $H^1$  (700 MHz,  $CDCl_3$ , 203 K):  $\delta = 5.57$  (m, H<sub>6</sub>); 5.67 (m, H<sub>11</sub>); 5.72 (m, H<sub>7</sub>), 5.81 (m, H<sub>10</sub>); 1.69 (m, H<sub>4</sub>), 1.17 (m, H'<sub>4</sub>); 1.51 (m, H<sub>5</sub>); 1.92 (m, H<sub>6</sub>), 1.17 (m, H'<sub>6</sub>); 2.26 (m, H<sub>7</sub>); 1.25 (m, H<sub>8</sub>); 1.77(m, H<sub>9</sub>), 1.19(m, H'<sub>9</sub>); 2.36 (m, H<sub>10</sub>); 1.84 (m, H<sub>11</sub>), 1.02 (m, H'<sub>11</sub>); 1.58 (m, H<sub>12</sub>), 1.41 (m, H'<sub>12</sub>); 1.57 (m, H<sub>13</sub>), 1.36 (m, H'<sub>13</sub>); 2.00 (m, H<sub>14</sub>); 1.33 (m, H<sub>15</sub>); 3.1 (m, H<sub>16</sub>) ppm. [36,201-204]

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 44(6.6), 67(11.6), 99(50.1), 91(17.2), 107(100), 216(9.2) [36,200-204].

**Продукт 5.** GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 53(21.3), 67(71.7), 79(100.0), 91(44.9), 107(24.9), 119(17.5), 134(63.1), 135(43.4), 173(8.4), 187(5.8), 216(20.9) [36,200]

**Продукт 6** GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 43(7.1), 51(13.1), 53(14.2), 66(88.2), 67(42.4), 77(38.8), 79(100.0), 80(72.5), 91(28.5), 95(94.7), 107(61.1), 121(9.9), 136(19.5) [200]

**Продукт 7.** GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 44(11.6), 53(8.3), 67(21.1), 79(58.5), 91(32.2), 107(100), 117(6.9), 134(17.1), 173(11.5), 187(4.6), 216(18.4) [200].

## 2.3. Методики синтеза

### 2.3.1. Синтез дииминовых лигандов

#### Синтез *N,N'*-бис-(2,6-диизопропилфенил)диазабутадиена (DPP-DAB) [209]

В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают 100г 2,6-диизопропиланилина, 31,5мл 40% водного глиоксаля и 200 мл 96% этанола. В качестве катализатора добавляют несколько капель муравьиной кислоты. Цвет реакционной смеси сразу изменяется с бесцветного на желтый, а через несколько часов появляется жёлтый осадок. Смесь оставляется на сутки, а затем осадок отфильтровывают и промывают холодным метанолом для обеспечения аналитической чистоты. Перекристаллизация полученного в виде желтого порошка продукта из этанола дает желтые прозрачные кристаллы. Структура продукта подтверждена данными ЯМР  $^1H$  и ИК спектроскопии. *N,N'*-бис-(диметилфенил)диазабутадиен получали аналогичным образом.



### **Синтез N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметил-бутадиена (DPP-DMDAB).**

В круглодонную колбу ёмкостью 150 мл поместили 21 мл 2,6-диизопропиланилина, 4,5 мл 2,3-бутандиона, 70 мл сухого бензола и каталитическое количество пара-толуолсульфокислоты. Содержимое колбы кипятили с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка. Используя стеклянную палочку, объем насадки регулировался таким образом, чтобы объем органического слоя в ней был наименьшим. Реакцию вели до тех пор, пока органический слой в насадке Дина-Старка не стал бесцветным. Из полученной смеси упарили бензол и прибавили 80 мл перегнанного в присутствии натрия EtOH. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали и затем перекристаллизовали из этанола. Продукт получен в виде светло-желтый прозрачных кристаллов.

### **Синтез бис-N,N'-(2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтена (DPP-BIAN) [166]**

В круглодонную колбу объемом 500 мл поместили 12г аценафтенхинона, 27,6 мл 2,6-диизопропиланилина и 150 мл ледяной уксусной кислоты. Кипятили смесь с обратным холодильником и магнитной мешалкой в течение 2,5 часов. Выделившийся яично-желтый порошок отфильтровали на воронке Бюхнера. Промыли на фильтре уксусной кислотой, затем гексаном. Сушили на воздухе в течение около 12 часов, затем провели вакуумную сушку. С целью более полной очистки лиганда от остатков уксусной кислоты перекристаллизовывали DPP-BIAN из небольшого количества горячего толуола.

## **3.3.2. Синтез комплексов никеля**

### **Синтез Ni(COD)<sub>2</sub> [210]**

Все работы проводятся по шленк-технологии в атмосфере аргона, Ni(acac)<sub>2</sub> должен быть получен из нитрата никеля, смазка, посуда и реактивы не должны содержать следов Cl<sup>-</sup>.

В 120 мл толуола растворяют до полного растворения 2,6 г Ni(acac)<sub>2</sub>, для чего раствор нагревают до кипения, затем нагрев выключают и вакуумируют горячий раствор для удаления следов влаги (азеотроп) и кислорода. Во время вакуумирования раствор охлаждается до 20-25°C. Вакуум заменяют на аргон и добавляют в систему сначала 6,2 мл COD, а затем сразу 0,82 мл изопрена. Полученную смесь охлаждают до -10-15°C, и при этой температуре прикапывают в течение 30 минут 20 мл 1М раствора AlEt<sub>3</sub> в гексане. В начале реакции цвет раствора бурый, который переходит через

красно-коричневый в жёлтый – жёлто-красный. Жёлтые кристаллы – собственно комплекс  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  – выпадают е всегда. Иногда требуется кратковременное охлаждение жидким азотом до минимально возможной температуры, однако нужно следить, чтобы не происходило кристаллизации раствора на стенках колбы. После выпадения кристаллов колбу вакуумируют при  $-15^\circ\text{C}$  до удаления примерно половины растворителя. Осадок отфильтровывают в атмосфере аргона, промывают гексаном, сушат на вакууме при 0,01 мм.рт.ст.

Полученный жёлтый комплекс запаивают в ампулы и хранят в морозильной камере.

### **Синтез $\text{Ni}(\text{acac})_2$ [211]**

К водному раствору 1й части нитрата никеля добавляют раствор 2,2 частей КОН. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз дистиллированной водой. Готовят суспензию полученного осадка, дают отстояться, сливают воду декантацией. Заливают новую порцию воды, нагревают раствор почти до кипения, добавляют тонкой струйкой при перемешивании 2,2ч. Насас. Далее осадок отфильтровывают, сушат на вакууме в течение 6 часов, перекристаллизовывают из бензола и снова сушат в течение 2-3 дней. Полученный зелёный комплекс запаивают в ампулы.

**Синтез комплексов  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-DAB})$ ,  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-BIAN})$ ,  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-DMDAB})$  и  $\text{NiBr}_2(\text{DMP-DAB})$  (m1-m4)** однотипен и был осуществлен в соответствии с описанными в литературе стандартными методиками. [23] В колбу на 50 мл помещается 30 мл чистого ТГФ, безводный бромид никеля и лиганд в соотношении 1:1. Сверху на колбу устанавливается обратный холодильник и осуществляется кипячение смеси и перемешивание в течение 24 часов. Затем раствор охлаждается до комнатной температуры и большая его часть упаривается под вакуумом. Затем колба помещается на водяную баню с температурой около  $90^\circ\text{C}$  и упаривается оставшийся растворитель. Далее осуществляется сушка в течение 3 часов. Полученный комплекс хранится в запаянных ампулах под атмосферой аргона

### **Синтез $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$ [175]**

В шленк-сосуд поместили 2г.  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , переконденсировали в вакууме 15 мл диэтилового эфира. К полученной светло-желтой суспензии прилили раствор 2,87г. (1,05

экв.) DPP-DAB в 15 мл диэтилового эфира (также добавленного путем перекоденсации в вакууме). После этого смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 3 часов. Содержимое сосуда достаточно быстро меняет цвет на темно-коричневый. После этого эфир удалили под вакуумом и прилили небольшое количество сухого гексана (достаточное для растворения большей части коричневой массы). Раствор профильтровали и фильтрат упарили втрое. Затем его оставили в морозильной камере на трое суток, в результате чего были получены темно-коричневые мелкие кристаллы Ni(COD)(DPP-DAB). Синтез Ni(COD)(DPP-BIAN) проводили полностью аналогично за исключением того, что в силу худшей растворимости DPP-BIAN в эфире перемешивание вели дольше. Ni(COD)(DPP-BIAN) был выделен в виде черного мелкокристаллического порошка. Оба этих комплекса чрезвычайно чувствительны к влаге и воздуху! Поэтому их следует хранить в ампулах в атмосфере аргона, либо надежно закрытых шленк-сосудах при низкой температуре.

### 3.3.3. Синтез прочих веществ

**Дейтероэтилен** получали дегидратацией D6-дейтероэтанола с использованием модифицированной классической методики [212]. В предварительно продутую азотом трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, капельной воронкой с длинным капилляром (должен доходить почти до дна колбы) и термометром поместили 150 мл концентрированной ортофосфорной кислоты, которую нагрели до 240°C. При этом из кислоты выделилось некоторое количество паров воды. Затем кислоту охладили до 100°C и медленно прикапали 20 мл дейтероэтанола. Дейтероэтилен собирался от верхнего края обратного холодильника. Для его очистки от кислоты, воды и других примесей поток газа пропускали через барботажку с 30% раствором KOH, а затем через ловушку, помещенную в баню из замороженного ацетона. Выход ок. 55-60%.

**HF<sub>3</sub>OEt** готовили в виде толуольного комплекса по реакции BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> с этанолом в объемном отношении 2:1 (мольное отношение BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1). Из полученных двух несмешивающихся фаз, нижний слой, содержащий продукт реакции, собирали шприцом и использовали немедленно [213].

# ГЛАВА III. ФОРМИРОВАНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ Ni(COD)<sub>2</sub> (РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ)

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

### 3.1.1. Циклоизомеризация 1,5-циклооктадиена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

В соответствии с данными ГЖХ, исходный комплекс нульвалентного никеля Ni(COD)<sub>2</sub> (**a**) в инертной атмосфере (Ar) не проявляет активности в превращении 1,5-циклооктадиена (COD) при комнатной температуре. Добавление двух эквивалентов BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> к раствору Ni(COD)<sub>2</sub> в циклооктадиене приводит к изменению окраски раствора с бледно-желтой на ярко-красную, при этом, по данным ГЖХ, происходит превращение COD [197,214-219].

Полученные продукты реакции были проанализированы методами хромато-масс спектрометрии и препаративной хроматографии в сочетании с ЯМР и ИК-спектроскопией. Основным продуктам превращения COD в атмосфере аргона является бициклический изомер – бицикло-[3,3,0]-октен-2 (**1**) [197,214-220]; также в небольших количествах наблюдается тетрациклический димер (**2**) [197]. В качестве примесей были также обнаружены трициклические димеры **3,4**, и **5** (Рис. 27).

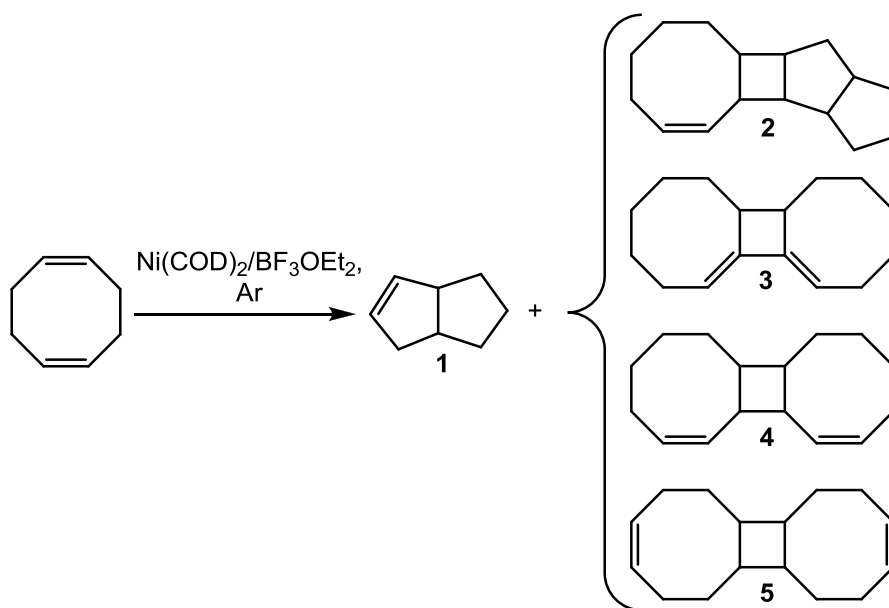


Рис. 27. Продукты превращения COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в атмосфере аргона

С целью поиска оптимальных условий проведения каталитического процесса, было исследовано превращение COD при разных соотношениях Ni:В, с различной концентрацией Ni в системе, используя толуол в качестве растворителя, а также без растворителя. Результаты представлены в табл. 1.

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

№	Ni(COD) <sub>2</sub> :COD	Ni : В	Конверсия COD, %	TOF*	Выход продуктов				
					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	-**	-**	-**	-**

Примечание.\* – [моль (COD)/(моль (Ni)·ч)]

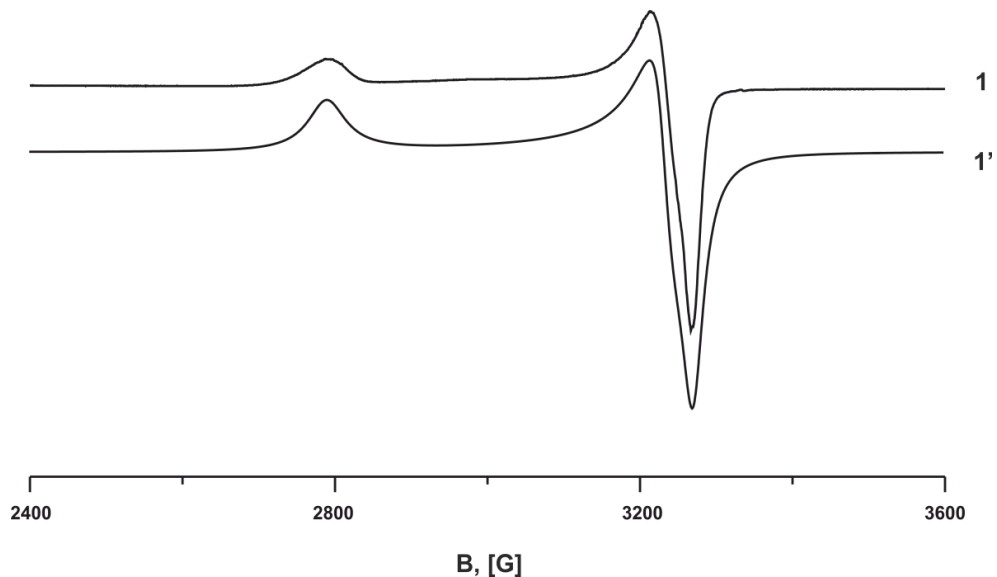
\*\* методом ГЖХ не обнаруживается

\*\*\* в растворе толуола, толуол:COD = 1:1

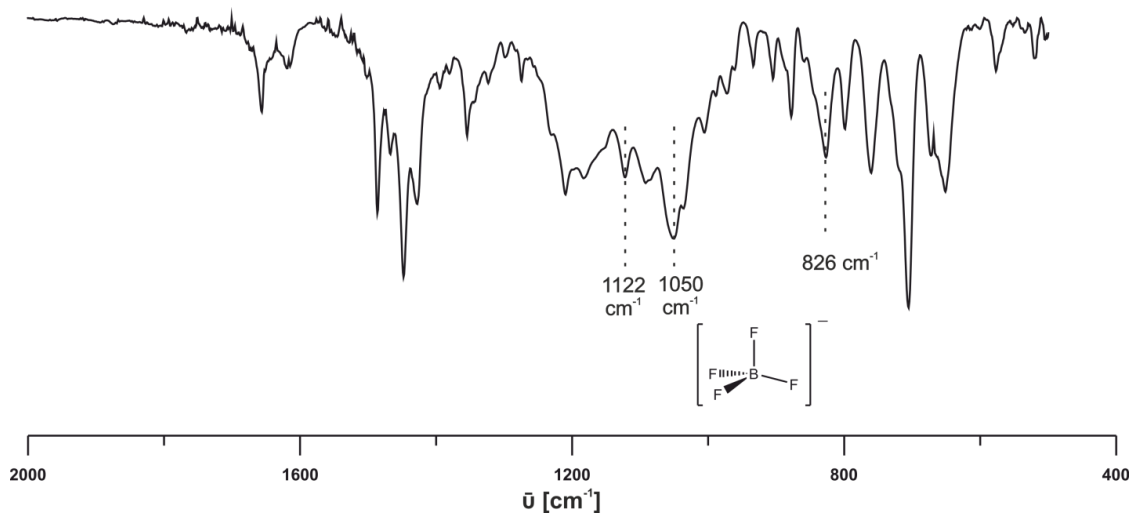
Исходя из данных, представленных в табл. 1 [197,214-220], можно утверждать, что система Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, приготовленная в толуоле при соотношении В:Ni=5, превосходит по активности и селективности известные системы изомеризации циклооктадиена [221].

При добавлении 2 мольных частей BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> к светло-желтому раствору Ni(COD)<sub>2</sub> в толуоле в атмосфере аргона при 0°С одновременно со сменой окраски раствора с желтой на ярко-красную в спектре ЭПР появляется интенсивный сигнал 1 (рис. 28), характерный для соединений Ni(I) с электронной конфигурацией 3d<sup>9</sup> (g<sub>x</sub> = 2.039, g<sub>y</sub> = 2.063, g<sub>z</sub> = 2.39).

Одновременно, в ИК–спектре (рис. 29) появляются полосы (1122-1050, 826 см<sup>-1</sup>) характерные для тетраэдрического аниона BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, не образующего мостиковых связей [207].



**Рис. 28.** Сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере аргона в начальный период функционирования системы: **1** – экспериментальный и **1'** – моделированный сигналы



**Рис. 29.** ИК-спектр пропускания системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере аргона в начальный период функционирования системы

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  происходит окисление  $\text{Ni}(0)$  до  $\text{Ni}(I)$  и стабилизация последнего в растворе циклооктадиеновыми лигандами в форме катионного комплекса  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+ \text{BF}_4^-$  (**b**) [197,214-219,222-223]. Косвенным подтверждением строения этого комплекса служит опубликованная совсем недавно работа [189], в которой был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован методами ЭПР, рентгеноструктурного анализа, XANES и циклической вольтамперометрии катионный комплекс  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+ \{\text{Al}[\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ , имеющий очень близкие параметры спектра ЭПР. Ранее [118-121] было показано, что в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  также происходит окисление  $\text{Ni}^0$  до  $\text{Ni}^+$  с образованием комплексов  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]^+ \text{BF}_4^-$  и

диборанов с металлической связью В-В. Поэтому, реакцию окисления  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  можно записать следующим образом (рис. 30):

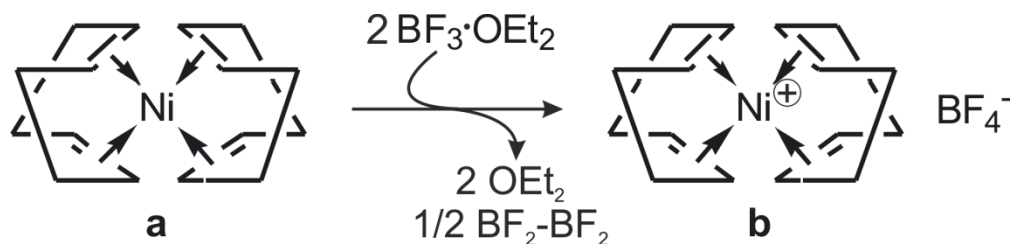


Рис. 30. Схема окисления  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  с помощью  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Образующийся в начальный момент катионный комплекс **b** не устойчив во времени: по прошествии нескольких минут сигнал **1** в спектре ЭПР трансформируется в новый сигнал **2** (рис. 31). Компоненты  $g$ -тензора нового комплекса ( $g_x = 2.030$ ,  $g_y = 2.048$ ,  $g_z = 2.249$ ) указывают на более ковалентный характер связи металл–лиганд в новом комплексе по сравнению с первоначальным комплексом [197,214].

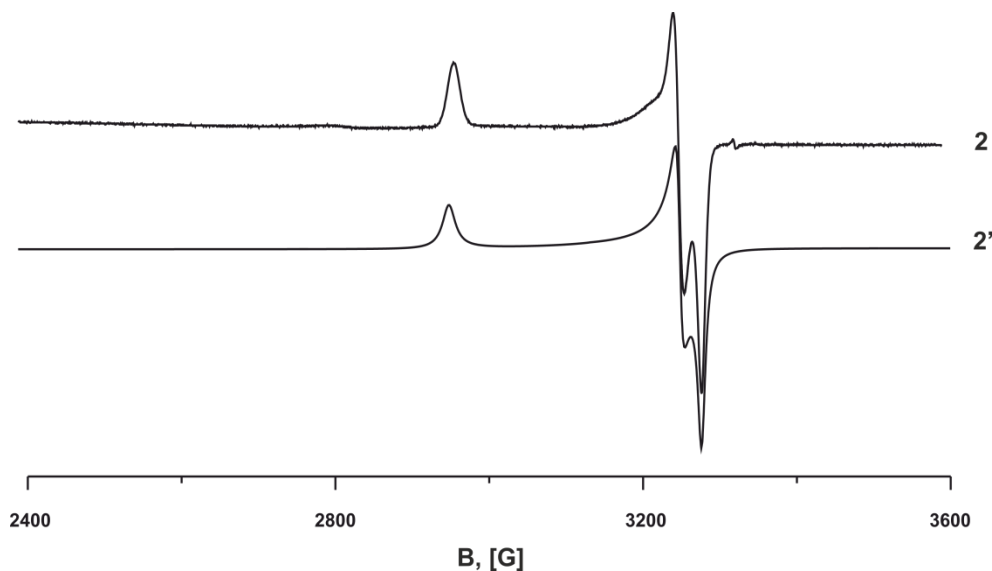
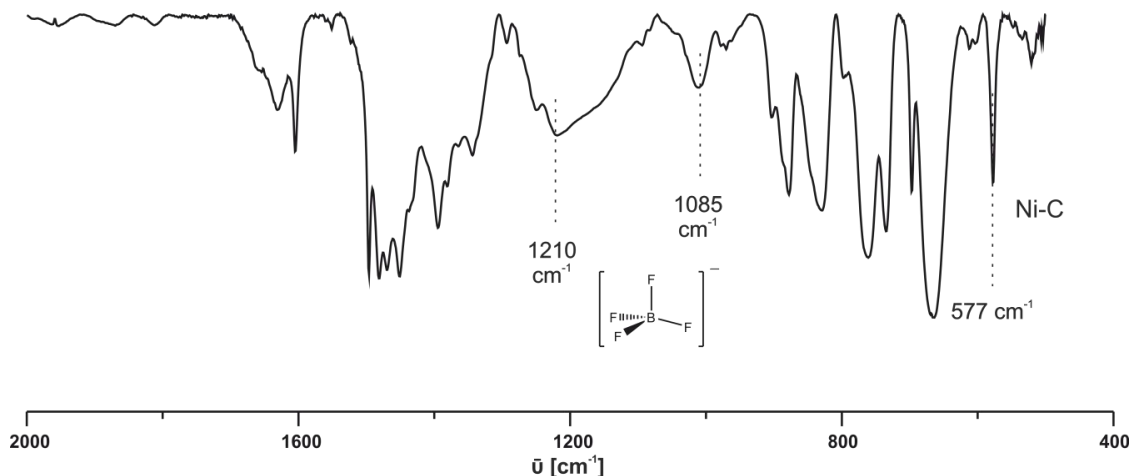


Рис. 31 – Сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере аргона в конечный период функционирования системы: **2** – экспериментальный и **2'** – моделированный сигналы.

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 (рис. 32). Кроме того, в низкочастотной области спектра появляется новая полоса при  $577 \text{ см}^{-1}$ , характерная для металлоорганических комплексов с делокализованными металл-углеродными связями [207].

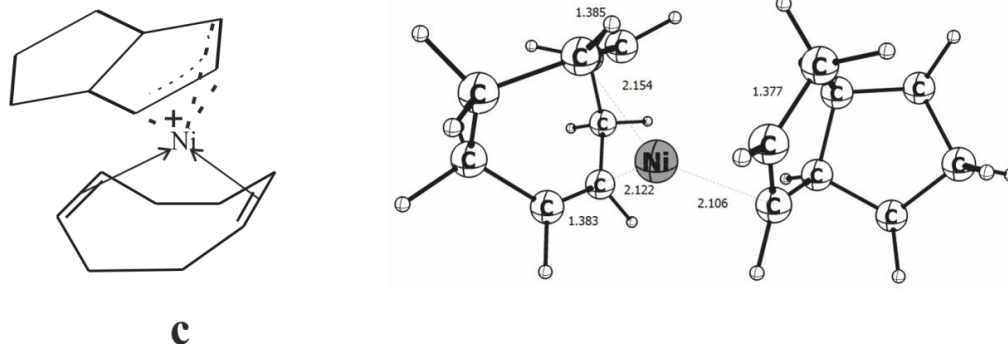


**Рис. 32.** ИК-спектр пропускания системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере аргона в конечный период функционирования системы

Новый парамагнитный комплекс стабилен в растворе толуола в атмосфере аргона в широком диапазоне отношения  $\text{B}:\text{Ni} = 2 - 30$ . Например, при отношении  $\text{B}:\text{Ni} = 30$  интенсивность сигнала **2** практически не меняется в течение 36 часов. Количество введенного в систему  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  отражается только на времени трансформации сигнала **1** в сигнал **2**, которое составляет около 2 минут при  $\text{B}:\text{Ni} = 30$ . Контакт с воздухом приводит к быстрому исчезновению сигнала **2** в спектре ЭПР, а также полосы при  $577 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектре. Анализ полученных спектральных данных позволяет сделать вывод о том, что в координационной сфере  $\text{Ni}(\text{I})$  в комплексе **b** происходит активация циклооктадиенового лиганда [197,214,224].

Спектр ЭПР **2** и соответствующий ему спектр ИК (рис. 32) принадлежат катионному комплексу  $\text{Ni}(\text{I})$  (**c**), стабильному в условиях отсутствия олефиновых углеводородов в системе. Учитывая то, что основным продуктом превращения COD на изучаемой нами системе в атмосфере аргона является бициклический изомер **1**, можно предположить, что с  $\text{Ni}(\text{I})$  в комплексе **c** связан бицикло-[3,3,0]-октен-2. Расчет геометрии такого комплекса (DFT/BP86) показывает, что в нем реализуется достаточно сильное взаимодействие никеля с бициклическим лигандом (рис. 33), что предопределяет быструю позиционную изомеризацию циклооктадиенового лиганда в катионном комплексе **b**. В комплексе **c** возможна делокализация положительного заряда с никеля по системе из нескольких атомов углерода, в результате чего достигается стабильность этого комплекса во времени.

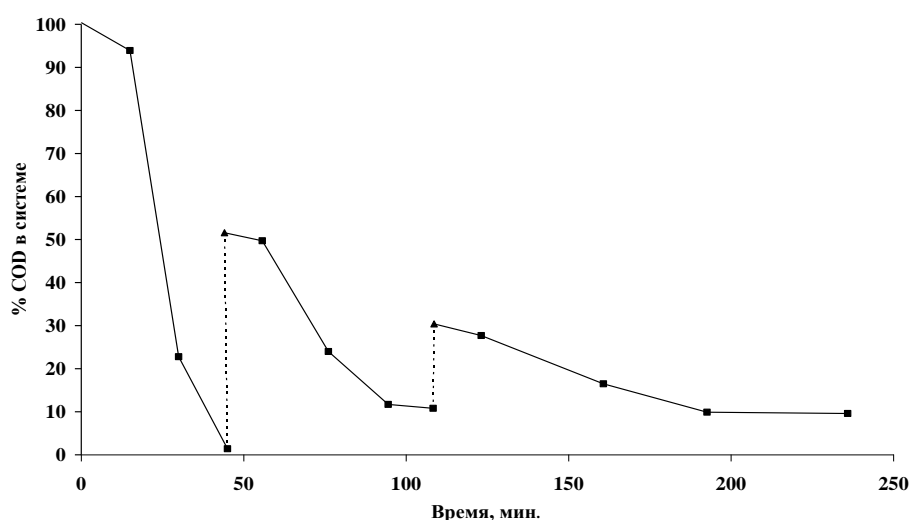




**Рис. 33.** Предполагаемое строение комплекса с. Результат DFT/VP86 оптимизации геометрии этого комплекса.

Если после достижения максимальной интенсивности сигнала ЭПР **2** в систему ввести COD, в спектре ЭПР наблюдается вначале замещение сигнала **2** на сигнал **1**, а затем в течение нескольких минут наблюдается обратная трансформация. Комплексное использование ГЖХ и ЭПР показало, что формирование катионного комплекса **b**, который дает сигнал **1**, совпадает с началом интенсивного превращения субстрата.

По данным ГЖХ, в ходе каталитического процесса происходит снижение концентрации COD в системе и появляются новые пики от продуктов его превращения. Полная трансформация сигнала **1** в сигнал **2** в спектре ЭПР происходит при полном исчерпании субстрата. После введения очередной порции COD спектральная картина повторяется, однако, скорость трансформации сигналов уменьшается. Одновременно наблюдается падение скорости каталитической реакции вследствие разбавления системы новыми порциями COD, а также частичной дезактивации катализатора. Кинетические кривые последовательного превращения трех порций субстрата представлены на рис. 34.



**Рис. 34.** Расходование COD в каталитической системе в течение времени. В систему  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/400\text{COD}$  (в атмосфере аргона) были добавлены две новые порции по 400 частей COD

### 3.1.2. [2+2]-Циклодимеризация 1,5-циклооктадиена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в присутствии этилена

В работах [191,225] сообщалось, что этилен может модифицировать активные центры катализатора, что приводит к увеличению его активности.

С целью возможного улучшения производительности и селективности процесса превращения 1,5-циклооктадиена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , нами было изучено влияние этилена на ход каталитического процесса [197,214-219,222-224]. Как и в случае инертной атмосферы,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  в толуольном растворе не является активным по отношению к COD в атмосфере этилена ( $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,2$  МПа). Добавление в систему  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (растворитель – толуол, мольное отношение  $2 < \text{B}:\text{Ni} < 30$ ) приводит к смене окраски системы с желтой на красную и быстрому превращению циклооктадиена. Наличие этилена существенно отражается на активности и селективности процесса превращения 1,5-COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (рис. 35 и табл. 2).

Хотя основными продуктами по-прежнему являются бициклический изомер **1** и тетрациклический димер **2**, однако, в присутствии этилена основным продуктом является именно **2** – вплоть до селективности в 70% (табл. 2). Среди продуктов превращения COD были обнаружены также насыщенные продукты [2+3]-присоединения этилена к **1** и **2** (**7** и **6** соответственно), что можно рассматривать как косвенное свидетельство наличия в системе равновесия между  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  и  $\eta^3$  связанными с никелем формами олефина (аналогично описанных Вилке [183]). Методом GC-MS в небольших количествах были обнаружены димеры **4** и **5**, однако же, димер **3** не был обнаружен даже в следовых количествах.

Т а б л и ц а 2

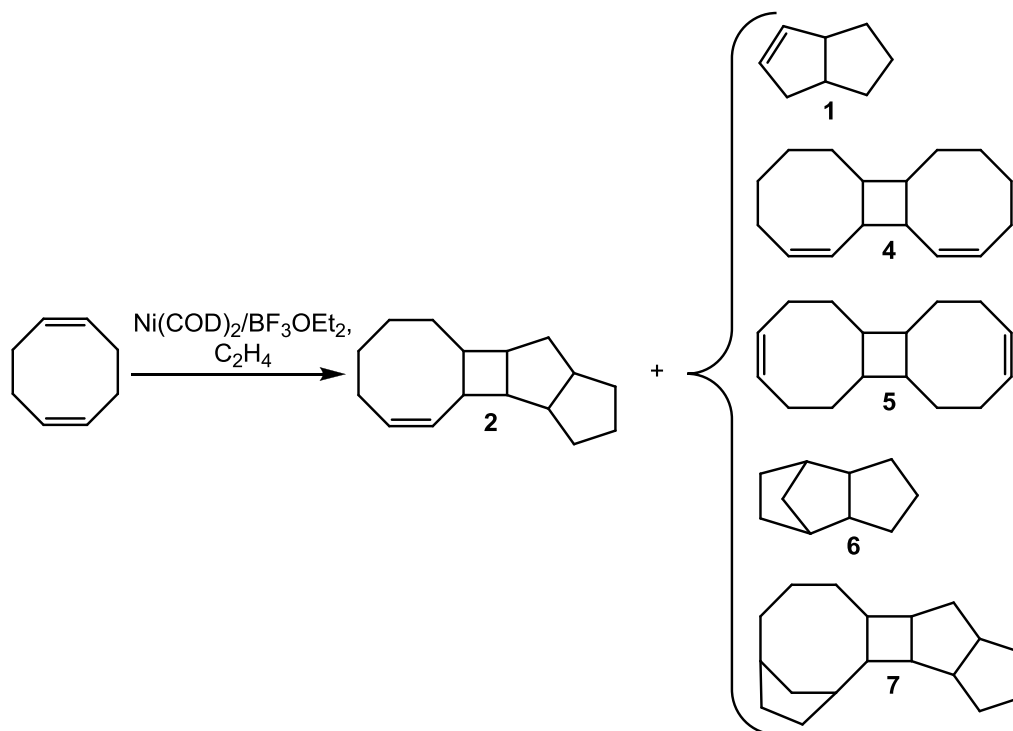
Активность и селективность системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  в превращении COD

№	$\text{Ni}(\text{COD})_2:\text{COD}$	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) · ч

\*\* методом ГЖХ однозначно не обнаруживается

\*\*\* в растворе толуола, толуол:COD = 1:1

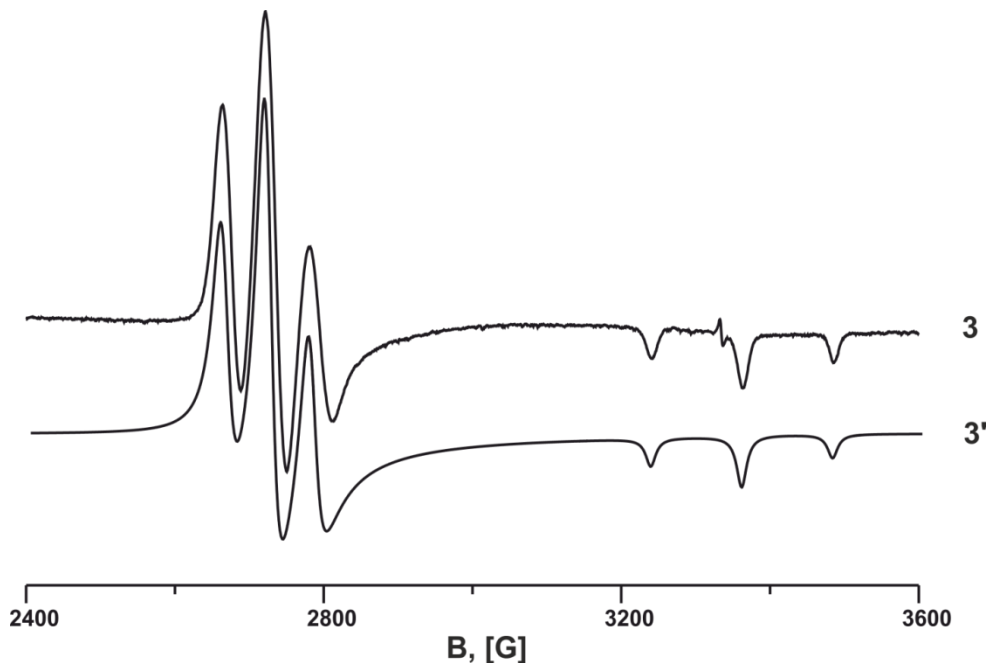


**Рис. 35.** Продукты превращения COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в атмосфере этилена

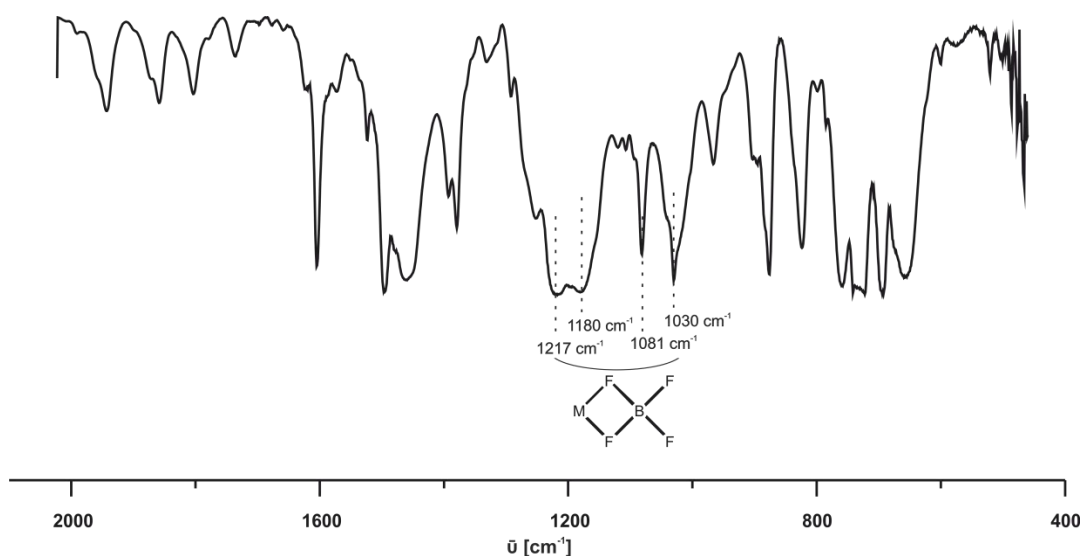
Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в присутствии этилена проявляет значительно более высокую активность, чем в инертной атмосфере. Необходимо отметить, что найденный управляемый способ получения продукта [2+2]-димеризации COD значительно превосходит по эффективности известные способы термической димеризации [36,37].

Как и в случае инертной атмосферы, добавление к раствору  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  в циклооктадиене  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $2 < \text{V}:\text{Ni} < 30$ ) в атмосфере этилена приводит к быстрому изменению окраски раствора на красную, одновременно с чем регистрируется интенсивный сигнал ЭПР **1** (сигнал идентичен тому, что регистрируется в начальный момент реакции в атмосфере аргона, рис. 28). Одновременно с этим начинается процесс каталитического превращения циклооктадиена. В ходе реакции превращения COD в атмосфере этилена сигнал **1** трансформируется в сигнал **3**, принципиально отличающийся от **2** (рис. 36), в котором хорошо разрешается сверхтонкая структура (СТС) от двух эквивалентных ядер со спином  $I = 1/2$  ( $g_{\parallel}=1.987$ ,  $g_{\perp}=2.452$ ,  $A_{\parallel}=122.2 \text{ Гс}$ ,  $A_{\perp}= 58.8 \text{ Гс}$ ) [197,214,224].

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, в соответствии с литературными данными [207], могут быть отнесены к тетрафторборатным мостиковым структурам (рис. 37).

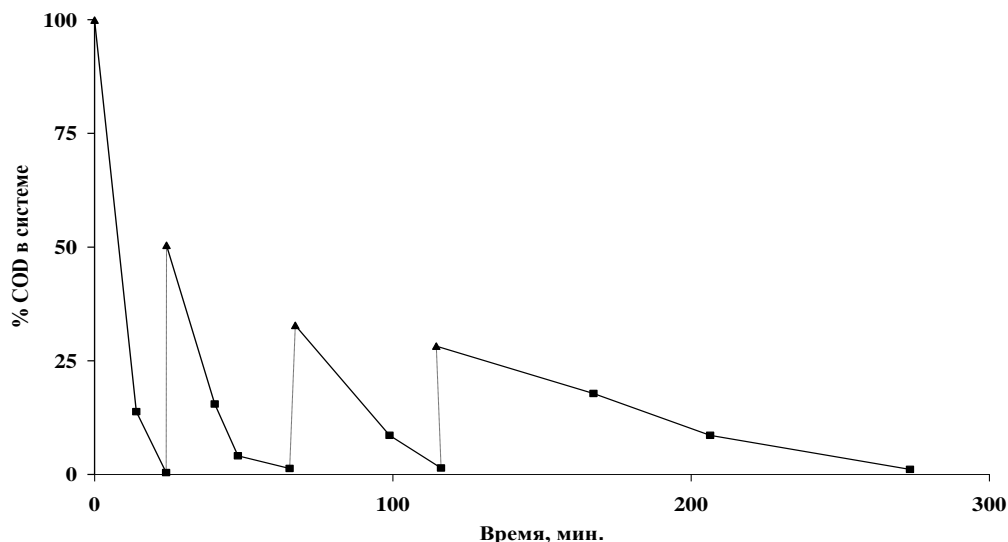


**Рис. 36.** Сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере этилена в конечный период функционирования системы: 3 – экспериментальный и 3' – моделированный



**Рис. 37.** ИК-спектр пропускания системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  в атмосфере этилена в конечный период функционирования системы

Как и в атмосфере аргона, в этилене каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  проявляет свойства «живого» [197,214,222-224] катализатора, т.е. при введении новой порции COD после полного исчерпания предыдущей происходит активное превращение субстрата. При этом соотношение продуктов (1) и (2) в последующих циклах остается практически неизменным, что косвенно свидетельствует о единой природе активных центров в этих циклах. Кинетические кривые последовательного превращения четырех порций субстрата представлены на рис. 38.



**Рис. 38.** Расходование COD в каталитической системе в течение времени. В систему  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/400\text{COD}$  (в атмосфере этилена,  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.2\text{МПа}$ ) были добавлены две новые порции по 400 частей COD

Следует отметить, что в процессе превращения COD наблюдается незначительное поглощение этилена, которое полностью прекращается после исчерпания очередной порции циклооктадиена.

Добавление новой порции COD приводит к тому, что вместо сигнала **3** в спектре ЭПР вновь регистрируется сигнал **1**, который в ходе превращения субстрата трансформируется в сигнал **3**. Исходя из данных ГЖХ, можно утверждать, что сигнал **3** в индивидуальном виде регистрируется в случае полного исчерпания субстрата в системе, в то время как **1** – при наличии в системе циклооктадиена. При проведении эксперимента в растворе толуола, изначально содержащем избыток COD, наблюдается такая же спектральная картина, но более протяженная во времени.

Для проверки возможности формирования в каталитической системе гидридных комплексов никеля, а также с целью выяснения природы сверхтонкой структуры в спектре ЭПР (сигнал **3**), были проведены эксперименты с использованием дейтерозтилена [197]. Было установлено, что замена обычного этилена на дейтерозтилен еще до стадии смешения компонентов каталитической системы никак не отразилась на форме и интенсивности сигнала **3**. Следовательно, СТС в сигнале **3** не связана с протонами этилена, а обусловлена, наиболее вероятно, двумя эквивалентными ядрами  $^{19}\text{F}$  ( $I_F = 1/2$ ). В пользу этого предположения свидетельствует также большая константа СТС, которая на порядок превышает известные константы

СТС от  $^1\text{H}$  для гидридных комплексов Ni(I) [101], а также отсутствие характеристических для связей Ni-H полос в ИК-спектре.

Исследования методами ЯМР  $^2\text{H}$  и хромато масс-спектрометрии продуктов реакции в опытах с дейтерозетиленом показали наличие обогащенных дейтерием продуктов [2+3]-циклоприсоединения **6** и **7**, в то время как в **1** и **2** изотопного замещения обнаружено не было [197]. Отсутствие дейтерообмена в продуктах **1** и **2** дополнительно подтверждает предположение о том, что в данной системе не формируются активные гидридные комплексы никеля.

Совокупность спектральных данных (спектр ЭПР **3**, а также спектр ИК на рис. 37), полученных в присутствии этилена и дейтерозетилена, позволяет говорить о том, что комплекс никеля, формирующийся в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  при исчерпании субстрата (COD) представляет собой близкую ионную пару катиона никеля и аниона  $\text{BF}_4$ . Соотношение между компонентами  $g$ -тензора ( $g_{\parallel}=1.987$ ,  $g_{\perp}=2.452$ ) является характеристичным для низкоспиновых плоских комплексов Ni(III) с электронной конфигурацией  $3d^7$  в трикоординационном [226], либо тетракоординационном [227,228] окружении. Строгая аксиальная анизотропия  $g$ -тензора возможна только для тетракоординационных структур с одинаковыми, либо попарно одинаковыми лигандами, которые расположены в экваториальной плоскости в цис-положении друг к другу [229]. Учитывая это, а также принимая во внимание, что в первой координационной сфере никеля находятся только два атома фтора, сигнал **3** можно отнести к плоскому тетракоординационному комплексу Ni(III). Т.к. данный комплекс присутствует в системе только после исчерпания циклооктадиена, этот комплекс, вероятно, образуется в результате замещения этиленом циклооктадиена и продуктов его превращения в первой координационной сфере Ni(I) и последующего окислительного присоединения с образованием металлоциклической структуры. С целью проверки этого предположения был проведен DFT/BP86 расчет геометрического строения металлоциклических комплексов никеля, в которых одна (**d1**) или две (**d2**) молекулы этилена образуют с никелем металлоциклопропановую и металлоциклопентановую структуры, соответственно (рис. 39).

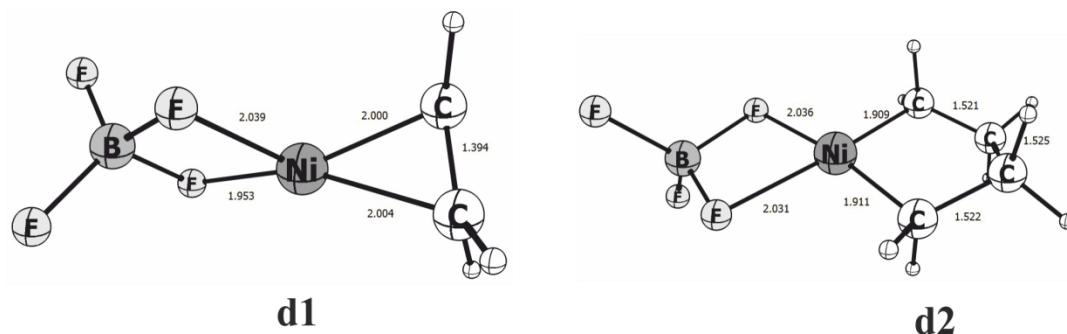


Рис. 39. Предполагаемые металлоциклопропановый (**d1**) и металлоциклопентановый (**d2**) комплексы никеля. Геометрия оптимизирована с помощью DFT/VP86 расчетов.

Расчеты показывают, что комплекс **d1** имеет конфигурацию искаженного тетраэдра, а длины связей Ni-C и C-C (рис. 15) указывают на то, что данная структура представляет собой комплекс Ni(I) с координированным этиленом, вклад металлоциклопропановой составляющей в структуру которого невелик. В то время как в металлоциклопентановой структуре **d2** длины всех C-C связей металлоцикла близки к величине  $\sigma$ (C-C) связей, а длина Ni-C связей соответствует значениям, описанным в литературе для металлоциклопентановых комплексов никеля [230]. К тому же, структура **d2** имеет близкую к плоскочватной конфигурацию окружения никеля, а лиганды в экваториальных положениях практически эквивалентны между собой. Таким образом, можно утверждать, что комплекс **d** представляет собой металлоциклопентановый комплекс Ni(III), являющийся близкой ионной парой с  $\text{BF}_4^-$ .

Стоит отметить, что среди продуктов реакции нами не было обнаружены бутены как возможные продукты распада комплекса **d** [197]. Это может быть объяснено существованием равновесия (рис. 40), между металлоциклопентановым комплексом Ni(III) **d** и комплексом Ni(I) с двумя координированными молекулами этилена **d'**, которое, например, для Ni(0) и Ni(II) комплексов хорошо известно [90].

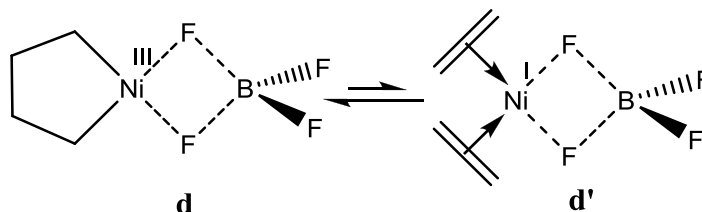


Рис. 40. Равновесие между металлоциклопентановым комплексом Ni(III) и комплексом Ni(I) с двумя координированными молекулами этилена

### 3.1.3. Циклоизомеризация 1,5-COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt

В работе [231] был предложен гидридный механизм реакции циклоизомеризации COD на каталитических системах на основе Ni(COD)<sub>2</sub>, модифицированных триалкилфосфиновыми лигандами. Данные представления были основаны на экспериментально установленном факте активации исходного комплекса Ni(0) с помощью кислот Бренстеда [197,214]. В наших исследованиях роль активатора выполняет апротонная кислота Льюиса VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.

С целью оценки влияния протонных кислот (потенциально возможных неконтролируемых примесей в VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) на активизацию Ni(COD)<sub>2</sub> нами исследовано превращение COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt. На рис. 41 представлены зависимости скорости превращения COD на двух системах Ni(COD)<sub>2</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt (кривая а) и Ni(COD)<sub>2</sub>/VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (кривая b) от мольного соотношения В:Ni в сопоставимых условиях.

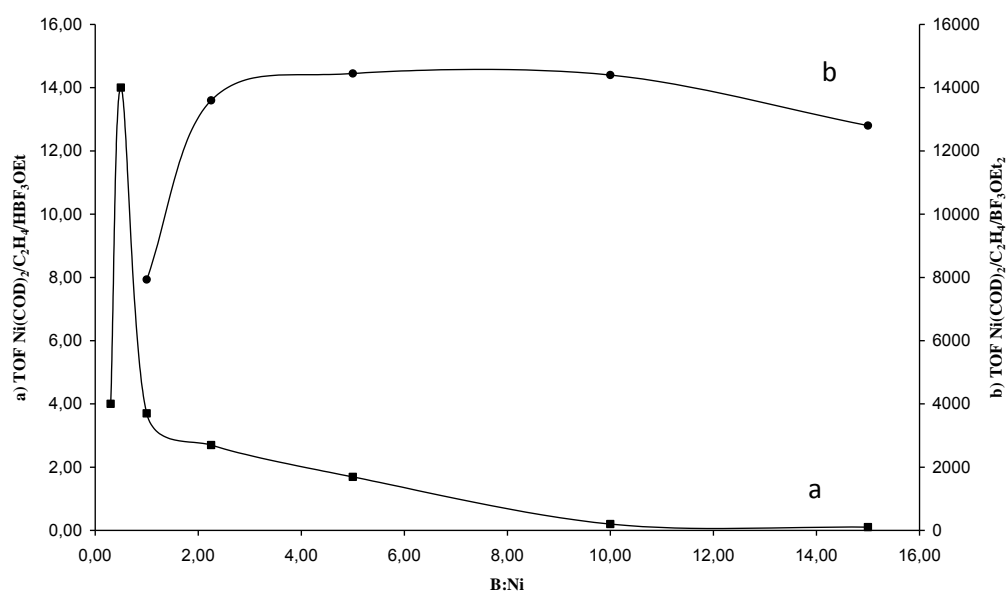


Рис. 41. Активность каталитических систем в присутствии: а) VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>(●), б) HBF<sub>3</sub>OEt (■).

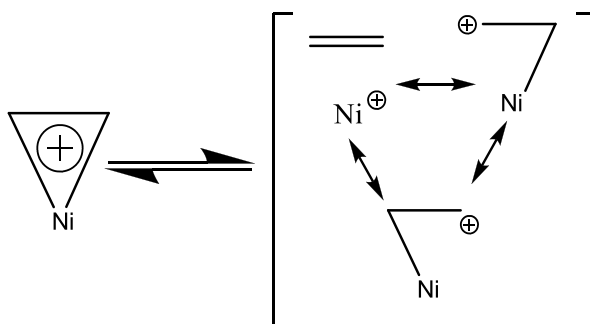
Согласно этим данным, активность системы с кислотой Бренстеда HBF<sub>3</sub>OEt на три порядка ниже, чем с кислотой Льюиса VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, причем, в первом случае активность системы резко падает при отношении В:Ni > 0.5. Полученные данные согласуются с выводами, сделанными ранее [125,126] при изучении реакции олигомеризации этилена на каталитических системах Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt и Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в. (см. параграф 1.3.2): повышение активности системы при введении кислот Бренстеда вызвано более эффективным элиминированием фосфиновых лигандов, и не связано с ростом



концентрации гидридов никеля. В нашем случае такие лиганды в системе отсутствуют, поэтому введение в систему протонодонорного соединения не приводит к росту активности катализатора. Некоторый всплеск активности системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{HBF}_3\text{OEt}$  в окрестности  $\text{B:Ni} \approx 0.5$ , вероятно, связан с частичным окислением  $\text{Ni}(0)$  до  $\text{Ni}(I)$ .

### 3.1.4. Механистические представления о реакциях превращения 1,5-циклооктадиена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Исходя из того, что в комплексе  $[\text{Ni}^I(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$  (**b**) происходит активации циклооктадиенового лиганда, в то время как в  $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$  этого не происходит, можно утверждать, что значительную роль в механизме активации играет наличие положительного заряда на никеле. Как было показано в ряде работ, посвященных изучению механизма активации олефиновых лигандов в координационной сфере катионов  $\text{Fe}(II)$  [232,233],  $\text{Cu}(I)$  [234],  $\text{Pd}(II)$  и  $\text{Pt}(II)$  [235,236], и  $\text{Ni}(I)$  [126], происходит перенос положительного заряда с металла на углерод с образованием карбкатионных структур без изменения степени окисления переходного металла. Данные карбкатионы могут быть представлены как металлоциклопропановые структуры, в которых положительный заряд делокализован между никелем и двумя атомами углерода (рис. 42).



**Рис. 42.** Делокализация положительного заряда между атомом никеля и атомами углерода координированного к нему олефина

Образование металлоциклопропановых структур даёт возможность осуществления позиционной изомеризации 1,5-циклооктадиена в координационной сфере  $\text{Ni}(I)$  (рис. 43), в результате чего образуется комплекс  $\text{Ni}(\text{COD})(1,4\text{-COD})$  (**b'**). Промежуточными стадиями изомеризации являются перенос положительного заряда с металла на углеводородный лиганд и последующий гидридный перенос от соседнего атома углерода (комплексы **b1-b3**).

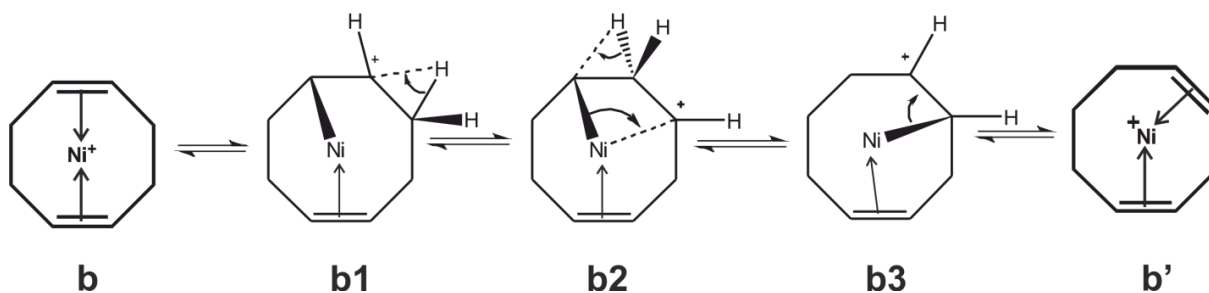


Рис. 43. Позиционная изомеризация COD в координационной сфере Ni(I).

Короткоживущий интермедиат **b'**, который не регистрируется в ЭПР, быстро превращается в сравнительно устойчивый комплекс **c**. Вероятные резонансные структуры этого комплекса изображены на рис. 44.

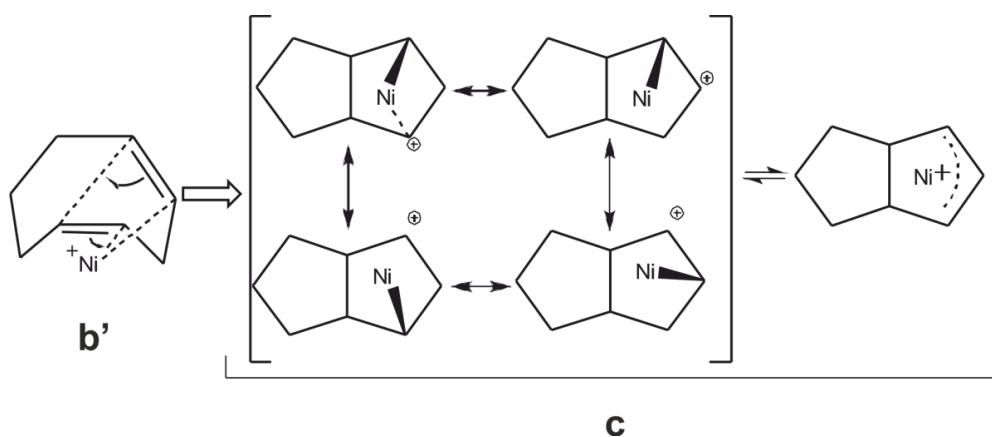


Рис. 44. Резонансные структуры для комплекса **c**

Согласно схеме на рис. 44, в **b'** происходит синхронный перенос электронов с образованием связи между C1 и C5 1,4-циклооктадиена и связи Ni-C. Вследствие быстрого протекания процесса позиционной изомеризации, аналогичного изображенному на рис. 43, в карбкатионном комплексе **c** положительный заряд на никеле может рассматриваться как делокализованный по нескольким атомам углерода, вследствие чего **c** является стабильным интермедиатом и регистрируется в спектре ЭПР.

При избытке COD в системе, циклооктадиен может замещать бициклический лиганд в **c**, в результате чего образуется бицикло-[3,3,0]-октен (основной продукт реакции превращения COD в атмосфере аргона), а также регенерируется активный комплекс **b** (рис. 44).

Концентрация комплекса **c** в системе может снижаться в результате вытеснения бицикло-[3,3,0]-октена из координационной сферы никеля с помощью конкурирующего лиганда, которым может являться либо сам COD, либо этилен (рис. 45). Таким обра-

зом, в присутствии этилена имеют место два конкурирующих процесса. Стоит отметить, что эффект от проведения реакции в атмосфере этилена достигается только при значительном давлении этилена – не менее 0,2 МПа., при котором становится возможным замещение циклооктадиенового лиганда на этилен.

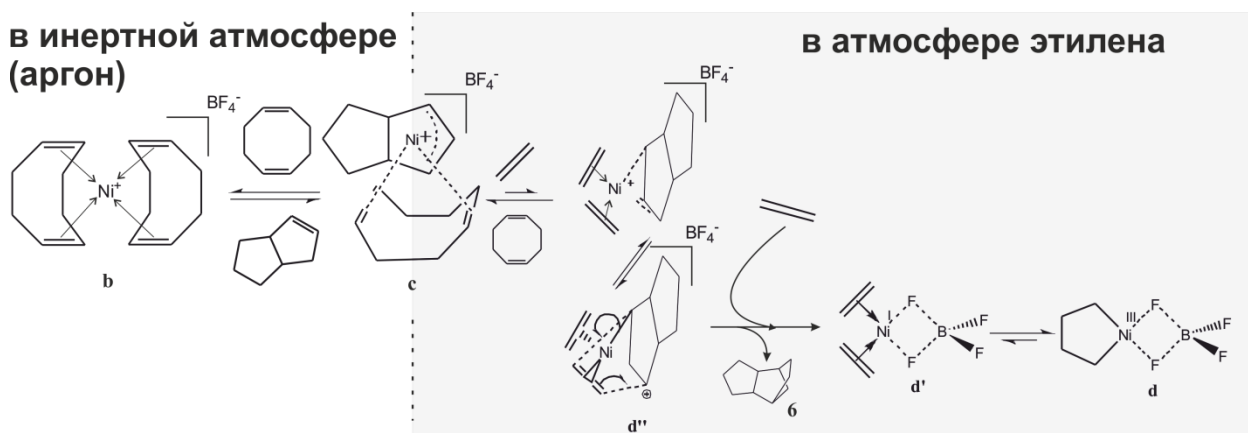


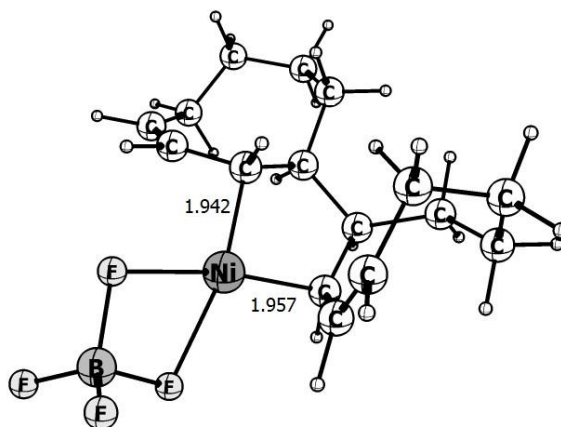
Рис. 45. Взаимодействие комплекса с с циклооктадиеном и этиленом.

Сигнал от ожидаемого промежуточного комплекса **d''** в ЭПР не наблюдается. В силу того, что этилен значительно слабее связывается с никелем, чем COD, он существенно хуже стабилизирует никель в низких степенях окисления, поэтому комплекс **d''** в атмосфере этилена быстро выбрасывает продукт [2+3]-циклоприсоединения этилена к бицикло-[3,3,0]-октену (**6**), давая **d'**, в котором в первую координационную сферу никеля входят два мостиковых фтора. Вследствие сильных электроноакцепторных свойств фтора данный комплекс существует преимущественно в форме металлоциклопентанового комплекса Ni(III) **d**, сигнал от которого регистрируется в ЭПР.

Металлоциклопентановый комплекс Ni(III) **d** является электронодефицитным, что является причиной его высокой реакционной способности к электронодонорным соединениям, в т.ч., циклооктадиену. При координации двух молекул COD к данному комплексу происходит вытеснение  $\text{BF}_4^-$  из первой координационной сферы никеля (интермедиат **d(COD)<sub>2</sub>** на рис. 47); при этом происходит синхронный разрыв одних и образования новых  $\sigma$ -связей Ni-C без изменения степени окисления переходного металла. Известно, что продукты распада металлоциклопентановых комплексов никеля зависят от их координационного числа [89]. При низких координационных числах происходит образование преимущественно линейного димера, при средних КЧ происходит [2+2]-циклодимеризация, а координационно насыщенные комплексы дают, главным образом, этилен. В нашем случае комплекс **d(COD)<sub>2</sub>** является координационно насыщенным, и распад металлоциклопентана не дает продуктов

димеризации этилена, что находится в полном согласии с экспериментом. После элиминирования этилена координационные места могут занимать два мостиковых фтора (комплекс **e**).

Расчет геометрии комплекса **e** методом DFT/BP86 (рис. 46) показывает, что в **e** никель находится в сильно искаженном плоскоквадратном окружении. При этом длины связей Ni-C в **e** существенно выше, чем в комплексе **d** (рис. 39), что указывает на меньшую стабильность металлоциклопентановой структуры в комплексе **e** по сравнению с комплексом **d**. Вероятно, это является основной причиной отсутствия сигнала ЭПР от этого комплекса **e**. Взаимодействие этилена с комплексом **e** приводит к элиминированию димера циклооктадиена, после чего никель снова стабилизируется в виде комплекса **d**.



**Рис. 46.** Результат DFT/BP86 оптимизации геометрии металлоциклопентанового комплекса Ni(III) с двумя молекулами 1,3-циклооктадиена (**e**)

Подобный механизм [2+2]-циклоприсоединения этилена к бутадиену, катализируемого соединениями железа был недавно предложен в работе [237], где в качестве ключевых интермедиатов каталитического процесса также рассматриваются металлоциклические комплексы.

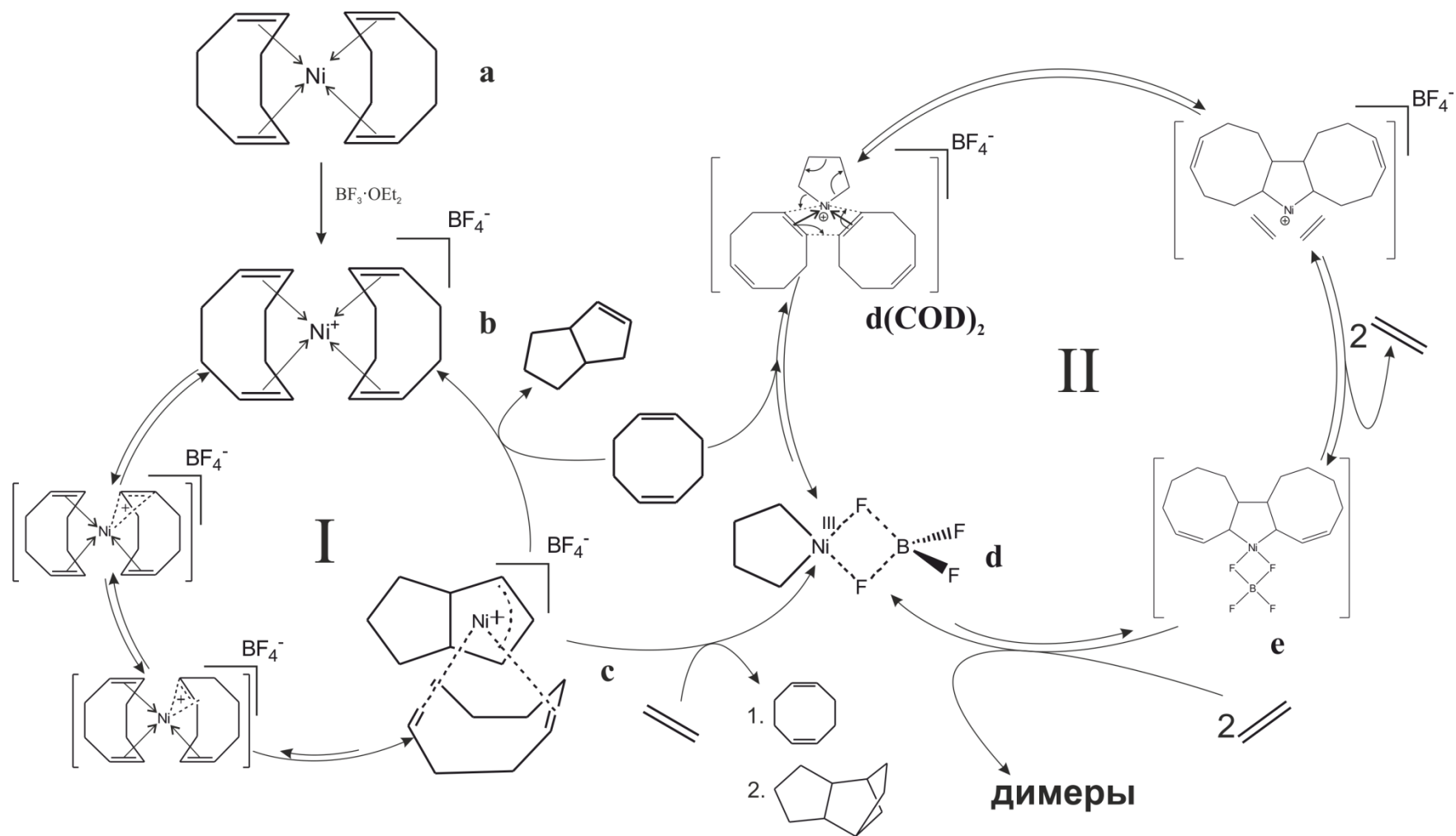
Димеризация COD в отсутствие этилена может происходить в координационной сфере комплекса **c**.

Обобщая вышеизложенные соображения, можно предложить следующий наиболее вероятный общий механизм превращения COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (рис. 47). В инертной атмосфере основным является процесс циклоизомеризации (каталитический цикл **I**); в атмосфере этилена, по причине трансформации значительной части Ni(I) в Ni(III) реализуется возможность вовлечения COD в конкурирующий с изомеризацией процесс димеризации (каталитический цикл **II**). Вы-

сокая скорость димеризации обусловлена, по нашему мнению, тем, что она осуществляется через весьма реакционноспособные катионные алкильные комплексы Ni(III), в результате чего скорость этого процесса высока. Преобладание среди димеров тетрациклического продукта **2** (рис. 35) может быть обусловлено следующими причинами:

- 1) В координационной сфере Ni(III) происходит быстрая изомеризация одной молекулы COD, после чего образуется димер;
- 2) В образование комплекса **e** изначально вовлечены не две молекулы COD, а COD и бицикло-[3,3,0]-октен (**1**), следом за чем происходит [2+2]-циклодимеризация.

Учитывая, что Ni(III) существенно хуже стабилизируется олефиновыми лигандами, чем Ni(I), вторая причина выглядит предпочтительнее. При этом вовлечение **1** в образование димера снижает концентрацию **1** в системе, что приводит к увеличению скорости протекания изомеризации в каталитическом цикле **I**.



I - каталитический цикл циклоизомеризации COD (как в инертной атмосфере, так и в этилене)

II - каталитический цикл [2+2]-циклодимеризации COD (преимущественно в атмосфере этилена)

Рис. 47. Схема процессов превращения COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в инертной среде и в присутствии этилена.

Исследование превращения 1,5-циклооктадиена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  позволяет сделать следующие выводы:

1. Каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в атмосфере аргона является чрезвычайно селективной системой для получения продукта изомеризации COD – бицикло-[3,3,0]-октена-2 (выход до 99,5%), превосходя по активности и селективности иные известные системы; в атмосфере этилена может быть с выходом до 70% и высокой активностью получен ранее не описанный в литературе тетрациклический продукт димеризации COD – тетрацикло-[6,2,0,3<sup>8,15</sup>,3<sup>10,14</sup>]-гексадецен-2. При этом система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  проявляет характер «живого» катализатора, т.е. её активность возобновляется после ввода новой порции субстрата;
2. Добавление  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  к  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  приводит к формированию комплексов Ni(I), стабилизированных в растворе 1,5-циклооктадиеном, а также продуктами его превращения – без участия традиционных элементоорганических лигандов;
3. В координационной сфере катионных комплексов Ni(I) происходит активация и дальнейшее превращение COD. При этом превращение субстрата протекает только в присутствии парамагнитных комплексов никеля;
4. В процессах [2+2]-циклодимеризации COD важным интермедиатом является комплекс Ni(III), являющийся, по-видимому, результатом окислительного присоединения двух молекул этилена к Ni(I);
5. Показано, что активность системы с кислотой Бренстеда  $\text{HBF}_3\text{OEt}$  на три порядка ниже, чем с безалкильной апротонной кислотой Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ;
6. Предложена схема превращения COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , 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.

### 3.2. Полимеризация норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , в которой формируются активные катионы  $\text{Ni}(\text{I})$ , стабилизированные углеводородными лигандами относится к «безлигандным» системам. Формирование активных комплексов в этой системе не требует использования традиционных элементоорганических лигандов и больших количеств сокатализатора – кислоты Льюиса. Подход, подразумевающий использования «безлигандных» каталитических систем особенно актуален для задач, когда предъявляются высокие требования к чистоте целевого продукта реакции – прежде всего, для нужд электронной и оптической промышленности. Одним из наиболее перспективных с точки зрения оптических свойств пластиком является аддитивный полинорборнен, одним из наиболее активных катализаторов для получения которого является система  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (см. параграф 1.1.3.).

Нами было установлено, что «безлигандная» система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  также проявляет высокую активность в полимеризации норборнена [224,238].

#### 3.2.1. Молекулярный спектральный анализ продуктов полимеризации норборнена

Спектры ЯМР полученных на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (табл. 3) полинорборненов [238] не содержат сигналов от двойных связей и являются типичными для аддитивных полинорборненов [47] (рис. 48).

Протонные и углеродные ЯМР спектры полинорборненов имеют сложный характер, что отмечается большинством авторитетных исследователей, длительное время занимающихся изучением этих полимеров [38-40,47,48].

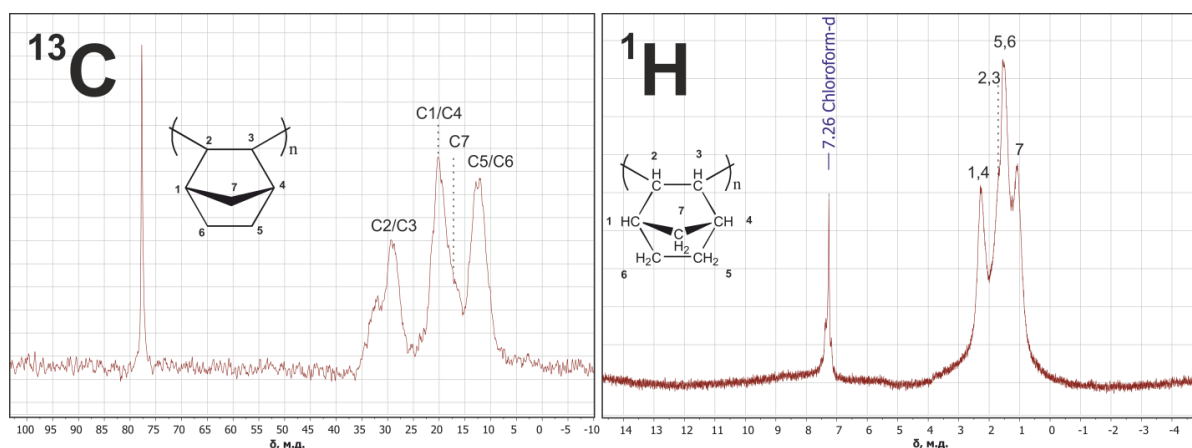
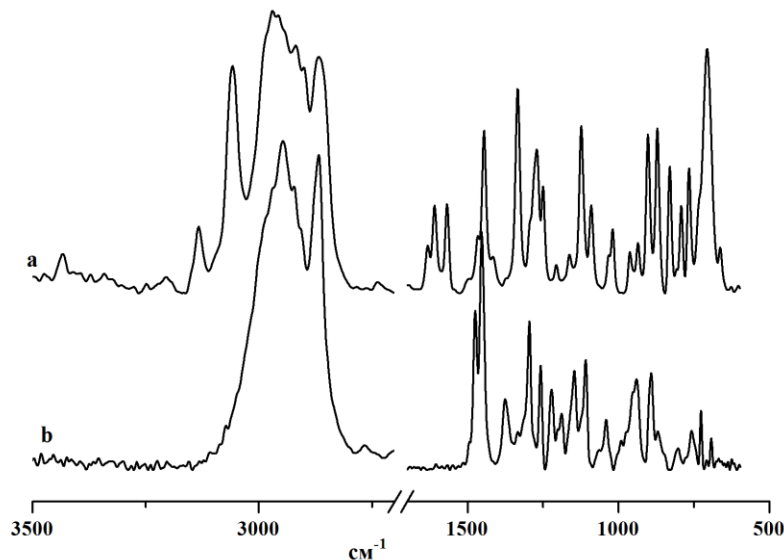


Рис. 48. Спектры ЯМР аддитивного полинорборнена, полученного с помощью каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .



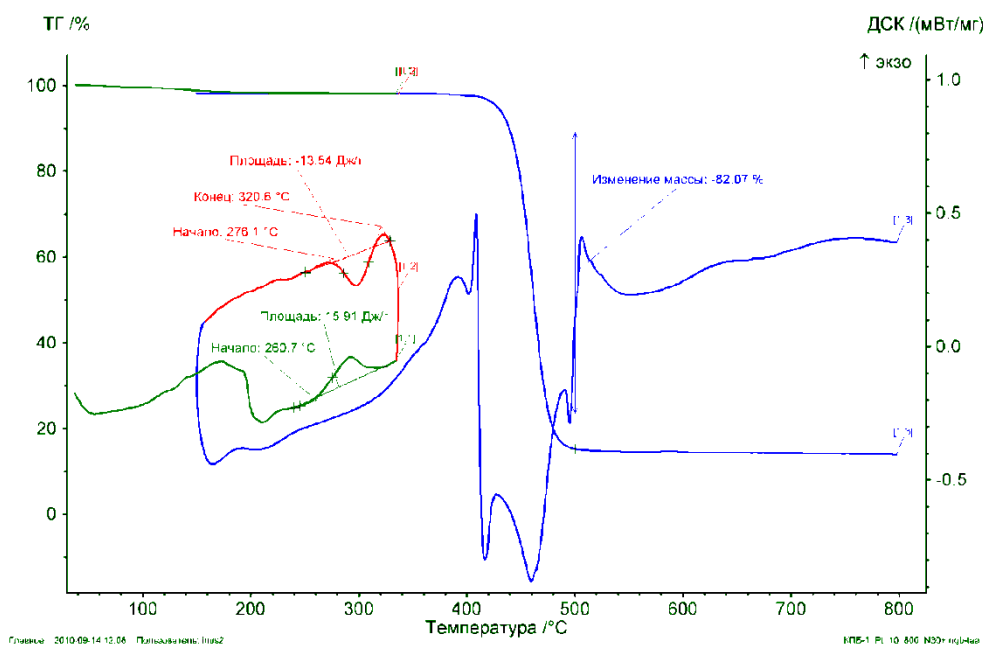
Наиболее информативным методом анализа структуры полинорборнена является колебательная спектроскопия [239]. При полимеризации норборнена образуются полимерные цепи с различной конформационной структурой, поэтому для правильного описания их ИК-спектров необходимо использовать методы моделирования, которые для колебательных спектров развиты достаточно хорошо [239].



**Рис. 49.** ИК-спектры поглощения норборнена (а) и полинорборнена (b)

На рис. 49 представлено сравнение ИК-спектров полинорборнена, полученного с помощью каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/5000\text{NB}$  (табл. 3, опыт № 2) и мономерного норборнена. Отсутствие в инфракрасном спектре полинорборнена характеристичных полос с частотами выше  $3000 \text{ см}^{-1}$  ( $=\text{C}-\text{H}_{st}$ ) и в области  $1580\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}_{st}$ ,  $=\text{C}-\text{H}_{v_{2oop}}$ ) однозначно указывает на то, что полимеры не содержат двойных связей. В ИК-спектрах полученных полимеров наблюдаются полосы при  $1453\text{-}1475 \text{ см}^{-1}$  от деформационных колебаний  $\delta_{\text{H-C-H}}$  при мостиковом углеродном атоме C7 норборнанового кольца, представляющие собой характеристичный по форме расщепленный на две полосы сигнал, наблюдаемый для аддитивных полинорборненов [239]. Для всех описанных в литературе аддитивных полинорборненов эти полосы лежат в достаточно узком диапазоне –  $1450\text{-}1480 \text{ см}^{-1}$ , являясь таким образом наиболее характеристичными признаками этого типа полимера. Тем не менее, наиболее корректные и полные результаты при анализе полимера могут быть получены только при комплексном изучении колебательного спектра. Сравнивая спектры на рис. 49, можно сделать вывод, что помимо описанных выше колебательных полос, характеристичными для полученного полинорборнена являются следующие полосы: средней интенсивности при  $1375 \text{ см}^{-1}$ , интенсивная при  $1295 \text{ см}^{-1}$ , средней интенсивности при  $1257 \text{ см}^{-1}$ . Такое со-

четание полос, согласно литературным данным по моделированию колебательных спектров [239], указывает на экзо, экзо-цис- конфигурации образующегося полинорборнена. Интересно, что полинорборнен, полученный на тетрафторборатном катионном комплексе палладия в работах Risse [49,50], относится к экзо, эндо-транс конфигурации.



**Рис. 50.** Диаграмма ДСК полинорборнена, полученного на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

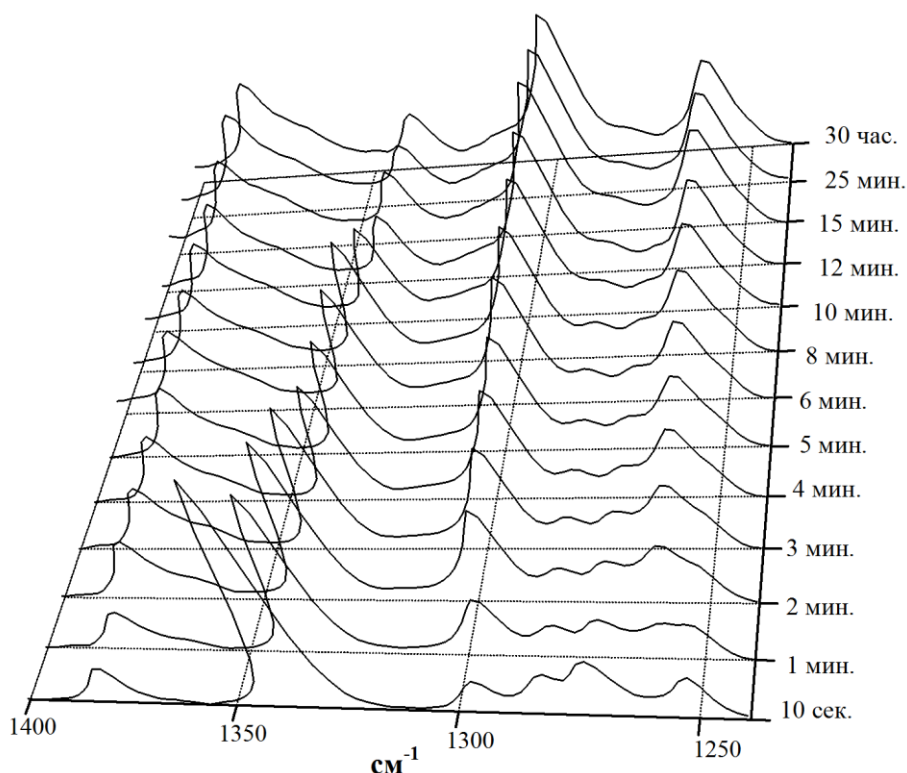
Физико-химические свойства полученного продукта были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 50) Из диаграммы видно, что температура стеклования полимера лежит в области  $270^\circ\text{C}$ , а температура разложения – в диапазоне температур  $420 - 450^\circ\text{C}$ , что очень хорошо согласуется с литературными данными по физическим свойствам аддитивного полинорборнена [66].

Представленные спектральные и физико-химические данные продуктов полимеризации норборнена однозначно указывают на то, что процесс полимеризации на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  протекает по аддитивному механизму.

### 3.2.2. Кинетика полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Наличие характеристичных полос в инфракрасном спектре полинорборнена в диапазоне  $1250-1400 \text{ см}^{-1}$  в совокупности с полосой мономерного норборнена –  $1334 \text{ см}^{-1}$  позволяет изучать кинетику процесса полимеризации методом ИК-спектроскопии. Интенсивная полоса в спектре норборнена при  $708 \text{ см}^{-1}$ , как и остальные полосы, частично или полностью перекрываются с полосами толуола. На рис. 51 представлены результа-

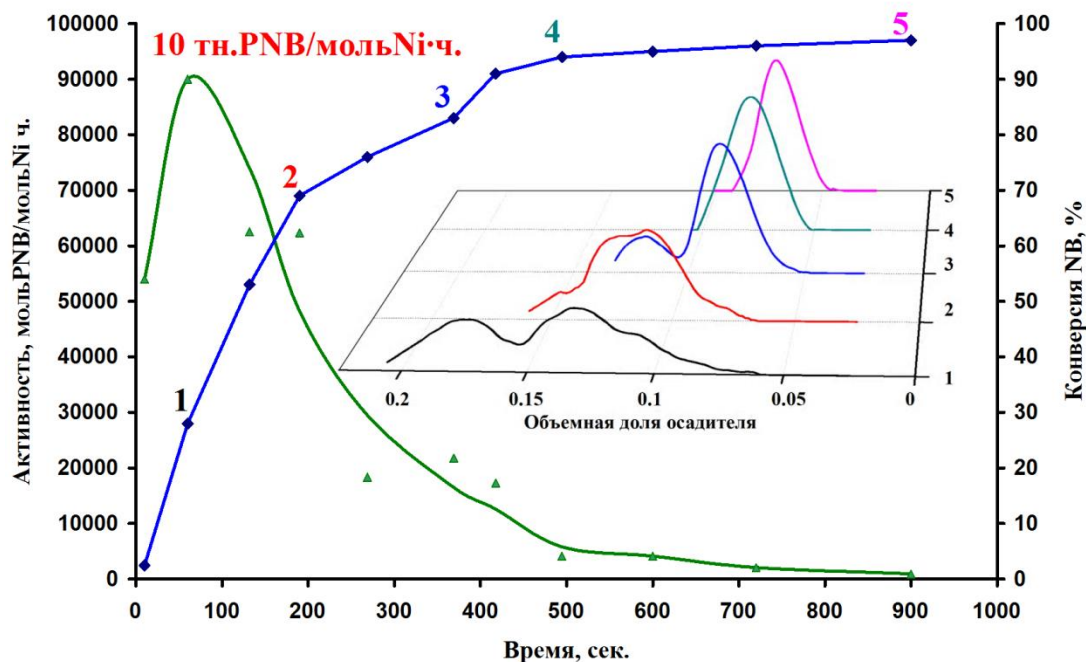
ты кинетических исследований системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/5000\text{NB}$  методом *operando*-FTIR спектроскопии в реальном времени [238]:



**Рис. 51.** Массив ИК спектров поглощения в наиболее характеристичной области, полученный методом *operando*-FTIR спектроскопии.

Полученные спектральные данные позволяют оценить изменение активности катализатора во 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. Кроме того, седиментация полинорборнена протонодонорами, которая зачастую применяется для анализа аликвот каталитической системы [77, 190, 191], не дает возможности оценить олигомерную составляющую.

Результаты, полученные методом *operando*-FTIR спектроскопии, позволили нам впервые определить пиковую активность системы в начальный момент реакции (рис. 52), которая составила около  $90000 \text{ моль}(\text{NB})/(\text{моль}(\text{Ni}) \cdot \text{ч})$ .



**Рис. 52.** 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 изображено изменение формы кривых турбидиметрического титрования полимеров в ходе каталитического процесса.

Значительным преимуществом полинорборнена, получаемого на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  [238] (в отличие от ряда других систем [38-40,47,48]) является их хорошая растворимость в таких органических растворителях как толуол, хлорбензол, циклогексан. Это дает возможность оценивать молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров с помощью метода турбидиметрического титрования в ходе каталитического процесса. Полученные данные (см. внутреннюю вставку на рис. 52) свидетельствуют о росте молекулярной массы полимера в ходе каталитического процесса, что является одним из признаков «живых» процессов полимеризации. Похожие результаты получаются также в случае дробного введения порций мономера в систему.

В случае реализации «живого» механизма каталитической полимеризации активный центр либо постоянно находится на растущей макромолекуле, либо макромолекула не теряет способности к вторичной координации к активному центру.

С целью оптимизаций условий каталитического процесса, была изучена зависимость активности, продуктивности и свойств полимера, полученного на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  от количества сокатализатора [238] (результаты представлены на табл. 3).

**Активность системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{pBF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в полимеризации норборнена и основные свойства образующихся полимеров.**

№ п/п	Ni :NB	Ni : B	Активность, кг(NB)/(моль (Ni)·ч)	Выход PNB, г	Конверсия NB, %	Tст, °C	Тр, °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(Ni(COD)<sub>2</sub>) = 0.03г.

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  превосходит по активности все описанные на сегодняшний день в литературе никелькомплексные катализаторы. В отличие от системы с традиционными фосфиновыми лигандами  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (см. литературный обзор, параграф 1.2.2.), исследованная нами «безлигандная» система проявляет высокую активность уже при B:Ni=2, а при B:Ni=5 активность становится максимальной т.е. количество необходимого сокатализатора в случае «безлигандной» системы меньше на два порядка. Благодаря низкому содержанию кислоты Льюиса в системе влияние неконтролируемых примесей пренебрежимо мало, что обеспечивает высокую воспроизводимость результатов каталитических и спектральных исследований. Кроме того, данные условия формирования системы позволяют получать чистый продукт, что очень важно для практических целей.

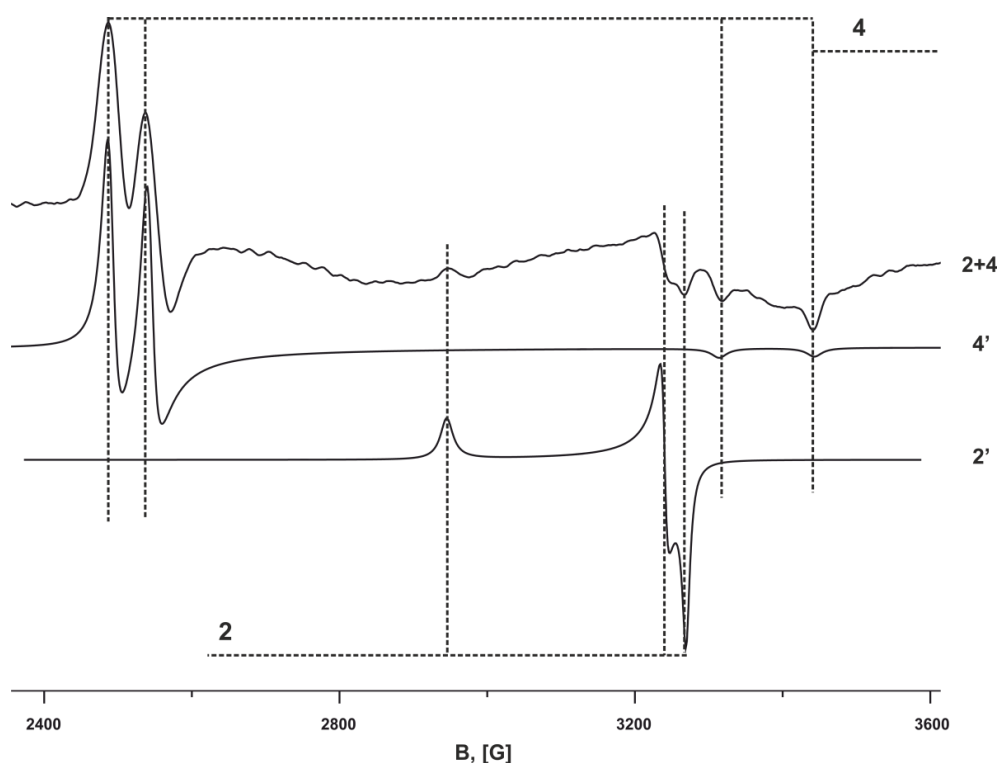
### 3.2.3. Природа активных комплексов в реакции полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$

Результаты исследования каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в реакции превращения циклооктадиена (см. раздел 2.2) свидетельствуют о важной роли парамагнитных комплексов никеля в этой системе.

Взаимодействие толуольного раствора  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  с двумя мольными частями  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в инертной атмосфере приводит к окислению Ni(0) до Ni(I) и формированию в системе комплекса Ni(I) катионного типа  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$  (**a**) (см. параграф 2.1.1), который трансформируется в карбкатионный комплекс Ni(I), содержащий связь Ni-C. При этом в спектре ЭПР первоначально регистрируется сигнал **1**, который быстро трансформируется в устойчивый во времени сигнал **2**. Сформированный карбкатионный комплекс Ni(I) с в отсутствие олефинов стабилен в растворе и не претерпевает никаких изменений в течение нескольких суток [238].

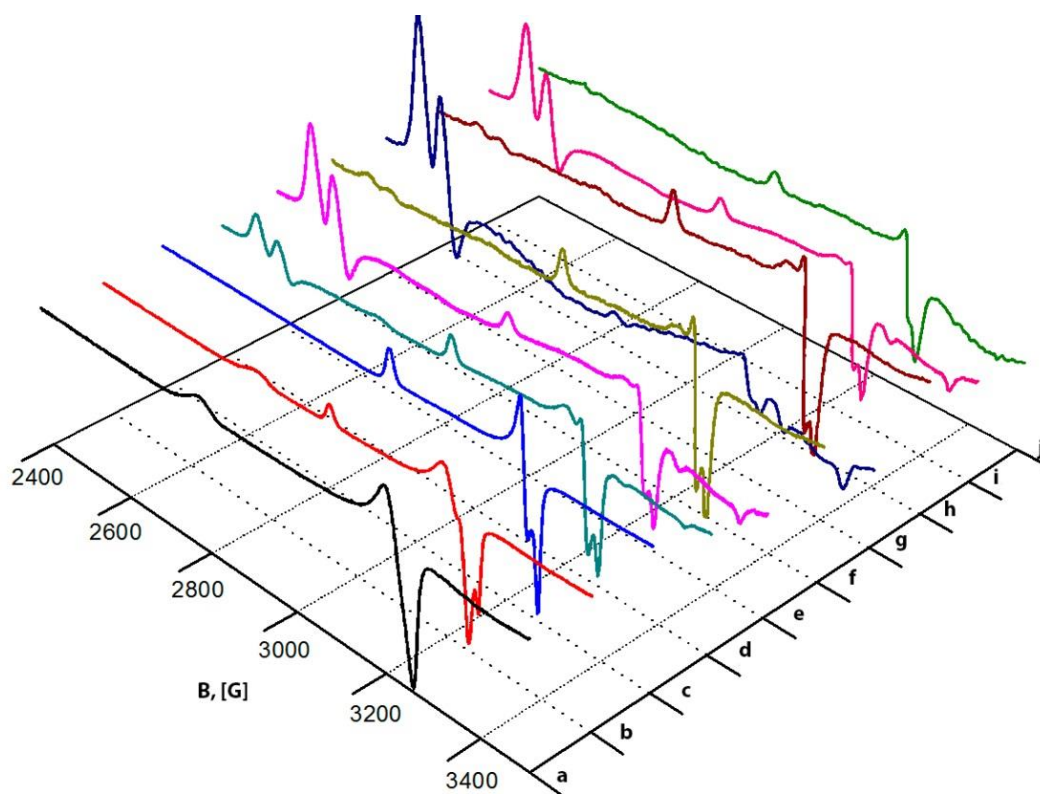
При введении в систему порции норборнена (NB:Ni = 50) интенсивность сигнала **2** быстро падает и появляется новый интенсивный сигнал **4** ( $g_{\parallel} = 1,977$ ,  $g_{\perp} = 2,65$ ,  $A_{\parallel} = 126$  G,  $A_{\perp} = 51$  G), в котором хорошо разрешается СТС от одного ядра со спином  $\frac{1}{2}$ . Максимальной интенсивности новый сигнал ЭПР **4** достигает примерно через 10 секунд после введения в систему норборнена. Затем его интенсивность падает, а интенсивность сигнала **2** растет и через 20-25 секунд после добавления норборнена в систему регистрируется только сигнал **2**. После повторного введения в систему новой порции, содержащей 100 мольных частей норборнена, спектральная картина повторяется, однако время трансформации сигналов ЭПР становится несколько больше [238]. Спектр ЭПР с наиболее значительным вкладом сигнала **4**, изображен на рис. 53.

Дальнейшее добавление новых порций норборнена приводит к циклическому чередованию сигналов **2** и **4** в спектре ЭПР (рис. 54), при этом максимальная активность системы (по данным *operando*-ИК-спектроскопии) наблюдается в момент максимальной интенсивности сигнала **4**, а полная трансформация сигнала **4** в сигнал **2** происходит при исчерпании норборнена в системе. Количество циклов функционирования катализатора в конечном итоге оказывается ограничено фактором вязкости раствора, которая повышается при увеличении концентрации в системе полимера.



**Рис. 53.** Экспериментальный спектр ЭПР каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{NB}$  содержащий значительный вклад сигнала **4**. и моделированные сигналы **2'** и **4'**

Анализ СТС сигнала 4, позволяет прийти к заключению, что она обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $^{19}\text{F}$ , так как значение компонент А-тензора на порядок превышает известные константы СТС от  $^1\text{H}$  для гидридных комплексов Ni(I) [101] и практически совпадает с параметрами СТС от ядер  $^{19}\text{F}$  для металлоциклического комплекса Ni(III) **d**, образующему близкую ионную пару с  $\text{BF}_4^-$  посредством двух мостиковых атомов фтора (см. параграф 3.1.2). ( $g_{\parallel} = 1,987$ ,  $g_{\perp} = 2,45$ ,  $A_{\parallel} = 122 \text{ G}$ ,  $A_{\perp} = 59 \text{ G}$ ). Помимо этого, сигнал ЭПР **4** и сигнал **3** имеют близкие параметры g-тензора, что указывает на формирование однотипных комплексов в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  при введении в нее этилена или норборнена. Таким образом, сигнал **4** можно отнести к низкоспиновому металлоциклическому комплексу никеля(III) **f** с электронной конфигурацией  $d^7$ , который связан с одним атомом фтора.



**Рис. 54.** Исследование формирования и функционирования каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{NB}$  методом динамической спектроскопии ЭПР [238]: **a** -  $\text{Ni}(\text{COD})_2 + 2\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  - 5 секунд после введения  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; **b** - 20-25 секунд после введения  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; **c** - 1 минута после введения  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; **d** - + 50NB, 5-7 секунд после введения NB; **e** - 20-25 секунд после введения NB; **f** - 1 минута после введения NB; **g** - +100 NB (вторая порция), 10-12 секунд после введения второй порции NB; **h** - 1 минута после введения второй порции NB; **i** - +100NB (третья порция), 20-25 секунд после введения третьей порции NB; **j** - 2 минуты после введения третьей порции NB.

### 3.2.4. Механистические представления о реакции полимеризации норборнена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Следует отметить, что спектральные картины полимеризации норборнена и циклодимеризации COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в присутствии этилена имеет много общего. На основании этого можно предположить, что процессы полимеризации норборнена и циклодимеризации COD протекают через подобные интермедиаты (см. параграф 3.1.4). Существенное отличие этих процессов заключается в том, что в отсутствие циклооктадиена система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  не активна по отношению к этилену, и «фторидный» комплекс  $\text{Ni}(\text{III})$  **d** является стабильным во времени. Аналогичный же комплекс **f** является короткоживущим интермедиатом каталитического процесса, и после исчерпания COD система проявляет высокую активность в полимеризации норборнена. Таким образом, «состоянием покоя» каталитической системы полимеризации норборнена является комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  **c**, либо чрезвычайно структурно ему близкий комплекс (неотличимый от него спектрально).

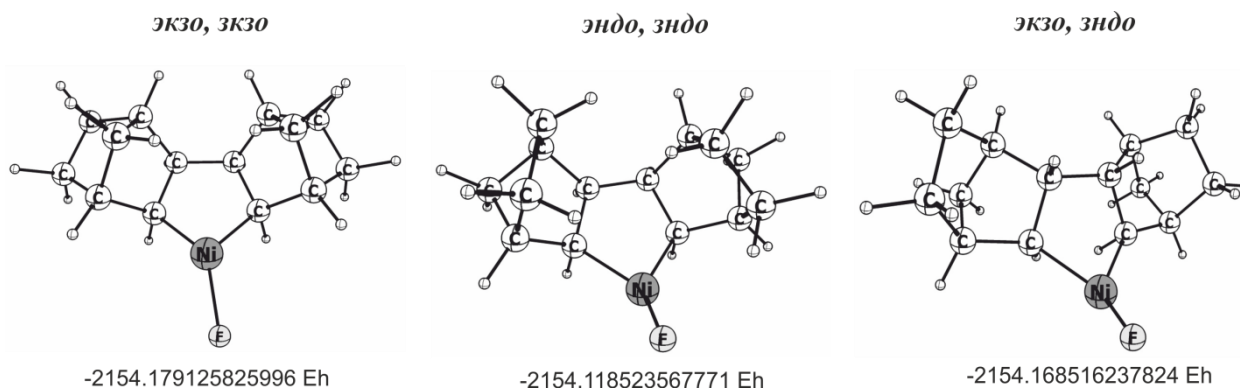
При спектральном исследовании реакции полимеризации норборнена нами были зарегистрированы только металлоциклические интермедиаты; в то время как гидридных и моноалкильных комплексов никеля обнаружено не было. Таким образом, можно предположить, что реакция полимеризации норборнена в нашем случае протекает по металлоциклическому механизму.

Практически во всех описанных в литературе металлоциклических механизмах превращения олефинов на первом этапе происходит координация олефиновых фрагментов к переходному металлу, затем следует образование относительно устойчивого металлоциклопентанового комплекса [79, 81-84]. В нашем случае таким комплексом должен являться продукт окислительного присоединения двух молекул норборнена к  $\text{Ni}(\text{I})$ .

Существенной отличительной чертой изучаемой нами системы является селективное образование экзо,экзо-цис-полиноборнена. Расчеты металлоциклических комплексов никеля(III) методом DFT/BP86 с оптимизацией геометрии (рис. 55) показывают, что наиболее выгодным по энергии является металлоцикл, в котором оба норборнена находятся в экзо,экзо-конфигурации. При этом выигрыш энергии экзо,экзо-конфигурации по сравнению с эндо,эндо-конфигурацией составляет 0,01061 Eh (0.2887 эВ), что должно приводить к очень селективному образованию фторида экзо,экзо-динорборненилникеля. Выигрыш экзо,экзо-конфигурации по сравнению с экзо,эндо-

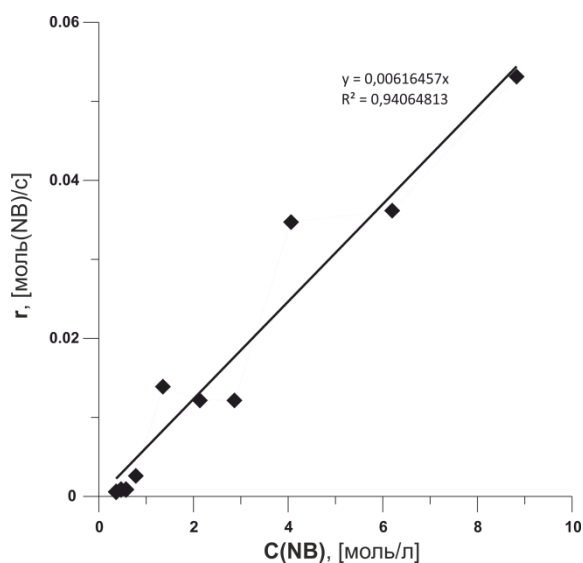


конфигурацией, равный 0,0606 Eh (1.65 эВ) означает, что образование металлоцикла, включающего молекулы норборнена в транс-конфигурации практически исключено. Таким образом, протекание процесса через металлоциклический интермедиат должно приводить к преимущественному образованию экзо,экзо-цис-полинорборнена, что и наблюдалось экспериментально.



**Рис. 55.** Пятичленные металлоциклы, содержащие две молекулы норборнена в разных конфигурациях. Геометрия оптимизирована с помощью DFT-расчетов.

По данным *operando*-FTIR спектроскопии зависимость скорости расхода норборнена от его концентрации в системе близка к линейной (достоверность аппроксимации около 0,95, рис. 56).



**Рис. 56.** Зависимость скорости расхода норборнена в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/5000\text{NB}$  от его концентрации.

Рассматриваемый нами каталитический процесс можно схематично представить в виде квазистационарного процесса так, как это показано на рис. 57: В качестве первой стадии процесса будем рассматривать последовательные процессы связывания  $n$  молекул субстрата с активным центром (С), с образованием металлоциклического интермедиата ( $\text{CS}_n$ )

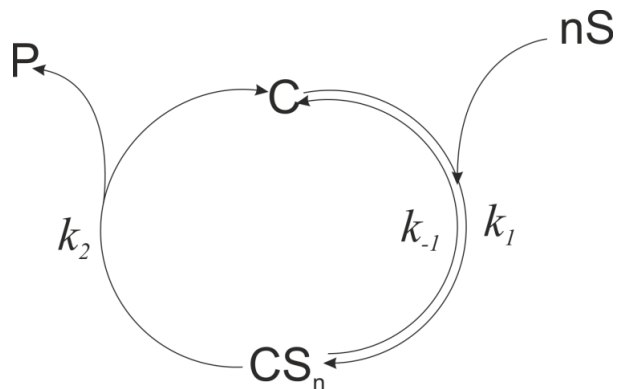


Рис. 57. Простейшая схема каталитического процесса.

Несложно показать, что скорость расхода субстрата в этом случае равна:

$$r(NB) = k_1[S]^n[C] = \frac{k_1[S]^n[C^*](k_{-1}+k_2)}{k_1[S]^n+k_{-1}+k_2} \quad (1)$$

где  $[C^*]=[C]+[CS_n]$  – суммарная концентрация катализатора в системе

Рассмотрим крайние случаи:

1) Пусть  $k_1 \approx k_{-1} \gg k_2$ . Поделив числитель и знаменатель в (1) на  $k_1$ , получим:

$$r(NB) = \frac{[S]^n[C^*](k_{-1}+k_2)}{[S]^n+k_{-1}/k_1+k_2/k_1} \rightarrow \frac{[S]^n[C^*](k_{-1}+k_2)}{[S]^n+K_1^{-1}} \quad (2)$$

где  $K_1$  – константа равновесия первой стадии.

Таким образом, если скорость определяющей стадией является элиминирование продукта от активного комплекса  $CS_n$ , порядок реакции по субстрату будет дробным и будет меняться в зависимости от  $[S]$ .

2) Пусть  $k_2 \gg k_1 \approx k_{-1}$ . Поделив числитель в (1) и знаменатель на  $k_2$ , получим:

$$r(NB) = \frac{k_1[S]^n[C^*](k_{-1}/k_2+1)}{k_1/k_2[S]^n+k_{-1}/k_2+1} \rightarrow k_1[S]^n[C^*] \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что если скорость определяющей стадией является связывание катализатора с  $n$  молекул субстрата, то скорость расхода субстрата должна иметь постоянный  $n$ -ный порядок по субстрату. В соответствии с полученными нами данными (рис. 56), скорость реакции полимеризации норборнена определяется скоростью процесса внедрения одной молекулы норборнена.

На рис. 58 изображен предполагаемый механизм превращения норборнена с участием металлоциклического интермедиата. Сопоставление данных ЭПР-спектроскопии с кинетическими исследованиями и анализом продукта реакции позволяет со значительной степенью достоверности утверждать, что наблюдаемый в ЭПР металлоциклический интермедиат – это металлоциклопентановый комплекс **f**. Образование данного комплекса в результате синхронной реакции является быстрым процессом, а его расходование в результате координации еще одной молекулы норборнена (с образованием

**f'**) – медленная стадия, которая является скоростью определяющей для всего процесса полимеризации. Это, по-видимому, связано с тем, что, во-первых, координация третьей молекулы норборнена к **f** сопряжена с некоторыми стерическими ограничениями, во-вторых, она должна приводить к разрушению близкой ионной пары в **f** и связыванию норборнена (мягкой кислоты) с катионом Ni(III) (довольно жестким основанием).

Норборнен в координационной сфере никеля в комплексе **f'** может внедряться по связи Ni-C, давая металлоциклопентановый интермедиат **g**, в котором возможен процесс внутрикомплексного переноса гидрида в результате агостического взаимодействия (аналогично процессам, описанным для титановых катализаторов [86]). В результате в координационной сфере никеля образуется  $\alpha$ -олефин, содержащий полинорборненовый заместитель. Координация новой молекулы норборнена приводит к продолжению цепи, а элиминирование полимера (либо олигомера) – к ее обрыву.

В результате изучения превращения норборнена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> могут быть сделаны следующие выводы:

1. Система Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> проявляет высокую активность в селективном процессе получения аддитивного полинорборнена в *экзо,экзо*-конфигурации при низких отношениях В:Ni;
2. Зарегистрирован в качестве промежуточной частицы комплекс Ni(III), являющийся результатом окислительного присоединения двух молекул норборнена к катионному комплексу Ni(I); впервые продемонстрирована возможность стабилизации комплексов никеля(III) моноолефиновым циклическим лигандом – норборненом;
3. Предложен и экспериментально обоснован механизм полимеризации норборнена, включающий образование металлоциклических интермедиатов.

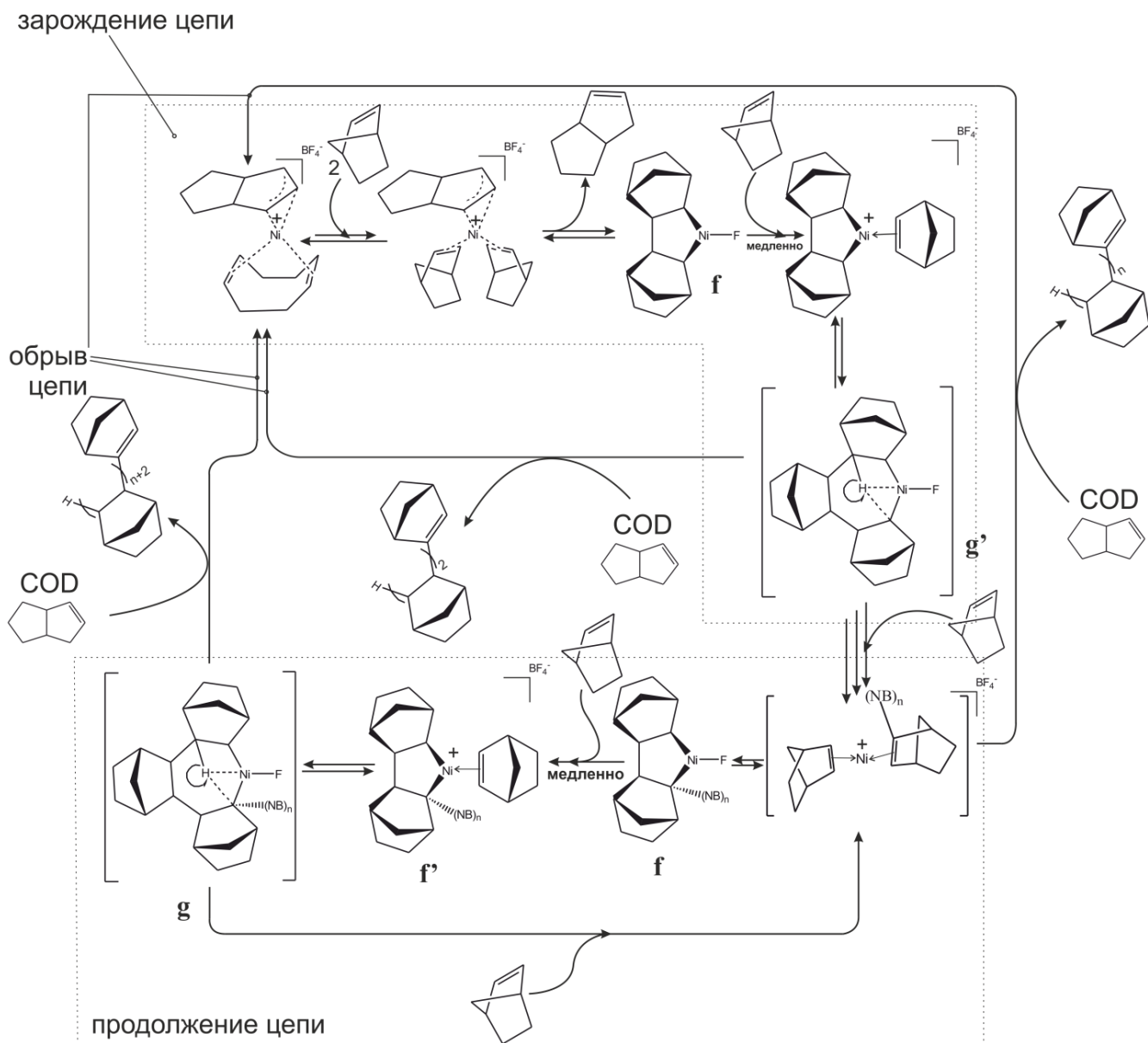


Рис. 58. Схема полимеризации норборнена с участием металлоциклических интермедиатов.

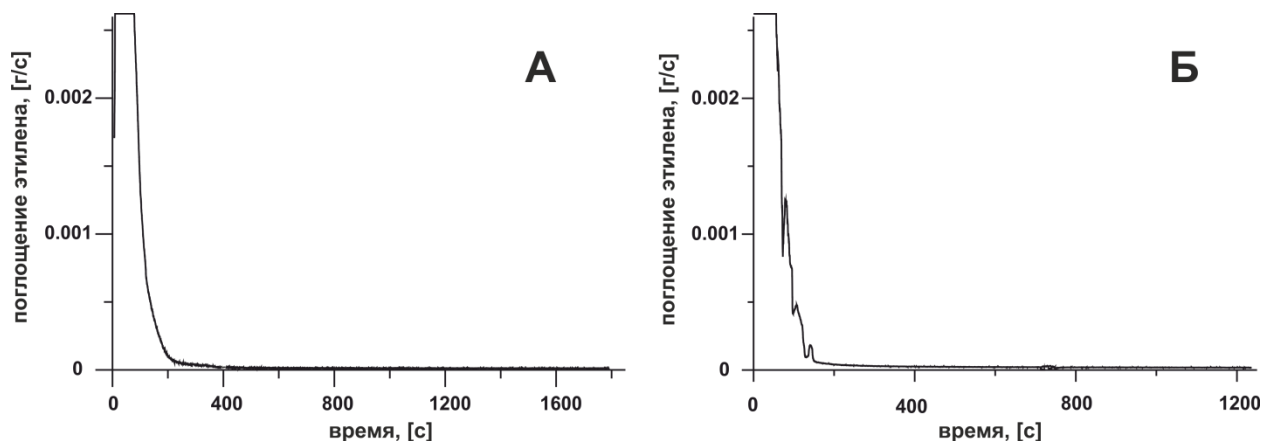
### 3.3. Полимеризация этилена на никелевых системах в присутствии дииминовых лигандов

В предыдущих разделах было показано, что каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  практически не активна в превращении этилена при давлении субстрата порядка 2 атмосфер. Однако, как было показано в работах [240,241] при повышении давления этилена до 4,5 атмосфер, система проявляет активность в его олигомеризации, давая бутен-1 с селективностью 55%. Причем, параметры активности и селективности системы могут быть существенно улучшены путем введения в каталитическую систему третичных фосфинов [240,241].

Каталитические системы, основанные на соединениях никеля с третичными фосфинами являются известными катализаторами олигомеризации этилена. С другой стороны, хорошо известно, что в присутствии стерически объемных дииминовых лигандов никелевые системы проявляют активность в полимеризации этилена. Принимая это во внимание была протестирована на активность [242] в реакции полимеризации этилена каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , модифицированная дииминовыми лигандами *N,N'*-*бис*-(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диазабутадиеном (DPP-DAB) – классическим лигандом, используемым для никелевых систем полимеризации низших олефинов.

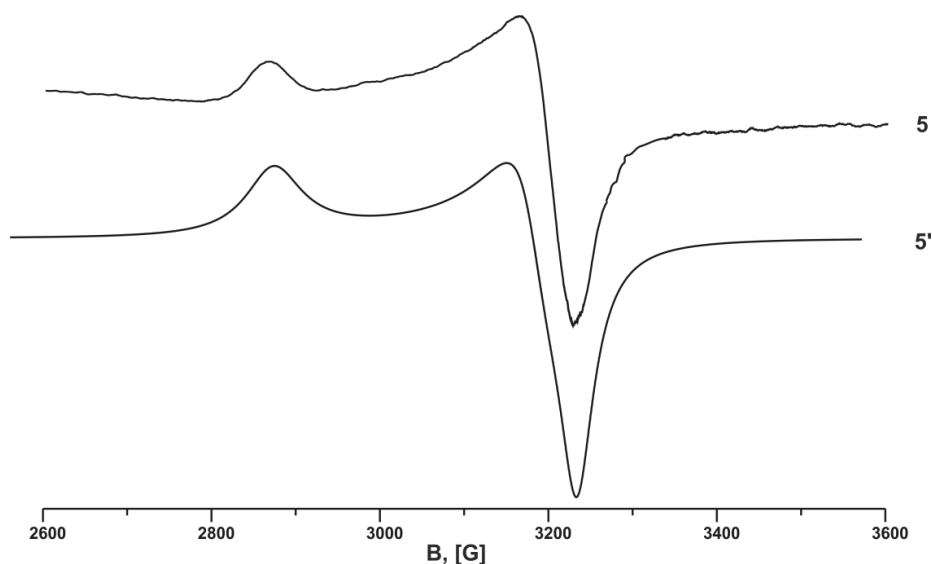
#### 3.3.1. Полимеризация этилена на каталитической системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , модифицированной дииминовыми лигандами.

Добавление DPP-DAB к системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{B}:\text{Ni} = 3$ ) приводит к быстрой смене окраски системы с желто-оранжевой на коричневую и происходит интенсивное поглощение (рис. 59,А) этилена. Следует отметить, что система проявляет очень высокую активность в начальный момент реакции (в течение примерно 100 секунд), затем активность быстро падает практически до нуля. К сожалению, измерить максимальную скорость поглощения этилена в начальный момент времени не представляется возможным из-за ограничений оборудования. Значительное снижение поглощения этилена сопровождается сменой окраски системы на грязно-желтую. Необходимо отметить, что в ходе процесса превращения этилена образования никелевой черни не наблюдается.



**Рис. 59.** Кривые поглощения этилена каталитическими системами  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}/\text{DPP-DAB}$  (А) и  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Б). В обоих случаях в начальный период времени поглощение этилена превышает возможности измерения датчика. 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;  $\text{B:Ni} = 3$ .

Аналогичные свойства демонстрирует также система, где  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  добавляется к комплексу  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$ , в котором никель формально находится в степени окисления 0. Исследование активности системы  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{B:Ni} = 3$ ) во времени (рис. 59, Б) при  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.5 \text{ Атм}$ . показало, что в начальный период (первые 100 секунд) система также проявляет очень высокую активность, которая быстро падает в ходе превращения этилена. Активность системы по истечении 20 минут близка к нулю.



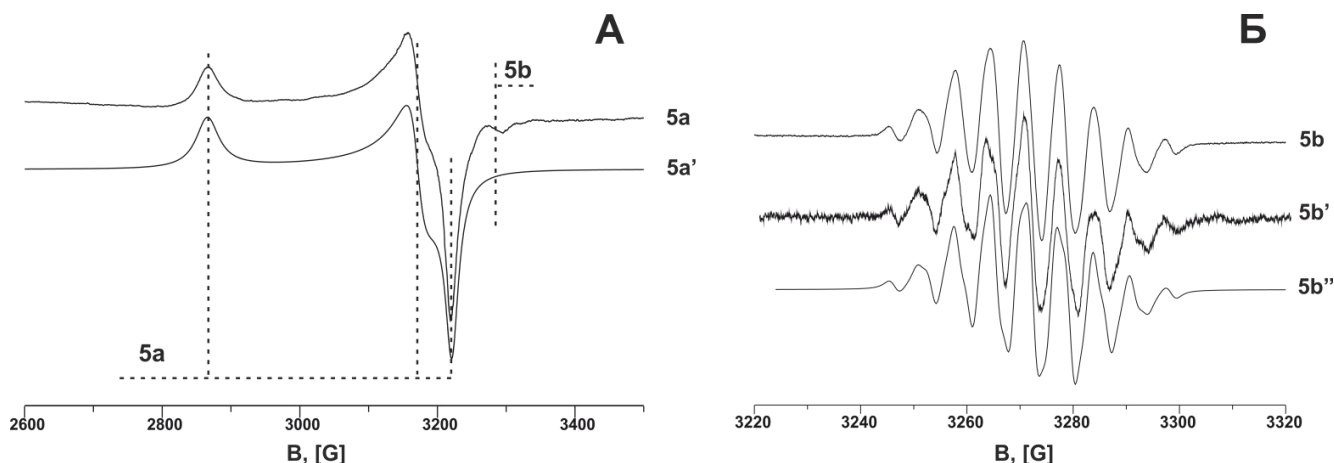
**Рис.60.** Сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}/\text{DPP-DAB}$  в начальный период функционирования системы: **5** – экспериментальный и **5'** – моделированный

Сравнение кривых поглощения А и Б на рис. 59, а также сравнение величин  $\text{TON}_{30}$  (табл. 4 в Приложении) для систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}/\text{DPP-DAB}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  позволяет сделать вывод, что в данном случае каталити-

ческая активность системы в реакции полимеризации этилена практически не зависит от порядка смешивания компонентов системы.

При прибавлении DPP-DAB к системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $\text{B}:\text{Ni} = 3$ ) наряду с быстрой сменой окраски системы происходит изменение спектра ЭПР системы – спектр, состоящий из смеси сигналов **1** и **2**, замещается на новый трехосно анизотропный сигнал **5** ( $g_x = 2.043$ ,  $g_y = 2.075$ ,  $g_z = 2.292$ , рис. 60). В атмосфере этилена интенсивность сигнала **5** быстро падает с течением времени и через 15 минут никакие сигналы ЭПР не регистрируются.

Несколько другая картина наблюдается при взаимодействии  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  с комплексом  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$  (**i-dab**). Добавление 3 эквивалентов эфира трифторида бора к темно-коричневому раствору **i-dab** в толуоле приводит к некоторому осветлению раствора и появлению в спектре ЭПР двух сигналов (рис. 61, А). Один из них – интенсивный сигнал **5a**, по параметрам идентичный сигналу **5**, но имеющему более узкие линии, а также небольшой по интенсивности сигнал в радикальной области спектра. Детальное исследование сверхтонкой структуры радикального сигнала показало, что он идентичен сигналу комплекса, полученному при взаимодействии анион-радикального комплекса  $\text{Na}^+(\text{DPP-DAB})^-$  с  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (рис. 61, Б).

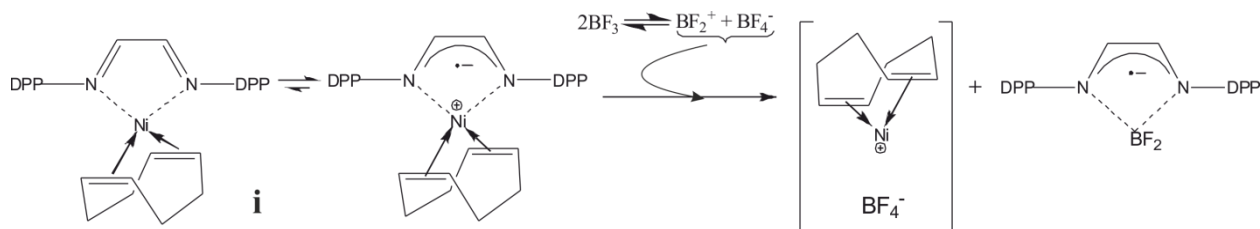


**Рис. 61.** А: сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $\text{B}:\text{Ni} = 3$ ) в атмосфере аргона (**5a** – экспериментальный и **5a'** моделированный); Б: **5b** – спектр ЭПР комплекса  $[\text{DPP-DAB}]^-\text{BF}_2^+$ , зарегистрированный при комнатной температуре с низкой амплитудой модуляции магнитного поля в системе  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , **5b'** – в системе  $\text{Na}^+(\text{DPP-DAB})^-/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  и **5b''** – моделированный спектр ( $A_N=7\text{G}$  (2 эквивалентных ядра  $^{14}\text{N}$ );  $A_H = 6.9\text{G}$  (2 эквивалентных ядра  $^1\text{H}$ );  $A_F=5.1\text{G}$  (2 эквивалентных ядра  $^{19}\text{F}$ );  $A_B=0.4\text{G}$  (одно ядро  $^{11}\text{B}$ , природное содержание 80%);  $A_B=0.25\text{G}$  (одно ядро  $^{10}\text{B}$ , природное содержание 20%)).

Параметры спектра ЭПР радикального сигнала свидетельствуют об образовании в каталитической системе анион-радикального комплекса бора состава  $[\text{DPP-DAB}]^- \text{BF}_2^+(\mathbf{j})$ . Комплексы похожего состава были недавно описаны в литературе [243].

В ходе полимеризации этилена уже через 5 минут наблюдается значительное снижение интенсивностей сигналов как парамагнитного комплекса никеля, так и анион-радикала: оба сигнала практически исчезают по прошествии 30 минут реакции.

Таким образом, в обеих системах формируется комплекс Ni(I) **h**, дающий сигналы ЭПР **5** и **5a**. По-видимому, сигнал **5** может быть приписан комплексу **h** состава  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})]^+$ , который является продуктом замещения одной молекулы COD на дииминовый лиганд в координационной сфере Ni(I). В условиях каталитического процесса интенсивность сигнала **h** быстро снижается, при этом наблюдается симбатное снижение активности катализатора. Заслуживающим внимания фактом является образование анион-радикального комплекса бора при действии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  на **i-dab**. Это свидетельствует о том, что в **i-dab** происходит перенос электрона с никеля на редокс-активный лиганд [175]. Полученный анион-радикал является значительно более жестким основанием, чем нейтральный лиганд, и способен переноситься с никеля на бор (рис. 62).



**Рис. 62.** Окисление Ni(0) посредством переноса электрона на дииминовый лиганд.

Необходимо отметить, что добавление дииминового лиганда в систему, в которой уже сформирован комплекс Ni(I) с циклооктадиеновыми лигандами, не приводит к образованию дииминовых радикалов. Из этого следует, что перенос электрона с металла на лиганд гораздо меньше проявляется в случае с комплексами Ni(I) по сравнению с аналогичными комплексами Ni(0).

Для проверки возможного влияния неконтролируемых протонодонорных примесей на процесс активации и функционирования систем полимеризации этилена, основанных на комплексах Ni(0) и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , были протестированы на активность следующие модельные системы  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/n\text{HBF}_3\text{OEt}$  ( $n=0,5-5$ ) и  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/n\text{HBF}_3\text{OEt}/m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $n=0,2-5$ ;  $m=2-20$ ). Для обеих этих систем после получасовой подачи этилена ( $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 2,5 \text{ Атм.}$ ) при любых  $m$  и  $n$  в указанных интервалах не



удалось осадить из раствора даже следовых количеств полимера. При этом обе системы при любых  $m$  и  $n$  не дают никаких сигналов ЭПР. Следовательно, протонодонорные добавки не способствуют формированию активных комплексов.

Таким образом, активация дииминовых комплексов Ni(0) с помощью эфирата трифторид бора, также как и модификация системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> дииминовым лигандом позволяет получить высокоактивную в начальный момент систему для каталитической полимеризации этилена в мягких условиях (табл. 4 в Приложении).

### **3.3.2. Полимеризация этилена на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO, модифицированной дииминовыми лигандами**

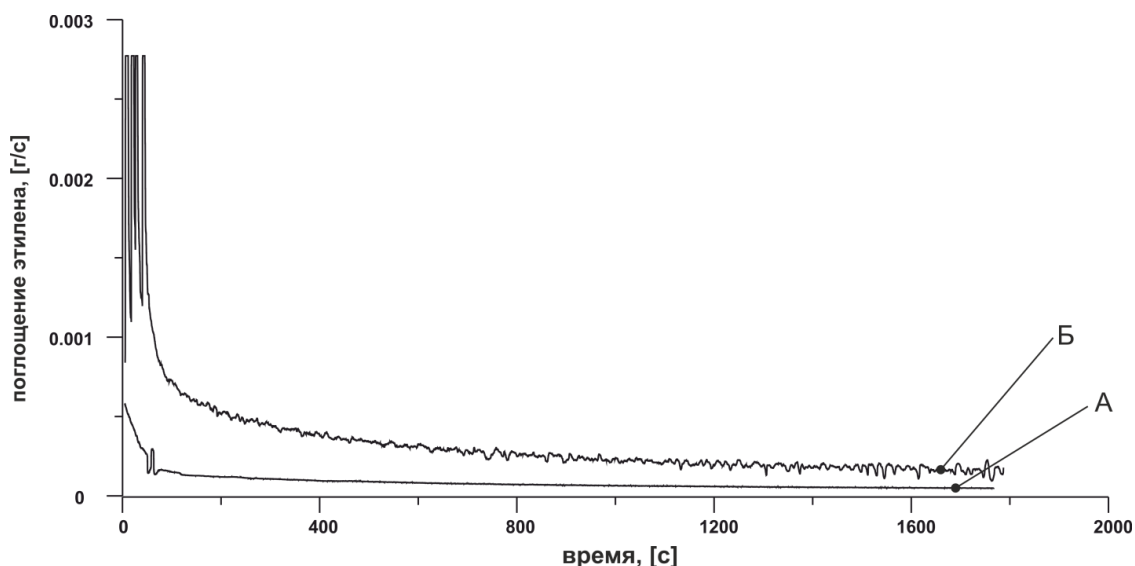
В постметаллоценовых никелевых катализаторах полимеризации этилена широкое распространение получил метилалюмоксан (MAO) в качестве активатора дииминовых комплексов Ni(II) (катализаторы брукхартовского типа). В данном разделе представлены результаты исследования полимеризации этилена на дииминовых комплексах Ni(0), активированных посредством MAO. Хотя для формирования высокопродуктивных катализаторов обычно используется огромный избыток сокатализатора (MAO:Ni >> 100), наши эксперименты, из соображений экономии, выполнены при небольших мольных соотношениях MAO:Ni, лежащих в диапазоне от 10 до 30, которых достаточно для решения принципиальных задач формирования активных комплексов.

#### **3.3.2.1. Активность каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO, модифицированной дииминовыми лигандами**

Исследования поглощения этилена системой Ni(COD)<sub>2</sub>/2DPP-DAB/30MAO выявили очень низкую ее активность в полимеризации этилена (рис. 63, кривая А). Через 30 минут реакции были получены только следовые количества полимера на стенках сосуда, которые нам не удалось выделить в чистом виде для измерения массы.

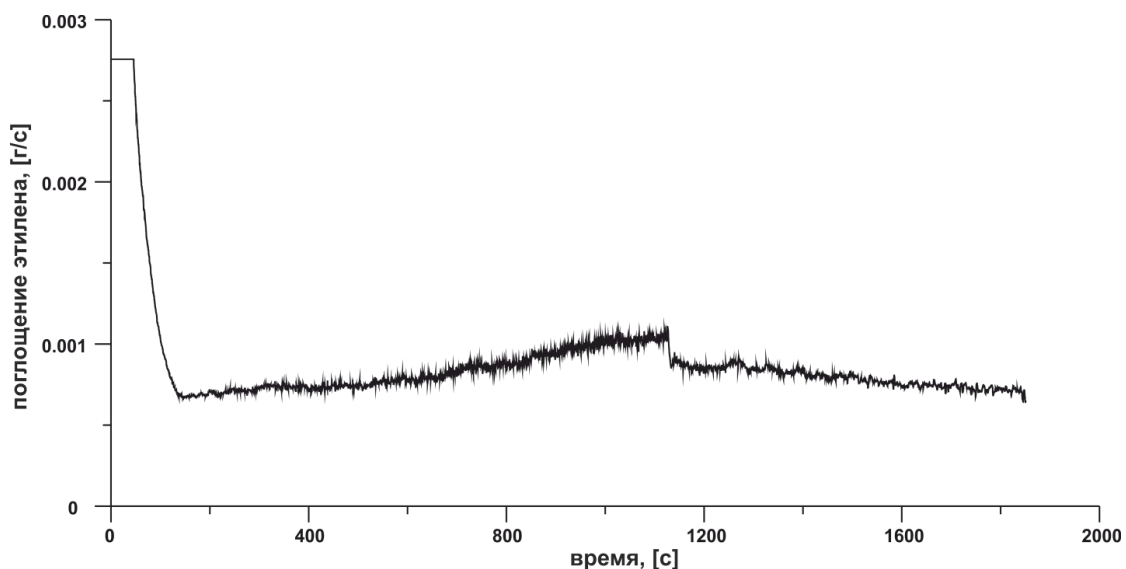
Неожиданным для нас результатом явилось то, что при уменьшении количества MAO активность системы существенно возросла. Исследование поглощения этилена системой Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO /DPP-DAB (MAO:Ni = 10) показало, что эта система проявляет активность, близкую к системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/DPP-DAB (B:Ni = 3) и значительно превышающую активность системы Ni(COD)<sub>2</sub>/2DPP-DAB/30MAO (рис. 63 и табл. 4 в Приложении). Феномен повышения активности системы при снижении отношения Al:Ni достаточно интересен, так как противоречит известным представлениям о том,

что для достижения высоких значений активности каталитических систем брукхартовского типа необходимо очень большое количество сокатализатора [27]. Следует, однако, отметить, что использование малых количеств MAO приводит к снижению воспроизводимости результатов измерений – по-видимому, это связано с некоторой нестабильностью характеристик (в первую очередь, метильного числа) MAO.



**Рис. 63.** Кинетика поглощения этилена системой  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{DPP-DAB/MAO}$  (А: MAO:Ni = 30; Б: MAO:Ni = 10). 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.

Существенно более высокую производительность проявляет каталитическая система при использовании вместо DPP-DAB другого классического для систем брукхартовского типа лиганда – DPP-BIAN (*бис-N,N'-(2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтен*) (рис. 64). Несмотря на возрастающую вязкость раствора при накоплении полиэтилена происходит увеличение скорости поглощения этилена в ходе реакции. Данный эффект наблюдается до тех пор, пока вязкость раствора не становится ограничительным фактором для перемешивания раствора и диффузии этилена. В системах, содержащих DPP-BIAN в качестве дииминового лиганда, снижение количества MAO не приводит к каким-либо изменениям каталитических и спектральных свойств системы. Однако, как и в случае с DPP-DAB, снижение мольного соотношения Al:Ni приводит к существенному ухудшению воспроизводимости экспериментов.



**Рис. 64.** Кинетика поглощения этилена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{DPP-BIAN}/\text{MAO}$  ( $\text{MAO}:\text{Ni} = 30$ ). Скачок при 1100 с. обусловлен изменением режима перемешивания вследствие повышения вязкости раствора. 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.

Таким образом, комплексы  $\text{Ni}(0)$ , активируемые посредством MAO в присутствии дииминовых лигандов могут проявлять высокую активность в полимеризации этилена, причем, природа дииминового лиганда оказывает очень существенное влияние на активность и продуктивность системы. С целью выяснения причины высокой производительности системы, модифицированной DPP-BIAN, и природы активных комплексов были проведены исследования этих систем с помощью спектроскопии ЭПР.

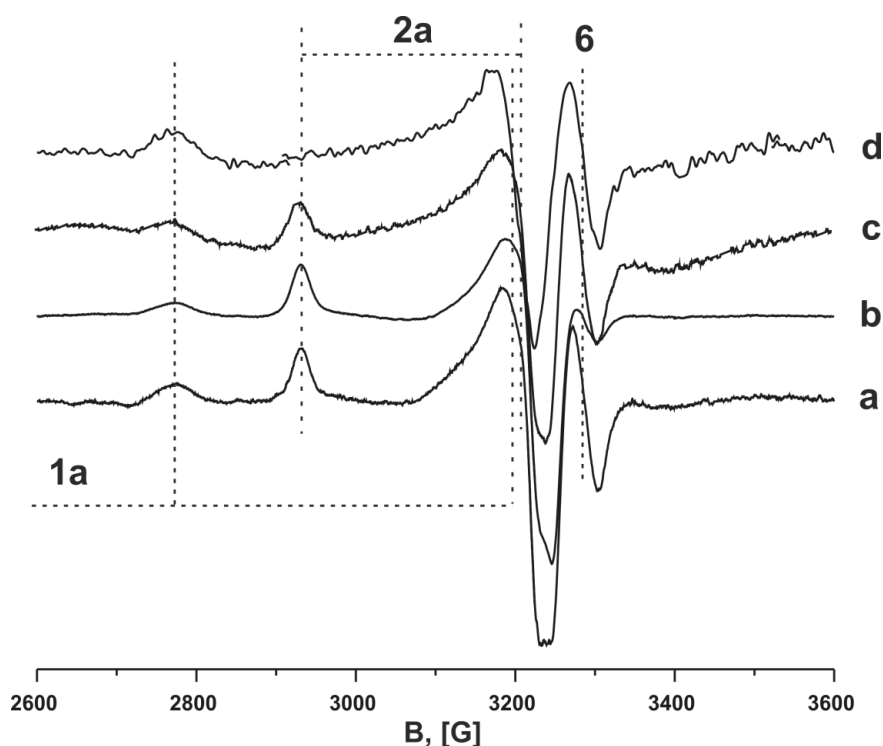
### 3.3.2.2. ЭПР парамагнитных комплексов в системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$ , модифицированной дииминовыми лигандами

В отличие от систем с  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , при добавлении 30 эквивалентов MAO к раствору  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  в толуоле в атмосфере аргона окраска раствора не меняется (сохраняется желтый цвет, характерный для раствора  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ) и не регистрируются сигналы ЭПР

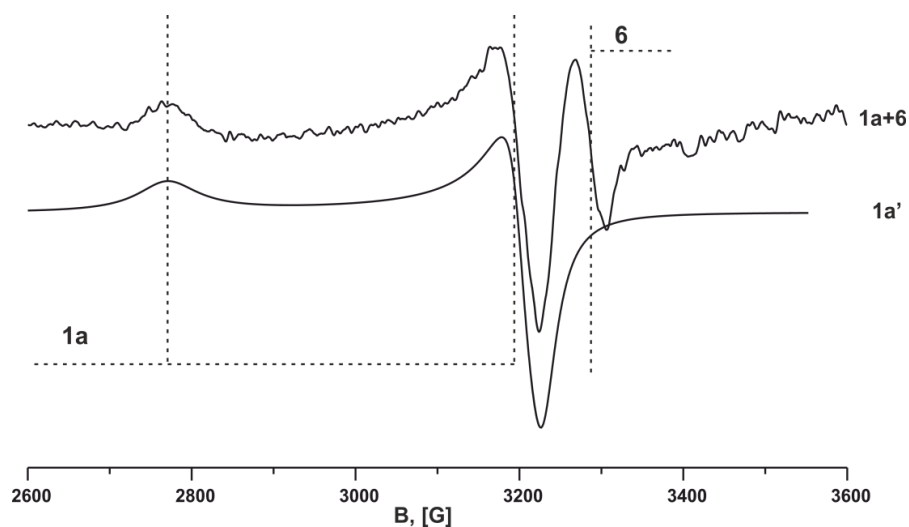
Однако, добавление к этому раствору уже 0,5 частей DPP-DAB приводит к быстрой смене окраски на красно-коричневую. При этом регистрируется спектр ЭПР (спектр **a** на рис. 65), состоящий из двух сигналов от комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  (сигнал **1a** и **2a**), а также радикальный сигнал.

Параметры ЭПР сигналов **1a** ( $g_x = 2,037$ ;  $g_y = 2,054$ ;  $g_z = 2,368$ ) (рис. 66) и **2a** ( $g_x = 2,024$ ;  $g_y = 2,043$ ;  $g_z = 2,238$ ) (рис. 67) близки сигналам **1** и **2**, регистрируемых в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (см. раздел 3.1). Описанный в [189] комплекс  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+$ , стабилизированный алюминорганическим анионом, имеет очень близкие к **1a** параметры. Некоторое отличие параметров спектров катионных комплексов никеля, стабилизирован-

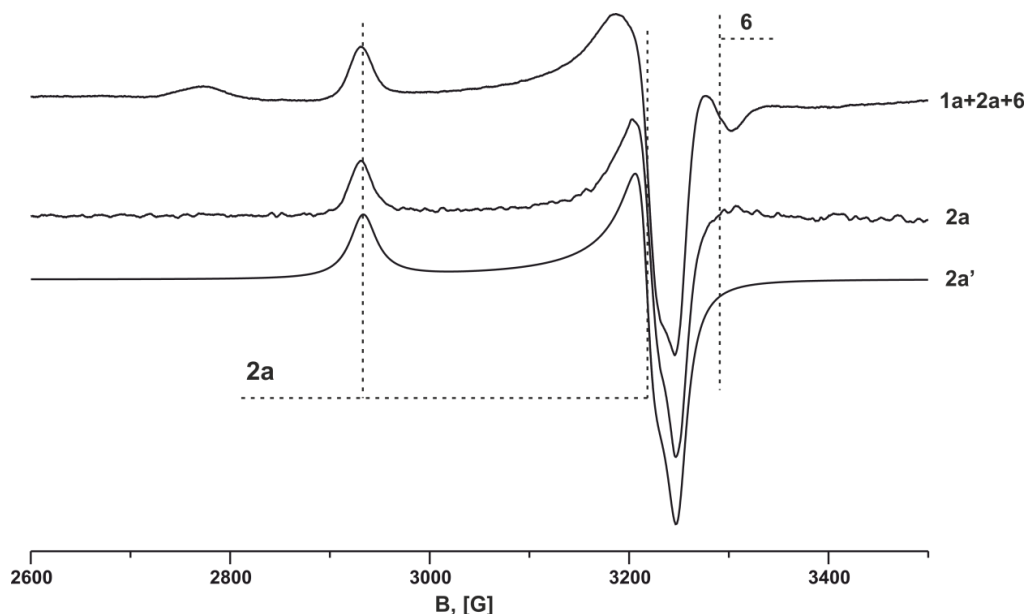
ных разными анионами, по-видимому, обусловлено различным поляризирующим эффектом этих ионов по отношению к молекулярным орбиталям катионных комплексов. Таким образом, сигналы **1a** и **2a** в спектре ЭПР следует отнести к комплексам  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+\text{An}^-$  (**(b(Al))**) и  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{COD}')]^+\text{An}^-$  (**(c(Al))**) (где COD' – продукт изомеризации COD, An – анион, образованный MAO), которые по строению аналогичны комплексам  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$  (**(b)**) и  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{COD}')]\text{BF}_4^-$  (**(c)**) в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ .



**Рис. 65.** Изучение окисления  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  с помощью MAO в присутствии DPP-DAB: **a** –  $\text{Ni}(\text{COD})_2/30\text{MAO}/0,5\text{DPP-DAB}$  сразу после добавления лиганда; **b** –  $\text{Ni}(\text{COD})_2/30\text{MAO}/\text{DPP-DAB}$  сразу после добавления лиганда; **c** –  $\text{Ni}(\text{COD})_2/30\text{MAO}/3\text{DPP-DAB}$  сразу после добавления лиганда; **d** –  $\text{Ni}(\text{COD})_2/30\text{MAO}/3\text{DPP-DAB}$  после добавления 10 ч. COD;



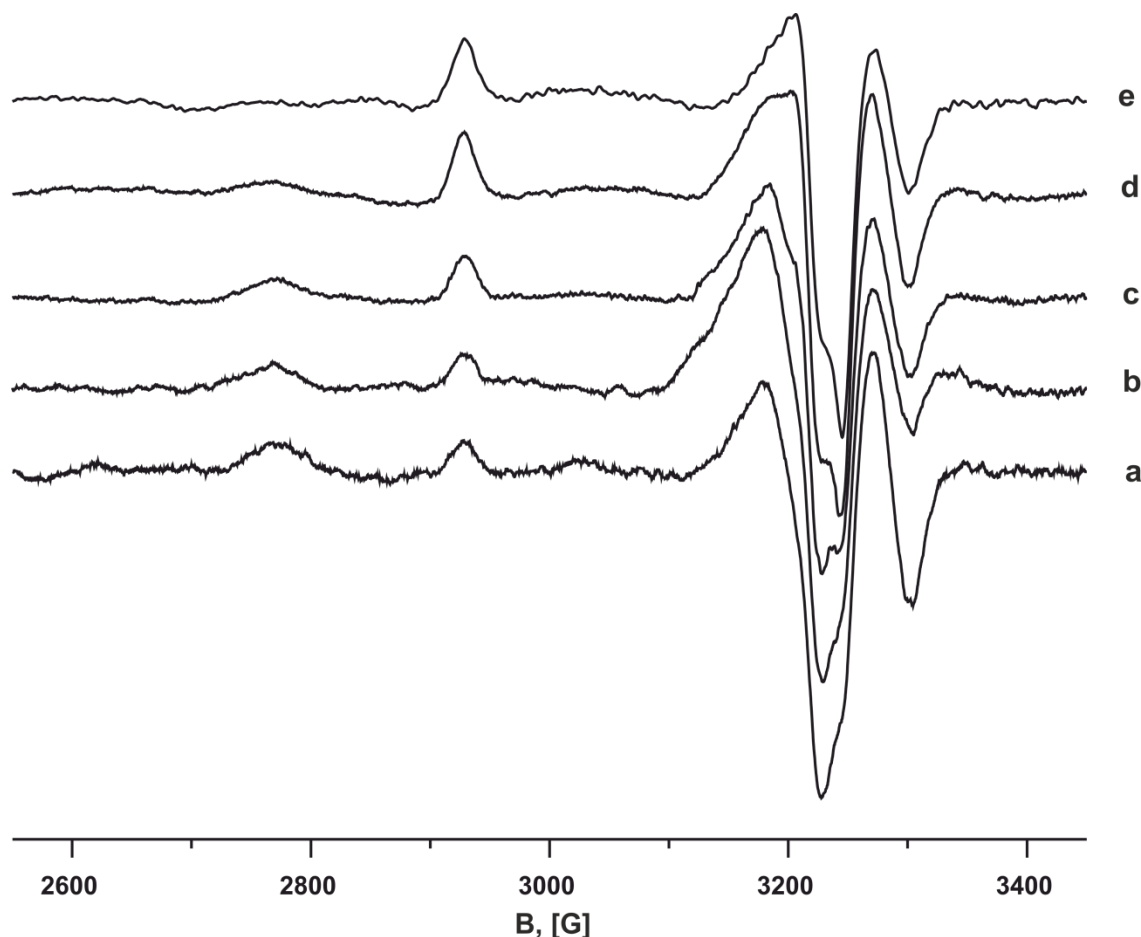
**Рис. 66.** Сигнал ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/30\text{MAO}/3\text{DPP-DAB}/10\text{COD}$ : экспериментальный сигнал содержит сигнал **1a** и неразрешенный радикальный сигнал **6** и моделированный сигнал **1a'**.



**Рис. 67.** Экспериментальный спектр ЭПР системы Ni(COD)<sub>2</sub>/30MAO/DPP-DAB (содержит сигналы **1a**, **2a**, **б**); сигнал **2a**, полученный вычитанием сигнала **1a** из экспериментального; моделированный сигнал **2a'**.

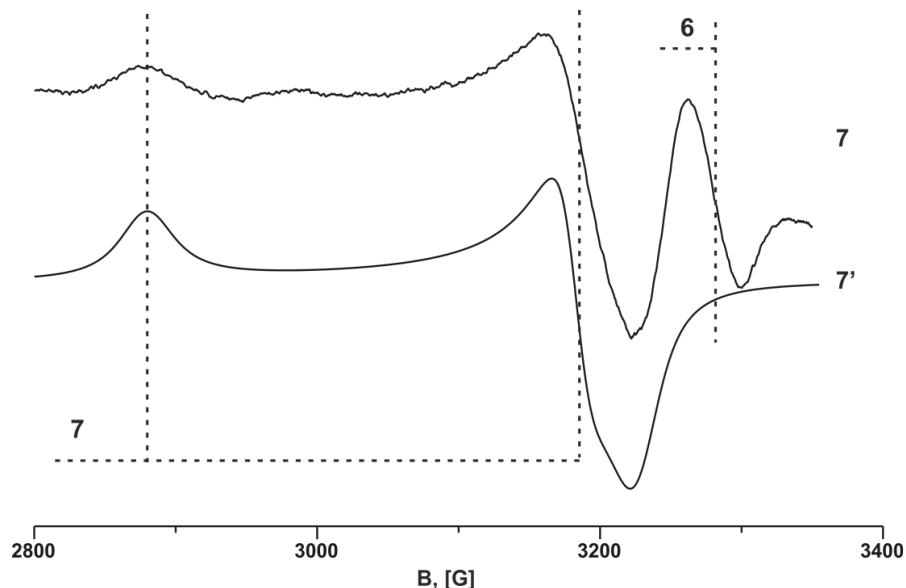
Следует отметить, что качественный состав парамагнитных соединений в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO/DPP-DAB мало меняется при изменении отношения Ni : (DPP-DAB) в диапазоне 0,5-3. Даже при 3-х эквивалентах DPP-DAB не наблюдается образование иных сигналов, указывающих на координацию дииминовых лигандов к Ni(I). Единственная форма дииминового лиганда, обнаруживаемая с помощью ЭПР во всех случаях – это комплекс (DPP-DAB)<sup>-</sup>AlR<sub>2</sub> [244-247]. При этом, добавление в систему небольшого избытка 1,5-циклооктадиена приводит к тому, что в спектре ЭПР остается только один сигнал **1a** от комплекса [Ni(COD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, который, в отличие от аналогичного комплекса в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (см. раздел 3.1), чрезвычайно стабилен во времени и не превращается в комплекс [Ni(COD)(COD')]<sup>+</sup>An<sup>-</sup> даже в течение суток (данный факт свидетельствует о важной роли жесткого тетрафторборатного аниона в процессе превращения циклооктадиена).

Похожая спектральная картина наблюдается также в том случае, если 30-ти кратный избыток MAO добавлять в аргоне к раствору предварительно полученного дииминового комплекса Ni(COD)(DPP-DAB). При подаче этилена в систему Ni(COD)(DPP-DAB)/30MAO наблюдается постепенное замещение сигнала **1a** на **2a** (рис. 68), что указывает на превращение COD в этих условиях. Отсутствие сигналов от дииминовых комплексов Ni(I) в спектре ЭПР даже при избытке DPP-DAB в системе свидетельствует о том, что алюминийорганические соединения способны эффективно связывать дииминовый лиганд.



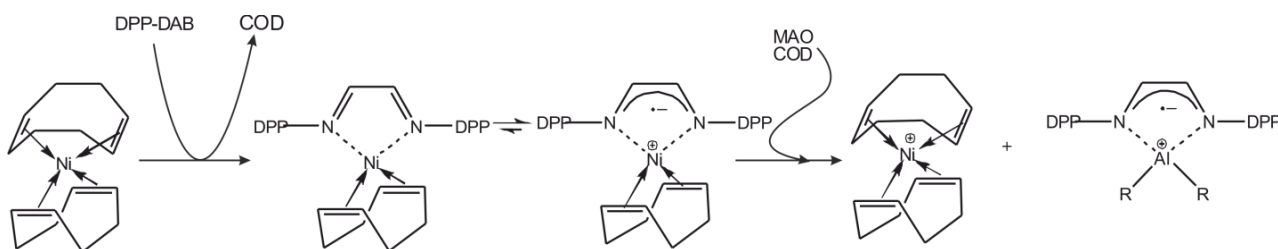
**Рис. 68.** Спектры ЭПР системы Ni(COD)(DPP-DAB)/30MAO в атмосфере аргона и этилена: **a** – в атмосфере аргона (через 5 минут после добавления MAO); **b** – в атмосфере аргона (через 30 минут после добавления MAO); **c** – в атмосфере этилена (через 5 минут); **d** – в атмосфере этилена (через 15 минут); **e** – в атмосфере этилена (через 60 минут).

Изучение той же системы, но с меньшим количеством MAO показывает, что уменьшение отношения Al:Ni приводит к качественным изменениям спектральной картины. Например, при добавлении 10 эквивалентов MAO к раствору, содержащему приготовленный *in situ* комплекс Ni(COD)(DPP-DAB), в спектре ЭПР наряду с сигналом **6** от анион-радикала DPP-DAB, связанного с алюминием, регистрируется сигнал ЭПР **7** ( $g_x = 2.040$ ,  $g_y = 2.065$ ,  $g_z = 2.280$ ) (рис. 69) [224], параметры которого очень близки к сигналу **5** смешаннолигандного комплекса состава  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})]^+$ , идентифицируемого в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt/DPP-DAB. Очевидно, что при меньшем количестве MAO 1,5-циклооктадиен не может полностью заместить дииминовый лиганд в координационной сфере никеля, что делает возможным существование в системе комплексов никеля с дииминовыми лигандами.



**Рис. 69.** Спектр ЭПР системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{DPP-DAB}/10\text{MAO}$ , содержащий сигналы **7** и **6**; моделированный спектр **7'**.

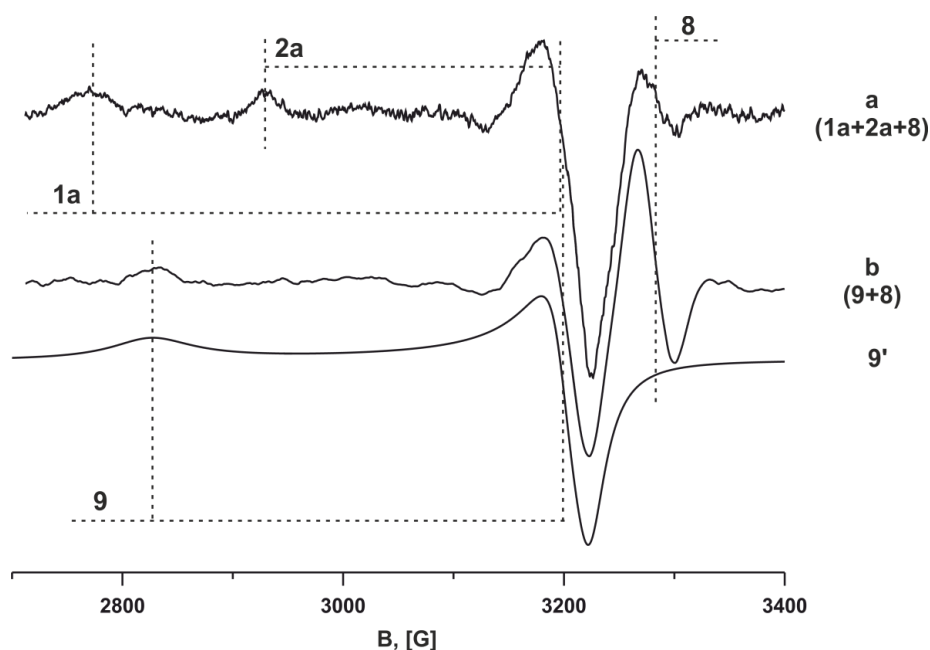
В заключение необходимо отметить, что факт образования комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  только в присутствии дииминового лиганда указывает на то, что дииминовый лиганд является медиатором окисления  $\text{Ni}(0)$  метилалюмоксаном. Известно [175], что комплексы  $\text{Ni}(0)$  с дииминовыми лигандами существуют в форме комплексов с переносом заряда (**КПЗ**). Учитывая это, процесс окисления  $\text{Ni}(0)$  и образование комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  можно описать следующим образом: в результате координации диимина к  $\text{Ni}(0)$  происходит перенос электрона с никеля на лиганд; промежуточный комплекс  $\text{Ni}^+(\text{DPP-DAB})^-$  взаимодействует с алюминийорганическим соединением, давая комплекс  $\text{Ni}(\text{I})$  с олефиновыми лигандами и анион-радикальный комплекс  $(\text{DPP-DAB})^- \text{AlR}_2$  (Рис. 70).



**Рис. 70.** Окисление  $\text{Ni}(0)$  до  $\text{Ni}(\text{I})$  в присутствии MAO и дииминового редокс-активного лиганда.

Несколько по-другому ведут себя системы, в которых в качестве дииминового лиганда используется DPP-BIAN. Добавление 2 молей DPP-BIAN к раствору  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , содержащему 30 эквивалентов MAO, как и в случае с DPP-DAB (см. предыдущий параграф), происходит быстрая смена окраски раствора. В спектре ЭПР при этом регистрируются сигналы **1a** и **2a** (рис. 71, спектр **a**), а также сигнал **8** от анион-радикального комплекса DPP-BIAN с MAO (рис. 82, параграф 3.3.3.1). Однако, в отличие от системы

с DPP-DAB, эта спектральная картина не является устойчивой во времени и по прошествии 10 минут в атмосфере аргона сигналы от Ni(I) полностью трансформируются в новый сигнал **9** ( $g_x = 2.039$ ,  $g_y = 2.058$ ,  $g_z = 2.323$ , рис. 71, спектр **b**), параметры которого близки к сигналу **7**.

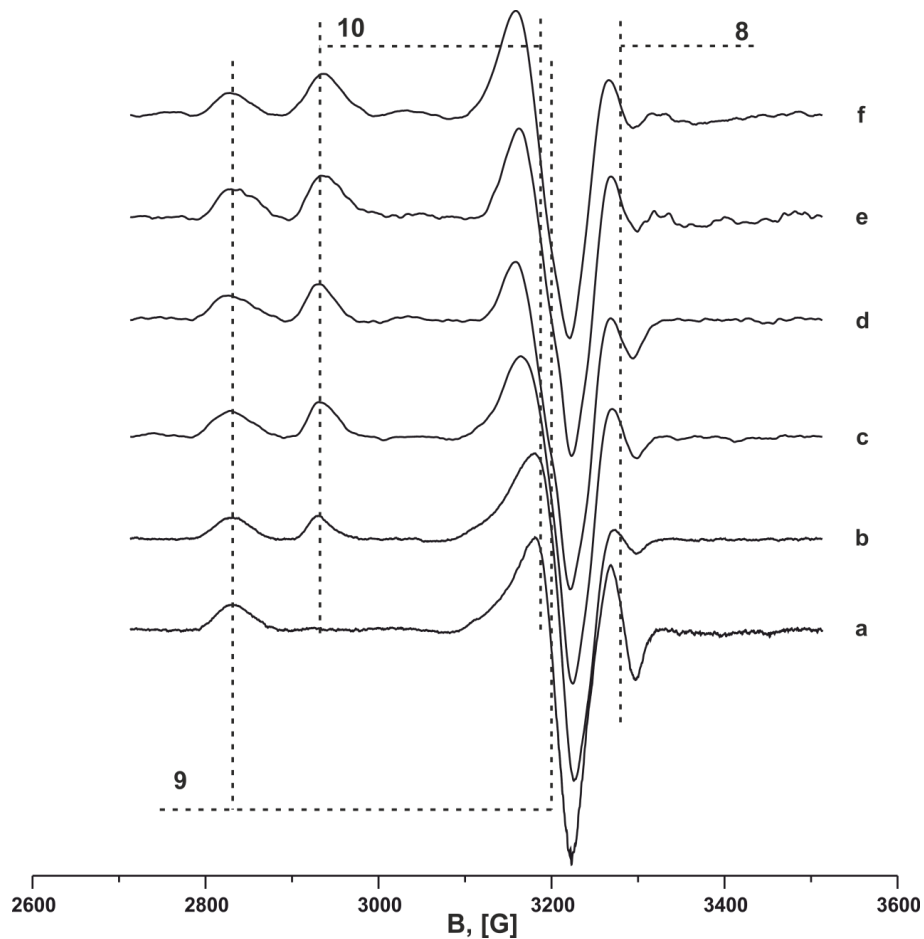


**Рис. 71.** Спектры ЭПР системы Ni(COD)<sub>2</sub>/30MAO/2DPP-BIAN: **a** – в начальный момент формирования системы; **b** – через 10 минут после добавления DPP-BIAN; моделированный спектр ЭПР **9'**.

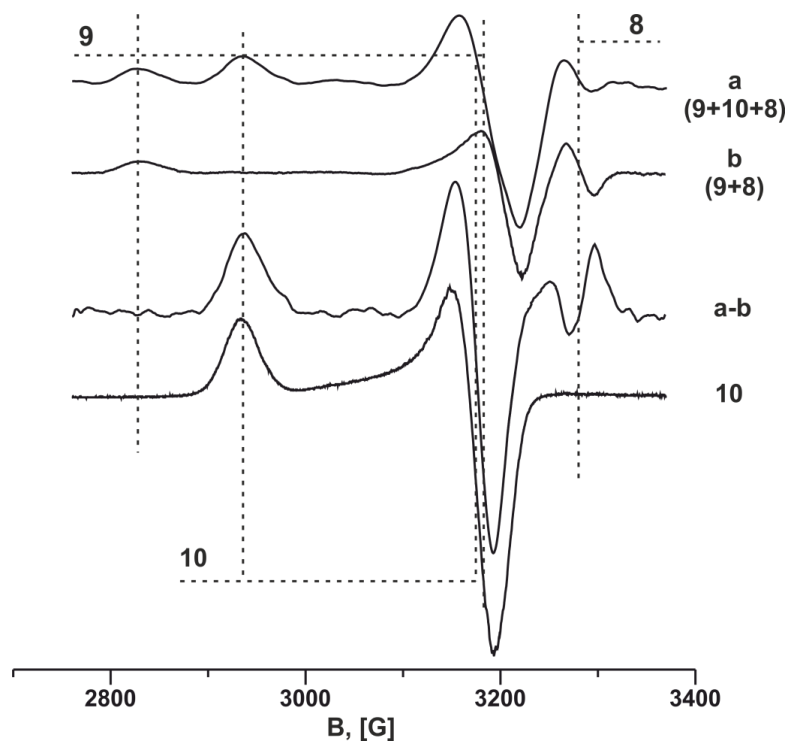
Следовательно, даже при 30-ти кратном избытке MAO в системе с DPP-BIAN формируются смешаннолигандные комплексы Ni(I) состава [Ni(COD)(DPP-BIAN)]<sup>+</sup> (**h'-bian**). Это, вероятно, связано с тем, что DPP-BIAN является более мягким лигандом, чем DPP-DAB, в результате чего DPP-BIAN лучше связывается с никелем в низких степенях окисления, чем с алюминием.

При добавлении 30 эквивалентов MAO к раствору Ni(COD)(DPP-BIAN) в толуоле при -30°C (полученному растворением в толуоле предварительно выделенного Ni(COD)(DPP-BIAN), либо полученному *in situ* при смешивании Ni(COD)<sub>2</sub> и DPP-BIAN в толуоле) регистрируется спектр ЭПР, состоящий из сигналов **8** и **9** (рис. 72, спектр **a**) от анион-радикального комплекса (DPP-BIAN)<sup>-</sup>AlR<sub>2</sub> и смешаннолигандного комплекса [Ni(COD)(DPP-BIAN)]<sup>+</sup>, соответственно. При повышении температуры системы в атмосфере аргона в спектре дополнительно появляется сигнал новый **10**. При замене аргона на этилен наблюдается медленное снижение интенсивности сигнала **9** и рост сигнала **10**.





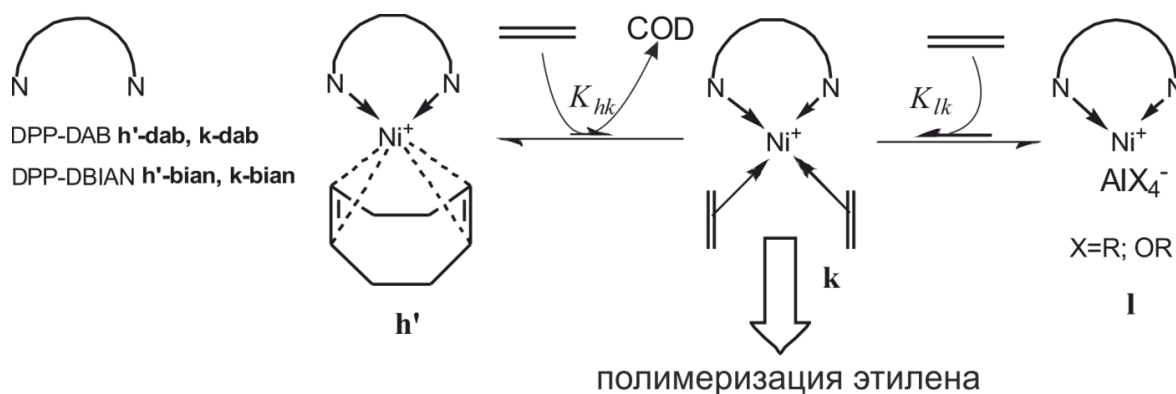
**Рис. 72.** ЭПР исследование системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{DPP-BIAN}/30\text{MAO}$  во времени в атмосфере аргона и этилена: а – через 5 минут после добавления MAO при  $-30^\circ\text{C}$  (в аргоне); б – через 10 минут после нагревания системы до  $T_{\text{комн.}}$  (в аргоне); с – через 5 минут подачи этилена; д – через 15 минут подачи этилена; е – через 30 минут подачи этилена; ф – через 1 час подачи этилена.



**Рис. 39.** Вычитание сигнала ЭПР 9 из спектра, содержащего сигналы 9 и 10

Вычитание из спектра, содержащего максимальный вклад сигнала **10** (спектр **f** на рис. 72; спектр **a** на рис. 73) включенного в него компонента спектра **9** (**a** на рис. 72; **b** на рис. 73) приводит к спектру, очень близкому к тому, что был нами зарегистрирован при изучении каталитической системы брукхартовского типа  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-BIAN})/30\text{MAO}$ , т.е. его дает комплекс  $\text{Ni(I)}$ , в координационную сферу которого не включен циклооктадиен или продукты его превращения (см. раздел 3.3.3). По-видимому, сигнал **10** принадлежит близкой ионной паре  $(\text{DPP-BIAN})\text{NiX}_2\text{AlX}_2$  (**l-bian**). Трансформация сигнала **9** в сигнал **10** в атмосфере этилена может быть объяснена тем, что, как и в системе с  $\text{DPP-DAB}$ , в присутствии этилена происходит медленное превращение циклооктадиена.

Сопоставляя динамику превращения комплексов  $\text{Ni(I)}$  в атмосфере этилена с активностью систем в полимеризации мономера, можно констатировать, что между скоростью поглощения этилена и относительной концентрацией дииминовых комплексов  $\text{Ni(I)}$  существует симбатная зависимость. Причем, в присутствии дииминового комплекса  $\text{Ni(I)}$ , в котором координационные места на никеле не заняты циклооктадиеном, наблюдается существенно более высокая каталитическая активность в полимеризации этилена. Возможность проявления небольшой каталитической активности в присутствии комплексов **h'** состава  $[\text{Ni}(\text{COD})\text{L}]^+$  (где  $\text{L}$  – дииминовый лиганд). можно легко объяснить наличием равновесия между **h'-dab** (и **h'-bian**) и  $\pi$ -комплексом **k** (см. схему 36). Комплекс **l** в виде тесной ионной пары также может взаимодействовать с этиленом с вытеснением аниона из координационной сферы никеля. Исходя из общих представлений, этот процесс должен протекать существенно легче, чем вытеснение бидентатного 1,5-COD, поэтому в равновесиях, изображенных на рис. 74  $K_{lk} \gg K_{hk}$ . Образующийся по разным маршрутам **e** комплекс **k** являются, по-видимому, ближайшим предшественником активного комплекса каталитической системы.



**Рис. 74.** Равновесные формы  $\text{Ni(I)}$  в каталитических системах на основе циклооктадиеновых комплексов  $\text{Ni(0)}$  с дииминовыми лигандами и MAO.

### 3.3.3. Исследования активации и функционирования каталитических систем брукхартовского типа для полимеризации этилена методом ЭПР спектроскопии.

Описанные в разделах 3.3.1-3.3.2 результаты свидетельствуют о том, что комплексы Ni(I) с дииминовыми лигандами являются непосредственными предшественниками активных центров в реакциях полимеризации этилена. Присутствующий в системе 1,5-циклооктадиен конкурирует с дииминовым лигандом и этиленом за координационные места в комплексах Ni(I), препятствуя тем самым превращению мономера. В этой связи представляется целесообразным исследовать систему, в которой бы отсутствовал циклооктадиен. Такому условию удовлетворяет ставшая уже классической система брукхартовского типа  $LNiBr_2/MAO$ , где L – дииминовый лиганд [27]. В качестве исходных комплексов Ni(II) были использованы комплексы **m1-m3** (рис. 75). Учитывая, что проблеме активности и оптимизации каталитических систем брукхартовского типа посвящено огромное число работ [22-27], в данном исследовании основное внимание уделено механизму формирования активных комплексов и их природе.

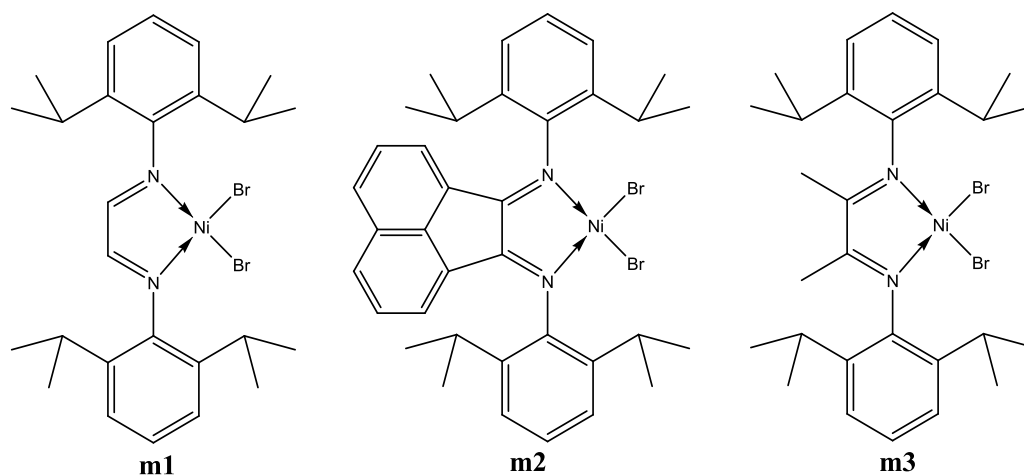
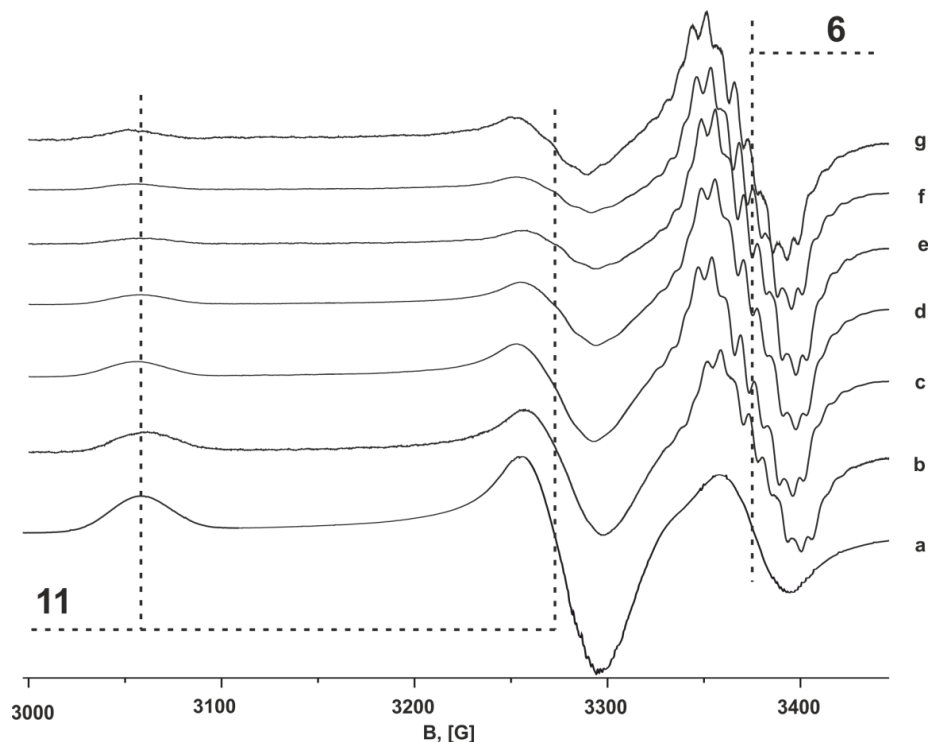


Рис. 75. Комплексы **m1-m3**.

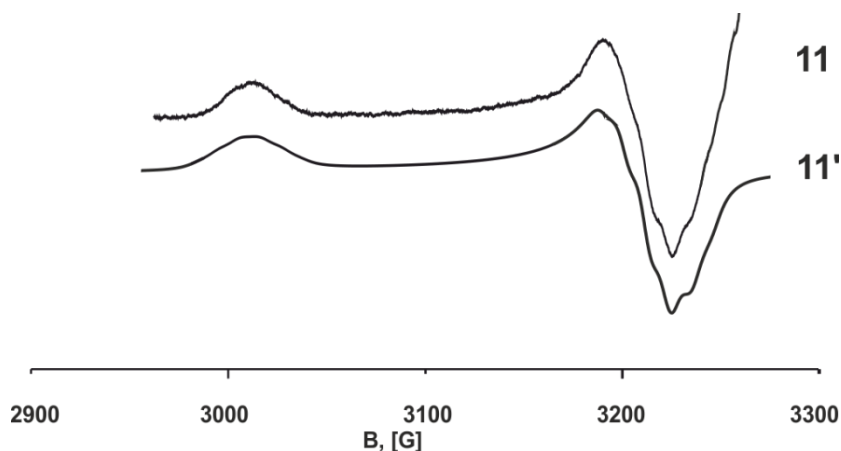
#### 3.3.3.1. ЭПР парамагнитных комплексов в каталитических системах брукхартовского типа

При добавлении к раствору  $NiBr_2(DPP-DAB)$  (**m1**) в толуоле 20 ч MAO цвет раствора практически мгновенно сменяется с коричневого на темно-синий и регистрируется спектр ЭПР [248-256] (рис. 76, спектр **a**), который включает в себя сигналы от двух типов парамагнитных частиц: сигнал **11** от комплекса Ni(I) ( $g_{||}=2.211$ ,  $g_{\perp}=2.068$ ) и сигнал **6** от анион-радикального комплекса ( $g_{iso}\sim 2.0$ ).

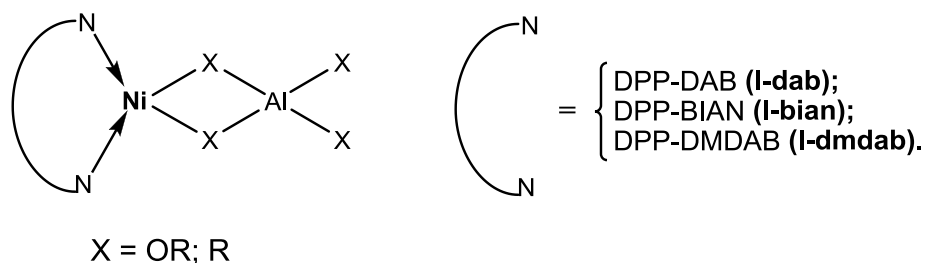


**Рис. 76.** ЭПР системы  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-DAB})/20\text{MAO}$  во времени: **a** – в аргоне, сразу после добавления MAO; **b** – в аргоне, через 20 минут после добавления MAO (сигнал стабилен во времени); **c** – в этилене, через 5 минут; **d** – в этилене, через 15 минут; **e** – в этилене, через 30 минут; **f** – в этилене, через 1 час; **g** – в аргоне, через 1 сутки.

Используя прием моделирования спектра ЭПР (рис. 77), удалось выявить, что сверхтонкая структура сигнала **11** обусловлена двумя эквивалентными ядрами  $^{14}\text{N}$  ( $A_N=10.4\text{G}$ ) и одним ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $A_{Al}=2.7\text{G}$ ). Таким образом, соответствующий сигналу **11** комплекс **l-dab** содержит никель в аксиально-симметричном окружении, в которое входит дииминовый лиганд, а также алюминий, связанный с никелем посредством мостиковых групп (алюминий не связан с никелем напрямую в силу очень небольшой величины  $A_{Al}$ ). Предположительная структура **l-dab** изображена на рис. 78.

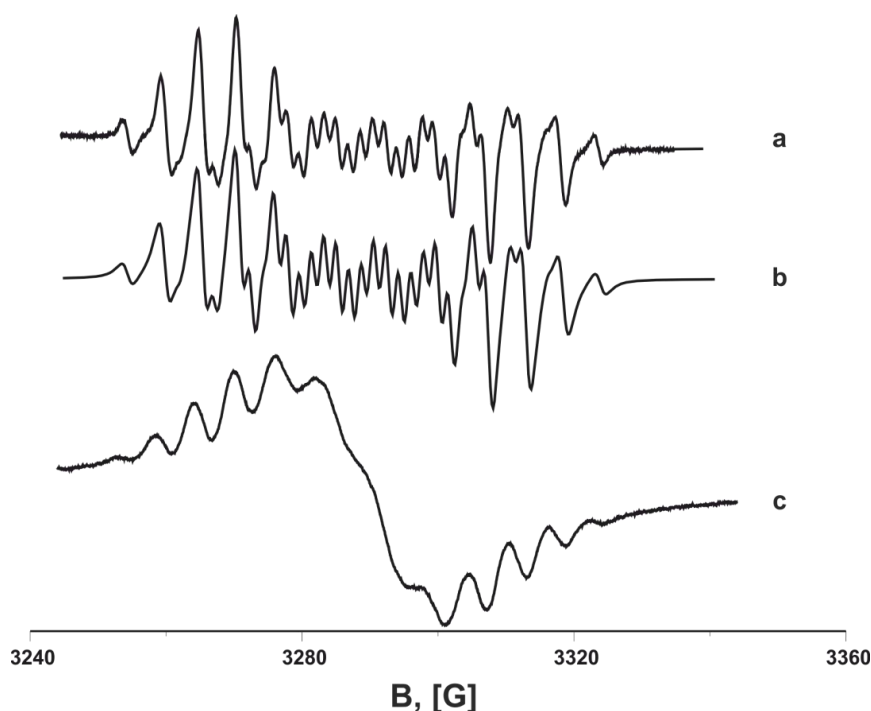


**Рис. 77.** Экспериментальный (**11**) и моделированный (**11'**) спектры ЭПР.



**Рис. 78.** Схематичное изображение строения комплексов **l-dab**, **l-dmdab** и **l-bian**.

Сигнал ЭПР **6** (рис. 79, спектр **с**), снятый при комнатной температуре с низкой амплитудой модуляции магнитного поля, идентичен по числу и положению линий спектру анион-радикала, полученного при воздействии толуольного раствора  $\text{Na}^+[\text{DPP-DAB}]^-$  с MAO (рис. 79, спектр **а**) [244,245]. Отличие этих спектров заключается только в том, что сигнал, зарегистрированный для системы **m1/20MAO**, имеет большую ширину линий (вероятно, вследствие взаимодействия с другими парамагнитными компонентами раствора).

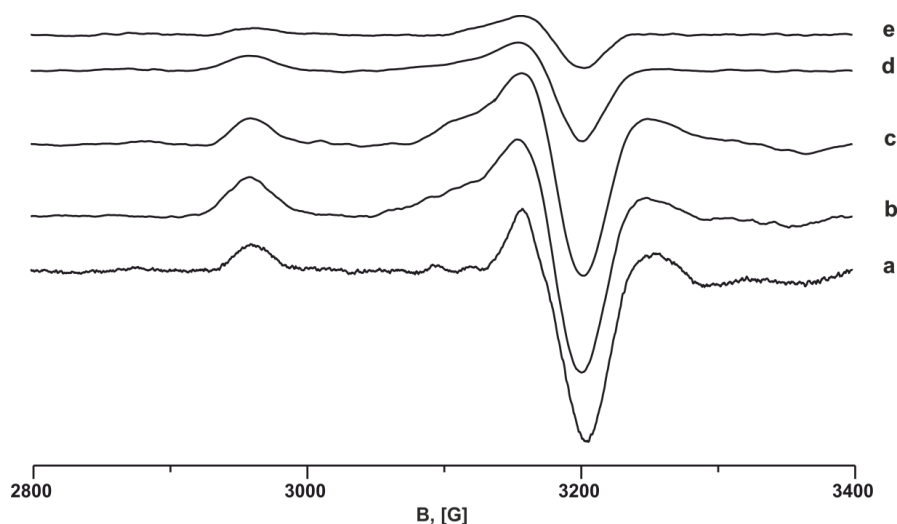


**Рис. 79.** Спектр ЭПР комплекса  $\text{AlR}_2^+\text{DPP-DAB}^-$  модельной системы (**а**); моделированный спектр (**б**) с учетом взаимодействия неспаренного электрона с двумя магнитно эквивалентными ядрами азота  $^{14}\text{N}$  ( $A_N = 5.5$  G), двумя магнитно эквивалентными протонами  $^1\text{H}$  ( $A_H = 5.5$  G) и одним ядром алюминия  $^{27}\text{Al}$  ( $A_{Al} = 7.31$  G); спектр анион-радикальной частицы, зарегистрированный в реальной каталитической **m1/20MAO** (**с**).

При замене инертной атмосферы для системы **m1/20MAO** на этилен наблюдается некоторое изменение спектра ЭПР. С течением времени соотношение интенсивностей сигналов одновалентного никеля (**11**) и радикала (**6**) изменяется в сторону усиления сигнала радикальных частиц. Однако при повторной замене этилена на аргон соотно-

шение сигналов в течение суток меняется в обратную сторону (однако же, полностью не возвращается к исходному).

Несколько другая спектральная картина наблюдается при формировании каталитической системы **m3**/20MAO (**m3** = NiBr<sub>2</sub>DPP-DMDAB, где DPP-DMDAB = N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметил-бутадиен). При добавлении MAO к **m3** раствор приобретает интенсивную темно-синюю окраску, при этом регистрируется сигнала ЭПР от Ni(I) (спектр **12**, спектр **a** на рис. 80 ( $g_{\parallel}=2.214$ ,  $g_{\perp}=2.067$ ), который следует приписать комплексу **l-dmdab** (рис. 78). В отличие от предыдущих систем анион-радикальные комплексы практически не регистрируются ни в инертной атмосфере, ни в атмосфере этилена. В ходе полимеризации этилена наблюдается значительное снижение интенсивности сигнала Ni(I) уже в течение первых 15 минут каталитического процесса.

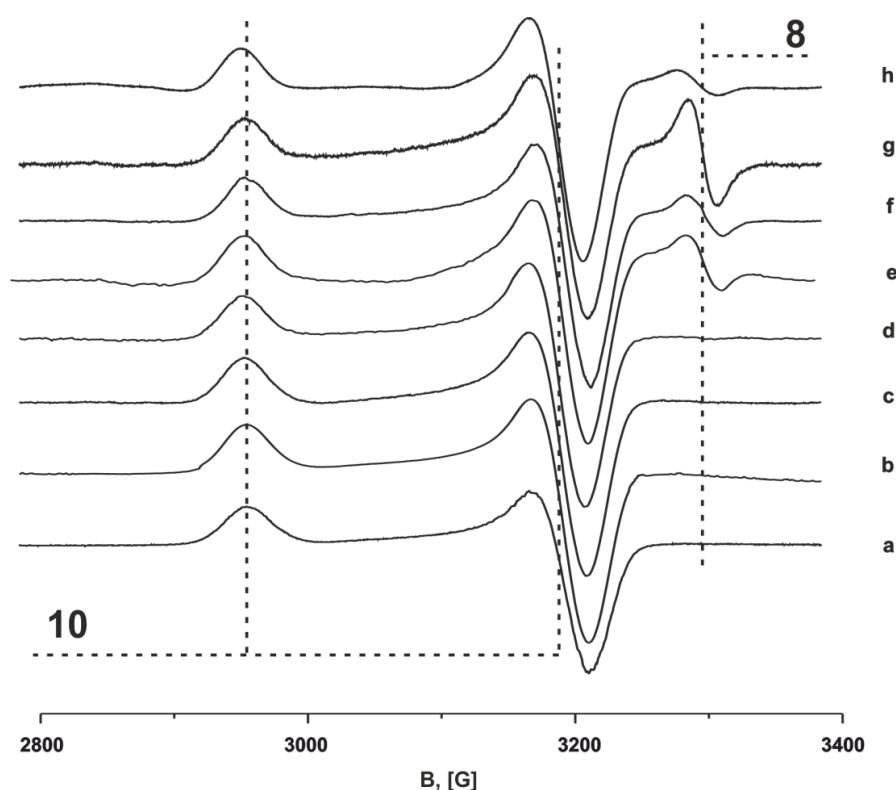


**Рис. 80.** ЭПР системы NiBr<sub>2</sub>DPP-DMDAB/20MAO во времени: **a** – сразу после добавления MAO; **b** – в аргоне, через 15 минут после добавления MAO; **c** – в этилене, через 5 минут; **d** – в этилене, через 15 минут; **e** – в этилене, через 30 минут.

Очень низкая концентрация анион-радикалов в системе **m3**/20MAO, по-видимому, связана с низкой способностью дииминового лиганда DPP-DMDAB принимать электрон вследствие наличия у DPP-DMDAB донорных заместителей – метильных групп. Быстрое падение интенсивности сигнала от Ni(I) в ходе каталитического процесса также указывает на относительно слабые акцепторные характеристики DPP-DMDAB и их низкую эффективность в стабилизации никеля в низких степенях окисления.

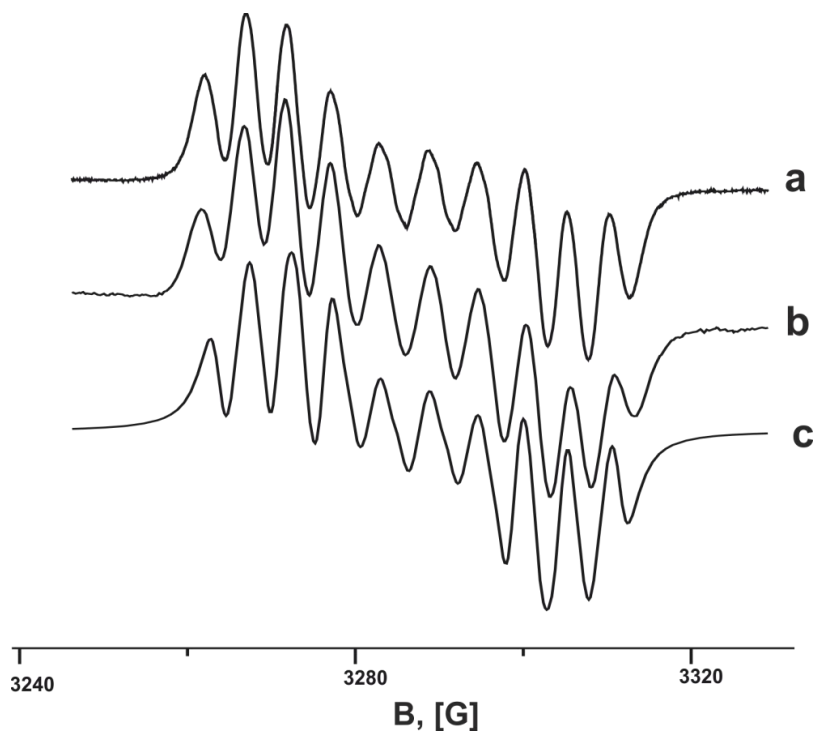
Несколько другая спектральная картина наблюдается при формировании каталитической системы **m2**/20MAO (**m2** = NiBr<sub>2</sub>DPP-BIAN) [249]. При добавлении 20 эквивалентов MAO к толуольному раствору комплекса **m2**, имеющему красно-коричневую

окраску, также происходит смена окраски раствора на сине-фиолетовую и регистрируется спектр ЭПР (спектр ЭПР **10**, рис. 81, спектр **a**), принадлежащий комплексу **1-bian** (рис. 78). В отличие системы на основе DPP-DAB, в аргоне не происходит образования анион-радикальных комплексов дииминового лиганда с алюминием. Однако, при замене инертной атмосферы на этилен в ходе его полимеризации регистрируется небольшой рост сигнала **8** от анион-радикального комплекса  $AlR_2^+(DPP-BIAN)^-$ . Последующее выдерживание данной системы в инертной атмосфере приводит к частичной обратной трансформации.



**Рис. 81.** ЭПР системы  $NiBr_2DPP-BIAN/20MAO$  во времени: **a** – сразу после добавления MAO; **b** – в аргоне, через 5 минут после добавления MAO; **c** – в аргоне, через 30 минут; **d** – в этилене, через 5 минут; **e** – в этилене, через 15 минут; **f** – в этилене, через 30 минут; **g** – в этилене, через 1 час; **h** – в аргоне, через 1 сутки.

Спектр ЭПР **8** от анион-радикала  $AlR_2^+(DPP-BIAN)^-$ , снятый при комнатной температуре с низкой амплитудой модуляции магнитного поля (рис. 82, спектр **c**), идентичен спектру радикала, полученного в модельной системе путем взаимодействия раствора  $Na^+(DPP-BIAN)^-$  с MAO (рис. 82, спектр **a**) [244,245]. Данный спектр идентичен спектру комплекса  $AlMe_2^+(DPP-BIAN)^-$ , описанному в литературе. [166]



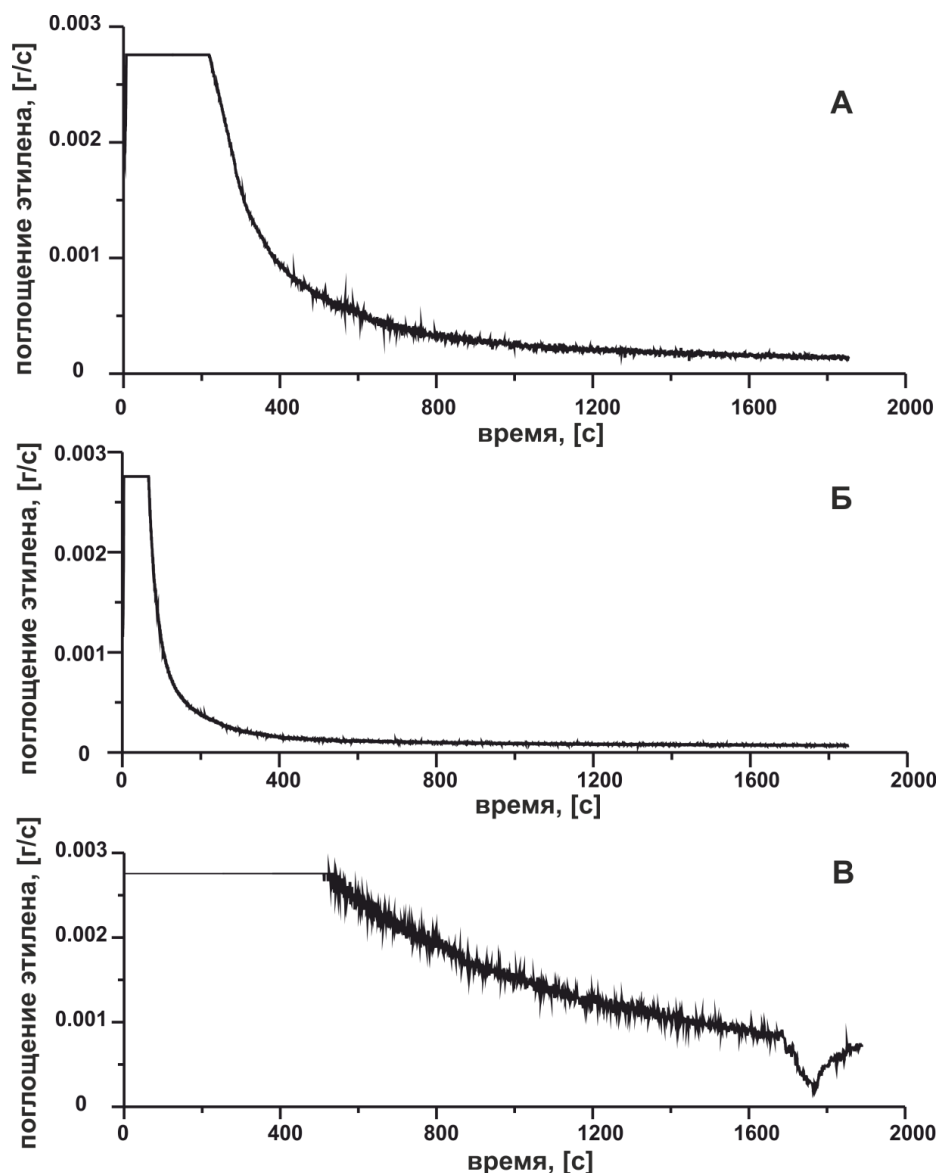
**Рис. 82.** Спектры ЭПР анион-радикального комплекса  $\text{AlR}_2^+(\text{DPP-BIAN})^-$  в модельной системе (a) и в каталитической системе **m4/20MAO** (c); моделированный спектр (b) (с учетом взаимодействия неспаренного электрона с двумя магнитно эквивалентными ядрами азота  $^{14}\text{N}$  ( $A_N = 4.6 \text{ G}$ ), одним ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $A_{\text{Al}} = 6.0 \text{ G}$ ), и двумя группами протонов ( $A_H = 1.4 \text{ G}$  (2H),  $A_H = 1.1 \text{ G}$  (2H))).

Таким образом, система **m2/20MAO** отличается наибольшей стабильностью дииминовых комплексов Ni(I) во времени – как при отсутствии субстрата, так и в ходе его каталитического превращения. Кроме того, она обладает наименьшей из рассмотренных систем склонностью к образованию анион-радикальных комплексов лиганда с алюминием. Тем самым, подтверждается наше предположение (см. раздел 3.3.2) о том, что анион-радикальные комплексы образуются вследствие переноса электрона с Ni(0) на лиганд с последующим переносом относительно «жесткого» лиганда – анион-радикала – с никеля на алюминий.

### 2.3.3.2. Активность каталитических систем брукхартовского типа **LNiBr<sub>2</sub>/MAO** в полимеризации этилена

Полученные данные по поглощению этилена [249] на типичных каталитических системах брукхартовского типа (табл. 4 в Приложении, рис. 83), в целом, хорошо согласуются с литературными данными [27].





**Рис. 83.** Кинетика поглощения этилена на каталитических системах m1/20MAO (А), m4/20MAO (Б) и m3/20MAO (В). Условия измерения:  $P(C_2H_4) = 2.5 \text{ Атм}$ ;  $\nu(Ni) = 5 \times 10^{-5}$  моль;  $V(PhCH_3) = 60$  мл.

Полученные во всех случаях полиэтилены также соответствуют данным литературы [25,27]. Как видно из кривых, изображенных на рис. 83, активность систем в превращении этилена чрезвычайно сильно зависит от природы дииминового лиганда. Причем, природа лиганда значительно влияет не только на пиковую активность, но и на скорость дезактивации катализатора, которая может быть оценена по снижению скорости поглощения этилена в ходе реакции. К сожалению, измерить пиковую активность не удалось из-за ограниченного диапазона работы расходомера; была измерена только продуктивность каталитических систем за 30 минут (см. табл. 4 в Приложении).

Сопоставляя кривые **A-B** (рис. 83) с динамикой поведения парамагнитных комплексов, можно сделать следующие выводы:

- Все исследованные системы проявляют максимальную активность в полимеризации этилена тот момент, когда в системе регистрируется максимальная концентрация комплексов Ni(I) с дииминовыми лигандами;
- В системе NiBr<sub>2</sub>DPP-BIAN/20MAO, показывающей наибольшую активность в полимеризации этилена и наименее подверженной дезактивации с течением времени, формируются наиболее устойчивые комплексы Ni(I). Наоборот, наиболее быстро теряющая активность система NiBr<sub>2</sub>DPP-DMDAB/20MAO демонстрирует наиболее быстрое снижение интенсивности сигналов от Ni(I) с течением времени;
- 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 последующего реокисления его до Ni(I) посредством КПЗ с дииминовыми лигандами.

#### **2.3.4. Роль соединений Ni(I) в каталитических процессах полимеризации этилена**

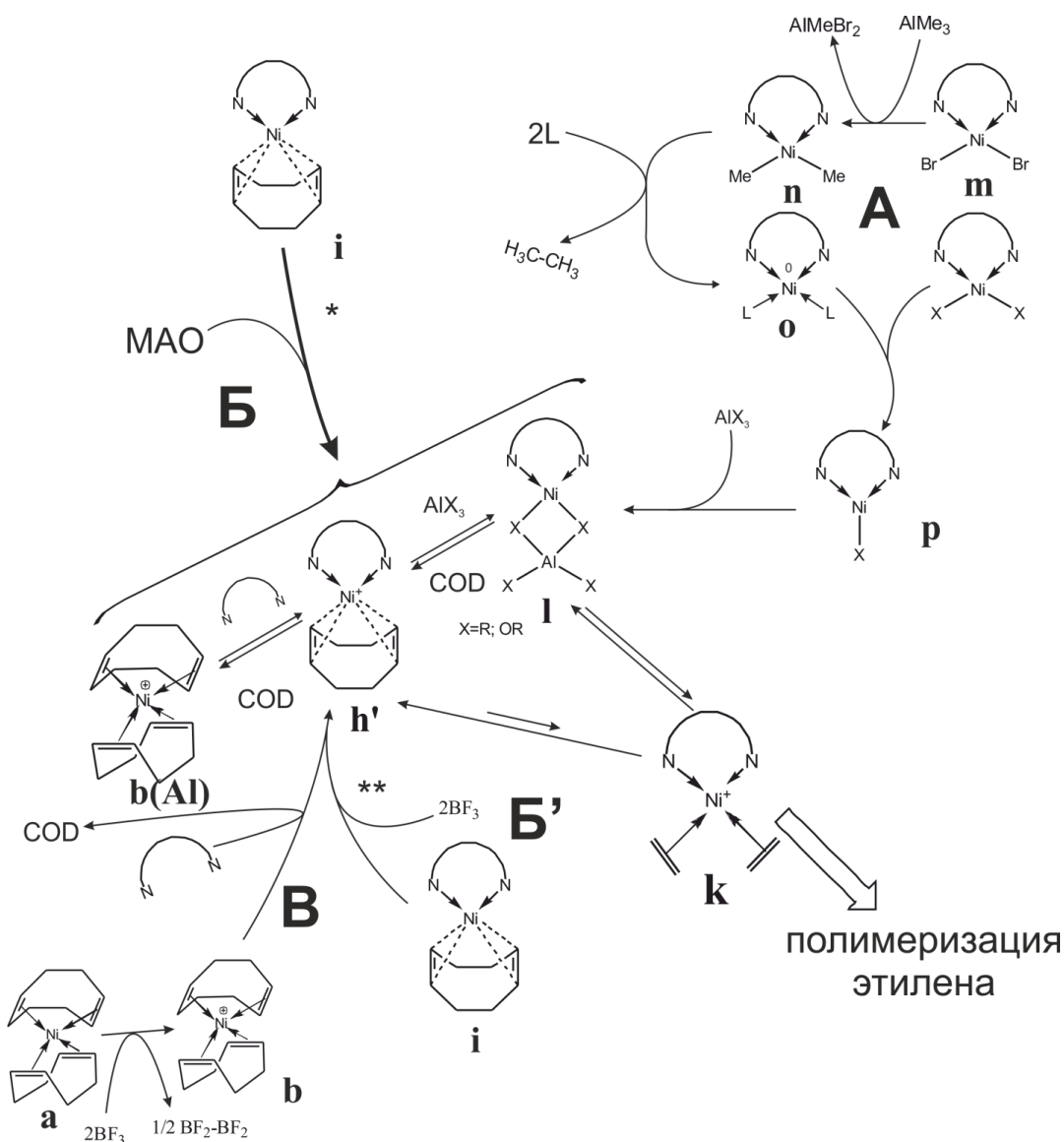
В предыдущих параграфах было показано, что каталитические системы брукхартовского типа, полученные действием MAO на галогенидные дииминовые комплексы Ni(II), всегда содержат значительное количество дииминовых комплексов Ni(I), которые можно рассматривать в качестве близких предшественников истинных активных комплексов каталитической системы.

Важно подчеркнуть, что катализаторы полимеризации этилена могут быть получены как путем взаимодействия MAO (содержащего сильный восстановитель – AlMe<sub>3</sub>) с комплексами Ni(II) (путь **A** на рис. 84), так и при активации соединений Ni(0) с помощью MAO (путь **B** на рис. 84), а также безалкильной кислоты Льюиса VF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (путь **B'** на рис. 84). Хотя в последнем случае системы проявляют низкую продуктивность, однако, на этих примерах продемонстрирована принципиальная возможность осуществления полимеризационного процесса в отсутствие традиционного алкилирующего агента. Кроме того, активны в полимеризации этилена также системы, где комплексы

Ni(I) получены целенаправленно путем замещения COD на DPP-DAB в комплексе  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$  (**b**) *in situ* (путь **B** на рис. 84).

Следует также принять во внимание результаты электрохимических исследований растворов  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-DAB})$  в аргоне и этилене, которые свидетельствуют о том, что из всех форм никеля, присутствующих в растворе, соединения Ni(I) наиболее эффективно связывают этилен [257-259].

Совокупность полученных результатов позволяет предложить следующую схему формирования дииминовых комплексов Ni(I) в каталитических системах на основе комплексов Ni(II) и Ni(0) с дииминовыми лигандами при их активации традиционными (MAO) и безалкильными ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) сокатализаторами (рис. 84).



**Рис. 84.** Схема формирования дииминовых комплексов Ni(I) в каталитических системах на основе комплексов Ni(II) и Ni(0) с дииминовыми лигандами при их активации традиционными (MAO) и безалкильными ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) сокатализаторами. (\* более подробная схема взаимодействия **i** с MAO изображена рис. 70; \*\* более подробно взаимодействие **i** с MAO обсуждается в параграфе 3.3.1, рис. 74; L – некоторый слабый монодентатный лиганд (например, молекула растворителя).

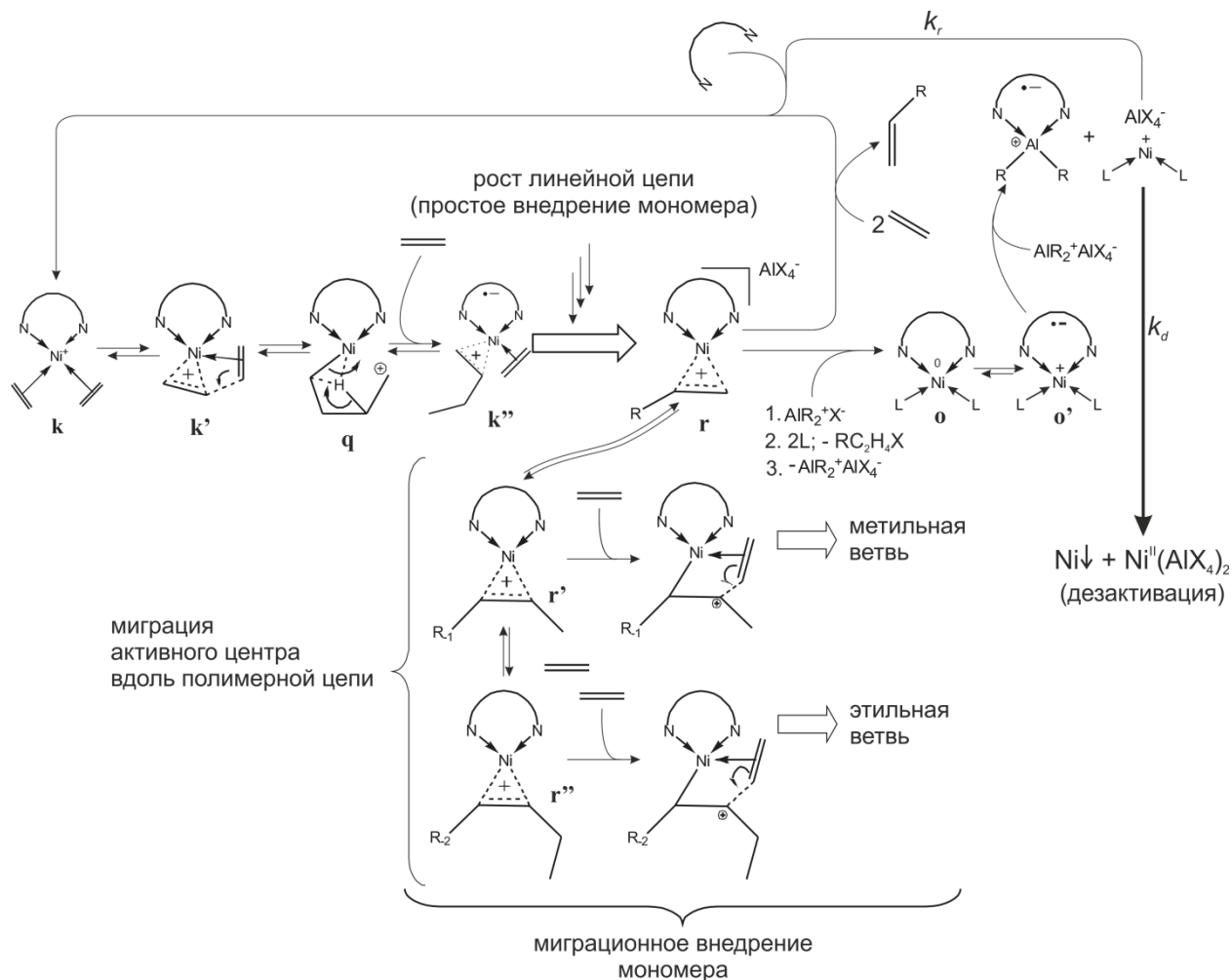
Согласно схеме на рис. 84, процесс восстановления исходного комплекса Ni(II) (**m**) с помощью  $AlMe_3$ , который входит в состав MAO (процесс А на рис. 84), протекает в соответствии с классическими представлениями [58,123]. На первом этапе происходит алкилирование **m** с образованием диметильного комплекса **n** с последующим быстрым восстановительным элиминированием двух метильных групп, в результате чего образуется комплекс Ni(0) **o** и выделяется этан. Далее в присутствии бидентатного азотного лиганда, который способен стабилизировать никель в степени окисления +1, происходит контрдиспропорционирование между **o** и присутствующими в системе комплексами Ni(II), в результате чего в системе формируются дииминовые комплексы Ni(I) типа **l**.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что комплексы типа **h'** и **l** могут являться предшественниками активных комплексов каталитической системы. Оба этих интермедиата при взаимодействии с этиленом могут давать комплекс типа **k**, который можно считать ближайшим предшественником активных комплексов каталитической системы. Очевидно, что равновесие между **h'** и **k** должно быть существенно смещено в сторону **h'**, т.к. 1,5-циклооктадиен является гораздо более сильным лигандом, по сравнению с этиленом. Таким образом, наибольшую активность демонстрируют системы с наибольшим отношением  $[l]/[k]$ . Поэтому, наилучшие показатели активности и продуктивности наблюдаются у систем на основе комплексов Ni(II), в которых принципиально отсутствует COD, в результате чего наибольшая доля никеля в системе оказывается в форме комплекса **k**. Следует отметить, что комплекс **k** не наблюдается спектроскопически, т.к. он, по-видимому, вовлечен в быстрый процесс превращения этилена, либо происходит элиминирование этилена с повторным образованием комплексов типа **l** или **h'**.

Схема предполагаемого механизма каталитического процесса полимеризации этилена с участием комплекса **k** представлена на рис. 85. Согласно этой схеме, активация олефина в координационной сфере происходит аналогично активации COD и норборнена на каталитической системе  $Ni(COD)_2/nBF_3 \cdot OEt_2$  (См. разделы 3.1 и 3.2 соответственно). Частичный перенос электронной плотности с этилена на катион никеля приводит к образованию металлоциклопентановой структуры (комплекс **k'**) и появлению частичного положительного заряда на углероде одной из молекул этилена. Затем металлоциклопропановый фрагмент подвергается нуклеофильной атаке второй молекулой этилена, в результате чего образуется комплекс **q**, в котором положительный заряд

находится на алкильной группе, связанной с Ni(I). Аналогичные интермедиаты были предположены в качестве активных центров в системах олигомеризации этилена [124] и полимеризации стирола [131].

В результате агостического взаимодействия никеля в комплексе **q** с протонами углеводородной цепи достигается высокая подвижность последних, в результате чего происходит перенос протона с  $\gamma$ -углеродного атома на  $\alpha$ -углерод и образуется комплекс **k''**, содержащий металлоциклопропановый фрагмент. Повторение внедрения этилена по такой схеме приводит к линейному росту полимерной цепи.



**Рис. 85.** Схема процесса полимеризации этилена, в котором ключевыми интермедиатами являются катионные дииминовые комплексы Ni(I).

Одной из отличительных особенностей полимеризации этилена на каталитических системах брукхартовского типа является образование полимеров, имеющих разветвленную структуру [14,27]. Данный факт легко можно объяснить процессом позиционной изомеризации в координационной сфере катионного комплекса Ni(I), подробно рассмотренном в параграфе 3.1.4 на примере изомеризации COD в координационной сфере  $\text{Ni}^+$ . Действительно, если перед «линейным» внедрением этилена в комплексе **r**

происходит позиционная изомеризация с образованием комплекса **r'**, то после внедрения этилена растущая цепь будет иметь метильную ветвь. Последующая позиционная изомеризация, предшествующая внедрению этилена, будет приводить к образованию более длинных ветвей (т.е. процесс миграционного внедрения мономера).

Отсутствие сигналов ЭПР от комплексов типа **q** и **r** свидетельствует о том, что эти интермедиаты либо являются очень короткоживущими, либо присутствуют в системе в виде димеров – так, как это было описано для системы  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , активной в процессе полимеризации стирола [131]. Однако в условиях процесса полимеризации, когда скорость продолжения цепи значительно больше скорости ее обрыва, логично ожидать значительной концентрации таких интермедиатов, поэтому второй вариант выглядит более реалистичным.

Обрыв цепи может происходить в результате вытеснения макромолекулы из комплекса типа **r** этиленом, вследствие чего регенерируется комплекс **k**. Однако это противоречит значительному увеличению скорости накопления анион-радикальных частиц в ходе каталитического процесса. Другим возможным путем обрыва цепи может быть процесс восстановительного элиминирования макромолекулы при содействии аниона, находящегося в системе. В этом случае образуется дииминный комплекс  $\text{Ni}(0)$  **o**, который в результате переноса электрона с никеля на лиганд существует в растворе преимущественно в форме КПЗ **o'**. Дииминный анион-радикал из данного комплекса способен переходить к алюминийорганическому катиону, оставляя «голым»  $\text{Ni}(I)$ , который либо быстро присоединяет к себе дииминный лиганд (давая **k**), либо диспропорционирует, давая металлический никель и соединения  $\text{Ni}(II)$ , что приводит к дезактивации катализатора. Скорость дезактивации в этом случае зависит от соотношения констант дезактивации и регенерации ( $k_d/k_r$ , рис. 85) и в конечном итоге определяется стерическими и электронными свойствами дииминового лиганда (его «предпочтением» образовывать комплексы с никелем, а не с алюминием). Например, наименьшую скорость дезактивации демонстрирует система с лигандом DPP-BIAN, который, будучи наиболее мягким лигандом, дает прочные комплексы с никелем в степени окисления +1. Таким образом, в каталитических системах брукхартовского типа обрыв цепи происходит преимущественно путем восстановительного элиминирования алкильных производных никеля.

В заключение стоит отметить, что процессы, происходящие в системах, содержащих комплексы никеля с дииминовыми лигандами, являются весьма сложными и все

еще не до конца изучены. Очевидно, что редокс-активный дииминовый лиганд фактически даёт системе дополнительную окислительно-восстановительную степень свободы – как выступая акцептором электронов в комплексах никеля в формальной степени окисления 0 [175,224,242], так и в некоторых случаях непосредственно взаимодействуя с координированным к никелю олефином (например, в случае аллильных [178-181,260-262] и циклопентадиенильных [263-265] комплексов).

Подводя итоги данному разделу, можно сделать следующие выводы:

1. Показана принципиальная возможность полимеризации этилена на дииминовых комплексах Ni в формальной степени окисления 0, активированных с помощью апротонной безалкильной кислоты Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , а также на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , модифицированной дииминовыми лигандами;
2. Катализаторы полимеризации этилена могут быть получены не только путем взаимодействия MAO (содержащего сильный восстановитель –  $\text{AlMe}_3$ ) с дииминовыми комплексами Ni(II) (типичные катализаторы брукхартовского типа), но и путем взаимодействия MAO с дииминовыми комплексами Ni(0);
3. Показано, что в процессе формирования катализатора происходит изменение степени окисления никеля с +2 или 0 на +1; обнаружена симбатная зависимость между активностью катализатора в полимеризации этилена и концентрацией дииминовых комплексов Ni(I) в системе;
4. Показано, что дииминовые комплексы Ni(I), полученные *in situ* путем замещения COD на DPP-DAB в комплексе  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+$ , проявляют высокую активность в полимеризации этилена;
5. Выявлено, что циклооктадиен конкурирует с дииминовыми лигандами за координационные места в комплексах Ni(I), ограничивая тем самым активность систем  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}/\text{diimine}$  в полимеризации этилена;
6. Предложена схема механизма полимеризации этилена, ключевую роль в котором играют дииминовые комплексы Ni(I).

## ВЫВОДЫ

1. Изучены физическими и физико-химическими методами процессы, происходящие при активации  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (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 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 COD с селективностью по бицикло-[3,3,0]-октену-2 выше 99%; в атмосфере этилена – процесс [2+2]-циклодимеризации 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 COD (Патент РФ № 2402513).
4. Исследована роль парамагнитных интермедиатов никеля в процессах формирования и функционирования никелькомплексных катализаторов. Показано, что реакциям циклоизомеризации COD и полимеризации норборнена на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  предшествует активация молекулы 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  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$  (MAO – метилалюмоксан). Установлено, что в этих условиях также происходит образование комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$ , незави-



симо от последовательности введения дииминового лиганда в систему. Показано, что окисление Ni(0) в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO/L (L – дииминовый лиганд) происходит посредством переноса электрона с Ni(0) на дииминовый лиганд с последующей диссоциацией КПЗ на катионный комплекс Ni(I) и анион-радикал лиганда, координированный с MAO;

- б. Исследована активность каталитических систем Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>/L и Ni(COD)<sub>2</sub>/MAO/L в реакции полимеризации этилена. Показано, что модифицирование «безлигандных» систем дииминовыми лигандами придает им свойства активного катализатора полимеризации этилена в мягких условиях.

**Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.** Результаты, полученные в работе, продемонстрировали большой потенциал «безлигандной» каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в процессах превращения углеводородов. Целесообразно исследовать превращение других субстратов с помощью этой системы. Кроме того, т.к. что противоион, очевидно, оказывает поляризующее действие на субстрат, влияя тем самым на свойства катализатора, интерес представляет возможность использования других безалкильных кислот Льюиса в качестве сокатализаторов (к примеру, AlCl<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) для формирования каталитических и модельных систем.

Для формирования катализаторов полимеризации этилена перспективным является использование современных тридентатных (в первую очередь, *бис*-(имино)-пиридиновых) лигандов. Перспективным является синтез несимметричных азотсодержащих лигандов для получения катализаторов полимеризации пропилена, позволяющих с высокой селективностью получать стереорегулярные полимеры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Mulheim Normal Pressure Polyethylene Process / K. Ziegler [et al.] // *Angew. Chem.* – 1955. – V. 67. – P. 541–547.
2. Natta G. Stereospecific Catalyses and Isotactic Polymers / G. Natta // *Angew. Chem.* – 1956. – V. 68. – P. 393–403.
3. Ziegler K. Folgen Und Werdegang Einer Erfindung Nobel-Vortrag Am 12. Dezember 1963. / K. Ziegler // *Angew. Chem.* – 1964. – V. 76. – P. 545–553.
4. Natta G. Von Der Stereospezifischen Polymerisation Zur Asymmetrischen Autokatalytischen Synthese Von Makromolekülen Nobel-Vortrag Am 12. Dezember 1963 /G. Natta // *Angew. Chem.* – 1964. – Z. 76. P. 553–566.
5. Шмидт Ф.К. Катализ комплексами переходных металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации / Ф.К. Шмидт. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 1986. 157 с.
6. Keim W. Nickel: An Element with Wide Application in Industrial Homogeneous Catalysis / W. Keim // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1990. – V. 29. – P. 235–244.
7. Peuckert M. A new nickel complex for the oligomerization of ethylene / M. Peuckert, W. Keim // *Organometallics.* – 1983. – V. 2. – P. 594–598.
8. Keim W. Vor- und Nachteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse, dargestellt am SHOP-Prozeß / W. Keim // *Chem.-Ing.-Tech.* – 1984. – V. 56. – P. 850–853.
9. Olefin Transformations Catalyzed By Organonickel Compounds / B. Bogdanovic [et al.] // *Ind. Eng. Chem.* – 1970 – V. 62 – P. 34–44.
10. Keim W. Oligomerization of Ethylene to  $\alpha$ -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP) / W. Keim // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 12492–12496.
11. Novel Nickel and Palladium Complexes with Amino-*bis*-(imino)phosphorane Ligands for the Polymerization of Ethylene / W. Keim [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1981 – V.20 – P. 116–117.
12. Keim W. Nickel hydrides: catalysis in oligomerization and polymerization reactions of olefins / W. Keim // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* -1983 –V. 415 – P. 191–200.
13. Ethylene homopolymerization with P,O-chelated Nickel catalysts / U. Klabunde [et al.] // *Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* – 1987 – V.25 – P. 1989–2003.

14. Neutral Nickel Catalysts for Olefin Homo- and Copolymerization: Relationships between Catalyst Structures and Catalytic Properties / H. Mu [et al.] // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – P. 12091–12137.
15. Nodono M. Ethylene Polymerization Catalyzed by Neutral Nickel(II) Complex with O<sup>N</sup>-Chelating Ligand / M. Nodono, M. Bruce, P.T. Boyle // Polym. Journ.– 2004.– V. 36.– P. 140–145.
16. Formation and Evolution of Chain-Propagating Species Upon Ethylene Polymerization with Neutral Salicylaldiminato Nickel(II) Catalysts / I.E. Soshnikov [et al.] // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – P. 11409–11417.
17. Bauers F.M. Aqueous Homo- and Copolymerization of Ethylene by Neutral Nickel(II) Complexes / F.M. Bauers, S. Mecking // Macromolecules. – 2001.– V. 34. – P. 1165–1171.
18. Bauers F.M. Catalytic Polymerization of Ethylene in Aqueous Emulsion with a Simple in Situ Catalyst / F.M. Bauers, M. M. Mubarik, S. Mecking // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – P.6711–6715.
19. Mecking S. Aqueous Catalytic Polymerization of Olefins / S. Mecking, A. Held, F.M. Bauers // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41. – P. 544–561.
20. Catalytic Polymerization of Ethylene in Emulsion / R. Soula [et al.] // Macromolecules. – 2001. V. 34. – P. 2022–2026.
21. Catalytic Copolymerization of Ethylene and Polar and Nonpolar  $\alpha$ -Olefins in Emulsion / R. Soula [et al.] // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – P. 1513–1523.
22. Johnson L.K. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins / L.K. Johnson, P.M. Killian, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 6414–6415.
23.  $\alpha$ -olefins and olefin polymers and processes therefor / M.S. Brookhart [et al.] // WO Patent Application 9623010 to DuPont. April 3. 1995.
24. Processes of polymerizing olefins / M.S. Brookhart [et al.] // U.S. Patent 5866663. Feb 2. 1999 to DuPont
25. Olefin polymers / M.S. Brookhart [et al.] // U.S. Patent 5880323. March 9. 1999 to DuPont.
26. Living Polymerization of  $\alpha$ -Olefins Using NiII- $\alpha$ -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on  $\alpha$ -Olefins / P.M. Killian [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1996. – V. 118. – P. 11664–11665.

27. Ittel S.D. Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization / S.D Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – P. 1169–1203.
28. Guenther H. <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cyclic Monoenes: Hydrocarbons, Ketones, Heterocycles, and Benzo Derivatives / H. Guenther, G. Jikeli. // Chem. Rev. – 1977. – V. 77 – P. 599–637.
29. Leitich J. The absolute configuration of *cis, trans*-1,5-cyclooctadiene. Determination of enantiomeric purity without knowledge of the maximum optical rotation and without the aid of an auxiliary optically active substance / J. Leitich. //Tetrahedron Letters. – 1978. – V. 19. – P. 3589–3592.
30. Pettit R. Metal Complexes with 2,2,1-Bicycloheptadiene / R.Pettit // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – P. 1266.
31. Lemal D.M. A Transition Metal-Catalyzed Dimerization Of Norbornadiene / D.M. Lemal, K.S. Shim. // Tetrahedron Letters. – 1961. – №11. – P. 368–372.
32. A Novel Dimerization of Norbornadiene by Nickel Catalysts. Formation of *exo*-5-(*o*-tolyl)-2-norbornene / S. Yoshikawa [et al.] // Tetrahedron. – 1974. – V.30. – P. 405–407.
33. Huang D.-J. [2+2]Dimerization of norbornadiene and its derivatives in the presence of nickel complexes and zinc metal / D.-J. Huang, P.-H. Cheng // J. Organomet. Chem.- 1995. – V. 490. – P. C1–C7.
34. Efros I. E. Catalytic Syntheses of Polycyclic Compounds Based on Norbornadiene in the Presence of Nickel Catalysts / I. E. Efros, D. V. Dmitriev, V. R. Flid. // Kinetics and Catalysis. – 2010. – V. 51. – P. 370–374.
35. Otman Ya.Ya. Paramagnetic Nickel(I) Complexes and Their Role in the Catalytic Dimerization of Norbornadiene / Ya. Ya. Otman, O. S. Manulik, V.R. Flid. // Kinetics and Catalysis. – 2008. – V. 49. P. 479–483.
36. Leitich J. Thermal [2+2] Cyclodimerisation of Strained Olefins. *cis,trans*-Cyclooctadiene and *trans*-Cyclooctene / J. Leitich // Tetrahedron. – 1982. – V. 38. – P. 1303–1309
37. Über vielgliedrige Ringsysteme XIV: Cycloolefine mittlerer Ringgröße / K. Ziegler [et al.] // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1954. – V. 589. – P. 122–156.
38. Makovetskii K.L. Catalytic Addition Polymerization of Norbornene and Its Derivatives and Copolymerization of Norbornene with Olefins / K. L. Makovetskii // Polymer Science, Ser. P. – 2008. – V. 50. – P. 22–38.

39. Janiak P. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene / P. Janiak, P.G. Lassahn. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. – V.166. – P. 193–209.
40. Blank F. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene / F. Blank, P. Janiak. // *Coordination Chemistry Reviews*. -2009. – V. 253. – P. 827–861.
41. Ivin, K.J. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization / K.J. Ivin, J.P. Mol. – San Diego: Academic Press. – 1997. – P. 407–410.
42. Kennedy J.P. Carbonium Ion Polymerization of Norbornene and Its Derivatives / J.P. Kennedy, H.S. Makowski. // *Journal of Macromolecular Science: Part A*. – 1967. – V. 1:3. – P. 345–370.
43. Poly-2,3- and 2,7-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enes: Preparation and Structures of Polynorbornenes / N.G. Gaylord [et al.] // *Journal of Macromolecular Science: Part A*.- 1977. – V. 11:5. – P. 1053–1070.
44. Gaylord N.G. Peroxide-induced polymerization of norbornene / N.G. Gaylord, B.M. Mandal, M. Martan // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* – 1976. – V.14. – P. 555–559.
45. Metallocene-Catalyzed C7-Linkage in the Hydrooligomerization of Norbornene by  $\sigma$ -Bond Metathesis: Insight into the Microstructure of Polynorbornene / P. Karafilidis [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2444–2446.
46. Helical Microstructure of Polynorbornene / P. Karafilidis [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 3745–3749.
47. Маковецкий К.Л. Аддитивная полимеризация циклоолефинов. Новые полимерные материалы для прогрессивных технологий / К.Л. Маковецкий // *Высокомолекулярные соединения*. – 1999. – № 9. – P. 1525–1543.
48. Маковецкий К.Л. Координационная полимеризация циклоолефинов / К.Л. Маковецкий // *Высокомолекулярные соединения*. – 1994. – № 10. – P. 1712–1730.
49. Pd<sup>2+</sup> catalyzed addition polymerizations of norbornene and norbornene derivatives / N. Seehof [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1992. – V. 76. – P. 219–228.
50. Mehler P. Addition Polymerization of Norbornene Catalyzed by Palladium<sup>2+</sup> Compounds. A Polymerization Reaction with Rare Chain Transfer and Chain Termination / P. Mehler W. Risse // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25. – P. 4226–4228.
51. Гидриды переходных металлов. Под ред. Мюттериза Э. / М.: Мир. – 1975. – 300 с.
52. Green M.L.H. A Stable Nickel Hydride Complex: trans-hydrido-chloro-bis-(tricyclohexylphosphine)nickel / M. L. H. Green, T. Saito // *Chem. Commun.* – 1969. – P. 208.

53. Jonas K. Hydrido and Alkyl(aryl)hydrido Complexes of Nickel / K. Jonas, G. Wilke. // *Angew. Chem. Internat. Edit.* – 1969. – V. 8. P. 519.
54. Tolman P.A. Chemistry of tetrakis(triethylphosphite)nickel hydride,  $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4^+$ . I. Nickel hydride formation and decay / P.A. Tolman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – N 92 (14). – P. 4217–4222.
55. Tolman P.A. Chemistry of tetrakis(triethylphosphite)nickel hydride,  $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4^+$ . II. Reaction with 1,3-butadiene. Catalytic formation of hexadienes / P.A. Tolman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – N 92 (23). – P. 6777–6784.
56. Tolman P.A. Chemistry of tetrakis(triethylphosphite)nickel hydride,  $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4^+$ . III. Proton nuclear magnetic resonance study of reactions with dienes / P.A. Tolman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – N 92 (23). – P. 6785–6790.
57. Tolman P.A. Chemistry of tetrakis(triethylphosphite)nickel hydride,  $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4^+$ . IV. Mechanism of Olefin Isomerization / P.A. Tolman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – N 94 (3). – P. 2994–2999.
58. The “Nickel Effect” / Karl Fischer [et al.] // *Angew. Chem. Internat. Edit.* – 1973. – V.12. P. 943–1026.
59. Bogdanovic B. Selectivity control in nickel-catalyzed olefin oligomerization / B. Bogdanovic // *Adv. Organometal Chem.* – 1979. – V. 17. – P. 105–140.
60. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами / К. Мастерс – М.: Мир. – 1983. – 300 с.
61. Keim W. Organometallic complexes as catalyst precursors: advantages and disadvantages / W. Keim // *J. Mol. Catal.* -1989. -V.52, №. 1. – P. 19–25.
62. Keim W. Influences of olefinic and diketonate ligands in the nickel-catalyzed linear oligomerization of butane / W. Keim, A. Behr, G. J. Kraus // *Organometall. Chem.* -1983. – V.251, № 3. – P. 377–399.
63. Димеризация пропилена в присутствии каталитических систем на основе комплексов никеля с фосфорорганическими лигандами / Ф.К. Шмидт [и др.] // *Нефтехимия.* – 1976. – Т.16. – № 4. – С.547–549.
64. Исследование природы активности каталитических систем на основе комплексов нульвалентного никеля в реакции димеризации пропилена / Ф.К. Шмидт [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 1978. – Т. 29. – С. 150–156.

65. Keim W. Alkene and alkyne oligomerization, cooligomerization and telomerization reactions in «Comprehensive Organometallic Chemistry» / W. Keim., A. Behr, M. Roper. – New York: Pergamon Press. – 1981. – 371p.
66. Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers Using Neutral Nickel Complexes Containing Fluorinated Aryl Ligands / D.A. Barnes [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – P. 2623–2632.
67. Syntheses and properties of molecular nickel(II) hydride, methyl, and nickel(I) complexes supported by trimethylphosphane and (2-diphenylphosphanyl)thiophenolato and -naphtholato ligands / P.B. Kraikovskii [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694. – P. 1869–1876.
68. Кайм В. Нейтральные и ионные металлоорганические комплексы в гомогенном катализе / В. Кайм // *Кинетика и катализ*. – 1996. – Т.37. – №5. – P. 681 – 685.
69. Catalytic performances of homogeneous systems based on -nitroacetophenonate-nickel(II) complexes and organoaluminium compounds in ethylene oligomerisation / P. Carlini [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – N 216. – P. 1–8.
70. A Density Functional Study of the Diimine-Nickel-Catalyzed Ethylene Polymerization Reaction / D.G. Musaev [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 367–374.
71. Svejda S.A. Low-Temperature Spectroscopic Observation of Chain Growth and Migratory Insertion Barriers in ( $\alpha$ -Diimine)Ni(II) Olefin Polymerization Catalysts / S.A. Svejda, L.K. Johnson, M. Brookhart. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 10634–10635.
72. Mechanistic Studies of Nickel(II) Alkyl Agostic Cations and Alkyl Ethylene Complexes: Investigations of Chain Propagation and Isomerization in ( $\alpha$ -diimine)Ni(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization / M.D. Leatherman [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 3068–3081.
73. Brookhart M. [(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B][H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: A Convenient Reagent for Generation and Stabilization of Cationic, Highly Electrophilic Organometallic Complexes / M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe, Jr. // *Organometallics*. – 1992. – V. 11. – P. 3920–3922.
74. Brookhart M. Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds / M. Brookhart, M.L.H. Green // *Journ. Organomet. Chem.* – 1983. – 250. – P. 395–408.

75. NMR and EPR Spectroscopic Identification of Intermediates Formed upon Activation of 8-Mesitylimino-5,6,7-trihydroquinolynickel Dichloride with  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) / I.E. Soshnikov [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – V. 34 (13). – P. 3222–3227.
76. Formation of Cationic Intermediates upon the Activation of *Bis*-(imino)pyridine Nickel Catalysts / A.A. Antonov [et al.] // *Organometallics*. – 2013. – V. 32 (7). – P. 2187–2191.
77. Highly effective catalysts for the addition polymerization of norbornene: zerovalent-nickel complex/ $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  / V.S. Tkach [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2009. – V. 10. – P. 1813–1815.
78. Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview / J.T. Dixon [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – V.689. – P. 3641–3668.
79. Manyik R.M. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization / R.M. Manyik, W.E. Walker, T.P. Wilson // *J. Catal.* – 1977. – V.47. – P. 197–209.
80. McDermott J.X. Preparation and Thermal Decomposition of Platinum(II) Metallocycles / J.X. McDermott, J.F. White, G.M. Whitesides // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – V.87. – P. 4451–4452.
81. Briggs J.R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene / J. R. Briggs // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – I. 11. – P. 674–675.
82. The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene / R. Emrich [et al.] // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – P. 1511–1513.
83. Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium–Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates / T. Agapie [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 1304–1305.
84. Yu Z.-X. Why Trimerization? Computational Elucidation of the Origin of Selective Trimerization of Ethene Catalyzed by  $[\text{TaCl}_3(\text{CH}_3)_2]$  and An Agostic Assisted Hydride Transfer Mechanism / Z.-X. Yu, K.N. Houk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – №7. – P. 808–811.
85. A new chromium-based catalyst coated with paraffin for ethylene oligomerization and the effect of chromium state on oligomerization selectivity / Y. Fang [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 235. – P. 33–38.



86. Blok A.N.J. Mechanism of Ethene Trimerization at an ansa-(Arene)(cyclopentadienyl) Titanium Fragment / A.N.J. Blok, P.H.M. Budzelaar, A.W. Gal // *Organometallics*. – 2003. – V. 22. – P. 2564–2570.
87. New Tantalum-Based Catalyst System for the Selective Trimerization of Ethene to 1-Hexene / P. Andes [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 7423–7424.
88. Process for olefin polymerization / W.K. Reagan [et al.] // US Patent 5451645 (Phillips Petroleum Company), September 19, 1995.
89. The preparation and reactions of nickelocyclopentanes / R.H. Grubbs [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. – V. 99(11). – P. 3863–3864.
90. Grubbs R.H. The Relationship between Metallacyclopentanes and *Bis*-(olefin)-Metal Complexes / R.H. Grubbs, A. Miyashita // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100(4). – P. 1300–1302.
91. 2,2,3,3-Tetrafluoronickelacyclopentanes Generated via the Oxidative Cyclization of Tetrafluoroethylene and Simple Alkenes: A Key Intermediate in Nickel-Catalyzed P–P Bond-Forming Reactions / M. Ohashi [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – V. 34 (9). – P. 1604–1607.
92. Nickel-Catalyzed Formation of Fluorine-Containing Ketones via the Selective Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes / M. Ohashi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137 (20). – P. 6496–6499.
93. Изучение методом ЭПР комплексов никеля (I) в каталитических системах / Ф.К. Шмидт [и др.] // *Изв.АН СССР. Серия хим.* – 1974. – № 1. – С. 209–211.
94. Сараев В.В. Электронный парамагнитный резонанс металлокомплексных катализаторов / В.В. Сараев, Ф.К. Шмидт – Иркутск : Изд-во ИГУ. – 1985. – 344 с.
95. Изучение влияния природы третичных фосфинов на спектры ЭПР координационных соединений Ni(I) / Ф.К. Шмидт [и др.] // *Коорд. химия*. – 1975. – Т.1, № 12. – С. 1700–1702.
96. Исследование комплексных металлоорганических катализаторов олигомеризации олефинов на основе соединения никеля и влияние лигандов на селективность процесса димеризации пропилена / Ф.К. Шмидт [и др.] // *В Кн.: Роль координации в катализе*. Киев: Наукова думка. – 1976. – С. 159–171.
97. Сараев В.В. ЭПР промежуточных соединений в металлокомплексном катализе / В.В. Сараев, Ф.К. Шмидт // *В кн.: Сб. докл.VII Советско-японского семинара по катализу*. – Новосибирск. – 1983. – С. 117–122.

98. Изучение строения координационных соединений Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. -1975. – Т.1, № 10. – Р. 1352–1356.
99. Изучение механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В.С. Ткач [и др.] // Кинетика и катализ.- 1974. – Т.15, № 3. – Р. 617–624.
100. Изучение методом ЭПР комплексов никеля (I) в каталитических системах / Ф.К. Шмидт [и др.] // Изв. АН СССР. Серия хим.- 1974. – № 1. – Р. 209–211.
101. ЭПР промежуточных комплексов одновалентного никеля в каталитических системах циглеровского типа / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 1979. – Т.5, № 6. – Р. 897–904.
102. Сараев В.В. ЭПР четырехкоординационных фосфиновых комплексов одновалентного никеля / В.В. Сараев, Ф.К. Шмидт // Коорд. химия. – 1986. – Т.12, № 3. – С. 347–354.
103. Изучение методом ЭПР состава и строения комплексов Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа / Ф.К. Шмидт [и др.] // Изв.АН СССР. Серия хим. – 1974. – № 9. – С. 2136–2138.
104. Исмаилов Э.Г. Низкосимметричные промежуточные комплексы никеля (I) в каталитических системах циглеровского типа / Э.Г. Исмаилов, В.М. Ахмедов, Г.М. Ларин // В кн.: 12-й Менделеев. съезд по общей и прикл. химии. – Москва. – 1981. – С.346.
105. О спектрах ЭПР продуктов взаимодействия каталитической системы нафтенат никеля – изобутилалюминий сесквихлорид и бутадиена / В.Н. Старухин [и др.] // Ярослав.политехн.ин-т. -Ярославль. – 1981. – 6 стр. Деп.в ОНИИТЭХИМ. Черкассы. 4 янв.1982. № 5. ХИ-Д82.
106. Исмаилов Э.Г. Исследование комплексов одновалентного никеля в каталитических системах циглеровского типа методом ЭПР спектроскопии / Э.Г. Исмаилов, С.И. Ахундова // Коорд. химия. – 1984. – Т.10, № 8. – С.1097–1099.
107. Paramagnetic species produced in the reactions of transition metal chelates with organometallics reagents. I. Reduction of nickel (II) diisopropylsalicylate with Grignard reagents / A. Stasko [et al.] // J. Organomet. Chem. – 1975. – V.92, № 2. – Р. 253–258.

108. Изучение методом ЭПР каталитических систем димеризации олефинов на основе  $\pi$ -аллильных комплексов никеля / Н.А. Борисова [и др.] // Изв. АН СССР. Серия хим. – 1978. – № 9. – С. 2131.
109. Исследование роли фосфиновых комплексов никеля различных степеней окисления в каталитической димеризации олефинов / Ф.К. Шмидт [и др.] // React. Kinet. Catal. Lett. – 1976. – V.4, № 1. – P. 73–79.
110. Исследование методом ЭПР комплексов Ni(I) с алюминий- и фосфорорганическими лигандами и их взаимодействие с пропиленом / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. -1976. – Т.2, № 9. – С. 1249–1255.
111. Исследование методом ЭПР фосфиновых  $\pi$ -комплексов Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа / В.А. Грузных [и др.] // Коорд. химия. -1983. – Т.9, № 10. – P. 1400–1404.
112. Образование комплексов Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа / Ф.К. Шмидт [и др.] // Коорд. химия. – 1976. – Т.2, № 1. – С. 127–129.
113. Изучение методом ЭПР комплексов одновалентного никеля с дифосфинами в каталитических системах / В.В. Сараев [и др.] // Изв. АН СССР. Серия хим. – 1974. – № 11. – С. 2638–2639.
114. Uhlig V.E. Zur Oxydation von gemischtligand-Nickel(0)-Komplexen mit Organischen Halogeniden / V.E. Uhlig, W. Poppitz // Z. anorg.und allg. Chem. – 1981. – Bd.477, № 6. – S.167–177.
115. Dinjus E. Zur Reaction von *Bis* [cyclooctadien-(1,5)] nickel mit Aluminiumbromid; ESR – Spektroskopischer Nachweis von Nickel (I) / E. Dinjus, R. Kirmse // Z. Chem. – 1976. – V.16, № 7. – P. 286.
116. Парамагнитные катионные комплексы никеля (I) в каталитической системе Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> / В.С. Ткач [и др.] // Коорд. химия.-1994.-Т. 20, № 8.- С. 618–621.
117. Парамагнитные комплексы одновалентного никеля в реакции Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> / В.С. Ткач [и др.] // Коорд. хим.- 1990.– Т. 16, № 4.– С. 574-576.
118. Образование ионов Ni(I) на поверхности катализаторов, содержащих привитые комплексы Ni(0) / В.А. Швец [и др.] // Кинетика и катализ. – 1984. – Т.25, № 6. – С. 1496–1498.

119. Исследование методом ЭПР реакции окисления фосфиновых комплексов никеля(0) эфиратом трифторида бора / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 220–225.
120. Сараев В.В. ЭПР металлокомплексных катализаторов циглеровского типа на основе соединений кобальта, никеля и железа / В.В. Сараев, Ф.К. Шмидт // Коорд. химия. – 1997. – Т.23, № 1. – С. 45–59.
121. Вибронные эффекты в разнолигандных трикоординационных фосфиновых комплексах никеля(I) / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 1996. – Т.22, N 9. – С. 648–654.
122. Heimbach P. Isomerization of cis-trans-cyclodeca-1,5-dienes / P. Heimbach // *Angew. Chem.* -1964.- Bd 76, № 3. – S. 586.
123. Контрдиспропорционирование между катионными комплексами Ni(II) и фосфиновыми комплексами Ni(0) / В.В. Сараев [и др.] // Координационная химия. – 2008. – Т.34. – №6. – С. 446–450.
124. Saraev V.V. EPR for catalysts based on nickel and cobalt complexes / V.V. Saraev, F.K. Shmidt // *J. Mol. Catal.* – A. – 2000. – V. 158. N 1. – P. 149–154.
125. Изучение методом ЭПР взаимодействия комплекса Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с кислотами Бренстеда / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 2001. – Т.27. N 2. – С. 136–138.
126. EPR study of the oxidation reaction of nickel(0) phosphine complexes with Lewis and Brønsted acids / V.V. Saraev [et al.] // *Inorganica Chimica Acta.* – 2006. – V. 359. – P. 2314–2320.
127. О взаимодействии трис(этилен)никеля с хлористым водородом / Н.В. Петрушанская [и др.] // *Ж. общ. химии.* – 1978. – Т.48, № 10. – С. 2270–2272.
128. Исследование методом ЭПР взаимодействия катионного комплекса никеля(I) [(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ni]BF<sub>4</sub> с протонодонорными соединениями / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25. – N 7. – С. 516–519.
129. Исследование методом ЭПР механизма промотирования спиртами каталитической системы (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ni + BF<sub>3</sub> OEt<sub>2</sub> / В.В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 2000. – Т.26, N 7. – С.521–525.
130. Матвеев Д.А. Комплексы одновалентного никеля в олигомеризации ненасыщенных углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Д.А. Матвеев // Иркутск. – 2006. – 133 с.

131. Формирование карбокатионных  $\sigma$ -алкильных комплексов Ni(I) в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и координационно-ионный механизм превращения ненасыщенных углеводородов / В. В. Сараев [и др.] // Коорд. химия. – 2001. – Т.27. – N 11. – С.803–808.
132. Barth A. EPR-spektroskopischer Nachweis von  $\text{Ni}^+$  bei der Wechselwirkung  $\text{Ni}^{2+}$ -ausgetauschter Zeolithe mit But-1-en / A. Barth, R. Kirmse, J. Stach // Z. Chem. – 1984. – V.24, №.5. – P. 195–196.
133. Bonneviot L. Oligomerisation catalyst from monovalent nickel on a silica support, and oligomerisation using this catalyst / L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che // J. Mol. Catal. – 1983. – V. 21. – P. 415–418.
134. Elev I.V. The role of nickel (+1) 'ons in the activity of NiCaY zeolite catalysts for ethylene dimerization / I. V. Elev, B. N. Shelimov, V.B. Kazansky // J. Catal. – 1984. – V.89. – P. 470.
135. Ghosh A.K. Electron Spin Resonance Studies of Ethylene Dimerization Catalyzed by nickel Species on Y Zeolites / A.K. Ghosh, L. Kevan // J. Phys. Chem. – 1990. – V.94. – P.3117–3221.
136. Studies of Cations in Zeolites adsorption of carbon monoxide; Formation of  $\text{Ni}^+$  ions and  $\text{Na}_4^{3+}$  centres / J.A. Raho [et al.] // Disc. Faraday Soc. – 1966. – V.41. – P. 328-331.
137. Sohn, J. R. New catalyst of  $\text{NiO-ZrO}_2/\text{WO}_3$  for ethylene dimerization / J. R. Sohn, D. P. Shin // J. Catal. – 1996. – V. 160, № 2. – P. 314–316.
138. EPR, ENDOR and UV-visible study of Ni- $\text{H}_2$  interaction in  $\alpha$ -NiCaX Zeolite / D. Olivier [et al.] // J. Phys. Chem. – 1980. – V.84. – P. 420–425.
139. Olivier D. EPR Evidence for ion migration and  $\text{Ni}^+(\text{CO})_4$  formation in NiCaX Zeolite / D. Olivier, M. Richard, M. Che // Chem. Phys. Letters. -1978. – V. 60. – P. 77-80.
140. Garbowski E.D. Spectroscopic Studies of Ni(I) complexes with CO,  $\text{O}_2$  and other Ligands in  $\alpha$ -NiCaX Zeolite / E.D. Garbowski, J.P. Verdine // Chem. Phys. Letters. – 1977. – V. 48. – P. 550–553.
141. Helldörfer M. The influence of the ligand structure on the properties of ( $\alpha$ -diimine)nickel catalysts in the polymerization and oligomerization of ethylene / M. Helldörfer, J. Backhaus, H.G. Alt // Inorganica Chimica Acta. – 2003. – N 351. – P. 34–42.

142. Исследование методом ЭПР взаимодействия поверхностных ионов  $Ni^+$ , полученных фотовосстановлением, с различными лигандами / И.В. Елев [и др.] // Кинетика и катализ. – 1982. – Т.23, №.4. – Р. 936–942.
143. Barth A. EPR-spektroskopischer Nachweis von  $Ni^+$  bei der Weehselwirkung  $Ni^{2+}$ -ausgetauschter Zeolithe mit But-1-en / A. Barth, R. Kirmse, J. Stach // Z. Chem. – 1984. – V.24, №.5. – Р. 195–196.
144. Spectroscopic study of the cyclomerization of acetilene on NiY Zeolites influence of location of the  $Ni^{2+}$  ions / P. Pichat [et al.] // J. Catal. – 1974.- V.32. – Р. 190–194.
145. Garbowski E.D. Study by UV spectroscopy of the reduction of Ni(II) ions in different zeolites / E.D. Garbowski, M.V. Mathieu, M. Primet // Chem. Phys. Letters. – 1977. – V. 49. – Р. 247–249.
146. Dimerization of ethylene info 1-butene over supported tailor-made nickel catalysts / F.X. Cai [et al.] // J. Mol. Catal. – 1987. – V. 43, № 1. – Р. 93–116.
147. Lepetit P. Propylene dimerization over silica-supported nickel(I) complexes: electronic and steric effect of the trialkylphosphine ligand / P. Lepetit, M. Kermarec, D. Oliver // J. Mol. Catal. – 1989. – V. 51, № 1. – Р. 95–113.
148. Коптюг В.А. Аренииевые ионы. Строение и реакционная способность / В.А. Коптюг. – Новосибирск: Наука.– 1983. – 271 с.
149. Циклотримеризация и линейная олигомеризация фенилацетиленна на моноциклопентадиенильном комплексе одновалентного никеля  $CpNi(PPh_3)_2$  / В.В. Свраев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, N 6 – Р. 834–840.
150. Pasykiewicz S. From nickelocene to novel organonickel compounds / S. Pasykiewicz, A. Pietrzykowski // Coord. Chem. Rev. – 2002. – V. 231. P. 199.
151. Muller P. Catalytic P-P Bond Activation in Biphenylene and Cyclootrimerization of Alkynes: Increased Reactivity of P,N- versus P,P-Substituted Nickel Complexes / P. Muller, R.J. Lachicotte, W.D. Jones // Organometallics. – 2002 – V. 21. №. 9. – Р. 1975.
152. Парамагнитные комплексы никеля(I), стабилизированные норборнадиеном / В.Р. Флид [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 1990. – № 4. – С. 490–493.
153. О роли парамагнитного комплекса никеля(I) в процессе каталитической димеризации норборнадиена / В.Р. Флид [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 1991. – № 4. – Р. 513–516.

154. Аллилирование норборнадиена-2,5 гомолигандными  $\pi$ -3-аллильными комплексами переходных металлов / В.Р. Флид [и др.] // *Металлоорганическая химия*. – 1991. – Т.4, N4. – P. 864–870.
155. Kaur-Ghumaan S. [NiFe] hydrogenases: how close do structural and functional mimics approach the active site? / S. Kaur-Ghumaan, M. Stein // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 9392.
156. Bryliakov K.P. Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of  $\alpha$ -olefins / K.P. Bryliakov, E.P. Talsi // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – V. 256. – P. 2994–3007.
157. Braunstein P. Functional ligands and complexes for new structures, homogeneous catalysts and nanomaterials / P. Braunstein // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – V. 689. – P. 3953–3967.
158. Gao R. Nickel complex pre-catalysts in ethylene polymerization: new approaches to elastomeric materials / R. Gao, W.-H. Sun, P. Redshaw // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 1172–1179.
159. Speiser F. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands / Speiser, P. Braunstein, L. Saussine // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – P. 784–793.
160. Ethylene Polymerization Using Discrete Nickel(II) Iminophosphonamide Complexes / R.L. Stapleton [et al.] // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 2514–2524.
161. Formation of Octameric Methylaluminumoxanes by Hydrolysis of Trimethylaluminum and the Mechanisms of Catalyst Activation in Single-Site  $\alpha$ -Olefin Polymerization Catalysis / J.T. Hirvi [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2014. – V. 15. – P. 2732–2742.
162. Синтез изобутилалюмоксанов гидролизом триизобутилалюминий и их использование в качестве активаторов диметаллированных цирконоценов в полимеризации пропилена / Бравая Н.М. [и др.] // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2013. – №26. – С. 558-560.
163. Polymerization of ethylene to branched polyethylene with silica and Merrifield resin supported nickel(II) catalysts with  $\alpha$ -diimine ligands / Y.-G. Li [et al.] // *J. Mol. Catal. A*. – 2008. – V. 287. – P. 375.
164. Preishuber-Pflugl P.M. Highly Active Supported Nickel Diimine Catalysts for Polymerization of Ethylene / P. Preishuber-Pflugl, M. Brookhart // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 6074-6076.

165. Mononuclear and Dendritic Nickel(II) Complexes Containing N,N'-Iminopyridine Chelating Ligands: Generation Effects on the Catalytic Oligomerization and Polymerization of Ethylene / J.M. Benito [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – V.25. – P. 3876-3887.
166. Monomeric Alkylaluminum Complexes (dpp-BIAN)AlR<sub>2</sub> (R = Me, Et, iBu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand (dpp-BIAN) / H. Schumann [et al.] // *Organometallics*. – 2005. – V. 24. – P. 3891–3896.
167. Formation of a Paramagnetic Al Complex and Extrusion of Fe during the Reaction of (Diiminepyridine)Fe with AlR<sub>3</sub> (R = Me, Et) / J. Scott [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 17204–17206.
168. Molecular and Electronic Structures of *Bis*-(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes [ML<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2, 3; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) / B. de Bruin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 2936–2947.
169. The Role of Neutral and Radical Anionic Organozinc Complexes in the Alkylation Reactions of 1,4-Diaza-1,3-butadienes with Diorganozinc Compounds / E. Rijnberg [et al.] // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – P. 3158–3164.
170. A Homologous Series of Homoleptic Zinc *Bis*-(1,4-di-tert-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiene) Complexes: K<sub>x</sub>[Zn(t-BuNCHCHN-t-Bu)<sub>2</sub>], Zn(t-BuNCHCHN-t-Bu)<sub>2</sub>, and [Zn(t-BuNCHCHN-t-Bu)<sub>2</sub>](OTf)<sub>x</sub> (x = 1,2) / E. Rijnberg [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 56–63.
171. Ligand Oxidation of a Deprotonated *Bis*-(picolyl)amine Ir<sup>I</sup>(cod) Complex / P. Tejel [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 10932–10936.
172. Ligand-Centred Reactivity of *Bis*-(picolyl)amine Iridium: Sequential Deprotonation, Oxidation and Oxygenation of a “Non-Innocent” Ligand / P. Tejel [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 11878–11889.
173. Vrieze K. Metal heterodiene complexes / K. Vrieze, G. van Koten // *Inorgan. Chim. Acta*. – 1985. – V. 100. – P. 79–96.
174. One-electron-reduced nickel(II)-macrocyclic ligand complexes. Four-coordinate nickel(I) species and nickel(II)-ligand radical species which form paramagnetic, five-coordinate nickel(I) adducts / F.P. Anson [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 1161–1168.



175. Dieck H. *Bis*-(diazadien)metall(0)-Komplexe, Nickel(0)-*bis*-(chelate) mit aromatischen N-Substituenten / H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser // *Z. Naturforsch.* – 1981. – V. 36b. S. 823–832.
176. Lyaskovskyy V. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions / V. Lyaskovskyy, B. de Bruin // *ACS Catal.* – 2012 – V. 2. – P. 270–279.
177. Комплекс Ni(I) – конечный продукт в цепи последовательных самопроизвольных превращений в системе Ni(allyl)<sub>2</sub> (2,6-диизопропилфенил)диазабутадиен / П.Б. Крайковский [и др.] // *Координационная химия.* – 2012. – Т. 38. – №6. – С. 436–445.
178. Kraikovskii P.B. / 2D-NMR and EPR study of the activation of  $\pi$ -allyl group within the coordination sphere of the imineamide complex of nickel(II) by the coordination of PMe<sub>3</sub> / P.B. Kraikovskii, V.V. Saraev, R. Meusinger, V.V. Bocharova, I.A. Ushakov, S.K. Petrovskii // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2012. – V. 715. – P. 43–47.
179. Formation of the paramagnetic Ni(I)  $\pi$ -allyl complex in the Ni(allyl)<sub>2</sub>-(2,6-diisopropylphenyl)diazabutadiene system / P.B. Kraikovskii [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2011. – V. 696. – P. 3483–3490.
180. Conversion of imine ligands in allyl–nickel(II) complexes / P.B. Kraikovskii [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2009. – V. 694. – P. 3912–3917.
181. Intramolecular rearrangement of the imineamide ligand within the nickel coordination sphere affected by carbon monoxide / P.B. Kraikovskii [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2011. – V. 696. – P. 3376–3383.
182. Ткач В.С. Превращение ненасыщенных углеводородов под действием металлокомплексных катализаторов, сформированных в системах на основе соединений никеля и палладия в сочетании с алюминийалкилгалогенидами или фторидами бора. Автореф. Дис. ... док. хим. наук / В.С. Ткач // Иркутск. – 1991. – 37с.
183. Wilke G. Contributions to Organo-Nickel Chemistry / G. Wilke // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1988. – V. 27. № 1. – P. 185–206.
184. Allyl-Transition Metal Systems / G. Wilke [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1966. – V.5. – P. 151–164.
185. A Catalyzed Asymmetric Synthesis / B. Bogdanovic [et al.] // *Angew. Chem. internat. Edit.* – 1992. – V.11. – No. 11. – P. 1023–1024.
186. Петрушанская Н.В. Димеризация олефинов под действием *бис*-(этилен)триизопропилфосфин никеля (0) в сочетании с кислотами Льюиса. / Н.В.

- Петрушанская, А.И. Курапова, В.Ш. Фельдблум // Докл. АН СССР.– 1973.– Т.211. №3.– С. 606–607.
187. Парамагнитные аддукты никеля с трехфтористым бором -катализаторы димеризации олефинов / Н.В. Петрушанская [и др.] // Кинетика и катализ.– 1976.– Т. 17. – С. 262–263.
188. Sheldon R.A. Green Chemistry and Catalysis / R.A. Sheldon, I.W.P.E. Arends, U. Hanefeld – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2007. – 434p.
189.  $[\text{Ni}(\text{COD})_2][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$ , a Source for Naked Nickel(I) Chemistry / M.M. Schwab [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. – V. 54. – P. 14706–14709.
190. Myagmarsuren G. Novel boron trifluoride cocatalyst for norbornene polymerization Tetrakis(triphenylphosphine)nickel/boron trifluoride etherate system / G. Myagmarsuren, O-Y. Jeong, S.-K. Ihm // *Applied Catalysis A: General.* – 2003. – V. 255. – P. 203–209.
191. Myagmarsuren G. Polymerization of norbornene in the presence of ethene over tetrakis-(triphenylphosphine)nickel/boron trifluoride etherate system / G. Myagmarsuren, O-Y. Jeong, S.-K. Ihm // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – V. 275. P. 271–277.
192. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир. – 1976.- 540 с.
193. Органикум, Т.1 / Х. Беккер [и др.] – М.: Мир. – 2008. – 504 с.
194. Алюминийорганические соединения / Под ред. Жигача А.Ф. – М.: Изд. иностр. лит. -1962. – с. 75.
195. Ракитин Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю. В. Ракитин, Г. М. Ларин, В. В. Минин – М.: Наука – 1993. – 400с.
196. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V.2. – P. 73–78.
197. Saraev V.V. 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. / / V.V. Saraev, P.B. Kraikovskii, D.A. Matveev, V.V. Bocharova, S.K. Petrovskii, S.N. Zelinskii, A.I. Vilms, H.-F. Klein // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2010. – V. 315. – P. 231–238.
198. Rearrangement and Cleavage of the Grignard Reagent from 5-(Chloromethyl) norbornene / E.A. Hill [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54. – P. 5286–5292.
199. Ashby E.P. Evidence for Single Electron Transfer in the Reactions of Lithium Dimethylcuprate with Alkyl Halides / E. P. Ashby, D. Coleman // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – P. 4554–4565.

200. NIST Chemistry Webbook [Электронный ресурс]. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Дата обращения: 14.06.2016).
201. „Dimerisierungsprodukte“ von 1,2-Cyclooctadien? / J. Pietruszka [et al.] // Chem. Ber. – 1993. – V. 126. – P. 159–166.
202. Lange G.L. Photochemistry of 2,4-Cyclooctadienone in Benzene and Toluene. / G. L. Lange, E. Neidert // Can. J. Chem. – 1973. – V. 51. – P. 2207–2214.
203. Reese P.B. Approaches to the Synthesis of Strained Cycloalkynes / P. B. Reese, A. Shaw // Chem. Comm. – 1972. – V. 682. – P. 787–788.
204. On the [2+2] Thermal Cyclodimerization of cis,trans- 1,3-Cyclooctadiene / A. Padwa [et al.] // J. Amer. Chem. Soc. – 1971. – V. 93. – P. 3633–3638.
205. Brittain E.F.H. Mass spectra of cyclobutanes and cyclohexanes of molecular formula C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> / E.F.H. Brittain, P.H.J. Wells, H.M. Paisley // J. Chem. Soc. B. 1968. – V. 305. – P. 304–307.
206. Полякова А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий – Л.:Химия. – 1972. – 368 с.
207. Hesse M. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry / M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh – New York: Thieme. – 1997. – 366р.
208. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер – М.: Бином. – 2006. – 440 с.
209. Jafarpour L. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis / L. Jafarpour, E.D. Stevens, S.P. Nolan // Journal of Organometallic Chemistry. – 2000. – V. 606. – P. 49–54.
210. Creaves E.O. Metal-acetylene complexes. II. Acetylene complexes of nickel, palladium and platinum / E.O. Creaves, P.J.L. Lock, P.M. Maitlis // Can. J. Chem.-1968.- V. 46, N 24. – P. 3879–3891.
211. Van Holne J. Mass spectrometric Studies of Metal Acetylacetonates / J. Van Holne, K.J. Charles // J. Phys. Chem.- 1958.- V.62, N 9. – P.1098–1102.
212. Рапопорт Ф.М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. – М.: ГНТИ Химической Литературы. – 1963. – 416с.
213. Gillespie R.J. <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F nuclear magnetic resonance Spectra of the adduct BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O / R. J. Gillespie, J.S. Hartman // Canad. J. Chem. – 1967. -V.45. (8) – P. 859 – 863.

214. Сараев В.В. Формирование и стабилизация одновалентного никеля в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  / В.В.Сараев, П.Б.Крайкивский, Д.А.Матвеев, Петровский С.К., С.В. Фёдоров // Координационная химия. – 2008. – Т.34. №9. с.719–720.
215. Петровский С.К. Исследование превращений 1,5-циклооктадиена на «безлигандных» комплексах одновалентного никеля / С.К. Петровский, В.В. Бочарова // Материалы XLVII международной научной студенческой конференции – Новосибирск 2009. – с. 32.
216. Saraev V.V. Formation and Stabilization of Monovalent Nickel in the  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  Catalytic System / V.V. Saraev, P.B. Kraikovskii, D.A. Matveev, S.K. Petrovskii, V.V.Bocharova // VIII International Conference “Mechanism of Catalytic Reactions”, Novosibirsk. 2009. – P.194.
217. Петровский С.К. «Живые» каталитические реакции циклоизомеризации и [2+2]-циклодимеризации 1,5-циклооктадиена на «безлигандных» комплексах одновалентного никеля / С.К. Петровский // Материалы XIX Менделеевской конференции молодых ученых. Санкт-Петербург. 2009. – с.57.
218. Петровский С.К. Изучение парамагнитных комплексов Ni, стабилизированных циклическими непредельными углеводородами / С.К. Петровский, П.Б. Крайкивский // Материалы Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ бакалавров в области химии. Уфа. 2010. – с.77.
219. Гоцко М.Д. Превращение циклооктадиена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  / М.Д. Гоцко, С.К. Петровский, П.Б. Крайкивский // Материалы XIII Молодежной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск. 2010. – с. 105.
220. Сараев В.В. Способ получения трицикло-[6;6;0;0]-гексадекадиена-6,10 / . Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Петровский С.К., Федоров С.В. // Патент РФ № 2402513. 2010. Бюл. № 30.
221. Wilke G. Process for producing bicyclo-(3,3,0)-octene-(2) / G. Wilke, V. Bogdanovic, H.-G. Nussel // US Patent 3912786 A. February 22 1974 to Studiengesellschaft Kohle mbH.
222. Крайкивский П.Б. Циклодимеризация [2+2] циклооктадиена-1,5 и его циклосодимеризация с этиленом на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  / П.Б. Крайкивский, Д.А. Матвеев, С.К. Петровский, В.В. Сараев // Материалы Всероссий-

- ской конференции «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов Черноголовка. – 2008. – с.65.
223. Петровский С.К. Циклодимеризация [2+2] циклооктадиена-1,5 на каталитической системе / С.К. Петровский, В.В. Бочарова // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. – 2008. – с.73.
224. Петровский С.К. Исследование активации никелькомплексных катализаторов с помощью спектроскопии ЭПР / С.К. Петровский, Н.С. Гуринович, В.В. Сараев. // Сборник тезисов докладов V семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», Новосибирск. – 2015. – с.159–160.
225. Effects of tris(pentafluorophenyl)borane on the activation of zerovalent-nickel complex in the addition polymerization of norbornene / Y. Jang [et al.] // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – P. 11301–11310.
226. Saraev V.V. Influence of the Jahn–Teller effect on the g-tensor of the spin-orbit quartet in three-coordinate  $D_{3h}$  structures. / V.V. Saraev, A.S. Kuzakov // *Molecular Physics*. – 2011. – V. 109. – № 20. – P. 2407–2415.
227. Goodman B.A. Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes / B.A. Goodman, J.B. Rayanor // *Adv. Anorg. Chem. Radiochem.* – 1970. – V. 13. – P. 135–362.
228. Kuska H.A. Electron Spin Resonance of First Row Transition Metal Complex Ions / H.A. Kuska, M.T. Rogers – New York: Interscience Publishers, John Wiley and Sons. – 1968. – 348p.
229. Ballhansen P.J. Introduction to Ligand Field Theory / P.J. Ballhansen – New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. – 1962. – 298 P.
230. P,P-bond cleavage in the ligand sphere of a nickel(II) complex / S.P. Walg [et al.] // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 1317–1322.
231. Miura Y. An important role of protonic acids in the isomerization of 1,5-cyclooctadiene to bicycle-[3,3,0]-octene by nickel(0)-phosphorus ligand system / Y. Miura, J. Kiji, J. Furukawa // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1975/76. – V. 1. – P. 447–450.
232. Electronic Control of the Asymmetry in Heteroatom Monosubstituted Olefin Bonding to the Cyclopentadienyl Iron(II) Dicarboxyl Cation. A Hammett Correlation Study / S.A. Matchett [et al.] // *Organometallics*. – 2003. – V. 22. – P. 5047–5053.

233. A structural investigation of the carbocation complex  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{1-(\text{C}_3\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$  / E.O. Changamu [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2007. – V. 692. – P. 5091–5096.
234. Highly Efficient Synthesis of Functionalized Indolizines and Indolizinones by Copper-Catalyzed Cycloisomerizations of Propargylic Pyridines / B. Yan [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 7783–7786.
235. Hahn P. Coordinated Olefins as Incipient Carbocations: Catalytic Codimerization of Ethylene and Internal Olefins by a Dicationic Pt(II)-Ethylene Complex / P. Hahn, M.E. Cucciolito, A. Vitagliano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 9038–9039.
236. Catalytic Hydroarylation of Olefins Promoted by Dicationic Platinum(II) and Palladium(II) Complexes. The Interplay of P-P Bond Formation and M-P Bond Cleavage / M.E. Cucciolito [et al.] // *Organometallics*. – 2007. – V. 26. – P. 5216–5223.
237. Russell S.K. Iron-Catalyzed Intermolecular  $[2\pi+2\pi]$  Cycloaddition / S.K. Russell, E. Lobkovsky, P.J. Chirik // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 8858–8861.
238. Kraikivskii P.B. 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 / P.B. Kraikivskii, V.V. Saraev, D.A. Matveev, V.V. Bocharova, S.K. Petrovskii, M.D. Gotsko // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 12. – P. 634–636.
239. Изучение структуры полимеров норборнена методами колебательной спектроскопии / Г.Н. Бондаренко [и др.] // *ВМС, А.* – 1996. – Т. 38. – №3. – P. 469–472.
240. Механизм олигомеризации этилена на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , модифицированной третичными фосфинами / В.В. Сараев [и др.] // *Вестник ИрГТУ*. – 2012. – №5(64). – С. 143–149.
241. Mechanism of Ethylene Oligomerization by the Catalytic System  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  Modified with Tertiary Phosphines / V.V. Saraev [et al.] // *Current Catalysis*. – 2012. – V. 1(3). – P. 149–154.
242. Салий И.В. Полимеризация этилена в системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/3\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2/\text{DPP-DAB}$  и  $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/3\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  / И.В. Салий, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович. // *Вестник Иркутского университета*. – 2016. – с. 373.
243. Boron complexes of redox-active diimine ligand / I.L. Fedushkin [et al.] // *Dalton Trans.* 2013. – V. 42. – P. 7952–7961
244. Petrovskii S.K. Study of the nature of counterion of  $\alpha$ -diimine radical-anion complexes found in Brookhart-type catalytic systems / S.K. Petrovskii V.V. Saraev, N.S. Gurino-

- vich, E.B. Kuznetsova, D.A. Matveev, P.B. Kraikivskii // Journal of Molecular Structure – 2015 – V. 1084 – P. 302–307.
245. Petrovskii S.K. Spin exchange effect in solutions of diimine radical anions / S.K. Petrovskii, E.B. Kuznetsova, N.S. Gurinovich, V.V. Saraev // Materials of III School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics, Novosibirsk. – 2014.– P. 79.
246. Гуринович Н.С. Исследование природы и структуры анион-радикалов, возникающих в процессе функционирования катализаторов Брукхарта, методом ЭПР-спектроскопии / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский // Материалы 53-й международной научной студенческой конференции МНСК-2015, Новосибирск. 2015. – P. 102.
247. Гуринович Н.С. Исследование комплексов дииминовых анион-радикалов, возникающих в процессе функционирования каталитических систем Брукхарта, методом ЭПР-спектроскопии / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский // Материалы международной научной конференции "Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015", Иркутск, 2015. – P.155–156.
248. Петровский С.К. Формирование парамагнитных интермедиатов в условиях активации и функционирования катализаторов Брукхарта / С. К. Петровский, В. В. Сараев, П. Б. Крайкивский, Н. С. Гуринович, Д. А. Матвеев, В. В. Бочарова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 6. – С. 1323–1326.
249. Гуринович Н.С. Исследование природы и механизма образования парамагнитных частиц в никелевых каталитических системах Брукхартовского типа / Н.С. Гуринович С.К. Петровский, В.В. Сараев, И.В. Салий // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 4. – С. 529–534.
250. Петровский С.К. Формирование комплексов Ni(I) в системах, моделирующих катализаторы Брукхарта / С.К. Петровский, П.Б. Крайкивский, А.А. Антипин // Материалы XII Всероссийской конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Томскую – 2011. – Т.1. – С.186–188.
251. Петровский С.К. Исследование никелевых катализаторов полимеризации этилена Брукхарта методом спектроскопии ЭПР / С.К. Петровский, П.Б. Крайкивский // Материалы Всероссийской молодежной школы-конференции "Химия под знаком "Сигма"-2012", Омск. – 2012. – С. 202–203.

252. Гуринович Н.С. Формирование парамагнитных интермедиатов в условиях активации и функционирования катализаторов Брукхарта / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский // Материалы 51й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск. – 2013. – С. 12.
253. Гуринович Н.С. Исследование методом спектроскопии ЭПР природы анион-радикальных частиц, формирующихся в процессе функционирования катализаторов Брукхарта / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский, В.В. Сараев // Материалы XXV конференции «Современная химическая физика», Туапсе, 2013 – С. 169–170.
254. Петровский С.К. Исследование каталитических систем полимеризации этилена на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами методом спектроскопии ЭПР / С.К. Петровский, Н.С. Гуринович, В.В. Сараев // Материалы XXV конференции «Современная химическая физика», Туапсе, 2013 – С. 257–258.
255. Гуринович Н.С. Исследование природы парамагнитных интермедиатов, формирующихся в условиях функционирования катализаторов Брукхарта / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский // Вестник Иркутского Университета, Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. – Вып. 16. – С. 292–293.
256. Гуринович Н.С. Исследование активации и функционирования никелевых катализаторов Брукхарта методом ЭПР-спектроскопии / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский // тез. докл. Всерос. науч. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи». Иркутск, 2014. – С. 84–85.
257. Матвеев Д.А. Электрохимическое поведение дибромида *бис*-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля в апротонной среде / Д.А. Матвеев Е.Ф. Сагитова, П.Б. Крайкивский, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович, В.В. Сараев // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. № 3. – С. 269–273.
258. Сагитова Е.Ф. Вольтамперометрическое исследование дибромида *бис*-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля в среде ацетонитрила / Е.Ф. Сагитова, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск. – 2013. – С. 289–290
259. Матвеев Д.А. Комплексообразование в системе *бис*-(2,6-диизопропил-фенил)-диазобутадиен-1,4 этилен по вольтамперометрическим данным / Д.А. Матвеев, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович // Материалы международной научно-



- практической конференции «Динамика развития современной науки», Уфа – 13 сентября 2014 г. – С. 3–4.
260. Крайкивский П.Б. Комплекс Ni(I) – конечный продукт в цепи последовательных самопроизвольных превращений в системе Ni(Allyl)<sub>2</sub> – бис-(2,6-диизопропилфенил)диазабутадиен / П.Б. Крайкивский, В.В. Сараев, В.В. Бочарова, Г.В. Романенко, Д.А. Матвеев, С.К. Петровский, А.С. Кузаков // Координационная химия. – 2012. – Т. 38. № 6. – С. 436–445.
261. Kraikivskii P.B. Formation of the paramagnetic Ni(I)  $\pi$ -allyl complex in the Ni(allyl)<sub>2</sub> – (2,6-diisopropylphenyl)diazabutadiene system / P.B. Kraikivskii, V.V. Saraev, V.V. Bocharova, G.V. Romanenko, D.A. Matveev, S.K. Petrovskii // Journal of Organometallic Chemistry – 2011 – V. 696. – P. 3483–3490.
262. Крайкивский П.Б. Способ получения имидно-амидных  $\pi$ -аллильных комплексов никеля / П.Б. Крайкивский, В.В. Сараев, С.К. Петровский, Д.А. Матвеев., В.В. Бочарова // Патент РФ № 2423374. Выдан 10.07.2011.
263. Петровский С.К. Синтез новых комплексов Ni(I) с дииминовыми лигандами / С.К. Петровский // Материалы XIII Молодежной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск, 2010. – С. 154.
264. Петровский С.К. Новые комплексы Ni(I) с дииминовыми лигандами: синтез и перспективы применения в катализе / С.К. Петровский, Н.С. Гуринович, В.В. Сараев // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты развития современной науки», Москва. – 2012. – С. 31–35.
265. Гуринович Н.С. Новые комплексы никеля Ni(I) с дииминовыми лигандами: синтез и перспективы применения в катализе / Н.С. Гуринович, С.К. Петровский / Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск. – 2013. – С.19–20.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 4

Данные о продуктивности систем на основе комплексов Ni(II) и Ni(0) с дииминовыми лигандами.

Состав системы	Масса полиэтилена, г.	TON30*	T <sub>пл</sub> , °C
Ni(COD) <sub>2</sub> /3BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> /DPP-DAB	0,687	490	115
Ni(COD)(DPP-DAB)/3BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	0,743	530	114
Ni(COD)(DPP-DAB)/30MAO	0,126	90	-
Ni(COD) <sub>2</sub> /2DPP-DAB/30MAO	следы	-	-
Ni(COD) <sub>2</sub> /2DPP-DAB/10MAO	0,819	585	117
Ni(COD)(DPP-BIAN)/30MAO	1,93**	1379**	111****
Ni(COD) <sub>2</sub> /2DPP-BIAN/30MAO	1,862**	1330**	113****
NiBr <sub>2</sub> (DPP-DAB)/20MAO	3,7**	2643**	118
NiBr <sub>2</sub> (DPP-DMDAB)/20MAO	1,07	764	115
NiBr <sub>2</sub> (DPP-BIAN)/20MAO	4,2**	3000**	112

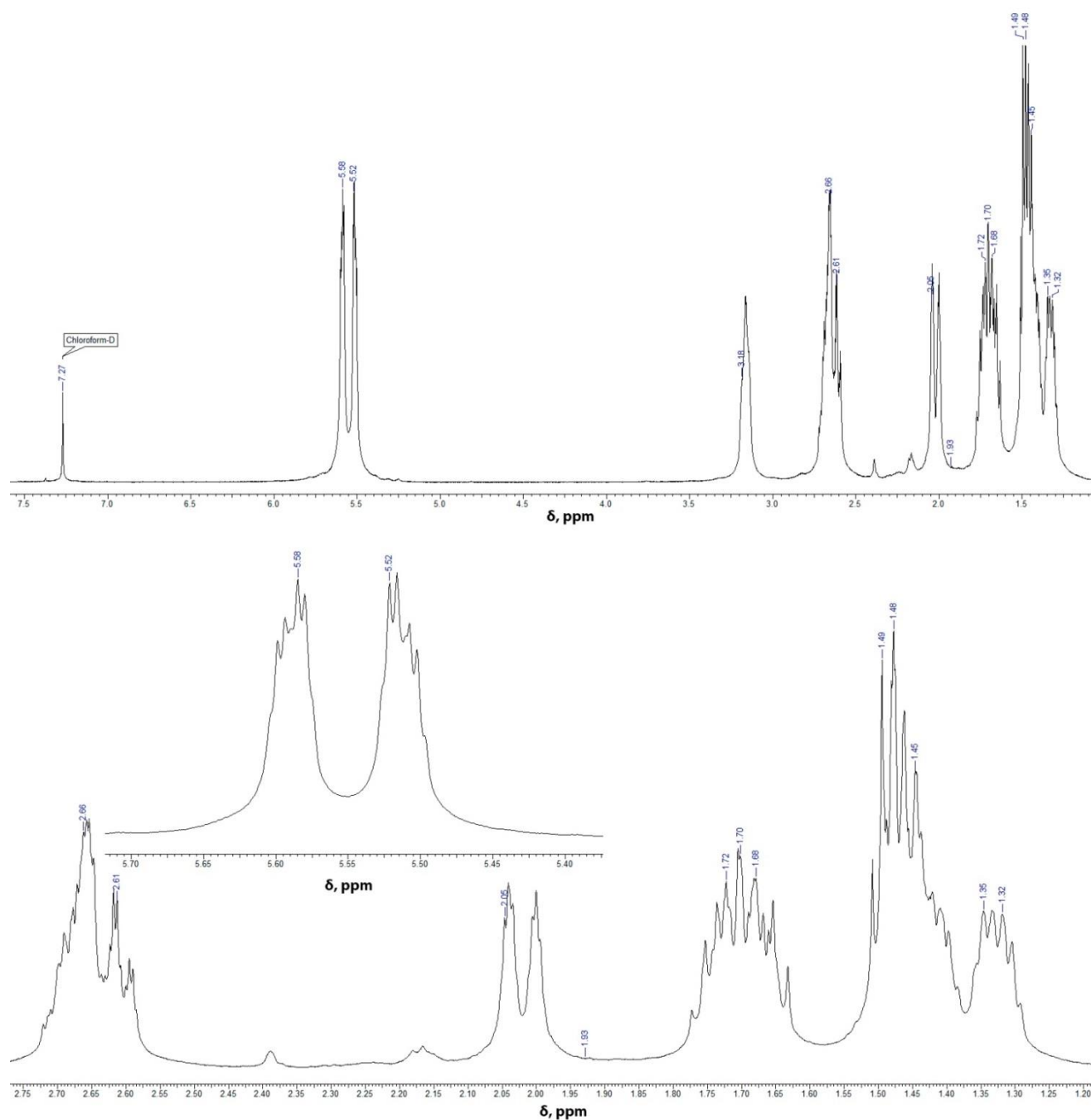
\*моль(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/моль(Ni)

\*\*производительность системы ограничена диффузией этилена в густой раствор ПЭ в толуоле

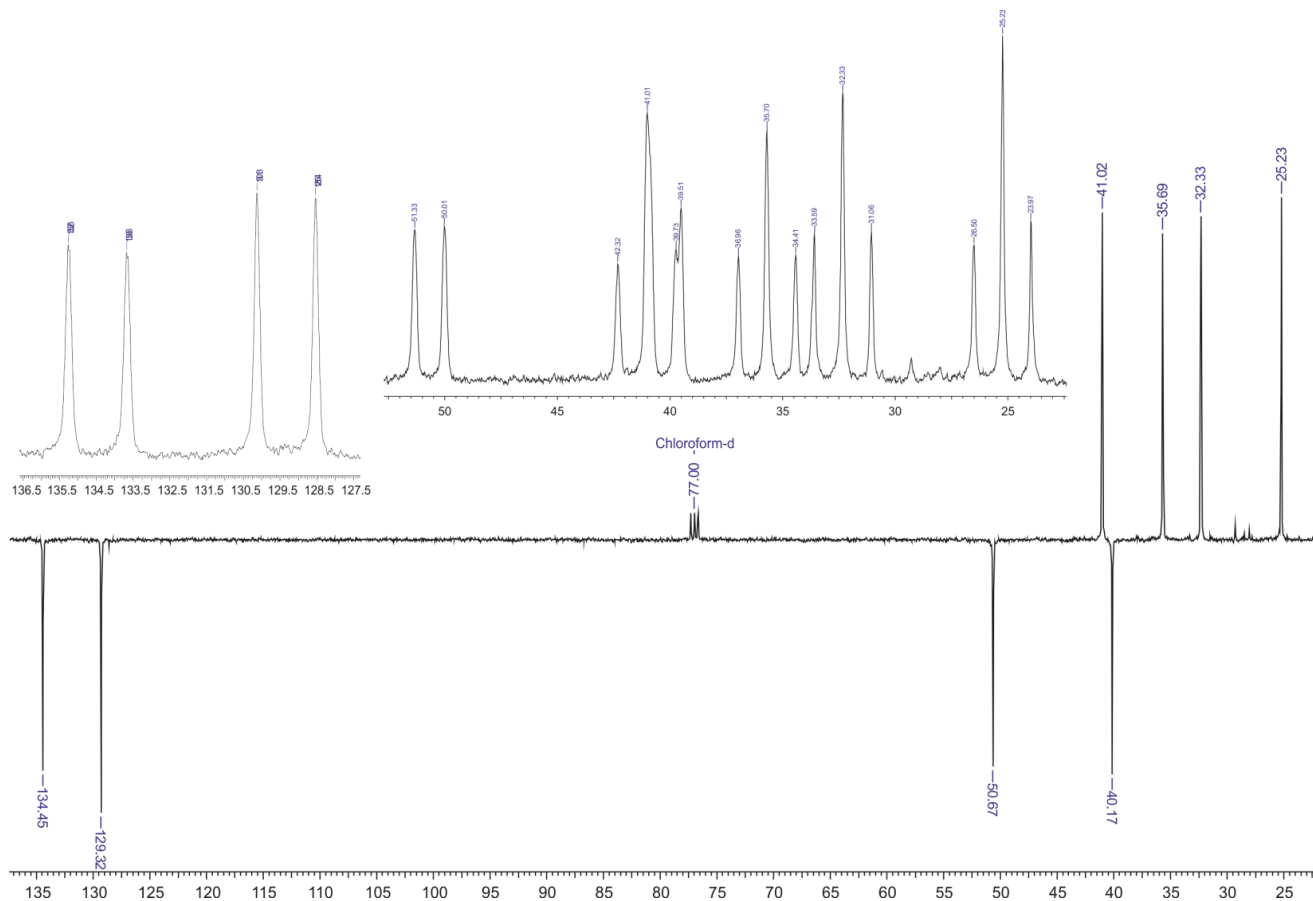
\*\*\* Условия измерения: P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 2.5Атм; ν(Ni) = 5×10<sup>-5</sup> моль; V(PhCH<sub>3</sub>) = 60 мл.

\*\*\*\*Указана средняя температура плавления, имеет бимодальный пик плавления на кривой ДСК

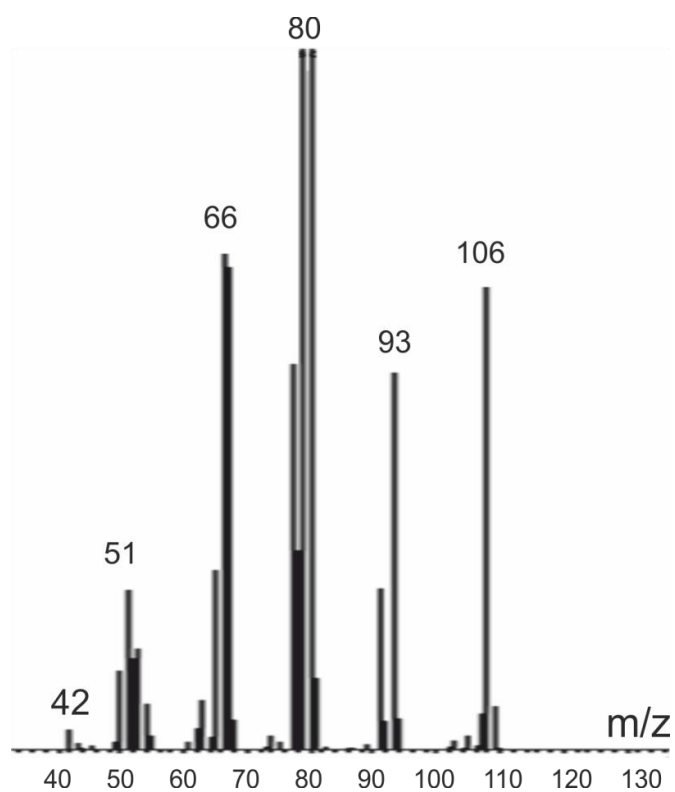
**ЯМР и MS спектры продуктов превращения COD на каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$**



**Рис. 86.** Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР продукта 1. Области сигналов олефиновых и алифатических протонов увеличены.



**Рис. 87.** Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР продукта **1**. Основной спектр – DEPT-135. На вставках приведены характерные фрагменты спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения без подавления констант спин-спинового взаимодействия.



**Рис. 88.** Масс-спектр продукта **1**.

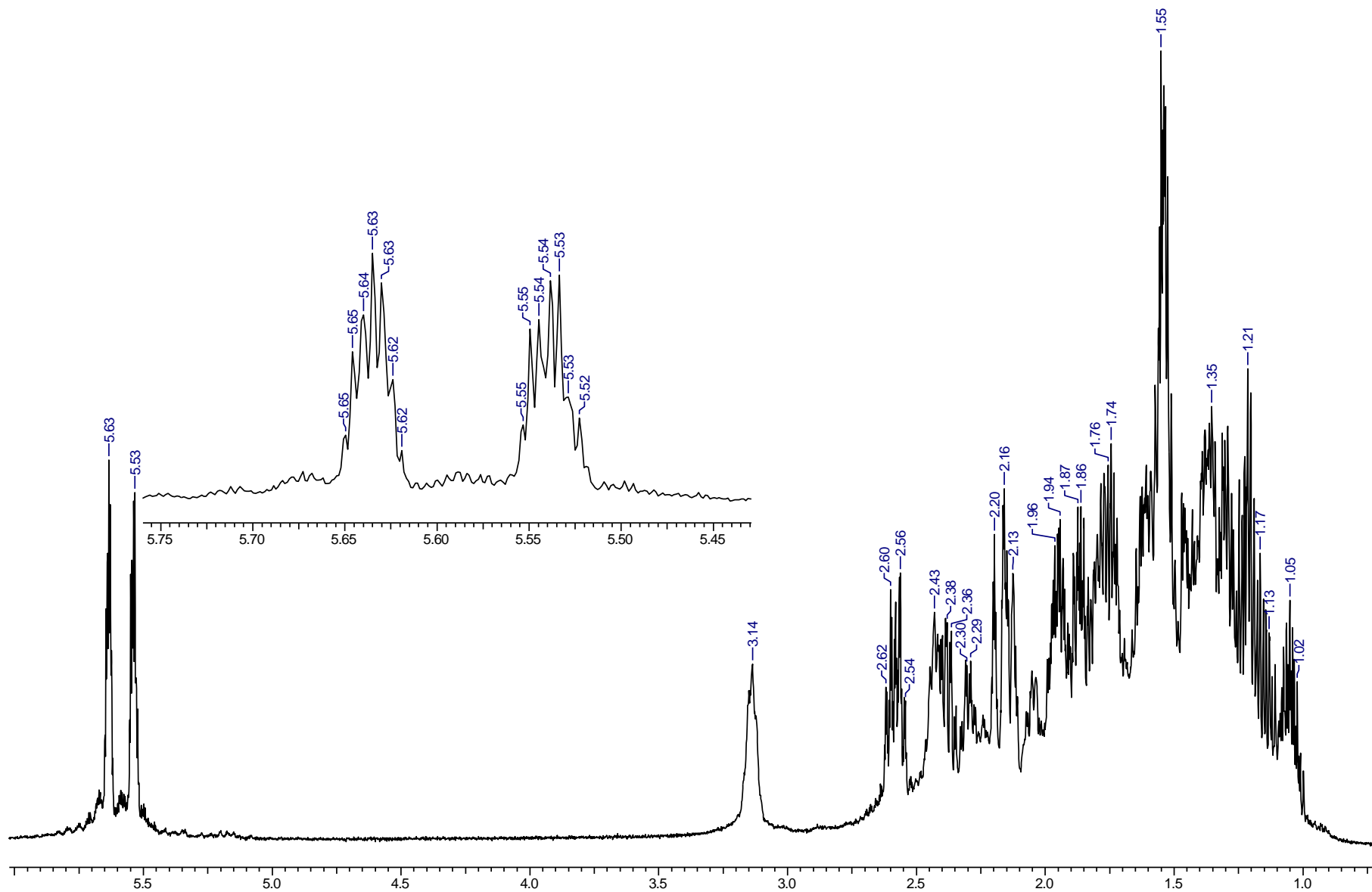


Рис. 89. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР тетрациклического продукта **2**. На вставке приведена увеличенная область сигналов протонов при двойной связи.

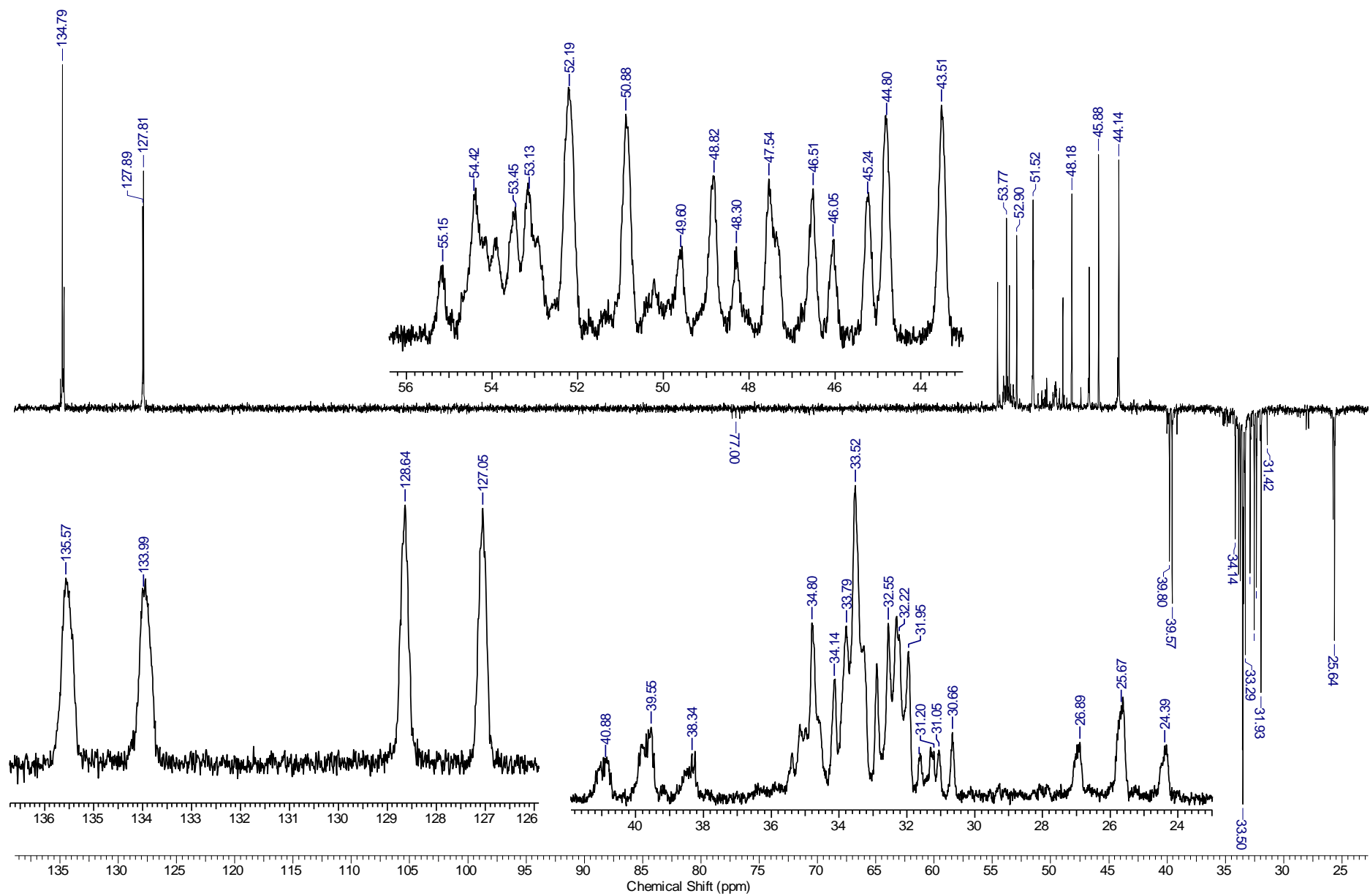


Рис. 90. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР тетрациклического продукта **2**. На вставках приведены увеличенные характеристичные области спектра.

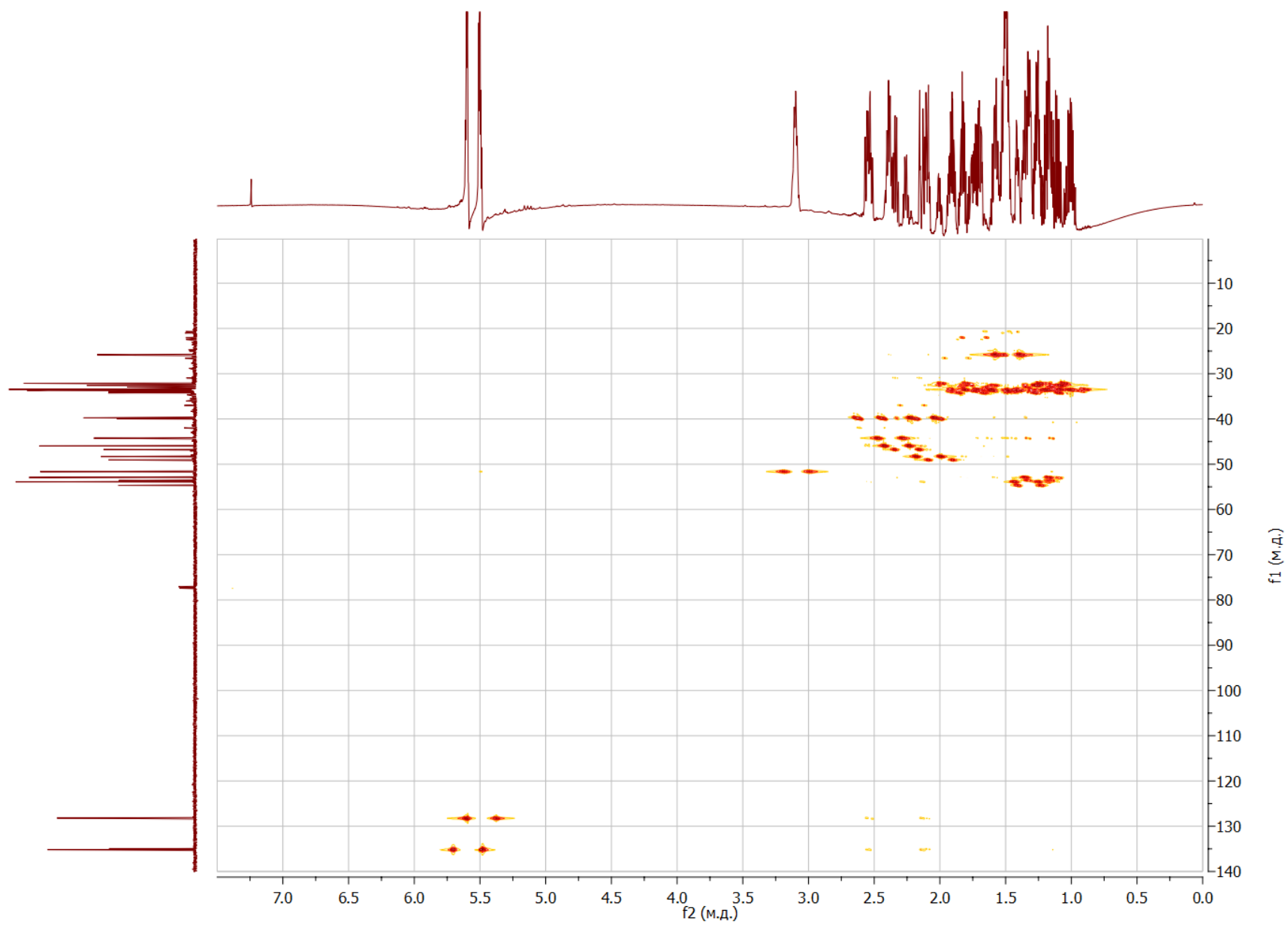


Рис. 91. Корреляционный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HMQC для продукта 2.

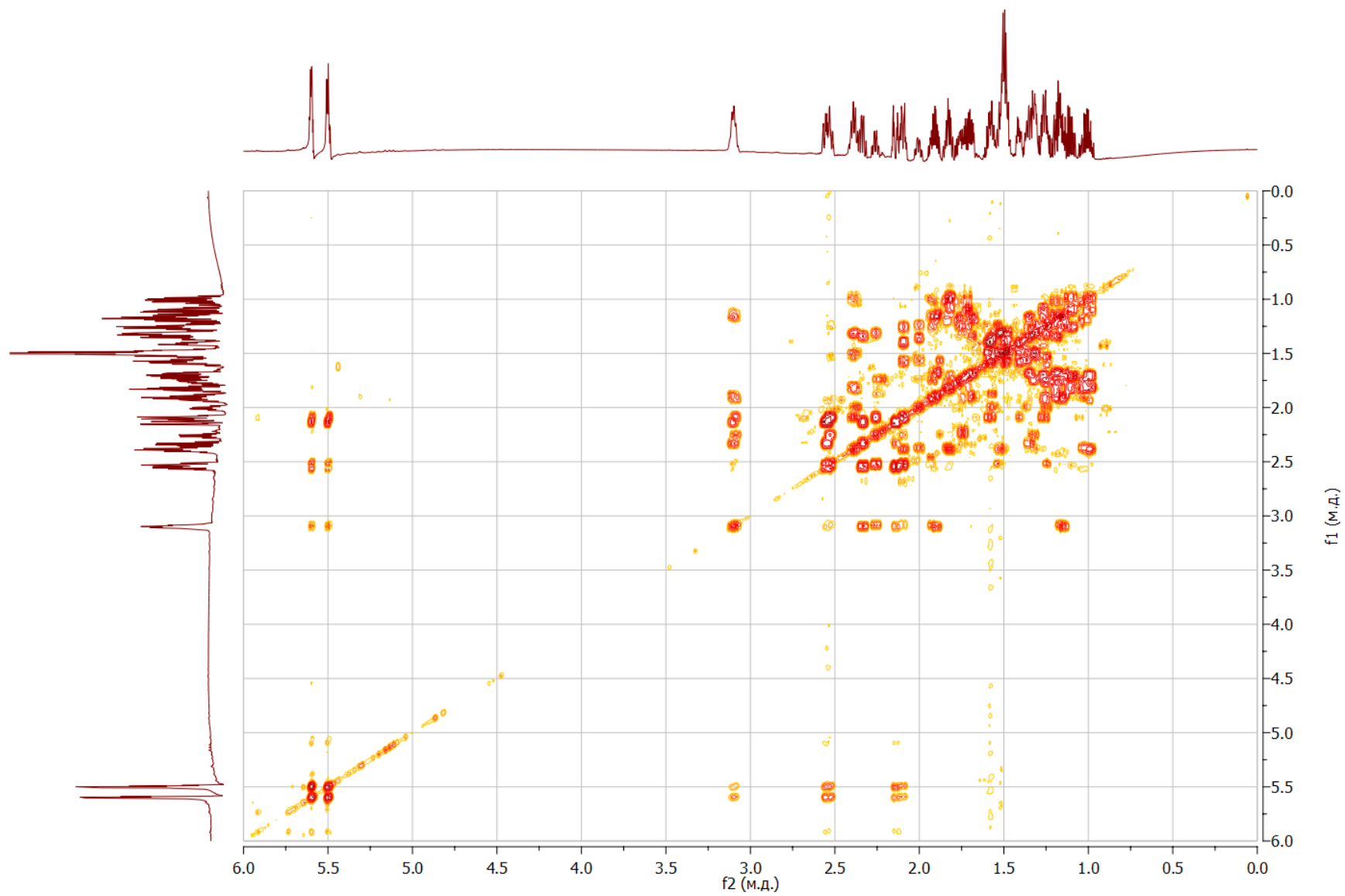


Рис. 92. Корреляционный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY для продукта 2.



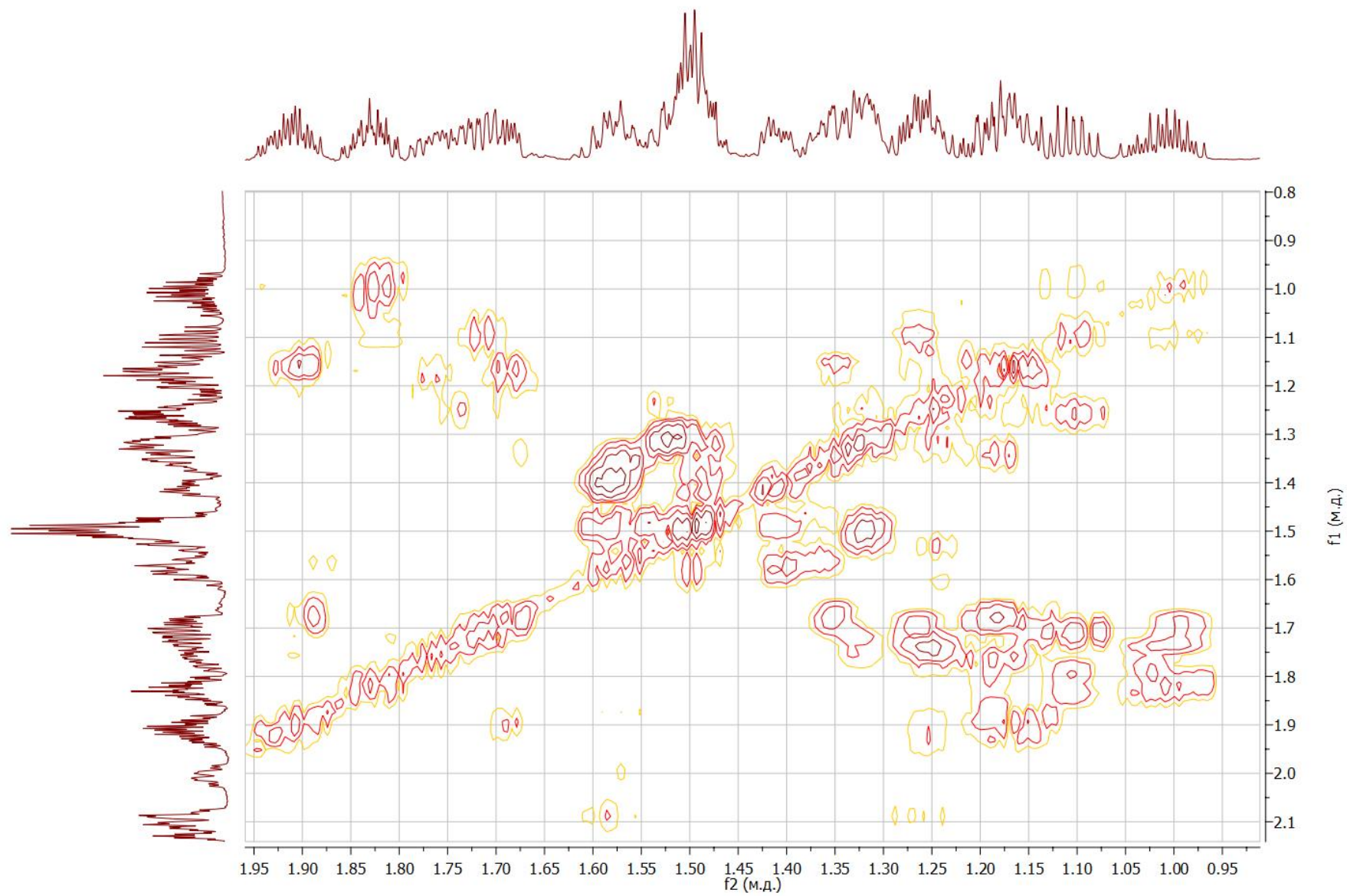


Рис. 93. Участок корреляционного спектра ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY для продукта 2.

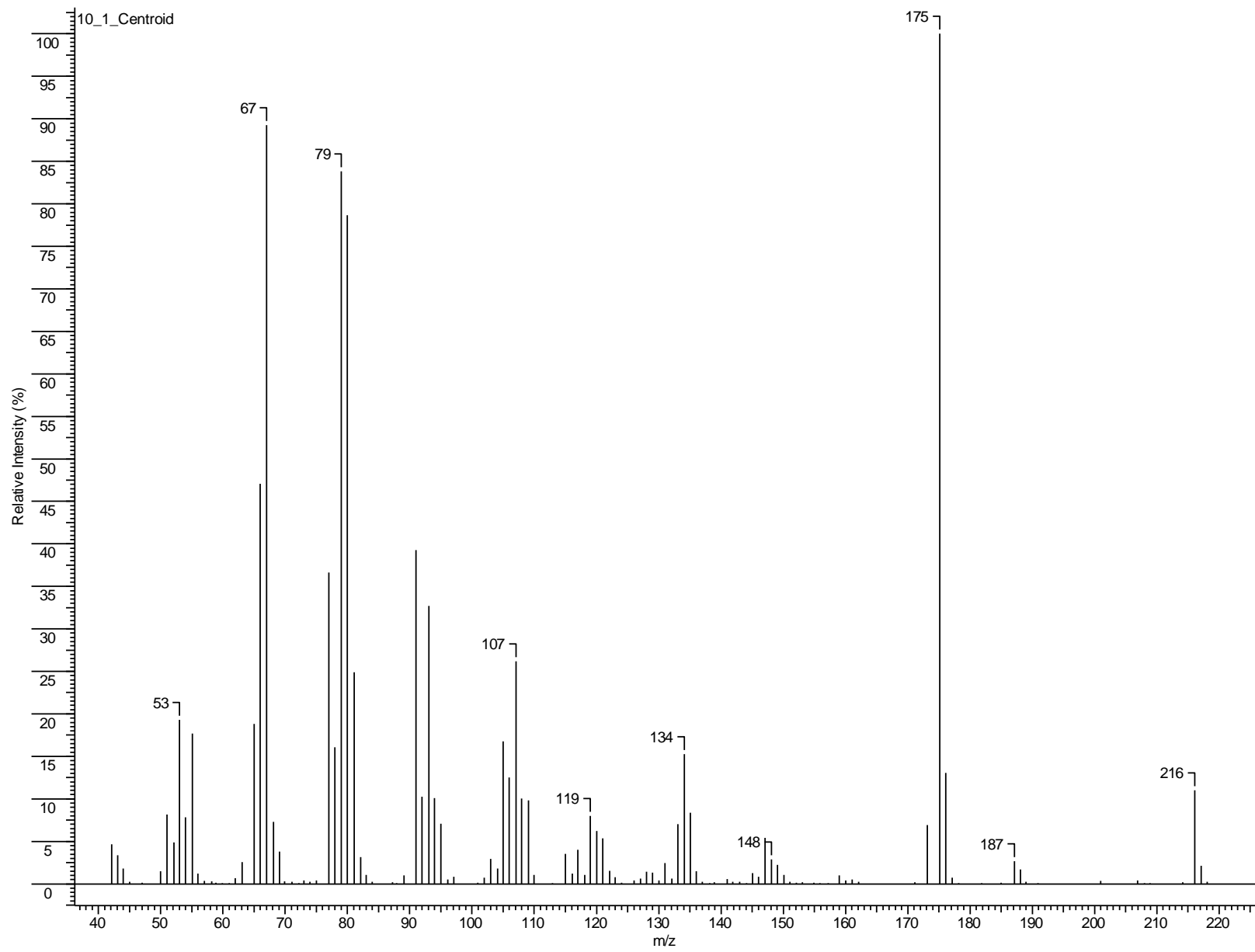
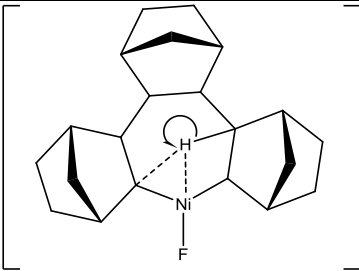
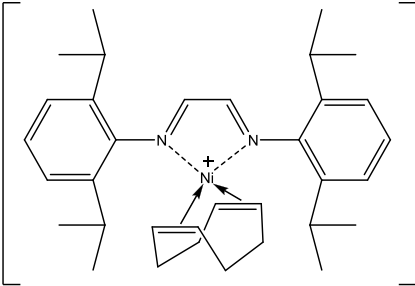
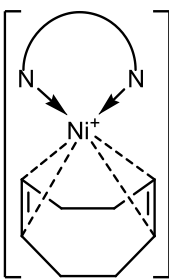

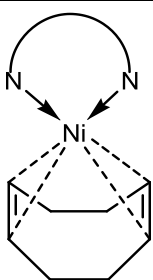
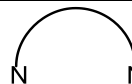
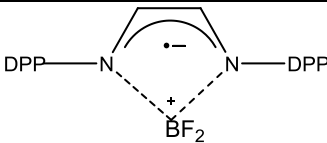
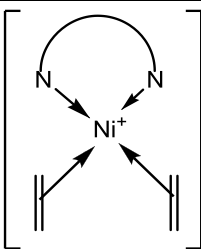

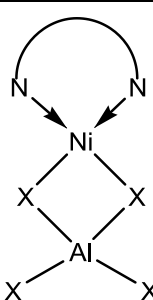

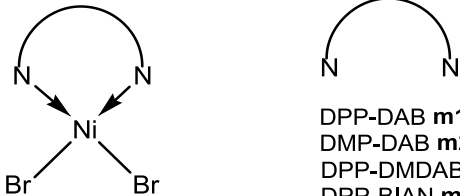
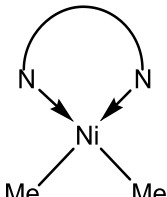
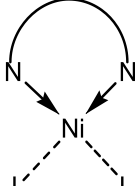
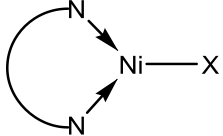
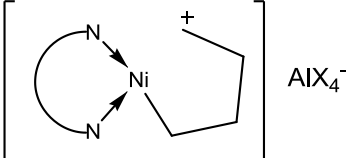
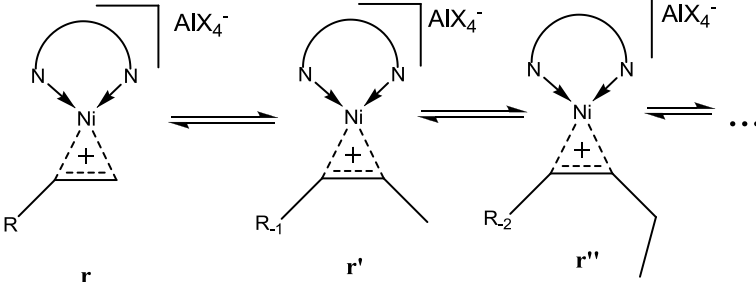


Рис. 94. Масс-спектр продукта 2.

Список обозначений комплексов в тексте работы

<b>a</b>	$\text{Ni}^0(\text{COD})_2$	
<b>b</b>	$[\text{Ni}^I(\text{COD})_2]^+ \text{BF}_4^-$	
<b>b(Al)</b>	$[\text{Ni}^I(\text{COD})_2]^+ \text{AlX}_4^-$ , где здесь и далее $\text{AlX}_4^-$ – условное обозначение некоторого аниона, производного от MAO	
<b>c</b>	$[\text{Ni}^I(\text{COD})(\text{COD}')]^+ \text{BF}_4^-$	
<b>c(Al)</b>	$[\text{Ni}^I(\text{COD})(\text{COD}')]^+ \text{AlX}_4^-$	
<b>d</b>	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_2\text{BF}_2$	
<b>d'</b>	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{F}_2\text{BF}_2$	
<b>e</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_2\text{BF}_2$	
<b>f</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}$	

<b>g</b>	$C_{21}H_{30}Ni^{III}F$	
<b>h</b>	$[Ni^I(COD)(DPP-DAB)]^+BF_4^-$	
<b>h'</b>	$[Ni^I(COD)(diimine)]^+AlX_4^-$	 $AlX_4^-$  DPP-DAB <b>h'-dab</b> DPP-DBIAN <b>h'-bian</b>
<b>i</b>	$Ni^0(COD)(diimine)$	  DPP-DAB <b>i-dab</b> DPP-DBIAN <b>i-bian</b>
<b>j</b>	$[DPP-DAB]^-BF_2^+$	
<b>k</b>	$[Ni^I(C_2H_4)_2(diimine)]^+AlX_4^-$	 $AlX_4^-$  DPP-DAB <b>k-dab</b> DPP-DBIAN <b>k-bian</b> DPP-DMDAB <b>k-dmdab</b> DMP-DAB <b>k-dab'</b>
<b>l</b>	$Ni^I(diimine)^+AlX_4^-$	  DPP-DAB <b>l-dab</b> DPP-DBIAN <b>l-bian</b> DPP-DMDAB <b>l-dmdab</b> DMP-DAB <b>l-dab'</b>

<b>m</b>	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{diimine})$	 <p>DPP-DAB <b>m1</b> DMP-DAB <b>m2</b> DPP-DMDAB <b>m3</b> DPP-BIAN <b>m4</b></p>
<b>n</b>	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Me}_2(\text{diimine})$	
<b>o</b>	$\text{Ni}^0\text{L}_2(\text{diimine})$ , где L – некий монодентатный лиганд (например, молекула растворителя)	
<b>p</b>	$(\text{diimine})\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}$	 <p><math>\text{X} = \text{R}; \text{OR}</math></p>
<b>q</b>	$[(\text{diimine})\text{Ni}^{\text{I}}\text{C}_4\text{H}_8^+]\text{AlX}_4^-$	
<b>r</b>	$[(\text{diimine})\text{Ni}^{\text{I}}\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]^+\text{AlX}_4^-$	

## Спектры ЭПР, упоминаемые в тексте работы

№	Параметры	Отнесение
<b>1</b>	$g_x = 2.039, g_y = 2.063, g_z = 2.39$	Комплекс <b>b</b>
<b>1a</b>	$g_x = 2.037, g_y = 2.054, g_z = 2.368$	Комплекс <b>b(Al)</b>
<b>2</b>	$g_x = 2.030, g_y = 2.048, g_z = 2.249$	Комплекс <b>c</b>
<b>2a</b>	$g_x = 2.024, g_y = 2.043, g_z = 2.238$	Комплекс <b>c(Al)</b>
<b>3</b>	$g_{  } = 1.987, g_{\perp} = 2.452, A_{  } = 122.2$ Гс, $A_{\perp} = 58.8$ Гс (СТВ с двумя эквивалентными $^{19}\text{F}$ )	Комплекс <b>d</b>
<b>4</b>	$g_{  } = 1.977, g_{\perp} = 2.65, A_{  } = 126$ Гс, $A_{\perp} = 51$ Гс (СТВ с одним $^{19}\text{F}$ )	Комплекс <b>f</b>
<b>5≡5a</b>	$g_x = 2.043, g_y = 2.075, g_z = 2.292$	Комплекс <b>h</b>
<b>6</b>	$g_{\text{iso}} \approx 2$ ; СТС с двумя магнитно эквивалентными ядрами азота $^{14}\text{N}$ ( $A_N = 5.5$ Гс), двумя магнитно эквивалентными протонами $^1\text{H}$ ( $A_H = 5.5$ Гс) и одним ядром алюминия $^{27}\text{Al}$ ( $A_{Al} = 7.31$ Гс)	$\text{AlR}_2^+[\text{DPP-DAB}]^-$
<b>7</b>	$g_x = 2.040, g_y = 2.065, g_z = 2.280$	Комплекс <b>h'-dab</b>
<b>8</b>	$g_{\text{iso}} \approx 2$ ; СТС с двумя магнитно эквивалентными ядрами $^{14}\text{N}$ ( $A_N = 4.6$ G), одним ядром $^{27}\text{Al}$ ( $A_{Al} = 6.0$ G), и двумя группами протонов ( $A_H = 1.4\text{G}$ (2H), $A_H = 1.1\text{G}$ (2H))	$\text{AlR}_2^+[\text{DPP-BIAN}]^-$
<b>9</b>	$g_x = 2.039, g_y = 2.058, g_z = 2.323$	Комплекс <b>h'-bian</b>
<b>10</b>	$g_{  } = 2.073, g_{\perp} = 2.235$	Комплекс <b>l-bian</b>
<b>11</b>	$g_{  } = 2.211, g_{\perp} = 2.068$ СТВ с двумя эквивалентными ядрами $^{14}\text{N}$ ( $A_N = 10.4\text{G}$ ) и одним ядром $^{27}\text{Al}$ ( $A_{Al} = 2.7\text{G}$ )	Комплекс <b>l-dab</b>
<b>12</b>	$g_{  } = 2.214, g_{\perp} = 2.067$	Комплекс <b>l-dmdab'</b>