

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИН-
СТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С ЛИГАНДАМИ
NNNX-ТИПА — КАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

1.4.3. – Органическая химия

Автор: Сарачено Даниэле

Научный руководитель: д.х.н., проф. Малеев Виктор Иванович

Москва 2025

Годовое количество добываемых в России нефти и газа составляет значительную часть от общемировой добычи. Однако успехи в их вторичной переработке с созданием высокомаржинальных продуктов невелики, и большая часть сырья отправляется на экспорт в непереработанном виде. В то же время на мировом рынке пользуются большим спросом такие товары глубокой переработки нефти и газа, как детергенты, моторные масла, лубриканты, различные полимерные материалы, например, линейный полиэтилен низкой плотности, синтетические каучуки, синтетические воски и т.п. Ключевыми прекурсорами в их производстве являются линейные α -олефины, селективное получение которых напрямую из этилена представляет собой не только интересную научную, но и практически важную задачу (Рис. 1). В частности, отсутствие конкурентно способных отечественных каталитических систем, сравнимых по активности и селективности с зарубежными аналогами, сдерживает реализацию в РФ современных промышленных производств этих веществ. Поэтому синтез новых органических лигандов, для создания и изучения ранее не исследованных в реакции олигомеризации этилена координационных соединений двухвалентного никеля, является актуальной задачей.

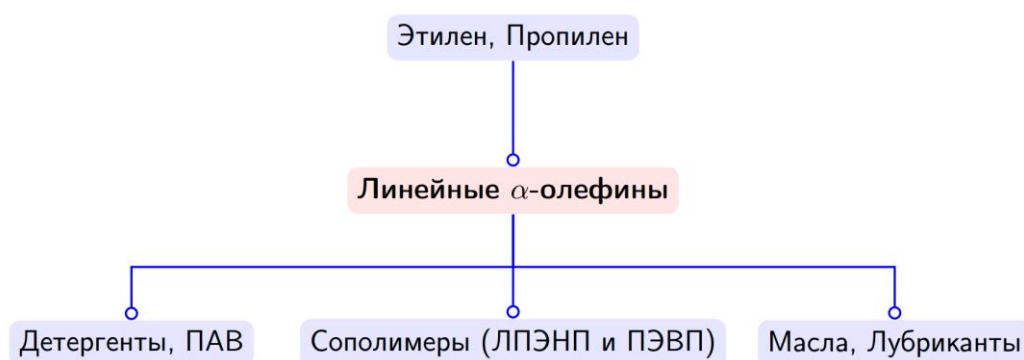


Рисунок 1

В связи с этим целью данной работы является разработка методов синтеза новых пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, безводных и аква-комплексов бромид никеля(II) с этими лигандами, установление их строения, изучение каталитических свойств пост-металлоценовых систем на их основе в реакции олигомеризации этилена и сравнение полученных результатов с

данными, полученными на системах с их аналогами на основе комплексов никеля(II) с пиразолсодержащими лигандами NNN-типа.

Для достижения данной цели предстояло решить следующие задачи:

1. Синтезировать NNN-тридентатные лиганды, производные бис((пиразол-1-ил)метил)пропиламина, NNNN-тетрадентатные лиганды, производные бис((пиразол-1-ил)метил)-2-(диметиламино)этанамина, NNNO-тетрадентатный лиганд — бис((3,5-диметилпиразол-1-ил)метил)-2-метоксиэтанамин, NNNS-тетрадентатный лиганд — бис((3,5-диметилпиразол-1-ил)метил)-2-(метилтио)этанамин и ряд привитых на силикагель с различной пористостью (60, 100, 300 и 500 Å) NNN-тридентатных лигандов, производных бис((пиразол-1-ил)метил)пропиламина;
2. Получить безводные и аква-комплексы бромида никеля с синтезированными лигандами NNNX-типа, комплексы бромида никеля с лигандами NNN-типа и иммобилизированными на силикагель лигандами NNN-типа;
3. Изучить структуры и определить составы полученных координационных соединений Ni(II) методами ИК-спектроскопии, EXAFS/XANES, элементного, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа;
4. Изучить каталитические свойства полученных комплексных соединений Ni(II) в реакции олигомеризации этилена при их активации алуминийорганическими соединениями (Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EtAlCl_2 и MAO);
5. Изучить влияние на каталитические свойства комплексов бромида Ni(II) с лигандами NNNX-типа в реакции олигомеризации этилена наличия координационно-связанной воды.

Прежде чем перейти к основной части доклада, рассмотрим механизм реакции олигомеризации этилена, которой посвящено исследование. На рисунке 2 представлена упрощённая каталитическая схема димеризации этилена в 1-бутен на примере классических альфа-диминовых комплексов никеля.

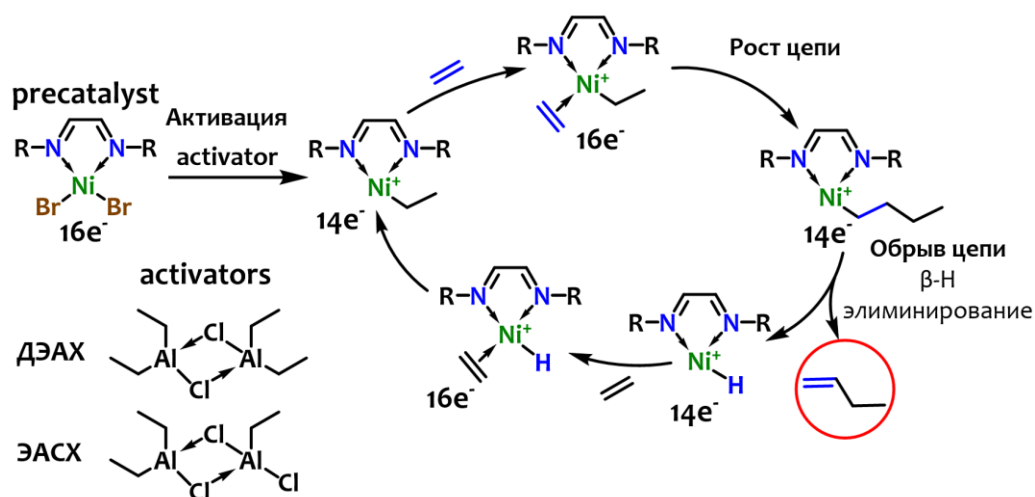


Рисунок 2

Первым этапом процесса является активация $16e^-$ комплекса никеля с помощью алюминийорганических соединений, таких, как например диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ) или этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ). Эти активаторы обеспечивают первичное алкилирование комплекса и акцептирование бромид-аниона, в результате чего образуется каталитически активный $14e^-$ электронный алкильный комплекс, способный к координации молекулы этилена.

На стадии роста цепи этилен внедряется по связи металл-углерод, с образованием нестабильного бутильного комплекса. В дальнейшем он может либо продолжить рост цепи, либо подвергнуться обрыву посредством реакции β-Н элиминирования, что приводит к образованию 1-бутена. Оставшийся гидридный комплекс вновь вступает в реакцию с этиленом, замыкая каталитический цикл. Активность таких систем достигает 300–400 тыс. оборотов, а диапазон продуктов варьируется от бутенов до нижней границы сверхвысокомолекулярных полиэтиленов, в зависимости от структуры лиганда и условий реакции.

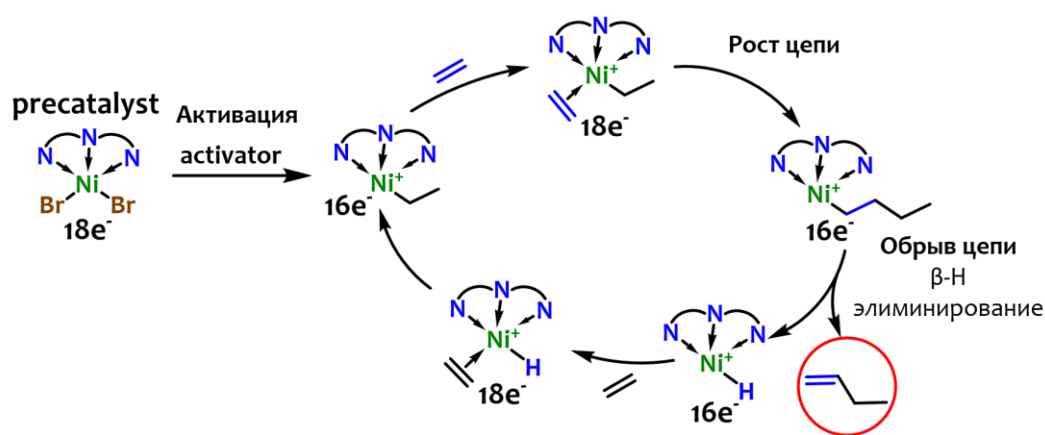


Рисунок 3

Аналогичный каталитический цикл характерен и для тридентатных комплексов никеля (Рис. 3). Однако в данном случае наблюдается чередование 16- и 18-электронных состояний, а потребность атома никеля в дополнительной электронной плотности ниже. Это приводит к доминированию реакции обрыва цепи над ростом цепи, в результате чего такие системы преимущественно образуют бутены (~94%) и небольшое количество гексенов (~6%).

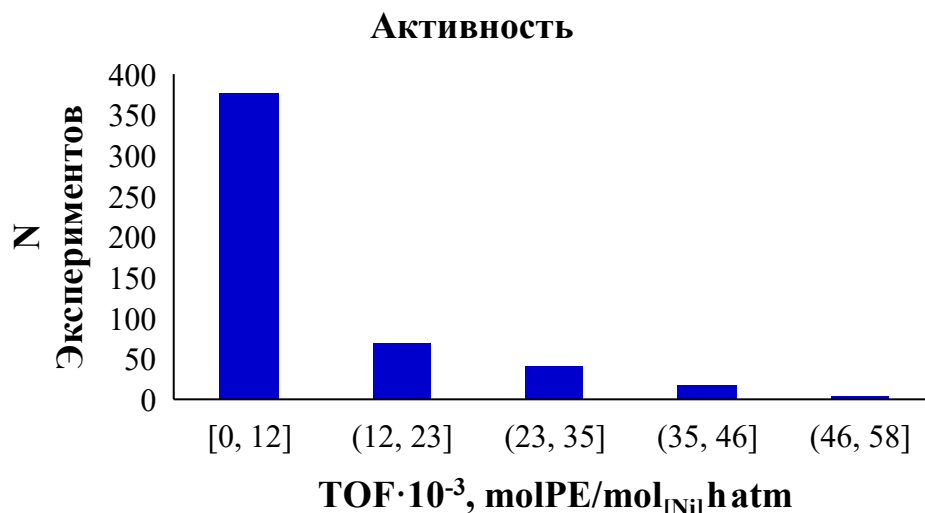


Рисунок 4

Из-за большей стабильности промежуточных соединений активность тридентатных комплексов не превышает 50 000 оборотов, а медианное значение составляет около 3 000 оборотов по данным 400 литературных экспериментов (Рис. 4). Однако наличие дополнительного донорного атома расширяет

возможности тонкой настройки стерических и электронных свойств лиганда, что позволяет разрабатывать более селективные катализаторы. Кроме того, такая модификация способствует синтезу патентно-чистых соединений, поскольку большая часть бидентатных комплексов уже запатентована.

На первом этапе исследования были синтезированы по схеме 1 и охарактеризованы методами элементного анализа и ЯМР спектроскопии скорпионатные лиганды NNN-типа **3a–3d** — производные бис-пиразолилметилпропиламина. Координационные соединения с полученными лигандами **4a–4d** собирались посредством реакции лигандного обмена с диметоксиэтановым комплексом бромид никеля в дихлорметане. Состав полученных комплексов **4a–4d** был подтверждён методом элементного анализа, также они были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии.

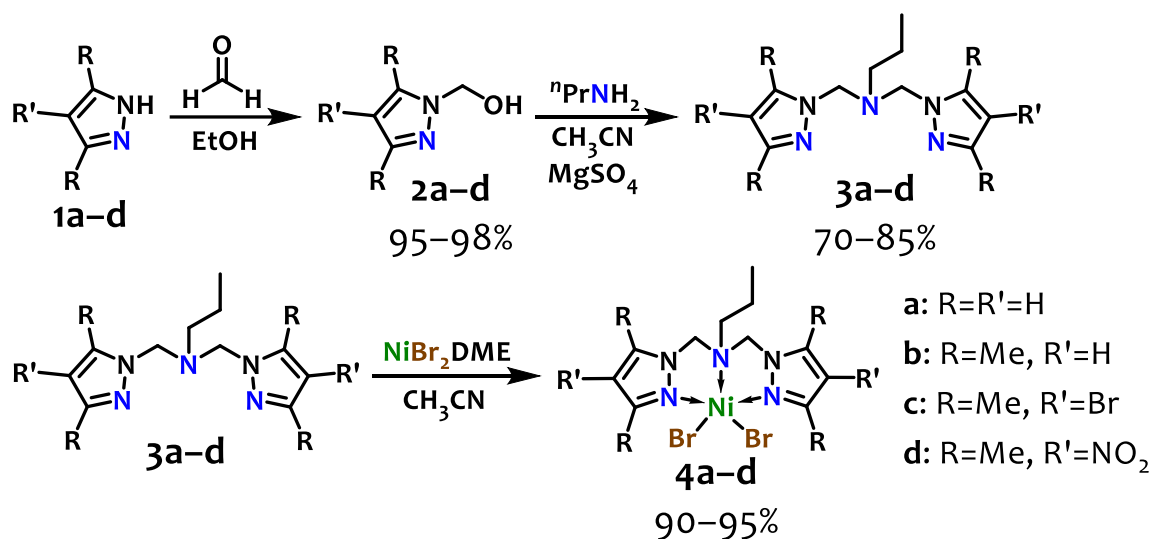


Схема 1

Результаты испытаний показали, что активность и селективность полученных каталитических систем сопоставимы с литературными данными (Рис. 5). Комплекс **4a** оказался наиболее активным, по всей видимости из-за минимальных стерических затруднений со стороны лиганда вблизи каталитического центра. Среди каталитических систем на базе комплексов бромид никеля(II) с лигандами **4b–4d** содержащими метильные заместители в 3 и 5-ом положениях пиразольного кольца, наилучшую активность ($7 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) показала система, полученная при активации ДЭАХ комплекса **4b**, который также

обеспечивал немного больший выход гексеновой фракции. Комплексы бромида никеля(II) с лигандами, имеющими электроноакцепторные заместители (Br или NO₂) в 4-положении пиразольных колец **4c** и **4d**, после активации ДЭАХ или ЭАСХ продемонстрировали более низкую каталитическую активность $1\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Казалось бы, на этом стоит закончить с данным семейством комплексов и начать искать другие тридентатные лиганды для создания более активных катализаторов?

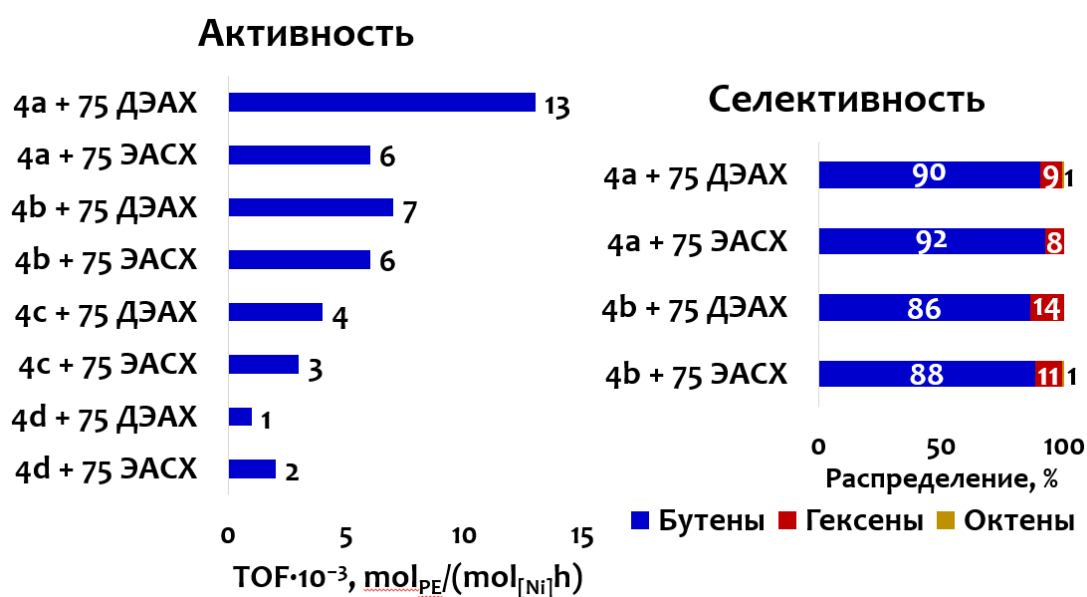


Рисунок 5

Но исследование кристаллической структуры полученных комплексов выявило удивительный факт, 18-электронные никелевые комплексы, вместо ожидаемого строения с координационным числом 5, формируют октаэдрическое окружение за счёт координации молекулы растворителя (Рис. 6). Причём выделить кристаллы без молекулы растворителя не удаётся.

Анализ литературных данных показывает, что для комплексных соединений галогенидов никеля(II) со схожими тридентатными лигандами NNN-типа в литературе описаны структуры, которые указывают на то, что при отсутствии молекулы растворителя происходит димеризация комплекса, приводящая к для создания октаэдрическому окружению атомов никеля. Видимо аналогичный процесс происходит и с соединениями **4a–4d**, что подтверждается данными EXAFS для комплекса **4b** и таким изменением их физико-

химических свойств, как низкая растворимость в несольватирующих растворителях (Рис. 7).

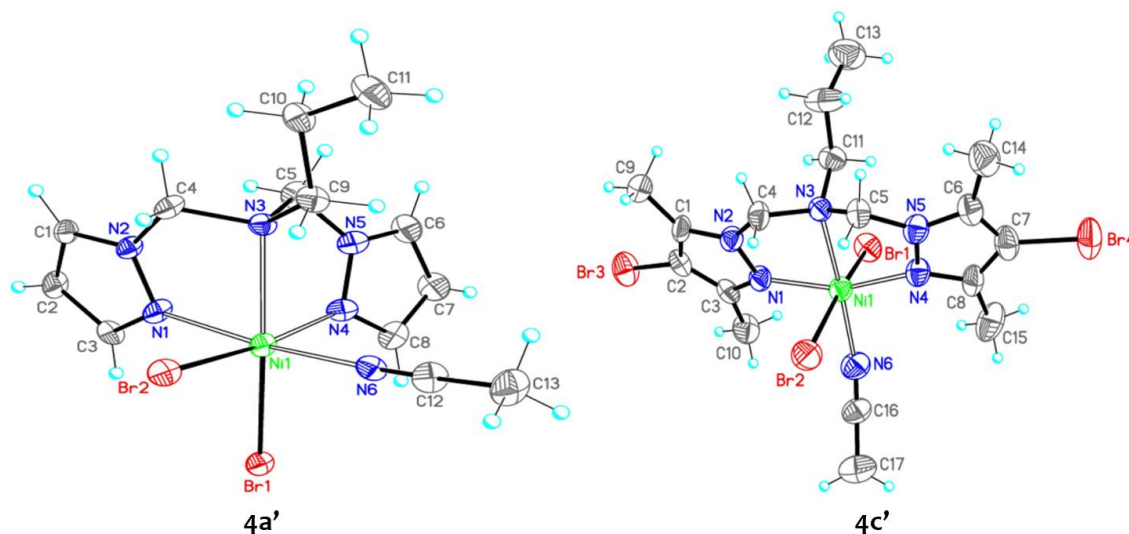


Рисунок 6

Несмотря на средние значения каталитической активности, кристаллическая структура и возможная димеризация полученных комплексов с участием комплексных соединений никеля(II) с $20 e^-$ окружением атома является уникальным в химии этого металла. Так как в литературе отсутствуют примеры каталитической активности тетраденатных комплексов никеля(II) с $20 e^-$ строением в реакции олигомеризации этилена, на следующем этапе работы были целенаправленно синтезированы новые скорпионатные тетраденатные лигандами NNNX-типа **5a-5c** и комплексы с ними **6a-c** по схеме 2.

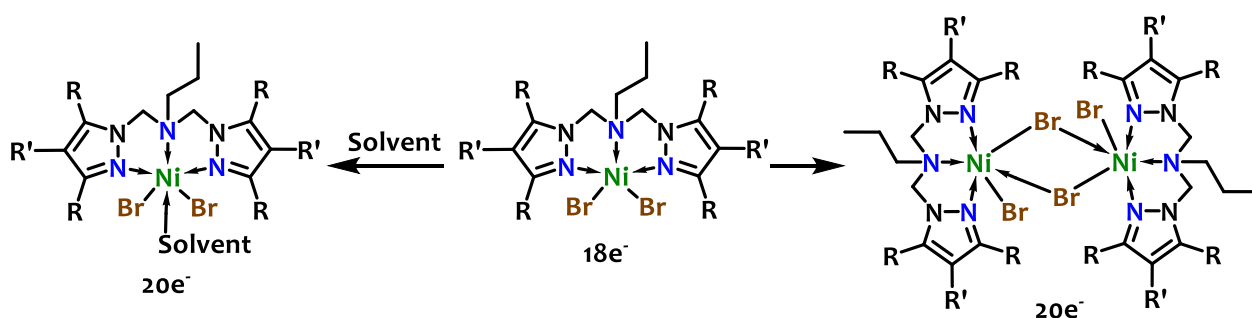


Рисунок 7

Для комплекса **6c** был выращен монокристалл, позволивший однозначно подтвердить предполагаемую структуру координационного соединения

никеля(II) с помощью рентгеноструктурного анализа. Как видно на Рис. 3 за счёт наличия дополнительного донорного атома в лиганде **5c** и образования с ним ещё одного пятичленного хелатного цикла, октаэдрического окружение вокруг атома никеля легко формируется без необходимости димеризации или заедействования молекулы растворителя.

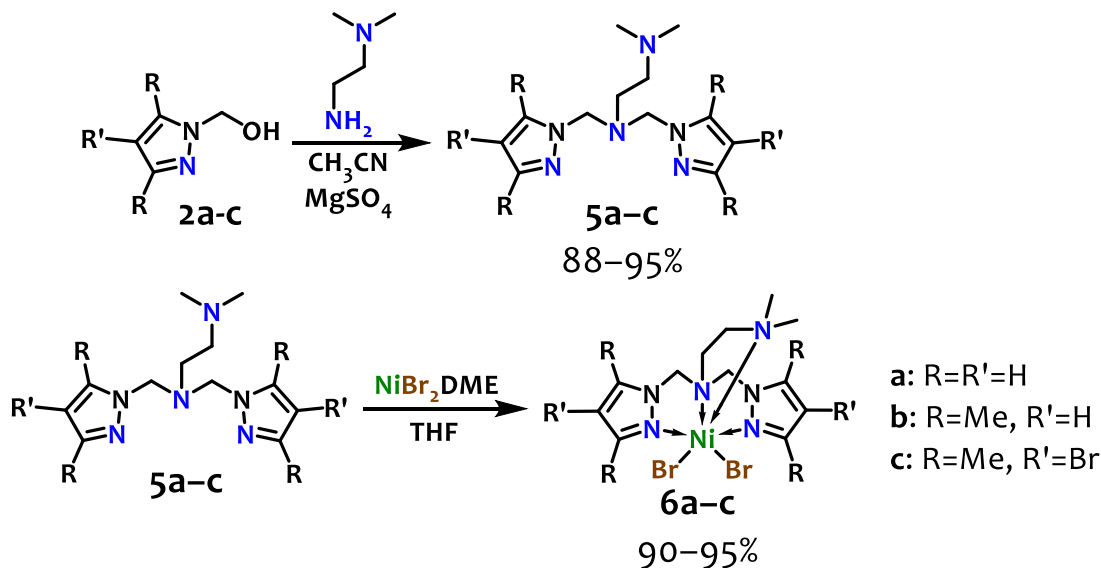


Схема 2

Однако, вопреки ожиданиям, каталитическая активность систем на основе комплексов бромид никеля(II) с тетрадентатными лигандами **6a–6c**, содержащими диметиламинную группой в разы превзошла ранее исследованные системы на основе комплексов бромид Ni(II) с аналогичными тридентатными лигандами **4a–4c** и достигла $36 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ против $13 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ (Рис. 9 слева) в случае каталитической системы на основе комплекса **15**.

Результаты селективности реакции олигомеризации этилена по длине цепи получаемых олигомеров при этом в целом повторяют данные, полученные на тридентатных комплексах **13–16**, однако наблюдается небольшой рост гексеновой фракции до 19%, возможно из-за увеличившейся стерической нагрузки за счёт диметиламинной группы, которая дополнительно препятствует процессу обрыва цепи (Рис. 9 справа).

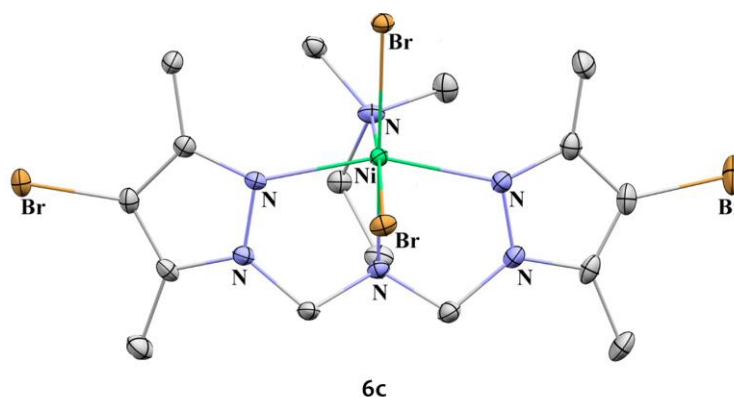


Рисунок 8

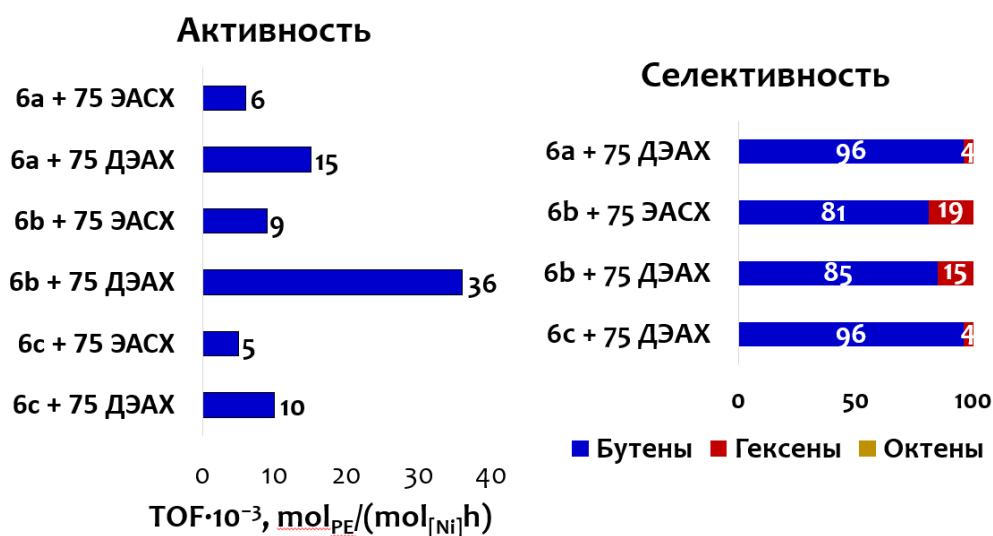


Рисунок 9

На следующем этапе изучения тетрадентатных комплексов никеля в качестве прекатализаторов были получены комплексы с менее сильными дополнительными донорными атомами, такими как кислород в комплексе **9** и серой в комплексе **11**, синтез которых представлен на схеме 3.

На диаграмме хорошо видно, как переход от тридентатного комплекса **4b** к тетрадентатному комплексу **6b** привёл к двукратному увеличению активности, а использование комплексов с кислородными и серными донорами повысило активность ещё в два раза (Рис. 10 слева). При этом стабильность каталитических систем на основе тетрадентатных комплексов значительно превышает стабильность тридентатных аналогов, что делает их перспективными прекатализаторами для селективной олигомеризации этилена (Рис. 10 справа).

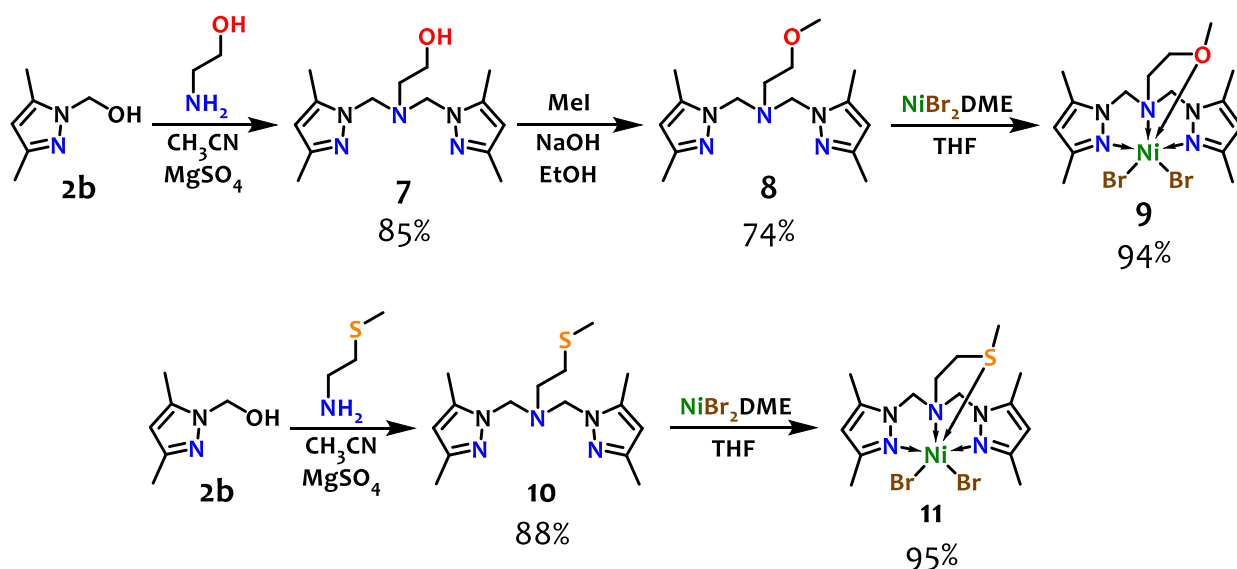


Схема 3

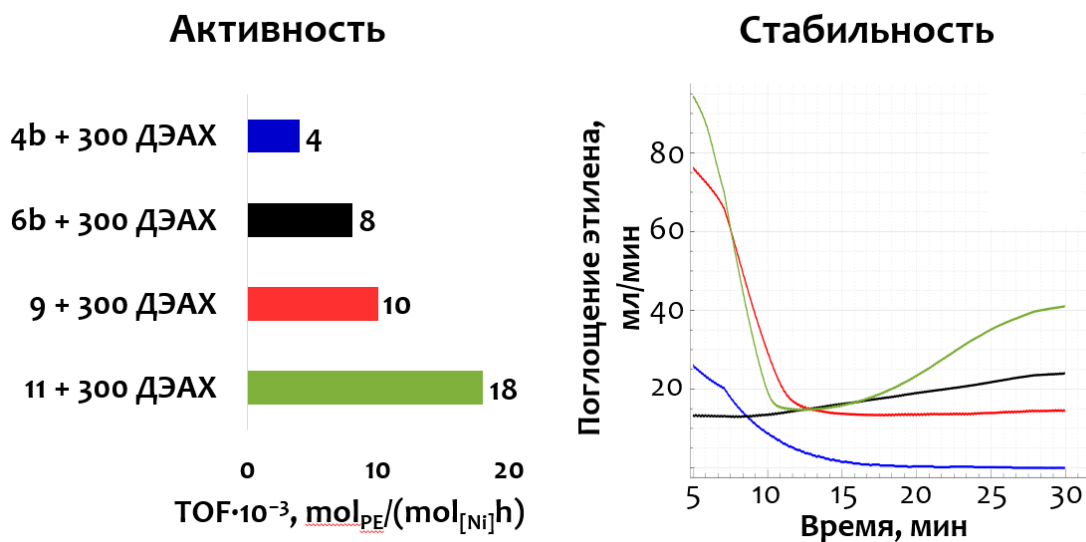


Рисунок 10

Для объяснения увеличенной активности и стабильности каталитических систем, на базе комплексов бромид никеля(II) с тетрадентатными лигандами NNNX-типа **6a–6c**, **9** и **11**, была предложена следующая механизмическая схема (Рис. 11). На первом этапе происходит активация комплекса с образованием стабильного 18-электронного алкильного катионного комплекса. Затем диссоциирует донорно-акцепторная связь между никелем и донорным атомом X, образуется 16-электронный комплекс, который вступает в реакцию с молекулой этилена, начиная каталитический цикл.

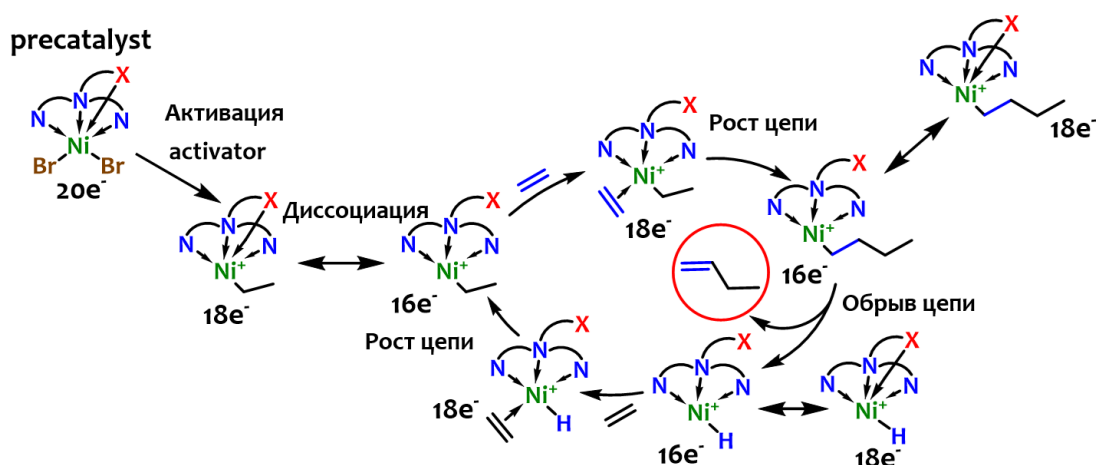
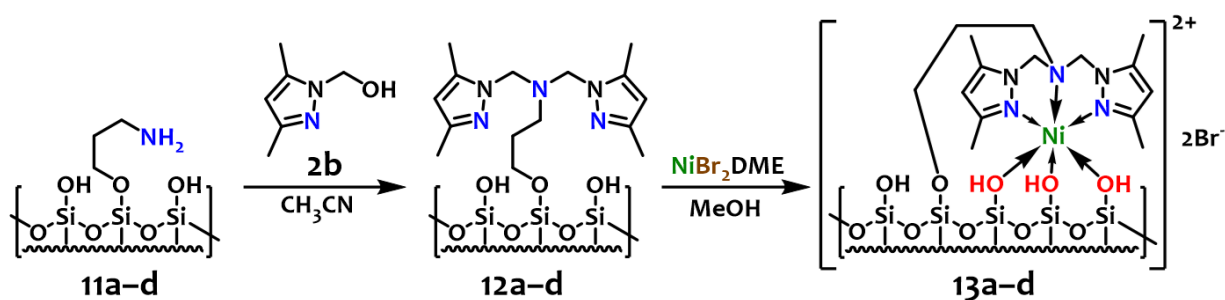


Рисунок 11

Ключевым фактором высокой стабильности такой системы является возможность стабилизации нестабильных 16-электронных алкильных и гидридных промежуточных комплексов за счёт внутримолекулярного донорного атома X. Ослабление донорной способности атома X облегчает диссоциацию, способствуя высвобождению активного 16-электронного комплекса. Это объясняет более высокую активность катализаторов с кислородом и серой, при сохранении их стабильности в ходе реакции.

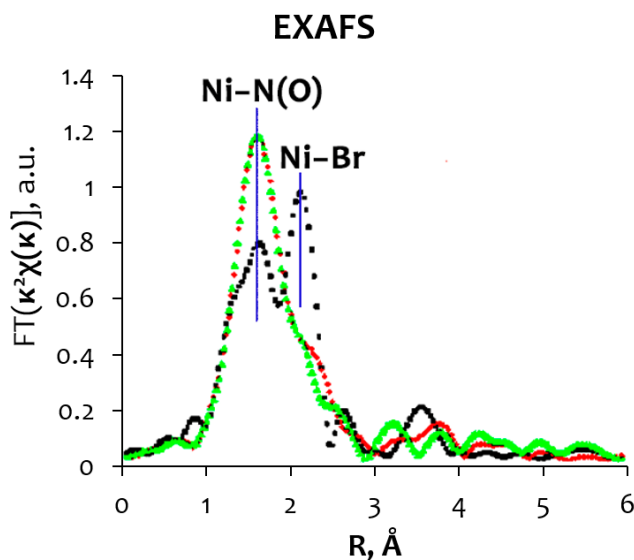


	11a	11b	11c	11d
Диаметр пор, Å	60	100	300	500
Размер частиц, мкм	63–100	63–200	100–200	200–315
Площадь поверхности, м ² /г	100	100	40	40
N, моль/г	1,77	1,4	0,63	0,5

Схема 4

Несмотря на перспективность гомогенных катализаторов, их промышленное применение затруднено из-за сложности очистки конечных продуктов от остатков катализатора. Поэтому следующим этапом исследования стал

перенос выявленных механизмов стабилизации комплексов на гетерогенные катализаторы. В качестве носителя были выбраны функционализированные силикагели с привитыми пропиламиногруппами и диаметром пор 60–500 Å. По представленной схеме 4 были синтезированы привитые никелевые комплексы **13a–d**.



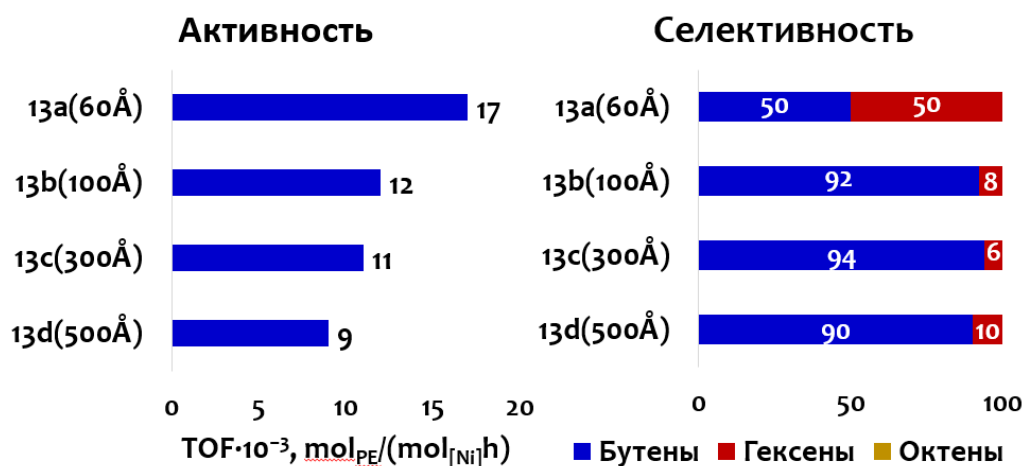
EXAFS (Ni K-edge) спектры комплекса **4b** ■ и его привитых аналогов **13a** ▲ и **13b** ▼

Рисунок 12

Для подтверждения структуры привитых комплексов и их сравнения с непривитым аналогом были использованы спектры EXAFS. Этот метод позволяет определить расстояния до ближайших координирующих атомов и их природу. Как видно на спектре, в привитых комплексах ближайшее окружение атома никеля представлено только атомами кислорода от силанольных групп и азота лиганда. При этом сигнал от атомов брома, который присутствует в спектре непривитого комплекса **4b**, отсутствует. Это свидетельствует о том, что в условиях избытка донорных атомов со стороны подложки комплексы стабилизируются в 18-электронной октаэдрической форме за счёт ионизации никелевого центра.

Результаты каталитических испытаний полученных комплексов представлены на слайде. При активации 300 эквивалентами диэтилалюминий хлорида были получены активные каталитические системы, превосходящие по

активности непривитые аналоги, что является нетипичным для гетерогенизированных катализаторов. Их активности составили от 9 000 до 17 000 оборотов в час. По-видимому, увеличение каталитической активности за счёт стабилизации переходных состояний с помощью силанольных групп компенсирует негативный эффект, связанный с уменьшением доступности активных центров. Интересным также является крайне высокая доля гексенов в случае комплекса **13a**, привитого на силикагель с наименьшим размером пор. Возможно, это связано с дополнительными стерическими ограничениями от подложки, влияющими на распределение продуктов реакции.



Катализатор — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл толуола, этилен 2,9 атм, 30 °C, 30 мин, 300 ДЭАХ

Рисунок 13

Таким образом, было показано, что эффект стабилизации переходных состояний, ранее выявленный для гомогенных систем, сохраняется и в гетерогенных катализаторах. Это открывает возможности для создания новых, более удобных для промышленного применения высокоактивных каталитических систем.

На последнем этапе работы, были синтезированы ионные аналоги полученных ранее тетрадентатных комплексов (Схема 5). В них по аналогии с привитыми на силикагель за счёт координации 2 молекул воды формируются стабильные 18 электронные комплексы. В реакции олигомеризации этилена водные комплексы никеля обычно обходят стороной и существуют очень

незначительно число примеров, где изучалась бы их каталитические свойства применительно к реакции олигомеризации этилена.

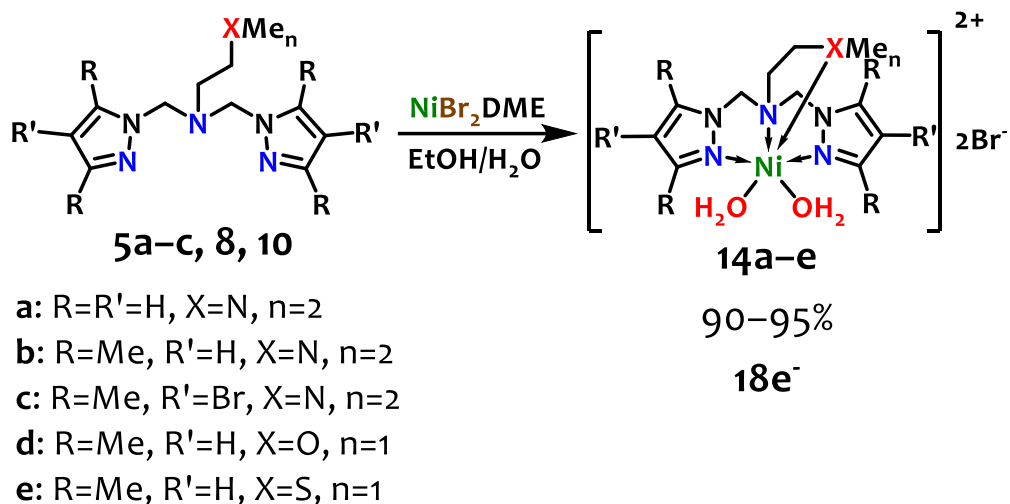


Схема 5

Однако полученные нами каталитические системы на основе аква-комплексов демонстрируют исключительно высокую активность, достигая 170 000 оборотов в час (Рис. 14). Этот показатель не только значительно превышает активности известных из литературы тридентатных комплексов, но и сопоставим с лучшими результатами, полученными для каталитических систем на основе бидентатных аналогов.

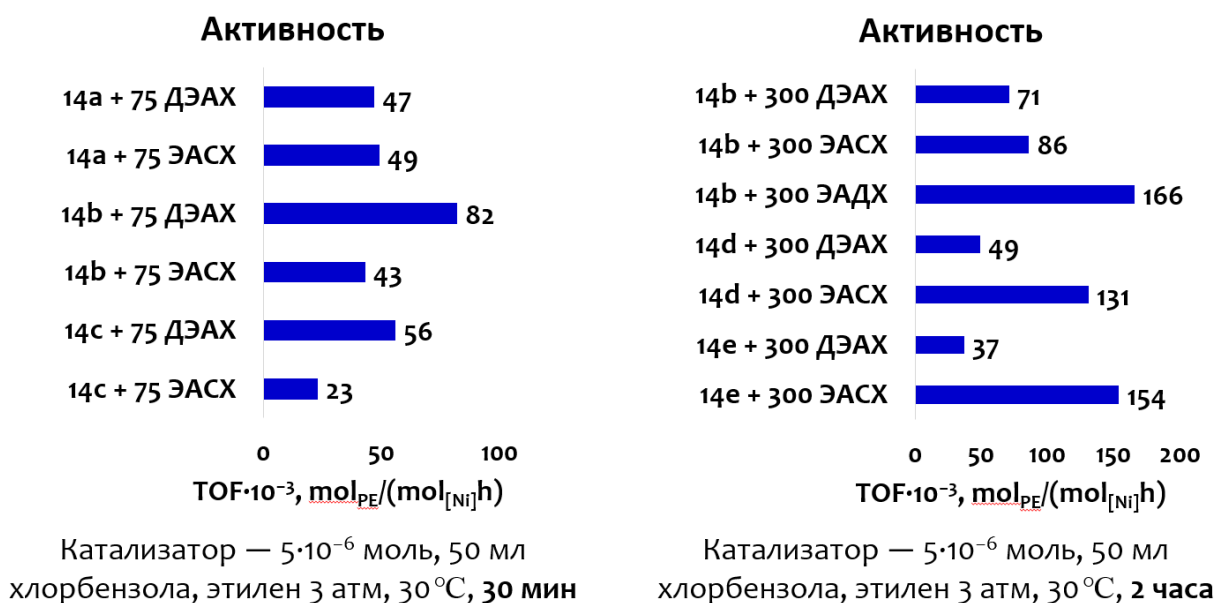


Рисунок 14

Помимо высокой активности, данные системы обладают феноменальной стабильностью. Двухчасовые эксперименты показали, что в течение всего времени реакции не наблюдалось значимой деградации катализатора, что делает эти комплексы особенно перспективными для практического применения (Рис. 14 справа).

Селективность каталитических систем в 30-минутных экспериментах практически не отличается от ранее полученных результатов — в смеси продуктов преобладает бутеновая фракция (Рис. 15 слева). Однако при увеличении времени реакции до двух часов состав олигомерной смеси изменяется кардинально: гексеновая фракция становится доминирующей или равной бутеновой, а также наблюдается значительное количество октенов, которые обычно трудно получить на тридентатных катализаторах при таких низких давлениях этилена (Рис. 15 справа).

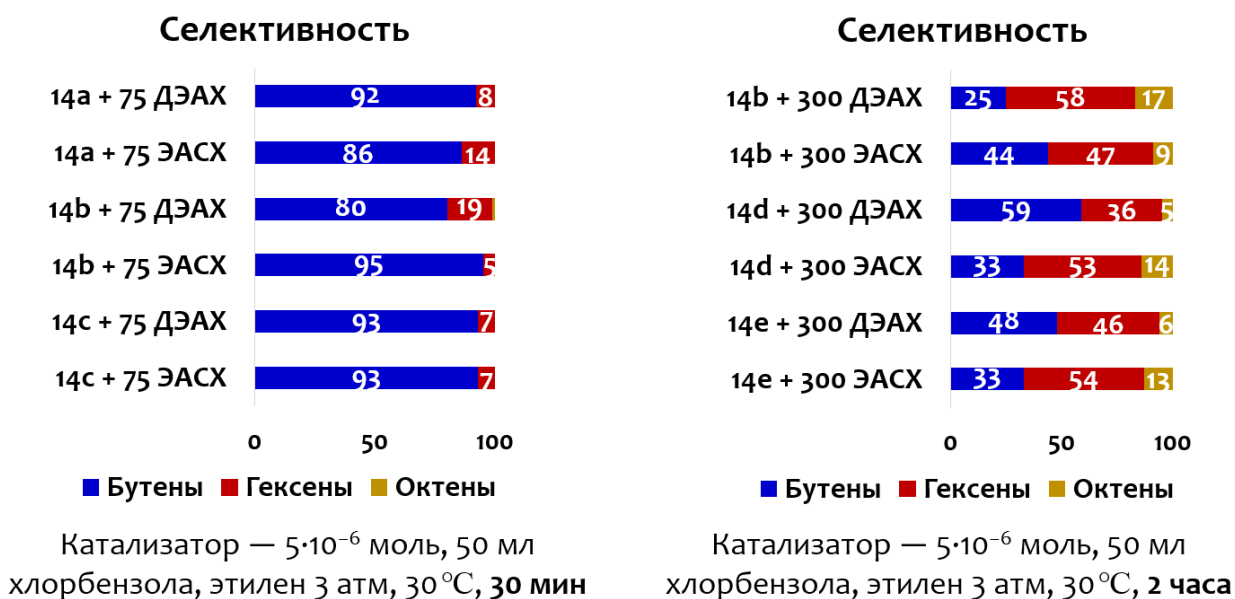


Рисунок 15

По-видимому, за счёт продолжительной работы катализатора в системе накапливается достаточная концентрация 1-бутена и 1-гексена, что может приводить к смещению равновесия реакции обрыва цепи в сторону алкильного комплекса. В этом состоянии он способен продолжить рост цепи, присоединяя дополнительные молекулы этилена, что и объясняет увеличение доли более высокомолекулярных олигомеров.

Таким образом на данном этапе работы было показано, что аква-комплексы никеля с тетрадентатными лигандами, не только способны к проведению олигомеризации этилена до октенов и гексенов, но и представляют из себя одни из наиболее активных и стабильных примеров никелевых прекатализаторов известных на текущий момент.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированы четыре новых пиразолсодержащих лиганда NNNX-типа ($X = O, N, S$), а также бромидные (безводные) и аквакомплексы никеля(II) на их основе. Строение комплексов подтверждено совокупностью методов ИК спектроскопии, EXAFS/XANES, элементного и рентгеноструктурного анализа.
2. Установлено, что полученные комплексы никеля(II) с тетрадентатными скорпионатными лигандами NNNX-типа проявляют крайне высокую каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена, достигающую 170 000 оборотов в час. Аквакомплексы превосходят по активности и селективности безводные аналоги, а также приводят к увеличению доли C_8 -фракции в составе продуктов.
3. Предположено, что внутримолекулярные Ni–X-взаимодействия стабилизируют активные формы катализатора, способствуя росту эффективности и управляемости процесса. Иммобилизация тридентатных лигандов на силикагель позволила получить гетерогенные системы, превышающие по активности гомогенные аналоги.
4. На основании сравнительного анализа каталитических свойств комплексов с лигандами NNN- и NNNX-типа установлено ключевое влияние донорной природы X-фрагмента на активность катализатора и состав продуктов в реакции олигомеризации этилена.