

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

САРАЧЕНО

Даниэле

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

1.4.3. – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории Асимметрического катализа №116 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Малеев Виктор Иванович

доктор химических наук, заведующий лабораторией Асимметрического катализа №116 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

1. Оглавление

1. Оглавление	3
2. Список сокращений и условных обозначений	4
3. Введение	5
4. Обзор литературы	13
4.1. Эволюция каталитических систем на основе соединений Ni(0) и Ni(II) для олиго- и полимеризации этилена	13
4.2. Области применения продуктов селективной олигомеризации низших олефинов	16
4.3. Технологии синтеза олефинов, реализованные в промышленности	17
4.4. Механизм реакции олигомеризации	23
4.5. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с тридентатными лигандами NNN-типа	24
4.5.1. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с фенантролиновыми лигандами	26
4.6. Каталитическая активность систем с комплексами никеля в присутствии воды ...	54
4.7. Выводы из литературного обзора	55
5. Обсуждение полученных результатов	57
5.1. Тридентатные лиганды NNN-типа и комплексы бромида никеля(II) с ними	57
5.2. Тетрадентатные лиганды NNNX-типа и комплексы бромида никеля(II) с ними ...	61
5.3. Привитые тридентатные лиганды NNN-типа и комплексы бромида никеля(II) с ними	71
5.4. Тетрадентатные лиганды NNNX-типа и аквакомплексы бромида никеля(II) с ними в реакции олигомеризации этилена	73
6. Экспериментальная часть	90
6.1. Материалы и Методы	90
6.2. Олигомеризация Этилена	91
6.3. Синтез лигандов	93
6.4. Синтез комплексов	97
6.5. РСА комплексов 152, 154	104
7. Выводы	105
8. Приложение	107
9. Список литературы	118
10. Список публикаций автора по теме диссертации	127

2. Список сокращений и условных обозначений

EMI — 1-ethyl-3-methylimidazol

FCC — fluid catalytic cracking (каталитический крекинг с псевдоожиженным слоем)

SHOP — Shell Higher Olefin Process

TOF — turnover frequency (частота оборотов катализатора)

ДМБ — диметилбутилен

ДЭАХ — диэтилалюминий хлорид

ЛАО — линейные α -олефины

ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности

МАО — метилалюмоксан

ММАО — модифицированный метилалюмоксан

ПЭВП — полиэтилен высокой плотности

РФ — Российская Федерация

ТГФ — тетрагидрофуран

ЭАДХ — этилалюминий дихлорид

ЭАСХ — этилалюминий сесквихлорид

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

3. Введение

Актуальность темы. 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. 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.

Степень разработанности темы исследования. Практически безальтернативным металлом в качестве каталитически активного центра в реакции олигомеризации этилена, как в гетерогенных, так и в гомогенных каталитических системах, является никель. История взаимодействия металлического $\text{Ni}(0)$ и соединений $\text{Ni}(\text{II})$ с низшими олефинами насчитывает уже более века, начиная с изучения реакции каталитического разложения этилена при его нагревании в присутствии свежевосстановленного никеля. Исследования, выполненные группой К. Циглера в 1954 году, отмечали «эффект никеля», проявляющийся в переходе от полимеризации этилена к его димеризации в присутствии следовых количеств солей никеля,

что в дальнейшем привело к разработке компаниями Philips и IFPEN промышленных процессов по синтезу бутенов напрямую из этилена.

Существенно расширить набор возможных катализаторов позволил переход от неорганических солей Ni(II) с опциональными добавками фосфиновых лигандов к координационным соединениям Ni(II) с органическими лигандами. Одними из пионеров области стала команда В. Кайма, в 1970-ых годах разработавшая и внедрившая в промышленность одну из наиболее известных и коммерциализированных на данный момент технологий по производству линейных α -олефинов — Shell Higher Olefin Process (SHOP). В качестве каталитической системы для реакции олигомеризации этилена в ней используется комплекс никеля с лигандами РО-типа активированный тетрагидридоборатом натрия. Однако несмотря на феноменально низкий изо-индекс, равный 0, селективность катализатора по длине цепи отсутствует и продуктами реакции является смесь чётных α -олефинов от 1-С₄ до 1-С₃₀, требующая дальнейшего разделения. Также ключевым препятствием в промышленном применении данного процесса в России является запатентованность как самой технологии, так и класса катализаторов.

Таким образом, разработка и получение новых органических лигандов для создания патентно-чистых и селективных каталитических систем на основе координационных соединений никеля, активных в реакции олигомеризации этилена, является одной из ключевых задач в данной области. Несмотря на то, что за всё время исследования реакции олигомеризации этилена на никелевых каталитических системах было выпущено множество научно-исследовательских работ и патентов, комплексы никеля с тетрадентатными лигандами в этом качестве ранее изучены не были. Также практически неизученными, но представляющими несомненный научный и прикладной интерес, являются комплексы, содержащие молекулы воды во внутренней координационной сфере атома никеля. Этот интерес основан на данных, полученных при разрозненных исследованиях каталитических свойств систем после введения в их состав малых количеств воды и показывающих при этом значительное увеличение их активности.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является разработка методов синтеза новых пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, безводных и аква-комплексов бромида 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 иммобилизованными 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 алюминийорганическими 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.

Научная новизна работы заключается в получении четырёх ранее не описанных пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, где X=O, N и S; состав и стро-

ение которых установлены методами элементного анализа, ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии. Синтезе на основе скорпионатных лигандов NNNX-типа десяти новых ранее не описанных координационных соединений бромид никеля(II) с октаэдрическим окружением атома металла. Изучении влияния состава и строения лигандов в полученных комплексах бромид никеля(II) на свойства каталитических систем, сформированных на их основе, в реакции олигомеризации этилена. Исследовании кратного роста активности каталитических систем с аквакомплексами бромид никеля(II) на базе тетрадентатных лигандов NNNX-типа в сравнении с системами с аналогичным лигандным окружением в безводных комплексах бромид никеля(II) в реакции олигомеризации этилена и качественного увеличения содержания октеновой фракции в продуцируемой катализаторами смеси олигомеров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о строении и каталитических свойствах координационных соединений никеля(II) с новыми пиразолсодержащими лигандами NNNX-типа, включающими донорно-активные атомы X (O, N, S). Впервые синтезированы и охарактеризованы 4 ранее не описанных тетрадентатных лиганда и 10 новых комплексов бромид никеля(II) с октаэдрическим координационным окружением, включая аквакомплексы. Установлена взаимосвязь между строением лигандного окружения и активностью соответствующих комплексов в реакции олигомеризации этилена. Показано, что введение молекул воды во внутреннюю координационную сферу никеля приводит к значительному увеличению каталитической активности и изменению распределения продуктов по длине цепи, в том числе к повышению содержания фракции октенов. Полученные результаты вносят вклад в развитие фундаментальных основ металлокомплексного катализа и направленного лигандного дизайна при модификации каталитических свойств комплексов переходных металлов, используемых в каталитических процессах переработки углеводородного сырья.

Практическая значимость работы определяется возможностью применения разработанных лигандов и их комплексов с никелем(II) в качестве основы для создания каталитических систем селективной олигомеризации этилена. Это особенно актуально в контексте потребности российской промышленности в импортонезависимых, эффективных и технологически применимых катализаторах для получения линейных α -олефинов, служащих прекурсорами в синтезе полимерных материалов, синтетических масел, детергентов и других продуктов глубокой переработки нефти и газа. Новые лиганды могут стать основой для создания отечественных никелевых катализаторов пост-металлоценового типа, сравнимых по эффективности с зарубежными аналогами, но лишённых патентных ограничений, что открывает перспективы для промышленной реализации полученных научных результатов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой диссертационной работы является комплексный подход к синтезу и структурной характеристике пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, а также к исследованию каталитических свойств координационных соединений никеля(II) с ними в реакции олигомеризации этилена. Выбор такого подхода обусловлен необходимостью изучения нового класса лигандов, ранее не применявшихся в никелевых каталитических системах для олигомеризации этилена, и установления взаимосвязи между структурой лигандов и каталитическими свойствами систем на базе соответствующих комплексов бромиды никеля(II).

Особое внимание в работе уделено разработке синтетических путей получения новых лигандов, содержащих донорно-активные фрагменты X-типа ($X = O, S, N$), а также синтезу соответствующих комплексов бромиды никеля(II), как безводных, так и аквакомплексов. Учитывая чувствительность никелевых соединений к действию влаги и кислорода, синтезы осуществлялись в инертной атмосфере с использованием безводных растворителей и стандартной техники работы с чувствительными к влаге и кислороду соединениями.

Для установления состава и строения синтезированных соединений применён комплекс физических и физико-химических методов: элементный анализ, ИК-

и ЯМР-спектроскопия, спектроскопия EXAFS/XANES, ТГА, а также рентгеноструктурный анализ. Эти методы позволили надёжно охарактеризовать как лиганды, так и соответствующие координационные соединения никеля(II), включая определение координационного окружения атома металла и пространственной организации комплексов.

Каталитические свойства полученных комплексов тщательно изучены в реакции олигомеризации этилена с использованием различных алюминийорганических соединений в качестве активаторов (главным образом, диэтилалюминийхлорида и этилалюминийсесквихлорида — ДЭАХ и ЭАСХ). Условия проведения катализа (температура, давление этилена, мольное соотношение компонентов) варьировались с целью определения оптимальных параметров активности и селективности. Состав и распределение продуктов реакции по длине углеродной цепи и по изомерному составу анализировались методами газовой хроматографии и ГХ-МС.

Сравнительный анализ каталитической активности комплексов с лигандами NNN- и NNNX-типа позволил оценить влияние дополнительного донорного атома на каталитические характеристики систем в осуществлении реакции олигомеризации этилена. Такой подход обеспечил более глубокое понимание взаимосвязи «структура лиганда — каталитические свойства комплексов никеля на его основе» в этой реакции.

Положения, выносимые на защиту:

- условия и особенности синтеза пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, результаты определения их структуры и состава;
- условия и особенности синтеза безводных и аква-комплексов бромиды никеля(II) с лигандами NNNX-типа, результаты определения их структуры и состава в кристаллическом;
- результаты изучения активности и селективности каталитических систем на базе комплексных соединений Ni(II), активированных алюминийорганическими соединениями, в реакции олигомеризации этилена в зависимости от состава и структуры координационных соединений;

- роль координационно-связанной воды в увеличении активности каталитической системы и смещении селективности в реакции олигомеризации этилена в сторону более тяжёлых олигомеров.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, самостоятельной постановке цели и задач диссертационного исследования, разработке методики синтеза и детального изучения свойств целевых соединений. Автором выполнен полный цикл экспериментальных работ, включающий поэтапный синтез комплексов никеля(II), их очистку, структурную идентификацию с использованием современных физико-химических методов (^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ), а также исследование их каталитических свойств в реакциях олиго- и полимеризации этилена. Все этапы работы, включая обработку данных и их интерпретацию, а также обсуждение полученных результатов в контексте современной научной литературы, выполнены лично автором.

Благодарности Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Малееву В.И., а также д.х.н. Булычеву Б.М., к.х.н. Гагиевой С.Ч. и к.фарм.н. Тускаеву В.А. за помощь и советы в постановке экспериментов и обсуждении результатов работы.

Отдельная благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН: к.х.н. Хакиной Е.А. (ГХ-МС), д.х.н. Нелюбиной Ю.В. (РСА), к.х.н. Езерницкой М.Г. (ИК), д.х.н. Годовикову И.А. (ЯМР-исследования), к.х.н. Бузину М.А. (ТГА).

Достоверность полученных результатов. Обуславливается большим количеством экспериментальных данных, полученных с помощью современных физических и физико-химических методов анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на конференциях «Ломоносов-2018» (Москва, Россия, 2018), «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, Россия, 2019), «Ломоносов-2025» (Москва, Россия, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК и 3 тезисов в сборниках докладов к научным конференциям

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста. Включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (77 наименований); содержит 10 схем, 11 таблиц и 45 рисунков.

4. Обзор литературы

4.1. Эволюция каталитических систем на основе соединений Ni(0) и Ni(II) для олиго- и полимеризации этилена

История взаимодействия низших α -олефинов, в особенности этилена, с соединениями Ni(0) и Ni(II), выступающих в роли катализатора, насчитывает уже более века. Свои истоки исследования берут в работах Поля Сабатье и его ученика Жан-Батиста Сендерана 1897–1905 гг. (из обзора [1]) по термическому разложению этилена в присутствии металлического никеля. Авторами было показано, что порошок никеля, свежеполученный из оксида при восстановлении водородом, является активным катализатором термической деструкции этилена до смеси водорода, угля и метана. Каталитическое разложение этилена в этом процессе начинается при 300°C и атмосферном давлении, тогда как в отсутствии катализатора этилен при многочасовом нагреве до 325–500°C лишь частично превращается в смесь метана, этана и бутилена [2, 3]. Разложение этилена без катализатора до углерода и сложной смеси углеводородов, в том числе и ароматических, наблюдается только при проведении реакции при температурах свыше 525°C [4].

Точную дату начала изучения каталитических свойств никеля и его соединений непосредственно в реакции полимеризации этилена установить затруднительно, так как до открытия Карлом Циглером в 1953 году «эффекта никеля» изучение никель-катализируемой полимеризации этилена было весьма хаотичным и носило, скорее всего, случайный характер. Можно отметить работу Михаэля Отто 1927 году (из обзора [1]) и его патент от 1931 года [5], в которых он описал трёхкратное ускорение полимеризации этилена под действием трифторида бора в присутствии на стенках реактора мелкоизмельчённого металлического никеля, однако дальнейшего развития это наблюдение, по всей видимости, не получило.

Обширное изучение каталитической активности оксида никеля(II) приведено в патенте компании Philips, поданном Г.К. Бейлом и Дж.А. Рейдом в 1942 году

[6]. В работе показано, что активированные оксиды металлов триады железа (Fe, Co и Ni), способны эффективно преобразовывать этилен, пропилен или бутены в низкоразветвлённые терминальные или имеющие внутренние двойные связи вблизи конца полимерной цепи алифатические олефины бóльшей молекулярной массы. При этом в составе продуктов практически полностью отсутствуют алкены с большим числом разветвлений и внутренними двойными связями, далеко расположенными от концов цепи, циклические производные и олефины, содержащие четвертичные углероды, что кардинально отличается от состава полимерной смеси, получаемой при полимеризации с использованием таких катализаторов, как кислоты Бренстеда (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF и т.п.), кислоты Льюиса (BF_3 , AlCl_3 , ZrCl_4 и т.п.) и другие.

Наилучшую каталитическую активность показал оксид никеля(II), нанесённый на кизельгур. Развитая поверхность последнего позволяет получить эффективный гетерогенный никелевый катализатор для проведения реакции полимеризации этилена и других газообразных олефинов в удобных для промышленности условиях — 150°C и 40 бар. Однако, из-за низкой селективности катализатора в результате реакции образовывалась смесь с широким распределением продуктов от димеров до низкоплавких полиэтиленовых восков, что делало её разделение на ценные фракции экономически нецелесообразным. Возможно, именно это стало причиной того, что интерес к каталитическим свойствам никеля в рамках реакции олигомеризации низших олефинов был утрачен на следующие 12 лет.

Ренессанс данной темы следует отнести к 1953 году, когда группой Карла Циглера был описан «эффект никеля». При исследовании продуктов реакции полимеризации этилена с помощью триалкилалюминия («Aufbaureaction»), ими было обнаружено, что следы соединений никеля в реакторе приводят к ингибированию реакции роста полимерной цепи и процесс останавливается на образовании бутенов [7, 8].

Дальнейшие исследования каталитических свойств системы $\text{AlEt}_3/\text{Ni(II)}$ выявили быстрое падение её активности во времени при использовании для реакции димеризации очищенного этилена. Оказалось, что ключевым фактором ста-

бильности её работы, является использование в реакции технического этилена, содержащего 0,3% ацетилен. На основе этого наблюдения соавтор К. Циглера Гюнтер Вильке далее показал, что добавление небольших количеств производных ацетилен (~1%), в частности, коммерчески доступного удобного в использовании фенилацетилена, позволяет стабилизировать работу каталитической системы $\text{AlEt}_3/\text{Ni}(\text{acac})_2$ и получить отличный катализатор для синтеза бутена-1 из этилена в непрерывном процессе [9].

Возможность стабилизации катализатора за счёт донирования электронов от π -системы производных ацетилен привела Г. Вильке к разработке π -аллил-никелевых каталитических систем, не требующих алюминийорганических активаторов, что принципиально отличало их от ранее описанных катализаторов циглеровского типа. Они хорошо себя показали не только в полимеризации 1,3-диенов, но также были высокоактивны в димеризации этилена и пропилена [10].

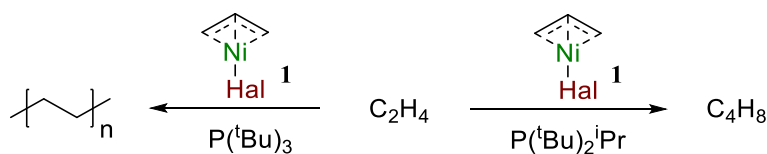


Схема 1. Переход от димеризации этилена на π -аллилNi(II)галогениде **1** к полимеризации при использовании более стерически загруженного фосфина.

В 1968 группа Г. Вильке провела исследования роли добавки фосфинового лиганда к π -аллилNi(II)галогениду **1** в реакции олигомеризации этилена и пришла к выводу, что структура фосфина предопределяет направление процесса. При использовании $\text{P}(\text{tBu})_2\text{iPr}$, основным направлением реакции стала димеризация этилена. Незначительное же увеличение объёма заместителей у фосфора приводит к реакции полимеризации этилена (левая реакция на схеме 1). По мнению Г. Вильке и соавторов, подобный стерический эффект от замены изопропильной на третбутильную группу в фосфине связан с подавлением обрыва цепи посредством реакции β -Н-элиминирования, и рост цепи начинает преобладать [10]. Таким образом, было впервые продемонстрировано, что за счёт изменений в составе лиганда можно управлять селективностью реакции полимеризации этилена на никелевых каталитических системах и получать желаемые продукты.

После этих работ промышленная реализация процесса олигомеризации низших олефинов с использованием соединений никеля становилась только вопросом времени и уже в конце 1970-х годах IFPEN реализовал и внедрил в производство процесс Димерсол, по димеризации пропилена в гексен на гомогенном никелевом катализаторе циглеровского типа [11]. Однако, переломным моментом в индустриальном применении реакции олигомеризации этилена на соединениях Ni(II) стало создание компанией Shell в 1977 году ключевого по сей день процесса прямого получения высших линейных α -олефинов из этилена (SHOP) с использованием, в качестве катализаторов, активированных боргидридом натрия комплексов Ni(II) с PO-бидентантными лигандами [12].

Одновременно с индустриализацией гомогенных каталитических систем широко изучались и их гетерогенные аналоги. Однако, кислотные свойства таких оксидных носителей, как цеолиты, приводят к изомеризации положения двойной связи и вызывают соолигомеризацию первичных продуктов. Протекание данных процессов негативно сказывается на селективном получении линейных олефинов с высоким содержанием α -изомеров. По этой причине промышленное применение гетерогенных никелевых катализаторов остаётся ограниченным процессом димеризации бутена в изооктены, внедрённым компаниями Hüls/UOP и BASF.

Итак, параллельное развитие гомогенного и гетерогенного каталитических процессов на соединениях Ni(II) в течение 25 лет привело к реализации множества промышленных технологий, хотя и с доминированием первого подхода из-за более простого контроля над селективностью процесса [13].

4.2. Области применения продуктов селективной олигомеризации низших олефинов

Этилен, пропилен и бутены получают в промышленных масштабах при парофазном крекинге газа или каталитическом крекинге с псевдоожиженным слоем (FCC) нефти. Поэтому эти олефины из-за своей легкодоступности являются привлекательным сырьём для производства товаров промышленного назначения. Ключевые продукты, получаемые в результате такой глубокой переработки нефти

и газа, и их главные конечные применения представлены в виде блок-схемы на рисунке 1.

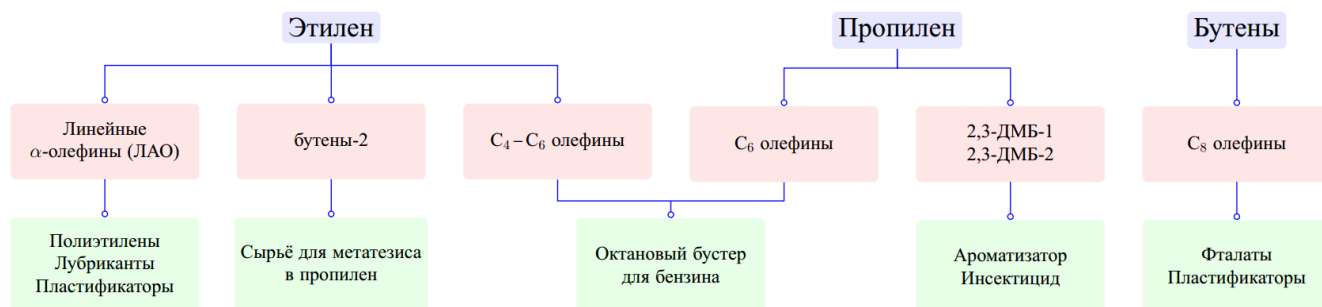


Рисунок 1. Продукты селективной олигомеризации низших олефинов и их применение [13]

Однако, главное направление, представляющее наибольший интерес для научных исследований и технологий, связано с производством линейных α -олефинов (ЛАО). Рыночный спрос на них стабильно растёт: на 2024 год объём мирового рынка ЛАО составляет 10 млрд \$ и на ближайшие 10 лет прогнозируется рост на 3,6% в год [14]. Основными причинами этого роста является: увеличение производства полиэтилена, особенно линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП); расширение рынка смазочных материалов; развитие производств спиртов для моющих средств. При этом основная потребность обеспечивается компаниями, производящими бутен-1, гексен-1, октен-1. Однако существующие промышленные процессы олигомеризации этилена не могут обеспечить селективность по длине цепи получаемых олигомеров, что представляет собой одну из основных задач, решаемых в академических работах, в том числе и при использовании никелевых каталитических систем.

4.3. Технологии синтеза олефинов, реализованные в промышленности

Так как основные интересные в исследовании реакции олигомеризации низших олефинов на соединениях никеля — крупные нефтехимические компании и предприятия, развитие этой области первоначально протекало в рамках промышленных разработок. Однако, даже несмотря на большой объём знаний, накопленных по никель-катализируемой олигомеризации олефинов, основные промышленные процессы были реализованы ещё в 1970–1990 гг. и в дальнейшем

только дорабатывались. Связано это не столько со сложностью разработки новых эффективных и дешёвых никелевых катализаторов, сколько с крайне трудоёмким и затратным переносом результатов, полученных в лаборатории на промышленные масштабы.

Таблица 1. Ключевые промышленные процессы на никелевых каталитических системах [13]

Компания	Дата патента	Каталитическая система	Сырьё	Применение
IFPEN (Dimersol G)	1968	Ni(II)/AlEtCl ₂ ¹	C ₂ и C ₂ /C ₃	Добавки к бензину
IFPEN (Dimersol X)	1968	Ni(II)/AlEtCl ₂ ¹	C ₄	Изооктены
Philips	1969	Ni(II)/PBU ₃ /AlEtCl ₂ ¹	C ₂	бутены-2
Philips	1977	NiCl ₂ , 2PR ₃ /AlEtCl ₂ ¹	C ₂	бутены-2
Philips	1978	NiCl ₂ , 2PR ₃ /AlRCl ₂ ¹	C ₂	бутены-2
Shell (SHOP)	1971	Ni(II)/NaBH ₄ /PO-лиганд ³	C ₂	ЛАО
Hüls (Octol)	~1980	Ni(NO ₃) ₂ на монтмориллоните ²	C ₄	Изооктены
BP	1987	Ni(II)/Et _{3-x} AlCl _x /PCy ₃ ¹	C ₃	2,3-ДМБ-1
Sumitomo	1986–91	Ni(нафтенат) ₂ /PCy ₃ /диен/хлорированный фенол/AlEt ₃ и вода ¹	C ₃	2,3-ДМБ-1 2,3-ДМБ-2
IFPEN (Difasol)	1987	Ni(II)/хлоралюминатная ионная жидкость ³	C ₄	Изооктены
DuPont	1995	Ni(II)/α-диимины/MAO ¹	C ₂	ЛАО
BP	1998	Ni(II)/буфферизированная хлоралюминатная ионная жидкость ³	C ₄	Октены
BASF	~1999	Соединения Ni(II) на оксиде алюминия ²	C ₄	Изооктены
Grace	1997	Ni(салицилдиимин)/MAO ¹	C ₂	Полимер

¹ Гомогенная система

² Гетерогенная система

³ Двухфазная система

В таблице 1 указаны большинство из реализованных на текущий момент промышленных процессов. Почти все они являются гомогенными, что сильно осложняет рекуперацию катализатора и отделение продуктов. Эта проблема для некоторых процессов была решена использованием двухфазных систем с ионными жидкостями. Но в более простом и дешёвом гетерогенном варианте удалось реализовать только технологию димеризации бутенов в рамках процессов по производству октенов из-за причин, указанных ранее.

Первым промышленным никелевым катализатором для димеризации низших олефинов, стала каталитическая система циглеровского типа, состоящая из неорганической соли двухвалентного никеля активируемой этилалюминий дихло-

ридом (ЭАДХ). Данный катализатор был введён в эксплуатацию компанией IFPEN для синтеза изогексенов напрямую из пропилена, полученного посредством каталитического крекинга (FCC) из нефти, в рамках процесса Dimersol G [15, 16] [17]. Дальнейшие исследования отделом под руководством Ив Шовена привели к созданию ещё двух процессов с использованием аналогичных никелевых каталитических систем: Dimersol E, в котором реализована содимеризация этилена и пропилена в газах FCC; и Dimersol X, по получению гептенов и октенов из пропилен и бутенов.

Вскоре после разработок и внедрения в промышленность процессов класса Dimersol, компания Phillips, базируясь на исследованиях Г. Вильке [10], реализовала новый промышленный процесс олигомеризации олефинов на основе каталитической системы, сформированной из $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ и EtAlCl_2 (ЭАДХ). Наличие трибутилфосфиновых лигандов позволило существенно повысить селективность катализатора в сравнении с процессом Dimersol E по *цис*- и *транс*-бутенам [18].

Одно из ключевых каталитических свойств никеля — способность селективно проводить реакцию димеризации пропилена, практически не реализуется на ранних переходных металлах, способных к катализу реакций олигомеризации и полимеризации этилена, таких как титан, хром или цирконий. Поэтому в 1980-годах, когда возникла острая необходимость в 2,3-диметилбутенах для синтеза ароматизатора Тоналида и инсектицида Данитола, компаниями BP и Sumitomo начались активные разработки никелевых каталитических систем, способных эффективно и региоселективно осуществлять димеризацию пропилена по механизму «хвост–хвост» с одновременным контролем положения двойной связи.

Первые катализаторы, разработанные компанией BP, формировались *in situ* при взаимодействии $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с трициклогексилфосфином и активацией этилалюминий дихлоридом [19]. Они обеспечивали селективность по положению двойной связи (2,3-диметилбутен-1 против 2,3-диметилбутена-2) до 63:1.

Параллельные исследования компании Sumitomo [20, 21] привели к созданию в 1994 году промышленного процесса, в котором каталитическая система — $\text{Ni}(\text{нафтенат})_2/\text{PCu}_3/\text{диен}/\text{хлорированный фенол}/\text{AlEt}_3/\text{вода}$, оказалась в 7 раз

эффективнее, чем катализатор компании BP, а соотношение изомеров 2,3-диметилбутена можно было точно регулировать за счёт изменения соотношения компонентов катализатора [22].

Первый введённый в эксплуатацию процесс с использованием двух жидких фаз — Shell Higher Olefin Process (SHOP), был реализован в 1977 году, и до сих пор компания Shell остаётся главным производителем линейных α -олефинов с объёмом производства 1 390 000 тонн в год на заводе в Гейсмаре, штат Луизиана, США, по данным на 2024 [23].

Команда исследовательского отдела под руководством Вильгельма Кайма, используя свои наработки 1968 года по созданию никелевых каталитических систем на основе комплексов Ni(II) с семейством хелатирующих бидентантных РО-лигандов, производных диарилфосфинкарбоновых кислот, реализовала поистине элегантный технологический процесс [12, 24, 25]. Во-первых, в нём каталитически активный комплекс легко получался *in situ* при восстановлении боргидридом натрия неорганической соли Ni(II) в присутствии этилена и РО-лиганда. Во-вторых, за счёт использования в качестве растворителя теплоёмкого полярного 1,4-бутандиола, в котором растворяются катализатор и этилен, но не растворяются продукты реакции, образующие вторую фазу, удалось создать идеальные условия для выделения линейных α -олефинов и повторного использования катализатора.

В 1980-х годах при германо-американском сотрудничестве Hüls и UOP были разработаны и внедрены в производство процессы класса Octol [26, 27] по димеризации бутенов в октены с низкой степенью разветвления. Это один из немногих индустриализированных примеров технологии, в которой используется гетерогенный долговечный никелевый катализатор, в отличие от дающего схожие продукты димеризации бутена процесса Dimersol X [28]. В качестве носителя используется монтмориллонит, пропитанный нитратом никеля [29].

Компания BASF также добилась значительных успехов в разработке гетерогенных каталитических систем на основе никеля. Поскольку низкая степень разветвлённости благоприятно влияет на свойства фталатных пластифицирующих

спиртов перед разработчиками остро стояла задача промышленного получения октенов с минимальным числом разветвлений.

Специалисты BASF, опираясь на наработки из ранее запатентованных технологий, установили, что нанесённый на носитель сульфат никеля проявляет хорошие каталитические свойства в реакции димеризации бутенов. Однако, при высоком молярном соотношении $[S]/[Ni]$ наблюдалась избыточная изомеризация продуктов. Для её подавления использовали носитель на основе оксида алюминия, пропитанный смесью нитрата никеля и серной кислоты. Это позволило точно регулировать молярное соотношение $[S]/[Ni]$ в пределах 0,25–0,38, что обеспечивает получение малоразветвлённых октенов [31]. Разработанная технология была успешно внедрена в промышленном масштабе в Германии.

Дальнейшее развитие двухфазного никелевого катализа в реакциях олигомеризации, начатое компанией Shell, привело исследователей IFPEN к использованию ионных жидкостей в качестве жидкой фазы для никелевого катализатора [12]. Эти соединения, широко применявшиеся в электрохимических системах, оказались эффективными и в реакции олигомеризации этилена: они хорошо растворяют ионные комплексы никеля, не смешиваясь при этом с алифатическими продуктами реакции.

На базе этих исследований был разработан процесс Difasol, предназначенный для димеризации остатков *n*-бутена в фракциях с низким содержанием C_4 , после проведения процесса Dimersol X (Рис. 5) [30]. В данном двухфазном каталитическом процессе в качестве полярной фазы, в которой растворён никелевый катализатор и протекает реакция олигомеризации олефинов, выступают различные хлоралюминатные ионные жидкости, например, смесь EMI^+Cl^- и $AlCl_3$ [31]. Вторую фазу формируют неполярные алифатические продукты реакции, из-за их низкой растворимости в ионных жидкостях. Таким образом двухфазная система Difasol обеспечивает более эффективное использование катализатора, снижает образование остатков и эксплуатационные затраты [12].

Компания BP также использовала хлоралюминатные жидкости, но, во избежание побочных процессов на кислотных алюминиевых центрах, её исследова-

тельская группа под руководством В. Кайма разрабатывала способы по буферизации ионных жидкостей органическими азотными основаниями. Такой подход позволяет сохранить латентную кислотность растворителя для активации никелевого катализатора и при этом не даёт изомеризоваться продуктам реакции олигомеризации этилена на атомах алюминия, обладающих льюисовской кислотностью [32].

Все приведённые выше процессы нацелены на получение низкомолекулярных олигомеров (C_4 – C_{30}), и в период 1960–1980 гг. были только отдельные сообщения о Ni(II) катализаторах, способных к проведению реакции полимеризации этилена. В частности, командой В. Кайма, работавшей на Shell, были запатентованы подобные каталитические системы, но они имели короткий срок жизни и давали низкомолекулярные воски C_{22+} в смеси с олигомерами C_4 – C_{20} [33]. Решить эту задачу смогли, в конце 1990-х годов, тогда же произошёл основной прорыв в никель-катализируемой олигомеризации и полимеризации олефинов — слом парадигмы о том, что каталитически активны комплексы никеля только с фосфорсодержащими лигандами.

Первой компанией, разработавшей индустриализованные никелевые прекализаторы для полимеризации этилена, стала DuPont, использовав каталитические системы на основе бидентатных α -дииминовых комплексов никеля. Дальнейшие разработки в этой области привели к разработке процесса Versipol по полимеризации этилена в разветвлённый полиэтилен. Также в процессе тестов команда Мориса Брукхарта выяснила, что уменьшение объёма заместителей у атомов азота приводит к высокоактивным прекализаторам олигомеризации этилена, которые дают смесь олигомеров C_4 – C_{20} при доле α -изомеров от 80% до 93% [34, 35, 36, 37, 38].

Подобный успех подхода, заключающегося в том, что простой модификацией лиганда можно переключать каталитические свойства систем с никелевыми комплексами от олигомеризации до полимеризации, повлёк за собой взрыв исследований по поиску различных лигандов и изучению их стерического и электронного влияния на никелевый каталитический центр. И первыми, кто пожал плоды

такого подхода, стала компания Grace, разработав свои собственные каталитические системы для полимеризации.

Под руководством Роберта Граббса в 1998 году были созданы и протестированы комплексы Ni(II) с семейством сложных саленовых лигандов. При полимеризации этилена на них удаётся получить разветвлённые полимеры со среднемолекулярной массой от 4 000 до 366 000 г/моль [39, 40]. Активность полученных прекатализаторов превышала активность доступных на тот момент SHOP-катализаторов почти на два порядка, и компания Grace индустриализовала процесс [35].

4.4. Механизм реакции олигомеризации

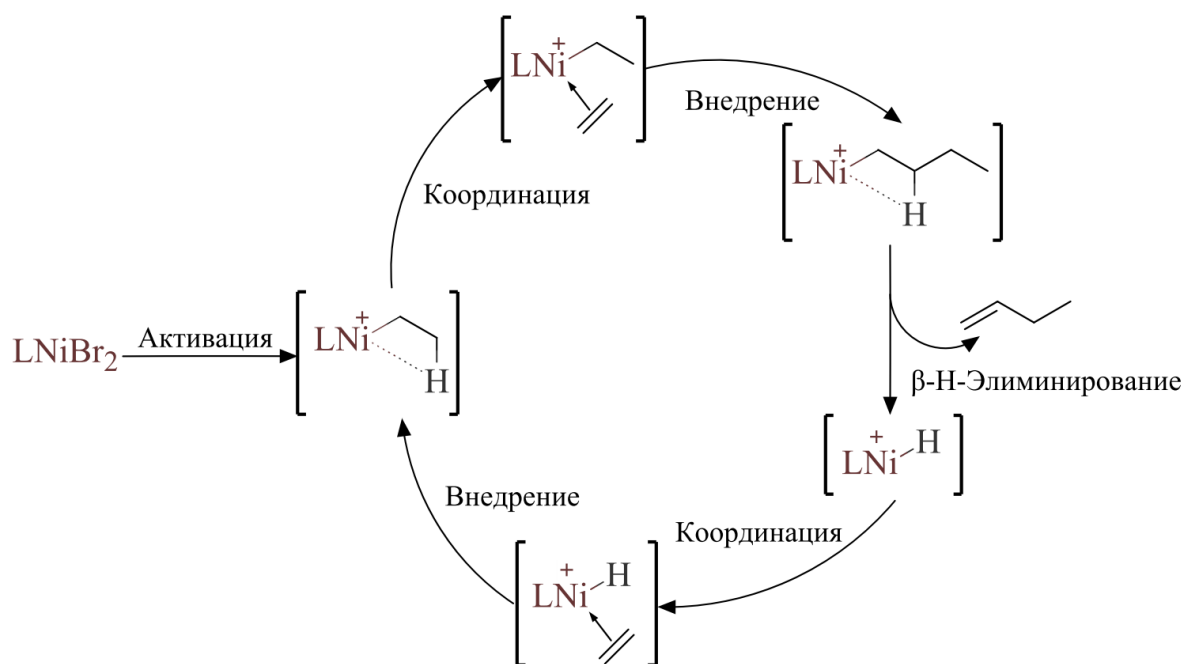


Схема 2. Механизм олигомеризации этилена на Ni(II) центре

Однако несмотря на то, что за более четверти века был протестирован гигантский массив самых различных комбинаций лигандного окружения вокруг атома никеля, такие достижения, к сожалению, скорее обязаны своим появлением случайности, нежели рациональному и продуманному заранее дизайну каталитической системы. Поэтому до сих пор сохраняется потребность в фундаментальном понимании проходящего процесса на атоме никеля и в том, как на него влияет лигандное окружение.

Более глубокое понимание работы различных комплексов Ni(II) в каталитических реакциях олигомеризации требует понимания механизма, по которому протекает реакция олигомеризации, или, по крайней мере, основных его стадий. Известно, что соотношение длин цепей олигомеров отвечает распределению Шульца-Флори вследствие того, что согласно монометаллическому механизму Косси-Арлмана, их рост зависит от соотношений скоростей роста и обрыва цепи [41, 42, 43, 44]. Из схемы 2, описывающей этот механизм, следует, что в результате активации никелевого прекатализатора сокатализатором образуется положительно заряженный алкилированный комплекс никеля, на вакантную орбиталь которого координируется молекула этилена. Далее она внедряется в связь Ni-Alk, что приводит к росту цепи, а на освободившуюся при этом d-орбиталь «садится» новая молекула этилена, и процесс повторяется. Для обрыва цепи существуют два основных механизма: с переносом β -H с молекулы растущего полимера на прикоординированную молекулу этилена, или на атом металла.

Альтернативный механизм олигомеризации, реализуемый через металлоциклические переходные состояния, видимо характерен для соединений хрома, и не встречается при обсуждении катализа с участием двухвалентных никелевых прекатализаторов.

4.5. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с тридентатными лигандами NNN-типа

На примере промышленных гомогенных катализаторов видно, что каталитически активными могут быть самые разнообразные соединения никеля с различными видами стабилизаций и электронных состояний. Для удобства все применяемые в качестве прекатализаторов олиго- и полимеризации олефинов комплексы Ni(II) можно поделить на две большие группы по способу связывания металла с лигандом: ионные и нейтральные (Схема 3). Основная методология исследований обеих групп, показавшая свою эффективность и основанная на модификации лиганда, выработана в течение нескольких десятилетий и к настоящему моменту времени принята во всем научном мире. При её использовании суще-

ственно расширяются возможности для открытия новых потенциально активных катализаторов весьма обширны, из-за чего область уже полученных и протестированных комплексов Ni(II) в качестве прекатализаторов насчитывает колоссальное количество примеров. И среди них одним из перспективных классов соединений для селективной олигомеризации этилена являются комплексы галогенидов никеля(II) с тридентатными лигандами.

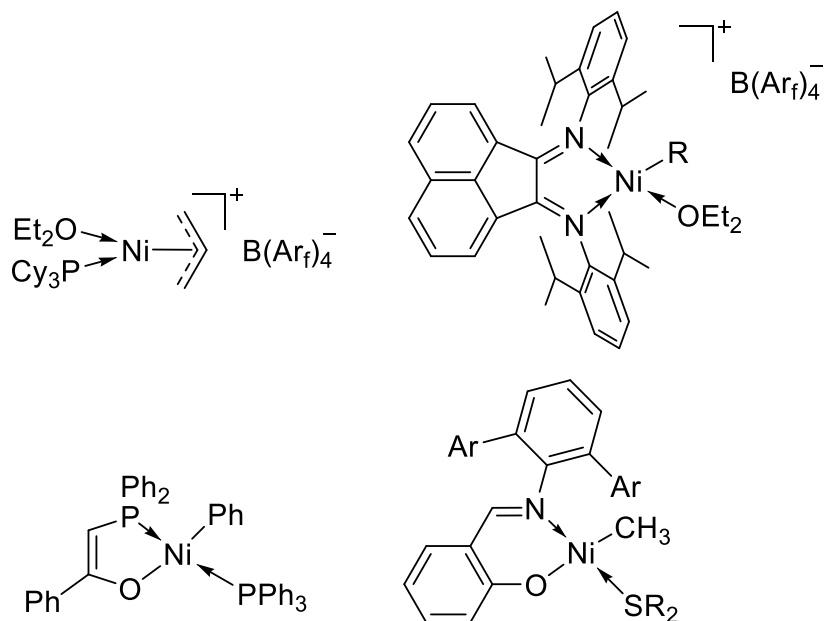


Схема 3. Типы никелевых прекатализаторов в промышленных процессах

Тридентатные органические лиганды обладают широким разнообразием структур, и, хотя катализаторы с ними обычно имеют активность ниже, чем с бидентатными лигандами, но этот недостаток компенсируется большей селективностью катализаторов по α -олефинам [31]. Стерическая обвязка переходного металла в этих комплексах выполняет две функции:

1. стабилизирует каталитически активный ион металла в нужной степени окисления;
2. регулирует стерическую доступность активного центра, что важно для стереорегулирующей способности катализатора в случае олиго-/полимеризации этилена, и для влияния на скорость обрыва цепи;

Одной из наиболее детально изученных групп подобных лигандов являются NNN-лиганды. Полученные М. Брукхартом комплексы никеля с семейством

бис(иминопиридиновых) лигандов, показали высокую активность и селективность по бутенам-1 вплоть до 86% [34]. При дальнейших исследованиях на кобальтовых и железных катализаторах с 2,6-бис-(имино)пиридильными лигандами были получены каталитические системы, показавшие высочайшую активность в реакции полимеризации этилена [45, 46]. Причём замена заместителей в арильном кольце и при имино-группах кардинально влияла на продуктивность этих прекализаторов и на физические свойства получаемых полиэтиленов.

4.5.1. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с фенантролиновыми лигандами

Каталитические системы на основе комплексов бромиды никеля(II) с бисиминофенантролиновыми лигандами

Одна из наиболее известных научных групп, проводящих исследования в данном направлении, работает в Институт химии АН КНР под руководством профессора Вэнь-Хуа Суня. Свои исследования эта группа начала с изучения каталитических свойств систем на базе комплексов металлов триады железа (Fe, Co и Ni), с бисиминофенантролиновыми лигандами [47]. Было показано, что каталитические системы на базе железных комплексов не активны в реакции олигомеризации этилена, тогда как никелевые прекализаторы **2–4** (рисунок 2), активированные метилалюмоксаном (MAO), при взаимодействии с этиленом в среднем продемонстрировали в 3 раза большую активность ($118 \cdot 10^3$, $75 \cdot 10^3$ и $71 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно) по сравнению с относительно активными кобальтовыми аналогами.

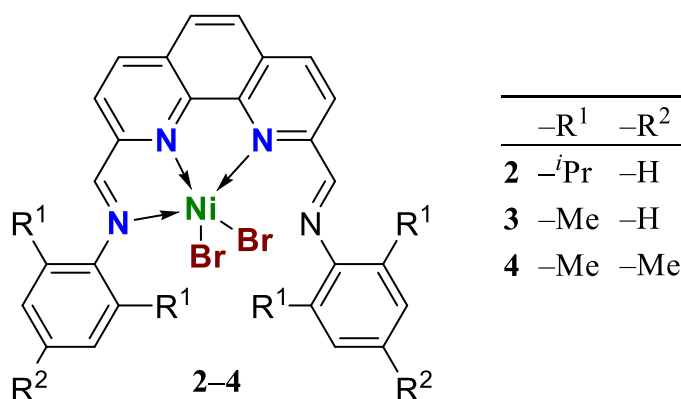


Рисунок 2. Комплексы бромиды Ni(II) с 2,9-бис(имино)-1,10-фенантролиновыми лигандами **2–4**

Продуктами реакций олигомеризации этилена (№1–3, таблица 11 в приложении) на этих системах были в основном олигомеры от C_4 до C_{10} . Причём на их распределение в смеси напрямую влиял объём заместителя R^1 в *орто*-положениях и R^2 в *пара*-положении ароматического кольца при атоме азота иминных групп. Так в случае соединения **2** объёмный изопропильный заместитель R^1 в непосредственной близости к реакционному центру приводит к тому, что массовый процент олигомеров C_{6+} превышает 80%, и в продуктах реакции авторы также наблюдали значимое количество полиэтилена. И, напротив, использование каталитической системы на базе комплекса **3**, с менее объёмными метильными заместителями R^1 , приводит в основном к лёгким олефинам — доля бутенов в смеси больше 60 масс.%, без следов протекания реакции полимеризации этилена. При этом отмечено, что относительно удалённый от реакционного центра, заместитель R^2 также влияет на равновесие между реакциями роста и обрыва цепи. Действительно, на системе с комплексом **4**, содержащем метильные заместители в положении R^1 и R^2 и активированной MAO, начинает преобладать доля тяжёлых олефинов (C_{6+} 60 масс.%), а в получаемой смеси регистрируется и некоторое количество полиэтилена.

Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с иминофенантролиновыми лигандами

В продолжение исследования каталитических свойств систем с комплексами Ni(II) на базе лигандов NNN-типа с фенантролиновым каркасом научная группа по руководством В.-Х. Суня получила и протестировала в реакции олигомеризации этилена комплексы Ni(II) **5–16** (№4–40, таблица 11 в приложении), представленные на рисунке 3 [48].

Ранее, в случае каталитических систем на основе комплексов железа, переход от бисиминофенантролиновых к моноиминофенантролиновым лигандам позволил существенно повысить активность в реакции олигомеризации этилена [49]. Однако в случае с никелевыми прекатализаторами такой подход не сработал, и при использовании в качестве сокатализатора MAO, образующаяся каталитиче-

ская система показала активность ($3\text{--}4 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$), что на порядок ниже, полученной на комплексах **2–4** даже при меньшем давлении этилена.

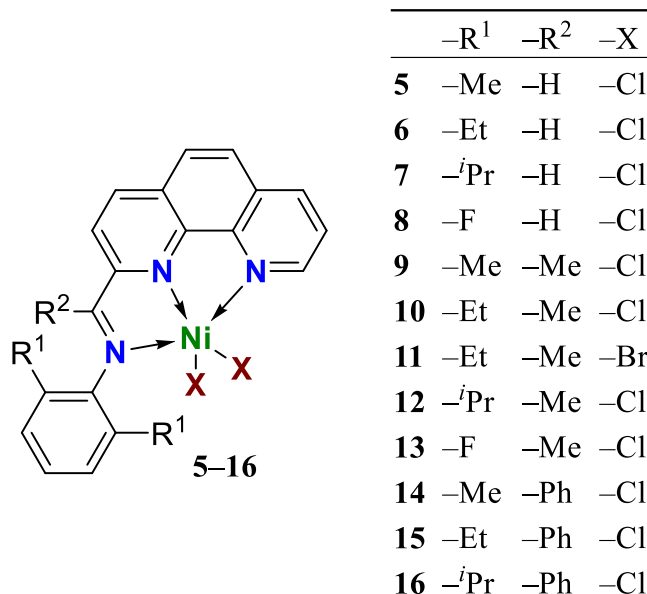


Рисунок 3. Комплексы Ni(II) с 2-имино-1,10-фенантролиновыми лигандами **5–16**

После тестирования различных алюминийорганических соединений в качестве активаторов, авторы [48] пришли к выводу, что наилучшие результаты среди них демонстрирует диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), с которым активность катализатора уже при нормальном давлении этилена достигает $3,5 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$. Поэтому, он был выбран безальтернативным активатором при последующих исследованиях каталитических свойств систем на базе комплексов **5–16** (№4–40 в таблице 10). В ходе изучения каталитических свойств системы на основе комплекса **12** группа В.-Х. Суня установила оптимальные условия каталитических процессов на этих пре-катализаторах ($[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 200$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $P = 30$ бар), позволяющих достигать максимальной активности систем вплоть до $25 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

На рисунке 4 изображена диаграмма с результатами активностей комплексов **5–10**, **12–16** в реакции олигомеризации этилена после их активации ДЭАХ (№ 6, 11–16, 18–21, таблица 11 в приложении) [48]. Несмотря на то, что заместители R^1 в *орто*-положениях ароматического кольца при атоме азота и R^2 при атоме углерода иминной группы в иминофенантролиновых лигандах не оказали значимого влияния на селективность каталитических систем в реакции олигомеризации этилена по длине цепи получаемых олигомеров (масс. доля фракций $\text{C}_4 \approx 87\%$ и

$C_6 \approx 13\%$), зависимость активности систем от электронных и стерических свойств лиганда оказалась существенной.

Как видно из диаграммы (Рис. 4), наибольшую активность в реакции олигомеризации этилена продемонстрировала каталитическая система на базе комплекса **16**, в котором за счёт изопропильных заместителей R^1 в лиганде создаются наибольшие стерические затруднения вокруг активного центра. Также можно отметить принципиальное различие между свойствами никелевых каталитических систем, сформированных из комплексов с метил или фенилкетиминовыми лигандами ($R^2 = \text{Me}, \text{Ph}$) и из комплексов с альдиминовыми лигандами ($R^2 = \text{H}$). Катализаторы с первыми двумя типами лигандов показывают прямую корреляцию между активностью и объёмом заместителя R^1 в *орто*-положениях ароматического кольца при атоме азота лиганда, тогда как комплексы с альдиминовыми лигандами не имеют определённой зависимости от стерических свойств групп R^1 .

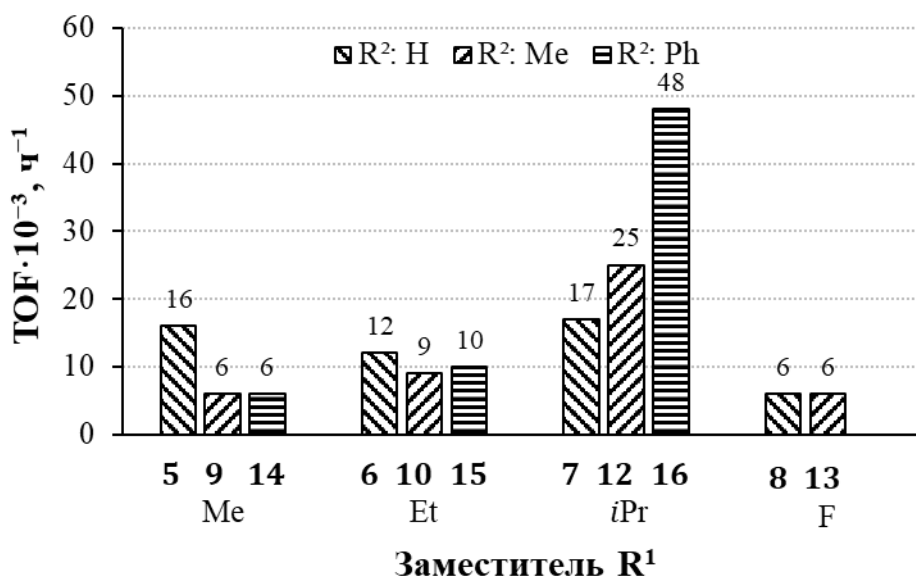


Рисунок 4. Сравнение активностей каталитических систем, на основе комплексов хлорида Ni(II) **5–10** и **12–16**

Электронные эффекты заместителей в лиганде не оказывают существенного влияния на каталитические характеристики систем, о чем свидетельствуют результаты, полученные на комплексах **8** и **13** с фторированными лигандами. Причина этого, по мнению авторов, заключается в выводе фенилиминного фрагмента из плоскости фенантролин-иминовой π -системы.

Замена галогенид ионов в никелевых комплексах с хлора (10) на бром (11) привела к незначительному увеличению активности системы с $9 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^3$ ч⁻¹.

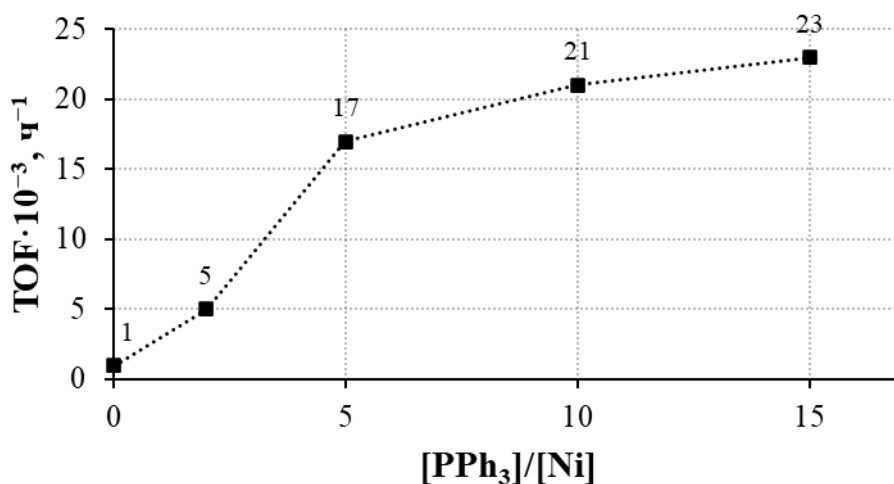


Рисунок 5. Зависимость активности каталитической системы с комплексом хлорида Ni(II) 12 от количества дополнительного лиганда (PPh₃) при 1 атм этилена

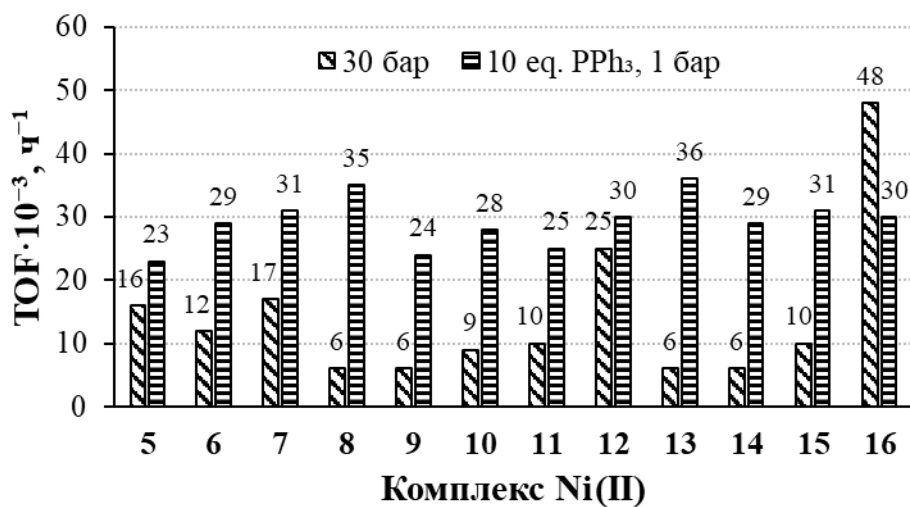


Рисунок 6. Влияние дополнительного фосфинового лиганда на активность никелевых каталитических систем с комплексами 5–16

Дальнейшие исследования этих комплексов (№22–40, таблица 11 в приложении) включали использование трифенилфосфина в качестве дополнительного лиганда [48]. Этот приём был ранее успешно применён для значительного увеличения активности и времени жизни никелевых каталитических систем с бидентатными лигандами [50, 51, 52]. На рисунке 5 приведены результаты серии экспери-

ментов по оптимизации соотношения фосфиновой добавки к никелю; установлено, что максимальная активность достигается при использовании 10 экв. PPh_3 . Также авторами на соединении **12** был подобран новый оптимум по молярному соотношению Al/Ni , который составил 300 единиц (№29, 34–36, таблица 11 в приложении) [48].

Как видно из диаграммы на рисунке 6, влияние PPh_3 на активность согласуется с ранее полученными данными для каталитических систем на основе бидентатных комплексов [48]. При добавлении к ним трифенилфосфина продемонстрировали значительный прирост активности даже в значительно более мягких условиях проведения реакции олигомеризации (1 бар давления этилена против 30 бар без трифенилфосфина. Эксперименты с солигандом при 30 бар давления этилена для каталитических систем с комплексами **9**, **12**, **13** и **16** (№37–40, таблица 11 в приложении) показали прирост в активности всех практически на 2 порядка (в 65, 44, 191 и 28 раз соответственно, № 37–40, таблица 11 в приложении).

По предположениям авторов [48], далеко не бесспорным, прирост активности объясняется, обратимой координацией PPh_3 с никелем, что стабилизирует каталитически активные центры в отсутствие молекулы этилена. По их мнению, это предположение косвенно объясняет необходимость внесения трифенилфосфиновой добавки в неэквивалентном количестве. Максимальная активность была достигнута снова на каталитической системе с наиболее стерически загруженным комплексом **16** и составила $1340 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, однако зависимость от заместителей R^1 и R^2 в иминофенантролиновом лиганде была уже не столь значимой, как в экспериментах без трифенилфосфина. При этом их влияние на селективность процесса становится более ярко выраженным.

Воздействие трифенилфосфина на селективность протекания реакции олигомеризации отражено на диаграмме (Рис. 6). В большинстве случаев селективность по бутеновой фракции C_4 падает на 20–50%. И стерические факторы заместителей в лиганде здесь начинают играть решающую роль: каталитические системы на основе координационных соединений Ni(II) с альдиминовыми лигандами **5–7** показывают большее падение селективности по сравнению с системами,

где в качестве лигандов для никелевых комплексов выступают метилкетимины **9**, **10**, **12** или фенилкетимины **13–16**. Увеличение объёма заместителей R^1 также снижает селективность катализатора по бутенам и увеличивает выход гексеновой фракции. Каталитические системы на базе комплексов с электронно-акцепторными фторными группами в *орто*-положениях ароматического кольца при атоме азота иминногруппы **8** и **13** особо чувствительны к наличию вспомогательного фосфинового лиганда и с ним производят смесь C_4/C_6 1,60 и 1,15 к 1, соответственно, тогда как в его отсутствии соотношение бутеновой фракции к гексеновой в продуктах примерно одинаковое для обеих систем и составляет 5,9 к 1.

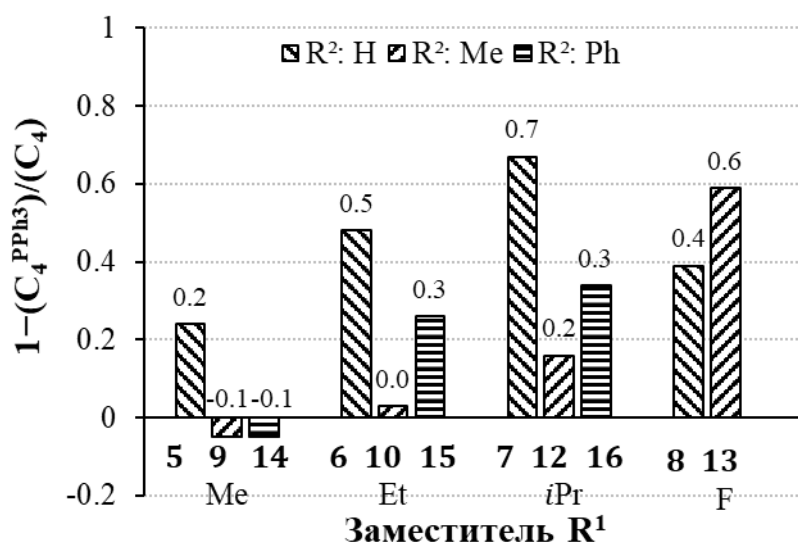


Рисунок 7. Влияние дополнительного фосфинового лиганда на селективность никелевых каталитических систем с комплексами **5–10**, **12–16**

Каталитические системы на основе комплексов хлорида никеля(II) с 2-арилимино-9-фенил-1,10-фенантролиновыми лигандами

Подробное исследование влияния дополнительного фосфинового лиганда на каталитические системы (№41–71, таблица 11 в приложении) группа В.-Х. Суня провела в своей следующей работе [53] на прекатализаторах **17–22** с модифицированными фенантролиновыми лигандами (рисунок 8).

При добавлении трифенилфосфина к этой каталитической системе её активность, как и в случае комплексов **5–16** увеличивалась на порядки, однако соотношение бутеновой к гексеновой фракции при использовании данного типа ком-

плексов перестало зависеть от заместителей в лиганде (массовые доли фракций — $C_4 = 98\%$ и $C_6 = 2\%$). Небольшое, в пределах одного процента, увеличение доли гексенов наблюдалось при более длительных часовых экспериментах.

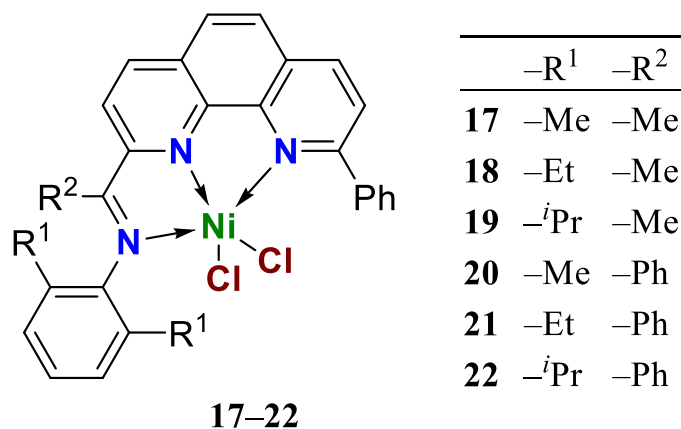


Рисунок 8. Комплексы хлорида Ni(II) с
2-арилимино-9-фенил-1,10-фенантролиновыми лигандами **17–22**

Наибольшую активность без использования PPh_3 ($8 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) одновременно с высокой селективностью по бутену-1 (97%) удалось достичь на каталитической системе с комплексом **21** при давлении этилена 10 атм и 30°C , в ходе олигомеризации за 30 минут (№64, таблица 11 в приложении). Ряд значений активностей никелевых каталитических систем, достигнутые при этих же условиях с использованием 20 эквивалентов трифенилфосфина, представлены на диаграмме (Рис. 9, слева). Как видно в случае комплексов **20–22** с фенильным заместителем R^2 в лиганде, активность катализатора плавно нарастает с ростом объёма алкильных фрагментов в R^1 . Для $R^2 = \text{Me}$ пик активности приходится на систему с соединением **18** с этильным заместителем в *o*-положениях фенильного кольца.

Селективность по бутену-1, отражённая на диаграмме (Рис. 9, справа), также коррелирует со свойствами заместителей в лиганде: при $R^2 = \text{Me}$ рост массовой доли α -изомера в бутеновой фракции с увеличением объёма R^1 практически линейный, для $R^2 = \text{Ph}$ наоборот, более объёмные заместители R^1 слегка снижают долю бутена-1 в продукте реакции олигомеризации этилена. Также немаловажную роль в селективности протекающего процесса играет температура, при которой он проводится. Так в ходе экспериментов с соединением **21** её повышение или понижение относительно оптимума в 20°C приводит к понижению активности и по-

вышению селективности по бутену-1 без затрагивания соотношения C_4 фракции к C_6 .

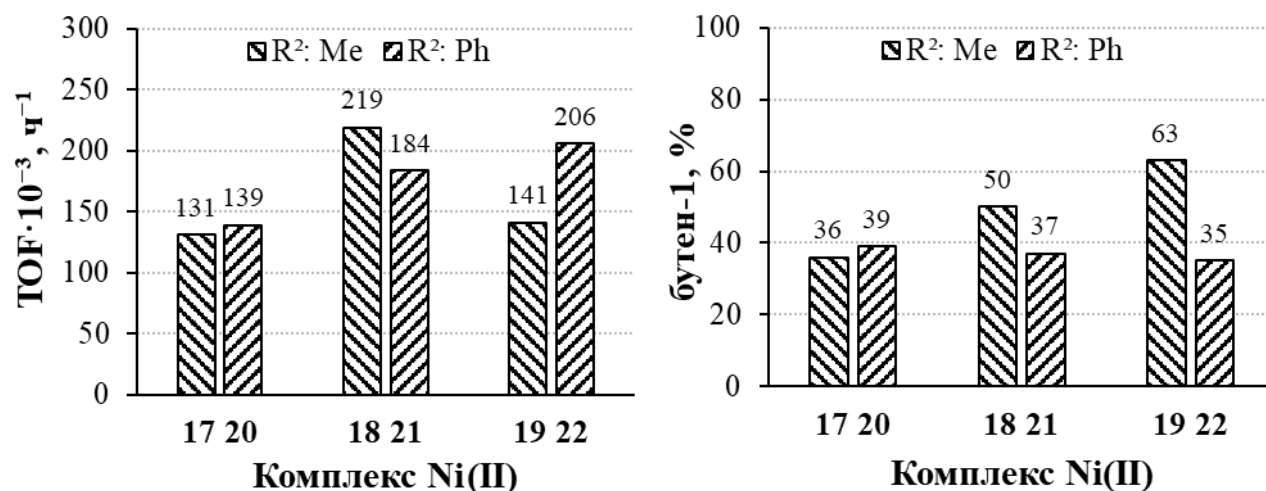


Рисунок 9. Сравнение каталитической активности (слева) и селективности (справа) систем с прекатализаторами **17–22** и 20 эквивалентами PPh_3

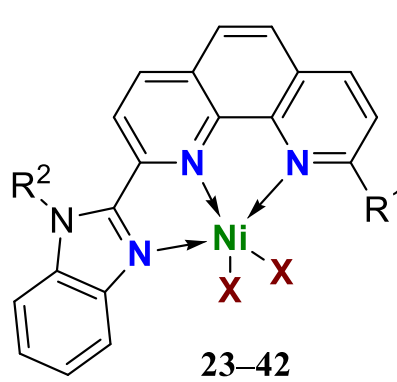
Результаты реакций олигомеризации этилена на каталитических системах с другими двухвалентными металлами, с таким же лигандным окружением, при отдельно подобранных оптимальных условиях [53], вновь подтвердили значительное превосходство в активности систем на базе никелевых прекатализаторов (Активность: $Ni > Co \gg Fe$), хотя и при сильном снижении селективности по бутену-1 (Доля бутена-1 в C_4 фракции: $Fe > Co \gg Ni$).

Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с бензимидазолфенантролиновыми лигандами

Так как каталитические системы на основе комплексов $Ni(II)$ с 2-имино-1,10-фенантролиновыми и 2-(2-бензимидазол)-6-пиридиновыми лигандами хорошо себя зарекомендовали в качестве высокоактивных катализаторов олигомеризации этилена в группе В.-Х. Суня были синтезированы и протестированы новые комплексы **23–42**, совмещающие в лиганде одновременно бензимидазольный и фенантролиновый фрагменты (Рис. 10) [54].

Результаты, полученные при оптимальных условиях (№130, 142–161, таблица 11 в приложении) для каталитических систем с данными прекатализаторами, отражены на диаграмме (Рис. 11). Комплексы **28** и **38** с лигандом, содержащим за-

местители R^1 , $R^2 = H$, показывают в разы большую активность ($452 \cdot 10^3$ и $359 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) по сравнению со всеми остальными, даже без применения дополнительных фосфиновых лигандов.



	$-R^1$	$-R^2$	$-X$
23	–Me	–H	–Cl
24	–Me	–Me	–Cl
25	–Me	–Et	–Cl
26	–Me	– <i>i</i> Pr	–Cl
27	–Me	–Bu	–Cl
28	–H	–H	–Cl
29	–H	–Me	–Cl
30	–H	–Et	–Cl
31	–H	– <i>i</i> Pr	–Cl
32	–H	–Bu	–Cl

	$-R^1$	$-R^2$	$-X$
33	–Me	–H	–Br
34	–Me	–Me	–Br
35	–Me	–Et	–Br
36	–Me	– <i>i</i> Pr	–Br
37	–Me	–Bu	–Br
38	–H	–H	–Br
39	–H	–Me	–Br
40	–H	–Et	–Br
41	–H	– <i>i</i> Pr	–Br
42	–H	–Bu	–Br

Рисунок 10. Комплексы хлорида и бромиды Ni(II) с

2-(бензимидазол-2-ил)-1,10-фенантролиновыми лигандами **23–42**

Можно отметить, что введение метильной группы в фенантролиновый фрагмент лиганда ($R^1 = \text{Me}$) заметно снижает активность получаемых каталитических систем по сравнению с $R^1 = H$. При этом на селективности по бутенам-1 данная модификация сказывается благоприятно: 86% α -изомера в бутеновой фракции на системах с прекатализаторами **23–27** и **33–37** при $R^1 = \text{Me}$ против 69% на **28–32** и **38–42** при $R^1 = H$.

Катализаторы с комплексами **23**, **33**, **28** и **38**, содержащие N–H связь в бензимидазольном фрагменте лиганда, показывают большую активность по сравнению N-алкильными аналогами. По мнению авторов [54], это заслуга формирующегося отрицательного заряда на атоме азота после взаимодействия с Et_2AlCl , и образующийся при этом анионный амидный комплекс увеличивает активность каталитической системы.

Результаты изучения влияния уходящего галогенид-иона в комплексе согласуются с ранее полученными данными [48], бромидные комплексы за счёт лучшей растворимости, по мнению авторов, практически во всех случаях приводят к чуть

более активным и чуть менее селективным каталитическим системам по бутену-1 (Рис. 12). Исключение по активности составил только сверхактивный комплекс с незамещённым лигандом, в данном случае хлоридный прекализатор **28** более, чем на 25%, превосходит бромидный **38**.

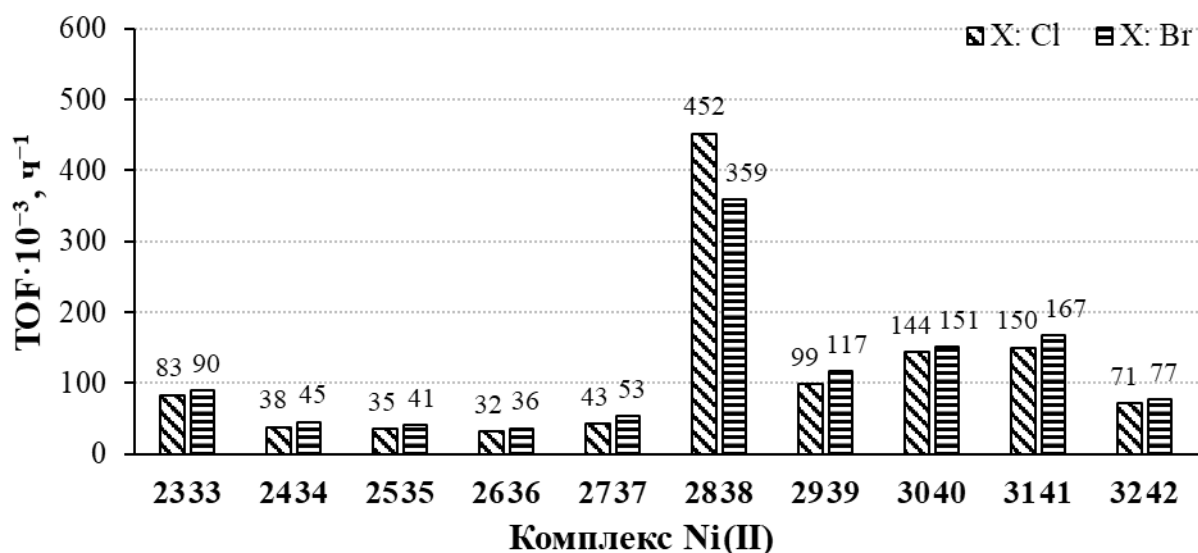


Рисунок 11. Сравнение активности каталитических систем с хлоридными комплексами Ni(II) **23–32** и бромидными **33–42**

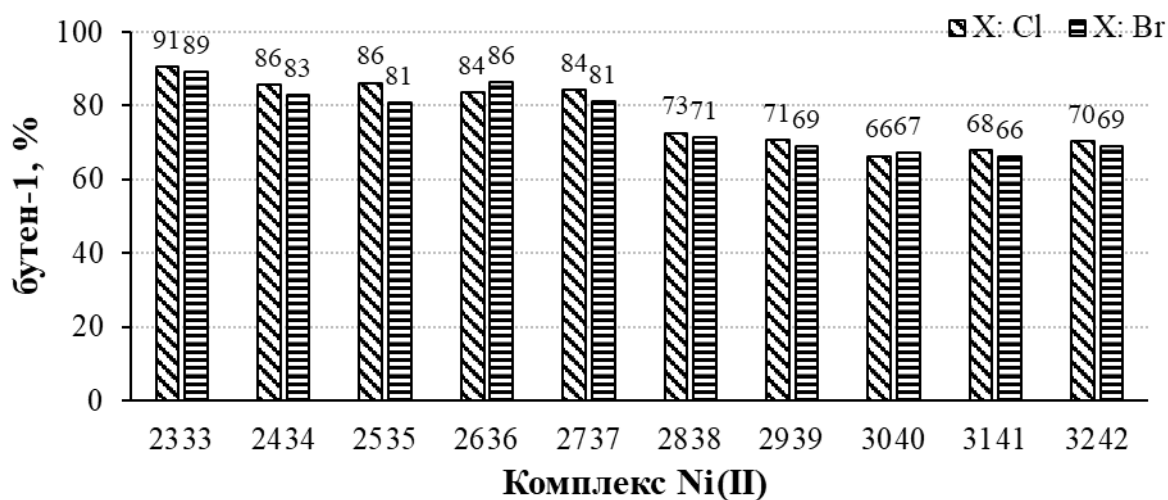


Рисунок 12. Сравнение селективности каталитических систем по бутену-1 с хлоридными комплексами Ni(II) **23–32** и бромидными **33–42**

Для подтверждения большей эффективности использования Et₂AlCl в качестве сокатализатора по сравнению с другими популярными активаторами, группа В.-Х. Суня провела ряд экспериментов на прекализаторах **28** и **37** [54], результаты которых представлены на диаграмме (Рис. 13). Как видно, даже при чрезмерно высоком соотношении [Al]/[Ni], обычно применяемом при работе с мети-

лалюмоксанами, системы, активированные ДЭАХ, показывает колоссальный отрыв по активности от каталитических систем, активированных MAO. При этом значимого влияния на селективность, как по длине цепи, так и по местоположению двойной связи отмечено не было (наиболее сильное отличие доли бутена-1 в 10% было между MAO и ДЭАХ в пользу последнего). Результаты работ по оптимизации условий катализа для систем на прекатализаторе **28** по молярному соотношению $[Al]/[Ni]$ (№116–120, таблица 11 в приложении) показали незначительное снижение доли бутеновой фракции с 93% при 200 эквивалентах до 89% при 1000 эквивалентах. Падение доли α -C₄ было чуть более ярко выраженным: с 78% до 66% соответственно.

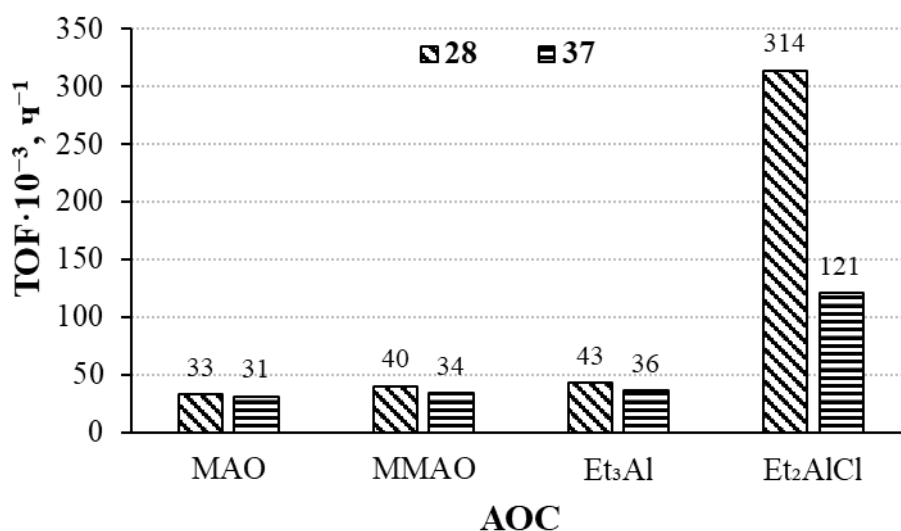


Рисунок 13. Тесты активности каталитических систем на прекатализаторах **28** и **37** с различными алюминийорганическими активаторами ($[Al]/[Ni] = 1000$)

Проведённые тесты с добавлением 20 эквивалентов трифенилфосфина к каталитическим системам с прекатализаторами **24**, **28**, **29** и **33** позволили им преодолеть планку по активности в $1000 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Наилучший результат показала система на базе комплекса **29** с десятикратно возросшей активностью до $1408 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Каталитические системы на основе комплекса хлорида никеля(II) с фенантролинметилкарбимидатным лигандом

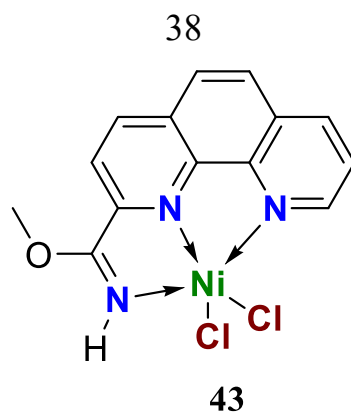


Рисунок 14. Комплекс хлорида Ni(II) с 2-метоксимидаат-1,10-фенантролиновым лигандом **43**

Развивая тему олигомеризации этилена на комплексах Mn и Co, группа Суна получила и протестировала (№130–143, таблица 11 в приложении) никелевый прекатализатор **43** (Рис. 14) [55].

Наилучшая достигнутая активность каталитической системы с комплексом **43** составила $31 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при 30°C, 10,1 бар и соотношении $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 200$ за 30 минут. Селективность по бутеновой фракции достигла 91 %, при этом в смеси олигомеров присутствовало довольно значимое количество октенов — 3%. Массовая доля α -изомера в C₄-олигомерах при указанных выше условиях достигла 84%. Следует подчеркнуть — никелевые прекатализаторы многократно превзошли по активности свои кобальтовые и марганцевые аналоги ($\text{Ni} \gg \text{Co} > \text{Mn}$).

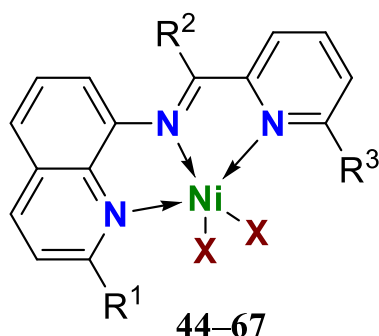
4.5.2. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с хинолиновыми лигандами

Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с пиридинхинолиновыми лигандами

Следующим объектом для каталитических исследований группы В.-Х. Суны стал ряд комплексов Ni(II) **44–67** с лигандами на основе замещённых (Е)-1-(2-пиридил)-N-(8-хинолил)метаниминов (Рис. 15) [56].

В качестве активатора комплексов никеля авторами этой работы был использован ДЭАХ, доказавший свою эффективность в предыдущих работах. Оптимальные условия при проведении олигомеризации этилена были определены из экспериментов на прекатализаторах **49** и **56** (№144–161, таблица 11 в приложении). Максимальной активности авторам удалось добиться при соотношении

$[Al]/[Ni] = 500$, $T = 20^\circ C$ и $P = 30$ атм. В этих условиях ими были протестированы свойства всех остальных комплексов (№ 162–185 в таблице 10).



	$-R^1$	$-R^2$	$-R^3$	$-X$		$-R^1$	$-R^2$	$-R^3$	$-X$
44	–H	–H	–H	–Cl	56	–H	–H	–H	–Br
45	–Me	–H	–H	–Cl	57	–Me	–H	–H	–Br
46	–H	–H	–Me	–Cl	58	–H	–H	–Me	–Br
47	–Me	–H	–Me	–Cl	59	–Me	–H	–Me	–Br
48	$-iPr$	–H	–H	–Cl	60	$-iPr$	–H	–H	–Br
49	$-iPr$	–H	–Me	–Cl	61	$-iPr$	–H	–Me	–Br
50	$-tBu$	–H	–H	–Cl	62	$-tBu$	–H	–H	–Br
51	$-tBu$	–H	–Me	–Cl	63	$-tBu$	–H	–Me	–Br
52	–Cy	–H	–H	–Cl	64	–Cy	–H	–H	–Br
53	–Cy	–H	–Me	–Cl	65	–Cy	–H	–Me	–Br
54	–H	–Me	–H	–Cl	66	–H	–Me	–H	–Br
55	–H	–Ph	–H	–Cl	67	–H	–Ph	–H	–Br

Рисунок 15. Комплексы хлоридов и бромидов Ni(II) с
(Е)-1-(2-пиридил)-N-(8-хинолил)метаниминовыми лигандами **44–67**

Различные заместители R^1 , R^2 и R^3 в лиганде, как и в случае с прекатализаторами на основе фенантролинов, не оказывали какого-нибудь значительного влияния на селективность протекания реакции олигомеризации этилена по длине цепи (продукты: $C_4 = 96\%$ и $C_6 = 4\%$). Однако само изменение лигандного каркаса с фенантролина на хинолин благоприятно сказалось на селективности по фракции бутенов, повысив её в среднем на 8–10%. Контроль над активностью, напротив, регулируется изменением объёма заместителей в лиганде и в достаточно широком диапазоне. Причём как для хлоридных, так и для бромидных комплексов с большим отрывом доминируют каталитические системы с прекатализаторами **44** и **56** с незамещёнными лигандами ($146 \cdot 10^3$ и $170 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Наименее активными ($24 \cdot 10^3$ и $49 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) оказались системы на базе комплексов **46** и **59**, с заместителем $R^3 = \text{Me}$. Следует отметить, что для схожего по местоположению относительно реакционного центра заместителя R^1 настолько резкое снижение каталитической активности при введении метильной группы было нехарактерно (**46** — $72 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ и **59** — $95 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Введение в лиганд в положение R^2 более сильных донорных и объём-

ных заместителей таких, как метил и фенил заметно снижает активность вплоть до $38 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ у прекатализатора **55** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$ и $R^3 = \text{H}$). По мнению авторов, активность катализаторов в зависимости от заместителей в лиганде связана с двумя противоположными эффектами: стерическими затруднениями для подхода мономера к активному центру (активность снижается) и одновременно стабилизацией активного центра (активность повышается).

В этой же работе приводятся результаты изучения влияния природы галогена на каталитическую активность систем с хинолинпиридиновыми прекатализаторами. Полученные данные говорят о том, что бромидные прекатализаторы, как правило, показывают более высокую активность в реакции олигомеризации по сравнению с хлоридными аналогами (Рис. 16). Этот вывод согласуется данными, полученными для систем с фенантролиновыми комплексами никеля, рассмотренными ранее.

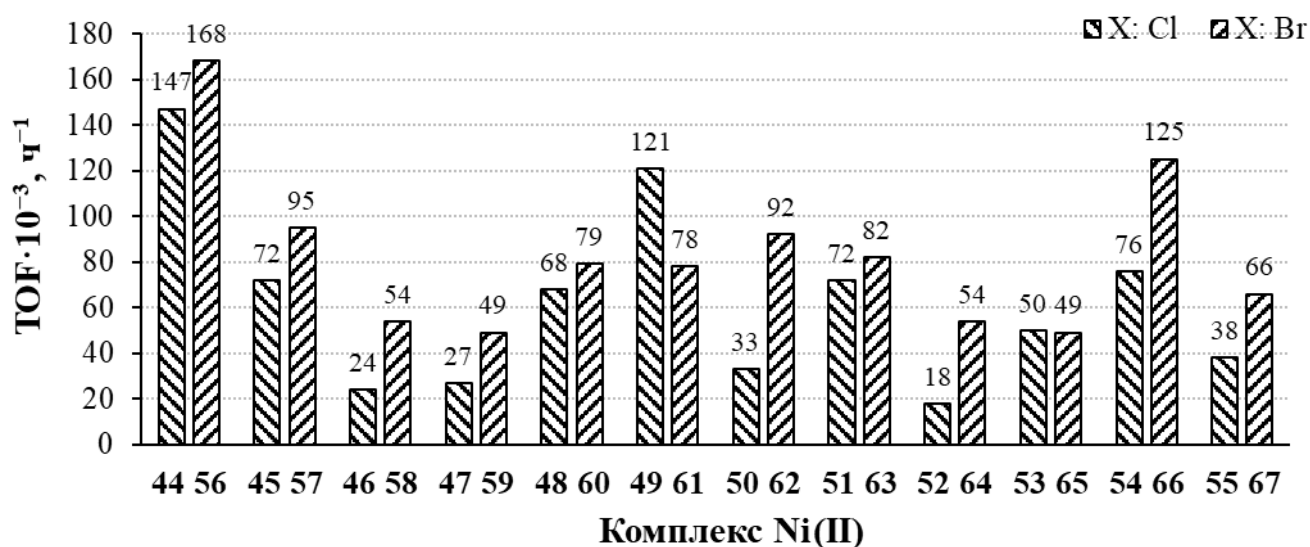


Рисунок 16. Сравнение активности каталитических систем с хлоридными комплексами Ni(II) **44–55** и бромидными **56–67**

Так как основной целью изучения никелевых комплексов применительно к потребностям промышленности является желание получить системы, которые проявляли бы не только высокую каталитическую активность, но и были способны производить индивидуальные олефины, в частности линейные α -изомеры. В работе последняя характеристика системы представлена в виде про-

цента бутена-1 в C_4 фракции [56]. В данном случае он слабо зависит от природы заместителей, однако весьма высок и составляет 89 %. В то же время условия проведения реакции играют ключевую роль в этом действии, сильно снижая долю α -бутена до 71% при высоких соотношениях активатора, например ($[Al]/[Ni] = 700$ — 1- $C_4 = 71\%$ (№155, таблица 11 в приложении)) или при повышенной температуре ($T = 80^\circ C$ — 1- $C_4 = 64\%$ (№161, таблица 11 в приложении)), не затрагивая массового процента самой бутеновой фракции.

В.-Х. Сунь и др. в этой работе первыми изучили влияние дополнительных фосфиновых лигандов различных составов на свойства каталитических систем с комплексами никеля, стабилизированных тридентатными лигандами (№186–210, таблица 11 в приложении). Из-за того, что долгое время считалось, что трифенилфосфиновый вспомогательный лиганд в катализаторах SHOP-типа только стабилизирует никелевый центр, исследования его роли в процессе катализа начались сравнительно поздно.

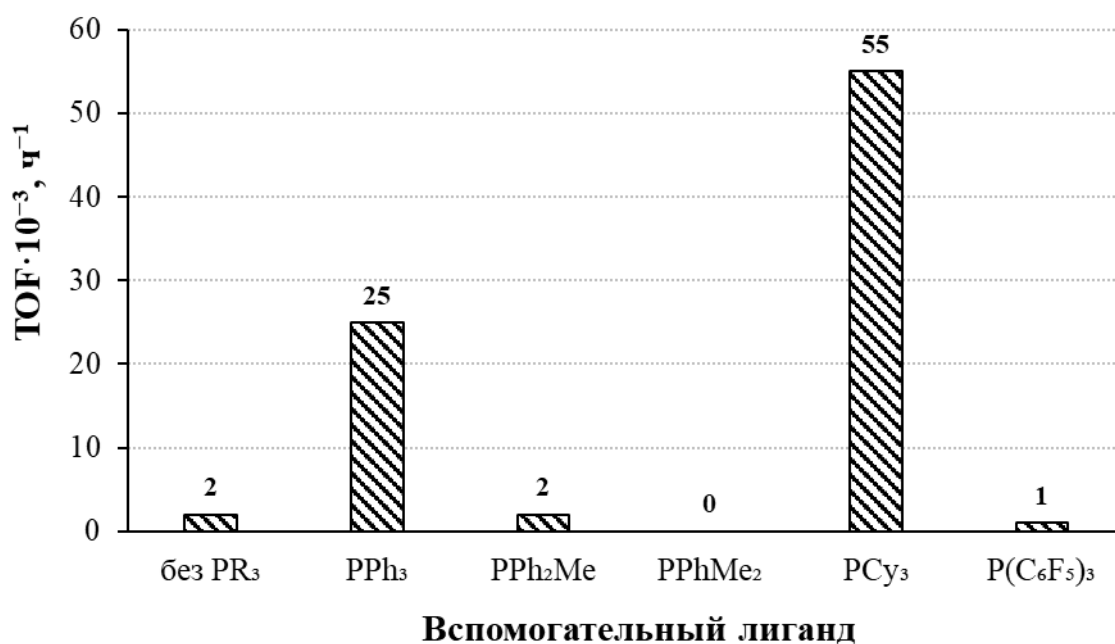


Рисунок 17. Сравнение каталитической активности прекатализаторов 56 с 25 эквивалентами PR_3

Группа Браунштейна в 1998 году на основе детальных исследований различных фосфиновых лигандов в качестве дополнительных к бидентантным SHOP-катализаторам предложила механизм, в котором иницилирующая стадия заключа-

лась в диссоциации фосфинового лиганда от гидридного комплекса с образованием $14-e^-$ нестабильной частицы, которая, присоединяя к себе этилен, индуцировала рост цепи. А повторная координация трифенилфосфина вызывала обрыв цепи по механизму β -гидридного элиминирования. В результате этого, плохо координирующиеся фосфины, например, PPh_3 или $PTol_3$ приводят к получению более высокомолекулярных олефинов и повышению активности, тогда как хорошо координирующиеся Me_3P и $PhMe_2P$ способствуют образованию низкомолекулярных продуктов с низким выходом [53]. Для того, чтобы понять, насколько данное наблюдение справедливо по отношению к полученным тридентатным прекатализаторам 44–67, группа В.-Х. Суня исследовала влияние добавок ряда фосфинов, различающихся по стерическим и электронным характеристикам.

Как видно из диаграммы (Рис. 17), активность каталитических систем в зависимости от природы вспомогательного лиганда хорошо согласуется с механизмом, выдвинутом Браунштейном. Действительно, самая высокая активность была достигнута на каталитической системе с наиболее объёмным трициклогексилфосфином ($56 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), наименьшая — на небольшом и более основном, диметилфенилфосфине ($0,4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Результаты с $P(C_6F_5)_3$ оказались для авторов неожиданными: по всей видимости, высокая электроноакцепторность заместителей не даёт этому фосфиновому лиганду возможности донировать электроны на орбитали никеля, и координация для стабилизации переходных состояний становится невозможной. При этом заметных отличий в селективности относительно соотношения C_4/C_6 не было. В то же время при проведении реакций олигомеризации в течение полутора часов в присутствии PPh_3 или Su_3P процент выхода бутена-1 заметно снижался до 5 и 7%, соответственно, с одновременным ростом в смеси фракции C_6 . Согласно предположениям авторов, полученный результат свидетельствует о протекании в системе реакций изомеризации и роста цепи, скорости которых растут с увеличением времени проведения процесса.

Каталитические системы на основе комплексов галогенидов никеля(II) с арилиминхинолиновыми лигандами

Нерассмотренный ранее тандем бензимидазола с хинолином был представлен в следующей работе группы под руководством В.-Х. Суна [57]. Составы полученные в этом исследовании комплексов **68–78** показаны на рисунке 18. Сравнение влияния лигандного окружения на каталитические свойства прекатализаторов (№211–228, таблица 11 в приложении) происходило при условиях, оптимизированных для комплекса **68** — 20 °С, [Al]/[Ni] = 200 и 10 атм (№211–218, таблица 11 в приложении).

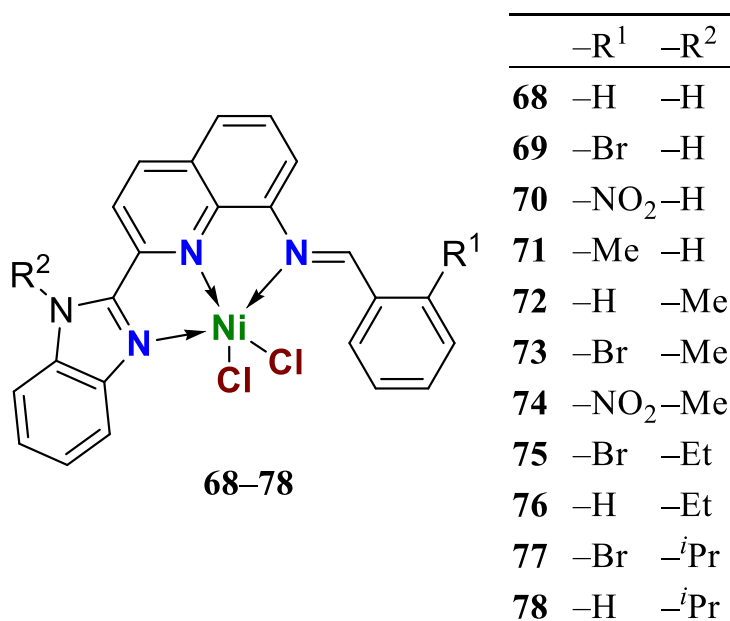


Рисунок 18. Комплексы хлорида Ni(II) с

(E)-N-[2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-8-хинолил]-1-(2-пиридил)метанимин лигандами **68–78**

Заместитель R¹, несмотря на удалённость от реакционного центра, оказывает значительное влияние на активность, которая заметно снижается в ряду — H > –Me > –Br > –NO₂ (257·10³, 224·10³, 159·10³ и 124·10³ ч^{–1} соответственно) согласно росту электроотрицательности данных групп (№218–221, таблица 11 в приложении). На эту тенденцию введение различных по объёму алкильных групп в R² влияния не оказывало. Однако при сравнении между собой влияния заместителя R² на активность при R¹ = H, наибольшую активность (257·10³ ч^{–1}) снова показала каталитическая система на базе комплекса **68** со связью N–H. Алкилирование бензимидазольного атома также приводит к падению активности, но уже в порядке убывания объёма заместителей. Какого-либо особо сильного влияния на селективность при этих замещениях авторами отмечено не было (продукты реакций

№218–228, таблица 11 в приложении, $C_4=91\%$ и $C_6=9\%$, доля α -изомеров в бутеновой фракции 87%). Помимо прочего, авторами было отмечено, что комплексы, собирающиеся с двумя лигандами на один металл, были полностью неактивными, вероятно, из-за невозможности подхода мономера к каталитическому центру.

Каталитические системы на основе комплексов никеля(II) с анионными аминхинолиновыми лигандами

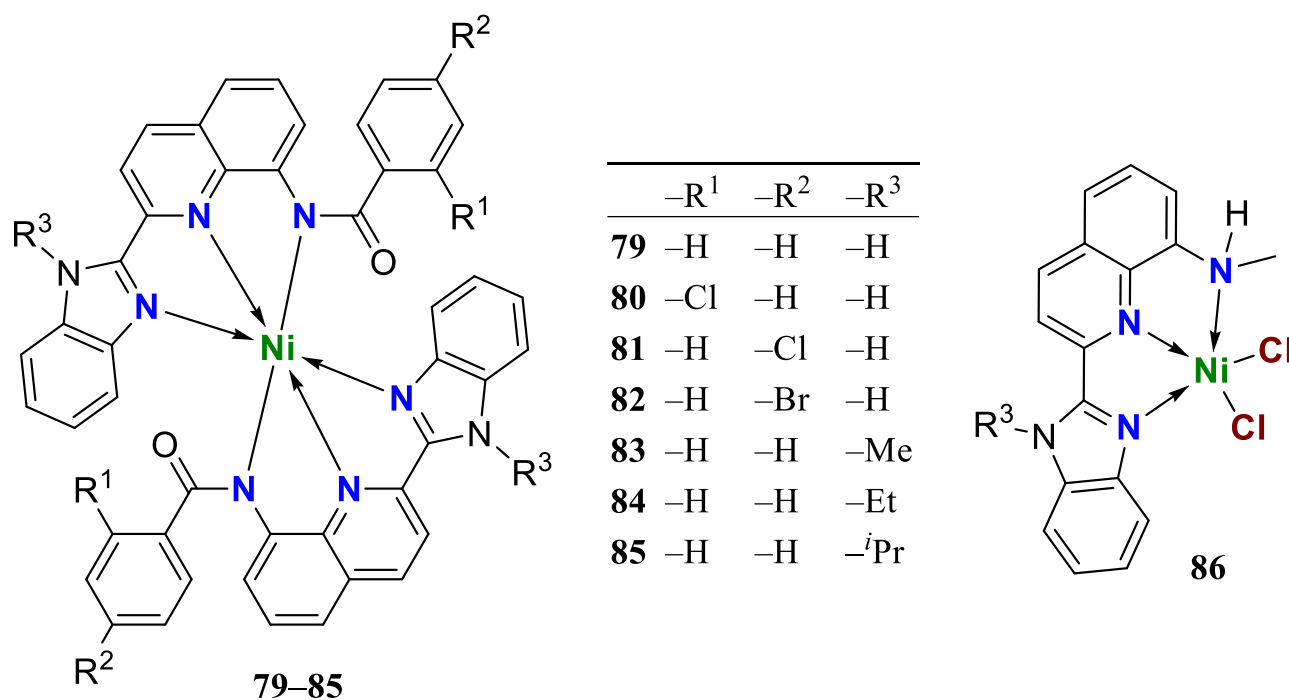


Рисунок 19. Комплексы Ni(II) с *N*-[2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-8-хинолил]бензамидными лигандами **79–85** и 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-*N*-метил-хинолил-8-аминным лигандом **86**

Результаты исследований каталитических свойств систем с участием данных комплексов опубликованы в работе [58]. Все рассмотренные в ней соединения **79–85** содержат два лиганда на атом металла. Их химическая структура и составы отображены на рисунке 19. Все прекатализаторы тестировались при одинаковых условиях эксперимента (№ 229–241, таблица 11 в приложении) и результаты тестов показывают, что все они уступают в активности системе с комплексом **86**, содержащими один лиганд на атом металла ($272 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, №251, таблица 11 в приложении). Наилучшего результата по активности ($228 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) среди билигандных комплексов удалось достичь на соединении **79** с минимально стерически загру-

женным лигандом. Наибольшая селективность, как по бутеновой фракции ($C_4=94\%$), так и по доли бутена-1 ($1-C_4=80\%$) была достигнута на прекатализаторе **85**.

4.5.3. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов Ni(II) с пиридиновыми лигандами

Каталитические системы на основе комплексов хлорида Ni(II) с 2-бензимидазол-6-арилиминпиридиновыми лигандами

Результаты исследования каталитических систем на основе комплексов никеля с производными пиридина, опубликованные в [61], приводятся на рисунке 20, №254–276 и таблице 10 приложения). Как видно из диаграммы (Рис. 21), активность соединений **87–91** напрямую зависит от объёма алкильного R-заместителя и достигает $4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при $R = i\text{Pr}$. Такое поведение авторы объясняют тем, что с каталитическим центром помимо этилена, могут взаимодействовать и другие реакционноспособные частицы, дезактивируя его. Действительно, в работе Гибсона и сотр. [62] показано, что взаимодействие бисиминопиридинных комплексов кобальта и железа с алкилалюминиевым сокатализатором и деактивация катализаторов происходит тем проще, чем меньше стерически загружены арильные заместители [59].

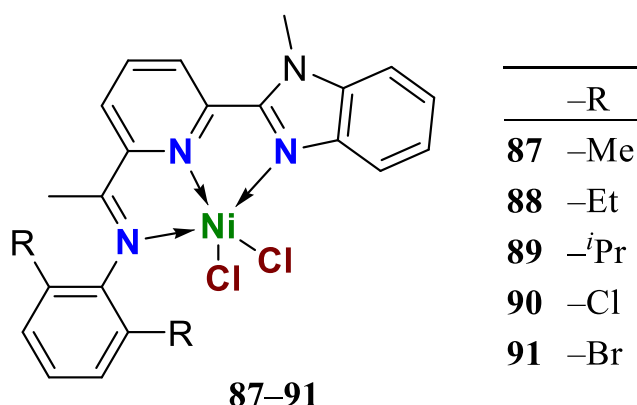


Рисунок 20. Комплексы хлорида Ni(II) с 2-(1-метил-2-бензимидазолил)-6-(1-арилиминоэтил)пиридиновыми лигандами **87–91**

Введение электронно-акцепторных заместителей в *o*-положения арильного фрагмента резко повышает активность прекатализаторов, и на комплексе **91** с

$R = Br$ она достигает $12 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. По мнению авторов, это связано с тем, что активный никелевый центр становится менее электрононасыщенным и активнее присоединяет к себе молекулы этилена. Однако по всей видимости объём галогена также играет роль, и больший атом брома при меньшей электроотрицательности продуцирует увеличенную по сравнению с хлором активность. Селективность по длинам цепи по-прежнему кардинально не зависит от заместителей и составляет 93% для бутеновой фракции и 6% для гексеновой фракции, с незначительной примесью октенов (менее 0,3%).

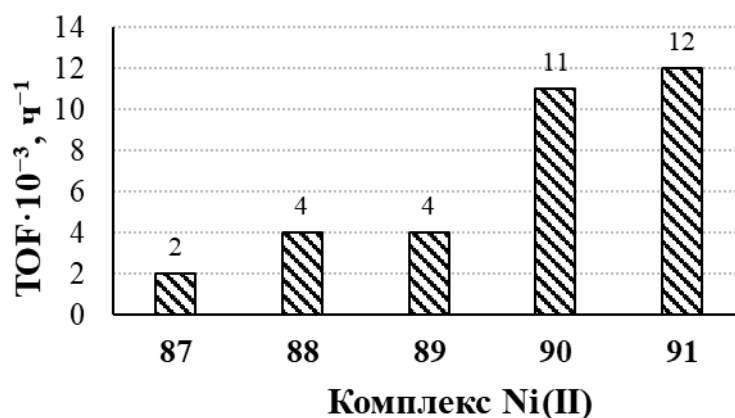


Рисунок 21. Сравнение каталитической активности прекатализаторов **88–92**

Добавление 10 эквивалентов трифенилфосфина к каталитической системе (№267 и 268 на прекатализаторах **89** и **90**, таблица 11 в приложении) ожидаемо привело к росту активности в 10 раз ($49 \cdot 10^3$ и $67 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и к увеличению доли более высокомолекулярных продуктов (процент гексеновой фракции вырос почти в 2 раза, до 15 и 11%, что не противоречит теории Браунштейна).

Также авторами были проведены на соединении **90** температурные эксперименты (№260, 264–266, таблица 11 в приложении), результаты которых согласуются с подобными исследованиями на других соединениях, рассмотренными в данном литературном обзоре. Как видно на графике (Рис. 22), с ростом температуры доля более высокомолекулярных продуктов стабильно увеличивается, и при 80°C процент гексеновой фракции превышает 20%. Однако никелевые катализаторы при слишком сильном повышении температуры в значительной степени деактивируются (график на рисунке 23), что не даёт возможности влиять на селективность процесса в широких пределах. За счёт ускорения всех реакций с ростом

температуры изомеризация во внутренние олефины тоже протекает быстрее, и массовая доля бутена-1 в C_4 -фракции также сильно падает (№154, 159–161, таблица 11 в приложении, на прекатализаторе **56**): с 94% при 20 °С до 64% при 80 °С.

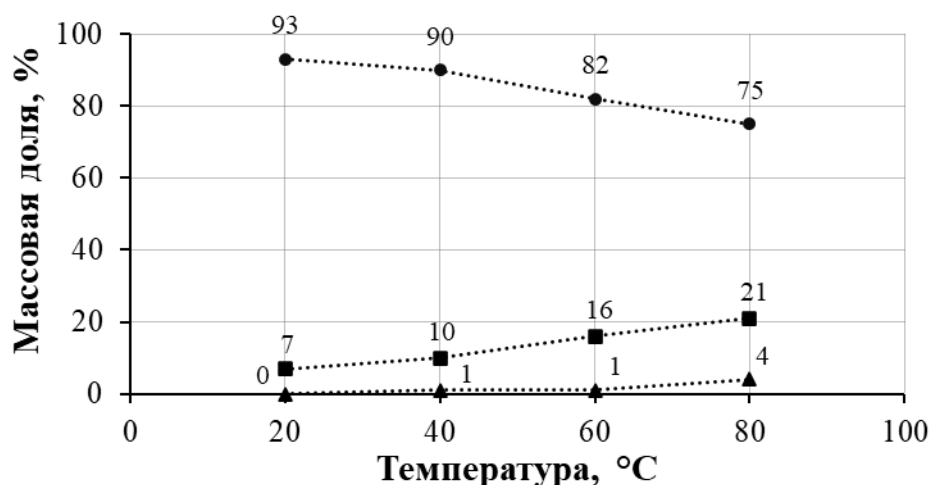


Рисунок 22. Влияние температуры на селективность прекатализатора **90**

(● — бутеновая фракция, ■ — гексеновая фракция и ▲ — октеновая фракция)

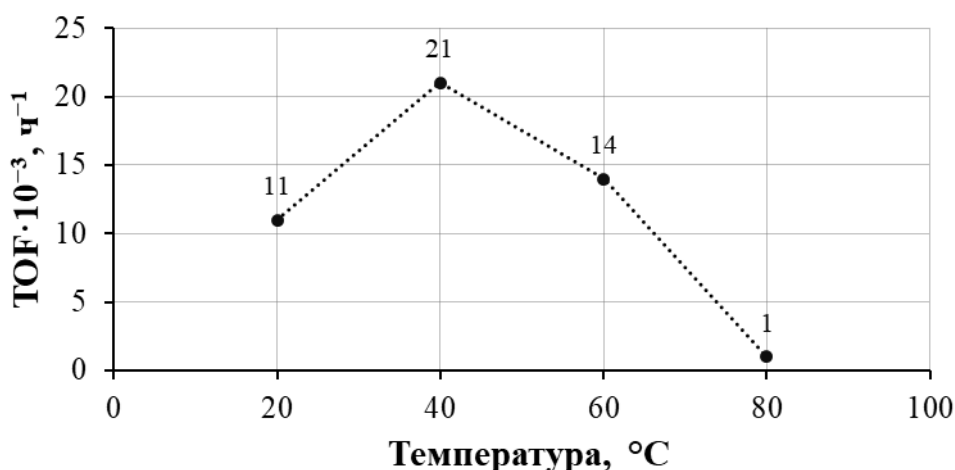


Рисунок 23. Влияние температуры на активность прекатализатора **90**

Немаловажное значение для каталитической системы, определяющей ее свойства, является количество алюминийорганического активатора, добавленное к прекатализатору, обычно выражающееся в виде отношения их мольных долей. В данной работе его влияние на активность и селективность каталитических систем на основе комплексов с NNN-тридентатными лигандами было исследовано с большей тщательностью, чем в других. Зависимость активности от отношения $[Al]/[Ni]$ имеет вид кривой с одним максимумом при 100 единицах, дальнейшее повышение только ухудшает активность системы (Рис. 24). Довольно крутой рост

активности при увеличении молярного соотношения $[Al]/[Ni]$ от 5 до 100, по мнению авторов, обусловлен простотой активации комплекса **90**, хотя с этим трудно согласиться, имея в виду многокомпонентность системы и резкое падение активности при дальнейшем увеличении этого соотношения.

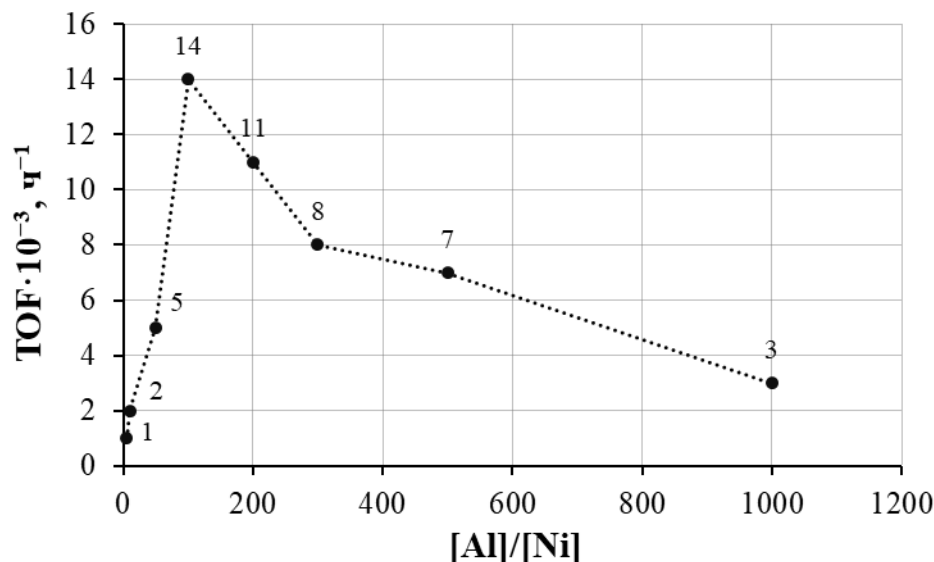


Рисунок 24. Влияние количества активатора на активность прекурсора **90**

Но, несмотря на сильную зависимость активности от количества АОС, значимого влияния на селективность протекающего процесса отмечено не было: $C_4 = 93\%$ при молярном соотношении $[Al]/[Ni]$ от 10 до 1000. Небольшое снижение выхода бутеновой фракции до 87% было зафиксировано при снижении соотношения $[Al]/[Ni]$ до 5 единиц. Доля α -бутена от количества сокатализатора, снижалась незначительно при его больших избытках.

В работе, развивающей тему пиридинных комплексов никеля с тридентатными лигандами, В.-Х. Сунь и сотр. для увеличения растворимости комплекса в неполярном толуоле ввели в бензимидазольный фрагмент вместо метила изопропильную группу и расширили ряд заместителей у арильного кольца (Рис. 25) [60].

При оптимальных условиях ($[Al]/[Ni] = 400$ и 30°C) прекурсорами демонстрировали сильную зависимость каталитических свойств от заместителей в лиганде. Увеличение стерического объёма R^1 группы в *o*-положениях арильного кольца при иминной группе **104–106** приводило к сильному падению активности и небольшому росту селективности по бутену-1 (№325–327, таблица 11 в приложе-

нии). Наилучшего результата по активности в $62 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ авторам удалось добиться на системе с соединением **108** (№322, таблица 11 в приложении). Эта же система продуцировала наибольшее количество гексеновой фракции, массовая доля которой в смеси составила 10%.

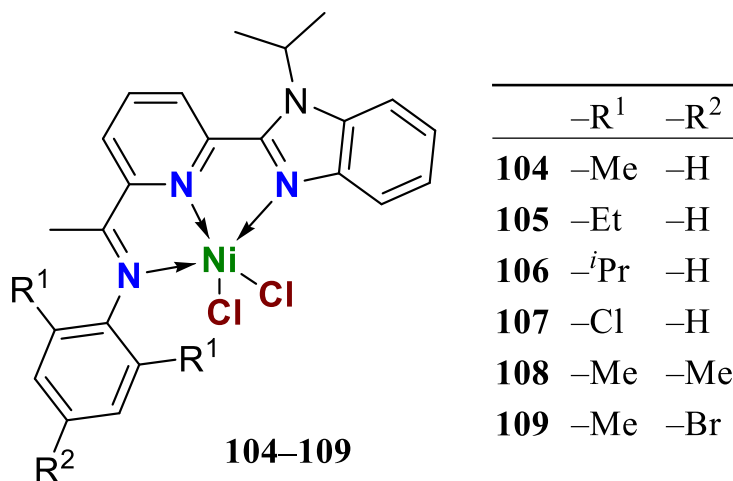


Рисунок 25. Комплексы хлорида Ni(II) с

2-(1-изопропил-2-бензимидазолил)-6-(1-арилиминоэтил)пиридинными лигандами **104–109**

При добавлении 20 эквивалентов PPh_3 к данному прекатализатору авторам удалось утроить активность ($185 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) при одновременном росте доли C_4 -фракции на 6%, что находится в противоречии с теорией Браунштейна. Авторы объясняют это следствием защиты активных центров при координации на них молекул PPh_3 (№330, таблица 11 в приложении). Введение электроноакцепторного атома хлора в положение R^1 , наоборот, понизило активность системы до минимального значения в семействе ($11 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). В целом, идея с увеличением растворимости комплексов команде В.-Х. Суня удалась и позволила поднять активность комплексов в разы по сравнению с метильными аналогами (для **104**, **105** и **106** в 24, 9 и 5 раз соответственно).

В продолжение изучения влияния NH-группы в незамещённом бензимидазоле на каталитические свойства никелевых комплексов В.-Х. Сун и сотр. синтезировали комплексы **110–121**, представленные на рисунке 26, являющиеся аналогами ранее рассмотренных соединений **104–109** [61]. Системы с их участием действительно показали лучшую активность по сравнению с *N*-алкилированными аналогами (№331–357, таблица 11 в приложении). Зависимость активности каталити-

ческой системы от объёма заместителя R^1 в лиганде осталась прежней — плановое снижение при его увеличении. Однако наличие электроноакцепторных галогенов в 2,6-положениях арильного кольца, наоборот, сильно увеличивало активность, и наиболее активными среди хлоридных и бромидных оказались прекатализаторы **114** и **120** с $R^1 = Cl$ ($108 \cdot 10^3$ и $114 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Как видно, замена «уходящего» галогенид иона на бром ожидаемо слегка повысила активность, хотя причина этого явления, по-прежнему, остаётся загадочной. Также авторами отмечается улучшенная термическая стабильность систем с этими комплексами по сравнению с системами на основе *N*-алкированных прекатализаторов. Добавление PPh_3 к **120** стандартно повысило активность системы в почти в 3 раза ($327 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и селективность по гексеновой фракции (с 6% до 11%), слегка снизив долю α -изомера в бутеновой фракции (с 82% до 76%).

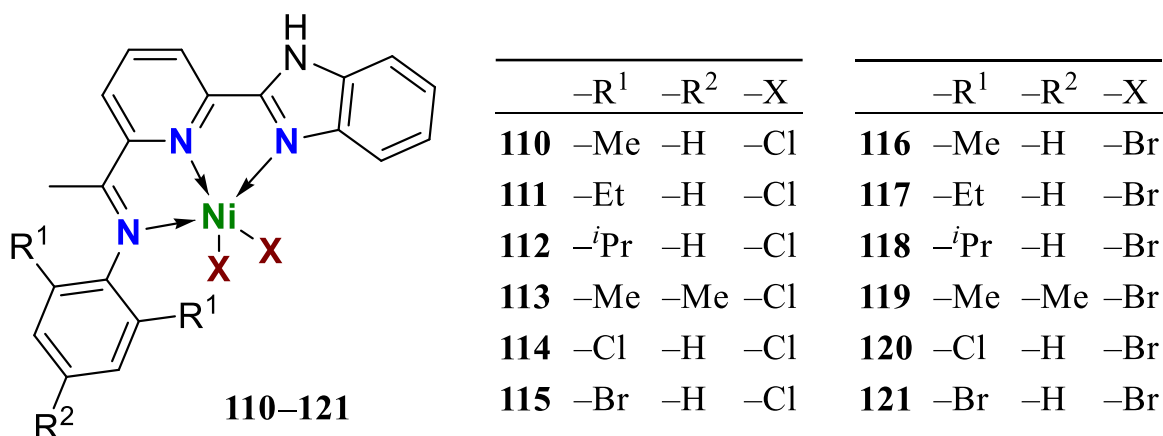
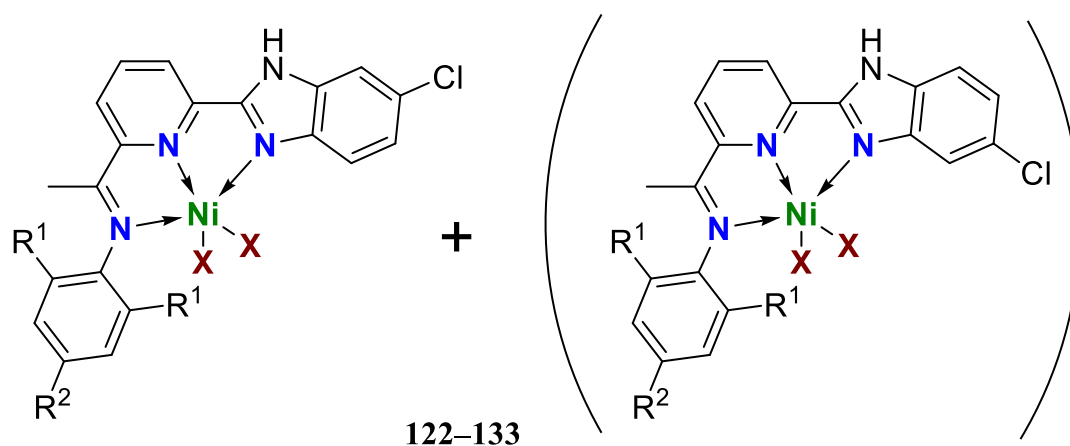


Рисунок 26. Комплексы хлорида и бромида Ni(II) с

2-(1*H*-2-бензимидазолил)-6-(1-(арилимино)этил)пиридинскими лигандами **110–121**

При введении в *пара*-положение бензольного кольца у бензимидазольного фрагмента лиганда атома хлора В.-Х. Сунь с командой получили прекатализаторы **124–133** (Рис. 27), обладающие высокой термостабильностью и позволяющие вести каталитический процесс олигомеризации с высокой активностью $3\text{--}35 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при 50 °С (№358–403, таблица 11 в приложении) [62]. Максимальная активность за 30 минут была достигнута при использовании комплекса **125** с $R^1 = Cl$ (50 °С, 10 атм и $[Al]/[Ni] = 500$) и составила $923 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. В целом, каталитические системы

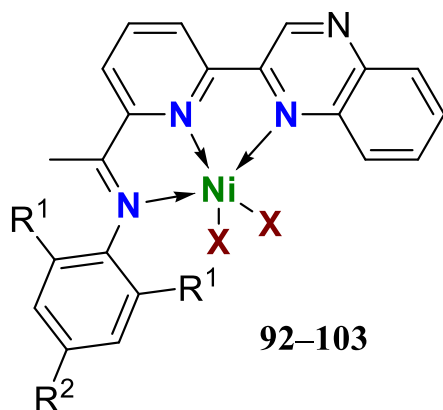
на основе соединений **122–133** показали неплохую селективность по бутеновой фракции ($C_4 = 85\%$), массовая доля 1-бутена была при этом относительной низкой — 70%. Исключение составил комплекс **123**, в котором доля α -изомера в бутеновой фракции достигла 95%, причём на бромидном аналоге **129** подобной аномалии не наблюдалось. Также в данной работе авторы детально исследовали более кислый и менее алкилированный активатор — $Et_3Al_2Cl_3$. Все комплексы с ним достигли сверхвысокой активности ($350 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), ранее достижимой только при использовании вспомогательных трифенилфосфиновых лигандов. К тому же отличительной особенностью стала практически стопроцентная селективность по бутену-1 при незначительном снижении общей массовой доли бутеновой фракции.



	$-R^1$	$-R^2$	$-X$		$-R^1$	$-R^2$	$-X$
122	–Me	–H	–Cl	128	–Me	–H	–Br
123	–Et	–H	–Cl	129	–Et	–H	–Br
124	– ⁱ Pr	–H	–Cl	130	– ⁱ Pr	–H	–Br
125	–Me	–Me	–Cl	131	–Me	–Me	–Br
126	–Et	–Me	–Cl	132	–Et	–Me	–Br
127	–Cl	–H	–Cl	133	–Cl	–H	–Br

Рисунок 27. Комплексы хлорида и бромида Ni(II) с 2-(6-хлор-1*H*-2-бензимидазолил)-6-(1-(арилимино)этил)пиридинными лигандами **124–133**

Каталитические системы на основе комплексов галогенидов Ni(II) с 2-хиноксалинил-6-арилиминопиридиновыми лигандами



	$-R^1$	$-R^2$	$-X$		$-R^1$	$-R^2$	$-X$
92	–Me	–H	–Cl	98	–Me	–H	–Br
93	–Et	–H	–Cl	99	–Et	–H	–Br
94	– <i>i</i> Pr	–H	–Cl	100	– <i>i</i> Pr	–H	–Br
95	–Me	–Me	–Cl	101	–Me	– <i>i</i> Pr	–Br
96	–F	–H	–Cl	102	–F	–H	–Br
97	–Cl	–H	–Cl	103	–Cl	–H	–Br

Рисунок 28. Комплексы хлорида и бромида Ni(II) с 2-хиноксалинил-6-иминопиридиновыми лигандами **92–103**

Другим модифицирующим фрагментом, выбранным командой В.-Х. Суня, для пиридиновых тридентатных NNN-лигандов стал хиноксалин [63], так как комплексы железа и кобальта, собранные с использованием 2-хиноксалинил-6-иминопиридинов, показали неплохие результаты при активации MAO и MMAO в реакциях олигомеризации и полимеризации этилена [64]. Предполагалось, большая π -система в лиганде будет эффективно акцептировать отрицательный заряд с никелевого центра, тем самым увеличив его льюисовскую кислотность и тем самым повышая его каталитическую активность.

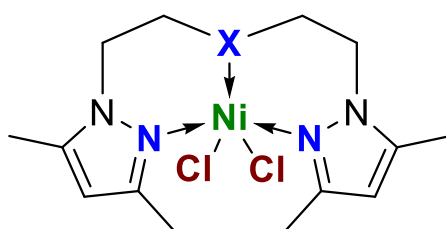
Полученные прекатализаторы **92–103** (Рис. 28) максимальную производительность демонстрировали при больших количествах ДЭАХ ($[Al]/[Ni] = 700$) и показывали активность $5\text{--}30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при давлении этилена в 1 бар (№ 301–312, таблица 11 в приложении).

4.5.4. Каталитические системы на основе комплексов галогенидов Ni(II) с другими лигандами

Каталитические системы на основе комплекса хлорида Ni(II) с бис[2-(3,5-диметилпиразолил)этил] аминным лигандом

Попытки синтезировать NNN-тридентатный лиганд с участием пиразольного фрагмента были предприняты ещё 2006 году [65]. В этой работе был синтезирован и протестирован только комплекс состава **134** (Рис. 29). Олигомеризация этилена с его участием проводилась при активации MAO (№405–411, таблица 11 в

приложении). Но даже с этим малоэффективным для подобных комплексов активатором, при давлении в 20 бар этилена система показала неплохую эффективность ($15 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), с селективностью по бутеновой фракции в 99% и массовой долей бутена-1 в 88%. Повышение давления этилена до 40 бар не дало ощутимого эффекта. В этой статье также описаны комплексы никеля с NON и NSN триденатными лигандами. Комплекс с лигандом NON-типа показал в два раза меньшую активность по сравнению с прекатализатором **134**, при той же селективности. Соединение с NSN-лигандом, напротив, было почти в пять раз активнее комплекса **134**, но с ощутимым падением селективности по бутену-1 почти на 20 %.



$X = \text{NH (134), O, S}$

Рисунок 29. Комплекс хлорида Ni(II)

с бис[2-(3,5-диметилпиразолил)этил]аминным лигандом **134**

Каталитические системы на основе комплексов хлорида Ni(II) с бис[2-(3,5-диметилпиразолил)бутил]аминным и бис[2-(3,5-диметилпиразолил)бензил]аминным лигандами

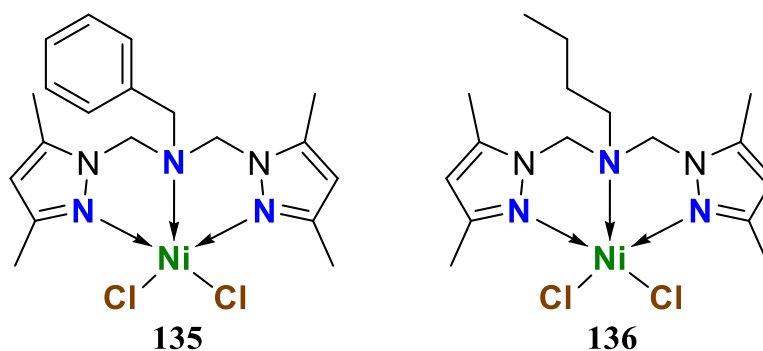


Рисунок 30. Комплексы хлорида Ni(II) с бис[2-(3,5-диметилпиразолил)бутил]аминным и бис[2-(3,5-диметилпиразолил)бензил]аминным лигандами **135** и **136**

Эксперименты, проведённые в продолжении работы [65] на прекатализаторах **135** и **136** (Рис. 30), но уже с ДЭАХ в качестве активатора (№ 412–416, таблица 11 в приложении), показали хорошие результаты по активности — 70 и

$88 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ [66]. Селективность по длине цепи также оставалась очень высокой, и массовая доля бутенов составляла 100 и 98 %, соответственно. Доля α -изомера в бутеновой фракции зависела от заместителя при амине и для соединения **135** с бензильным фрагментом составила 80 %, а с бутильным — 72 %.

Каталитические системы на основе комплекса хлорида Ni(II) с иминноимидазольным лигандом

Небольшую лепту в исследование таких комплексов никеля с тридентатными NNN-лигандами внесла группа, предложившая интересную модификацию иминоимидазола, введя в его состав «лапку» с терминальными гетероатомами донорного типа [67]. Комплекс Ni(II) с таким лигандом представлен на рисунке 31. Проведённые два каталитических эксперимента (№417–419, таблица 11 в приложении) показали, что системы с этим комплексом и даже при активации MAO высокоактивны ($79 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), однако имеют крайне низкую селективность по бутену-1 (31 %). Использование в качестве активатора ДЭАХ позволило поднять активность до $349 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, но при этом селективность по α -изомеру упала до 12 %.

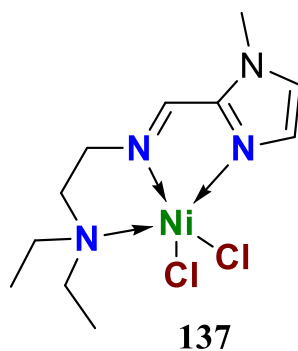


Рисунок 31. Комплекс хлорида Ni(II) с иминноимидазольным лигандом **137**

4.6. Каталитическая активность систем с комплексами никеля в присутствии воды

За многие годы изучения различных прекатализаторов для реакций олигомеризации этилена на основе нейтральных галогенидных комплексов никеля(II) сформировалось негласное правило: в качестве прекатализаторов следует готовить и использовать только безводные соединения никеля. Например, в одном из по-

следних и наиболее содержательных обзоров, посвящённых никелевым комплексам, применяемым в каталитических системах для димеризации и олигомеризации этилена [13], упоминается лишь одно исследование, в котором рассматривалась каталитическая активность никелевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, содержащих воду в координационной сфере металла [68]. В этом исследовании каталитические системы на основе водных комплексов А и В (Рисунок 32) демонстрируют на 20% более высокую активность по сравнению с их безводными бромидными аналогами. Более того, было зафиксировано смещение распределения продуктов олигомеризации этилена в сторону более длинноцепочечных олефинов, сопровождавшееся значительным снижением выхода α -изомеров и степени линейности фракции гексена.

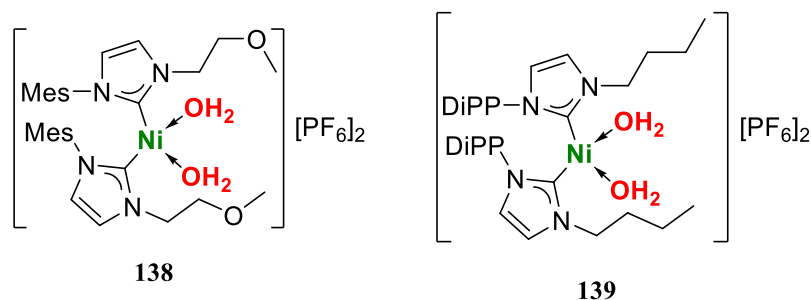


Рисунок 32. Аква-комплексы никеля(II) 138 и 139

Ранее, ещё в 1981 году, компания Sumitomo провела исследования, продемонстрировавшие значительное повышение активности каталитической системы, но не для олигомеризации, а для димеризации α -олефинов (комплекс Ni(II)/соединения Р(III)/триалкилалюминий/хлорфенолы) при добавлении воды. При её введении в количестве от 0,2 до 1,0 мол. % по отношению к триалкилалюминию наблюдалось увеличение активности в 2–3 раза, а также улучшение селективности по продуктам димеризации [20].

4.7. Выводы из литературного обзора

Проанализировав информацию про исследованные на текущий момент комплексы Ni(II) с NNN-тридентатными лигандами, можно сделать следующие выводы относительно влияния компонентов каталитической системы на активность и селективность в реакции олигомеризации этилена:

1. Наилучшими активаторами являются алкильные производные хлорида алюминия. Причём более кислый ЭАСХ приводит к значительно большей активности и селективности по бутену-1, чем ДЭАХ.
2. Количество сокатализатора влияет в основном на активность катализатора, не затрагивая селективность по длине цепи и положению двойной связи.
3. Существует оптимум по соотношению $[Al]/[Ni]$, при котором активность катализаторов достигает максимума.
4. При повышении температуры выше оптимума обычно при 20–30°C активность и селективность никелевых катализаторов начинают значительно и резко снижаться из-за термической деструкции катализатора и ускорения побочных реакций.
5. Трифенилфосфин обычно повышает активность в разы и сдвигает выход продуктов в сторону более высокомолекулярных фракций
6. Влияние заместителей при одном семействе лигандов, как правило, не затрагивает селективность каталитических систем с ними по длине цепи, получаемых олигомеров, однако играет ключевую роль в активности прекатализаторов и селективности по бутену-1.
7. NNN-тридентантные лиганды в составе комплексов с никелем способны изменять активность каталитических систем в широком диапазоне значений от 0 до $60 \text{ ч}^{-1} \text{ бар}^{-1}$ с медианой около $3 \text{ ч}^{-1} \text{ бар}^{-1}$ и селективность по бутеновой фракции от 18 до 100% с медианой около 90 % (по данным из 420 литературных экспериментов).
8. Добавки воды повышают активность каталитических систем в разы и сдвигает выход продуктов в сторону более высокомолекулярных фракций, хотя и ухудшают селективность по α -изомерам.

5. Обсуждение полученных результатов

Как показано в литературном обзоре, в литературе не встречаются исследований тетрадентатных лигандов в никель-катализируемой реакции олигомеризации этилена и ближайшим аналогом являются тридентатные лиганды, в основном NNN-типа. Кроме того, несмотря на позитивные примеры в литературе, остаются малоисследованными эффекты координационно-связанной воды в комплексах никеля при их активации алюминийорганическими соединениями на свойства получаемых каталитических систем в реакции олигомеризации этилена, несмотря на позитивные примеры в литературе. В связи с этим в рамках настоящей работы была предпринята попытка синтезировать, охарактеризовать серию новых тетрадентатных пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа и исследовать каталитические свойства безводных и аквакомплексов бромида никеля(II) на их основе в реакции олигомеризации этилена по сравнению с комплексами бромида никеля(II), на базе аналогичных тридентатных лигандов NNN-типа.

5.1. Тридентатные лиганды NNN-типа и комплексы бромида никеля(II) с ними

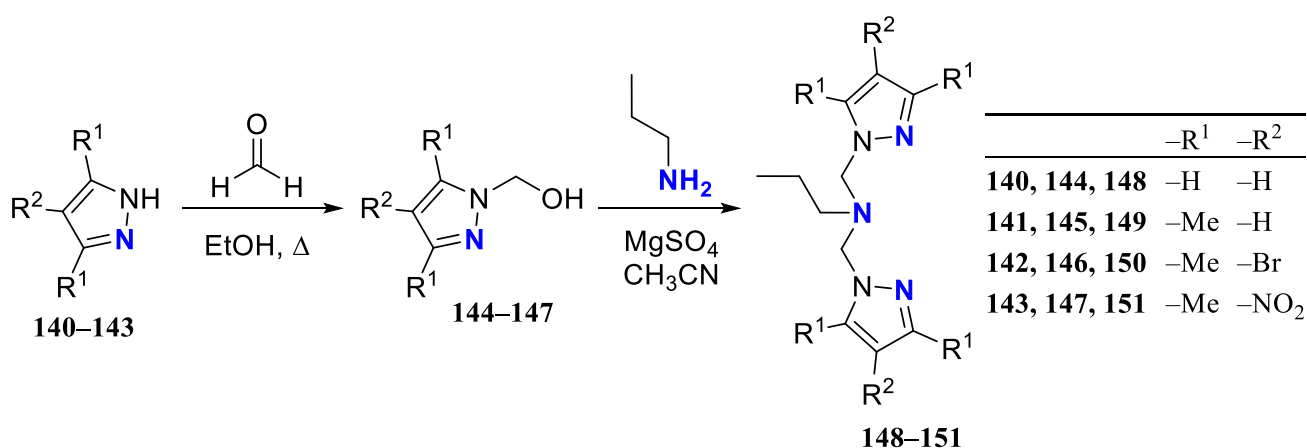


Схема 4. Синтез лигандов NNN-типа 148–151

В качестве референсных лигандов на первом этапе исследования были синтезированы с высокими выходами производные бис-пиразолилметилпропиламина

148–151 по схеме 4, посредством конденсации пропан-1-амин с соответствующими производными 1-гидроксиметилпиразола **144–147** в присутствии безводного сульфата магния в ацетонитриле. 1-Гидроксиметилпиразолы **144–147** были получены при кипячении пиразолов **140–143** с формальдегидом в этаноле по аналогии с описанной в литературе методикой [69]. Состав и структура скорпионатных лигандов NNN-типа **148–151** были подтверждены с помощью методов элементного анализа и ^1H ЯМР спектроскопии.

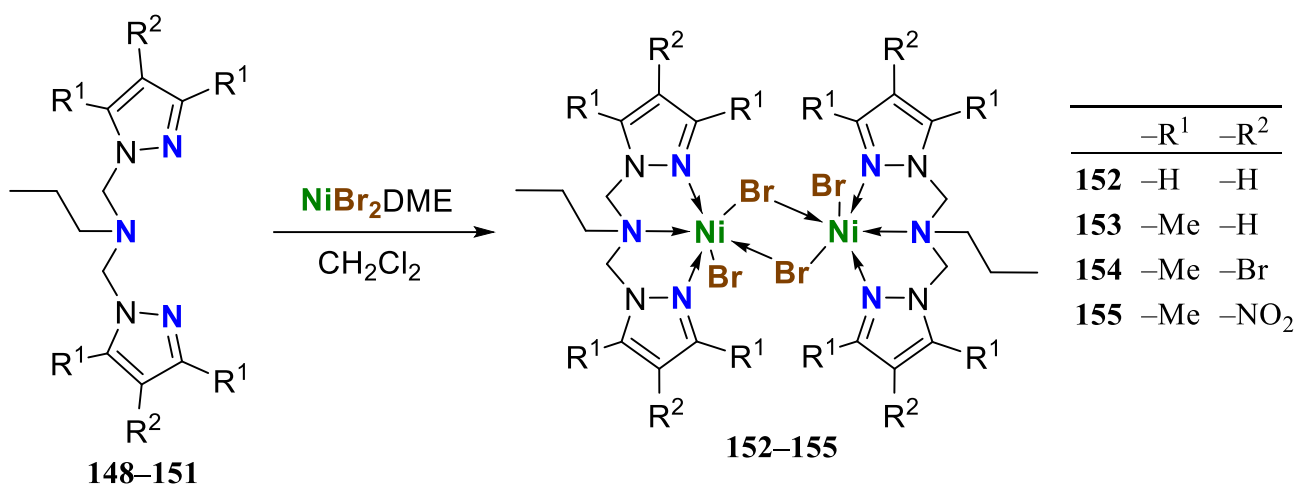


Схема 5. Получение комплексов бромиды $\text{Ni}(\text{II})$ **152–155**

Координационные соединения с полученными лигандами **152–155** собирались посредством реакции лигандного обмена с диметоксиэтановым комплексом бромиды никеля в дихлорметане (Схема 5). Состав полученных комплексов **152–155** был подтверждён методом элементного анализа, факт комплексобразования подтверждён с помощью ИК-спектроскопии по наличию характеристических колебаний $\nu(\text{N} \rightarrow \text{Ni})$ в длинноволновой области $409\text{--}479\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК-спектроскопии.

Для координационных соединений **152** и **154**, посредством диффузии Et_2O в ацетонитрильный раствор комплекса при комнатной температуре, были выращены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, позволившего однозначно установить их структуры. Оба комплекса имеют мономерное строение с октаэдрическим окружением вокруг атома никеля, состоящее из лиганда, молекулы ацетонитрила и двух атомов брома, несмотря на 20e^- состояние (Рис. 33). В

таблице 3 приведены длины связей и углы ними между атомом никеля и атомами входящими во внутреннюю координационную сферу.

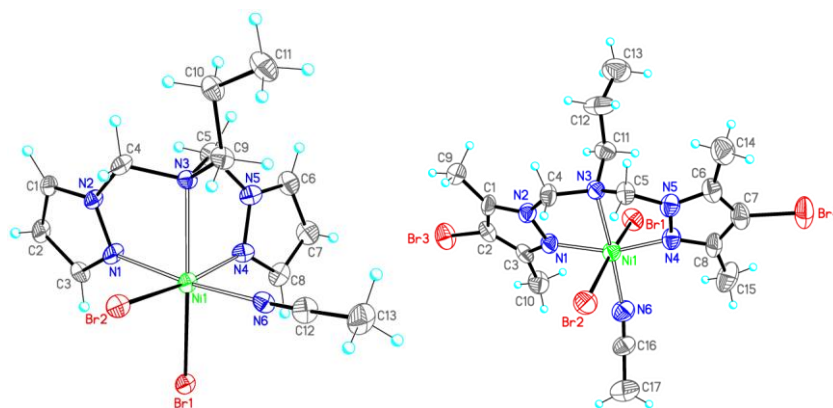


Рисунок 33. Молекулярное строение комплексов **152** (слева) и **154** (справа). Атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью.

Таблица 2. Избранные длины связей и углы между ними в комплексах **152** и **154**

	Комплекс 152	Комплекс 154
Длины связей, Å		
Br(1)–Ni(1)	2,5576(19)	2,5794(16)
Br(2)–Ni(1)	2,5960(2)	2,7249(17)
Ni(1)–N(4)	2,0840(9)	2,0480(7)
Ni(1)–N(1)	2,0660(9)	2,0410(7)
Ni(1)–N(3)	2,3020(9)	2,2330(6)
Ni(1)–N(6)	2,0650(10)	2,0720(8)
Углы между связями, °		
N(6)–Ni(1)–N(1)	170,20(4)	101,3(3)
N(3)–Ni(1)–Br(1)	165,30(2)	98,79(18)
N(4)–Ni(1)–Br(2)	168,60(3)	91,8(2)

При этом получить кристаллы в несольватированной форме из таких растворителей, как дихлорметан и толуол, не удалось, ввиду крайне низкой растворимости в них синтезированных комплексных соединений. Однако, для комплексных соединений галогенидов никеля(II) со схожими тридентатными лигандами NNN-типа в литературе описаны структуры, в которых при отсутствии молекулы растворителя происходит димеризация комплекса для создания октаэдрического окружения атомов никеля [70]. Это позволяет предположить, что аналогичный со-

став реализуется в случае соединениями **152–155** и обуславливает их низкую растворимость в несольватирующих растворителях.

Данные EXAFS/XANES порошка комплекса **153**, полученного в дихлорметане, также подтверждают октаэдрическое окружение атома никеля в комплексе, что также косвенно подтверждает существование его в димерной форме при отсутствии сольватирующего растворителя.

Результаты каталитических испытаний (Рис. 34) показали, что активность и селективность систем, на основе комплексов бромид никеля(II) **148–151**, активированных диэтилалюминий хлоридом (ДЭАХ) или этилалюминийсесквихлоридом (ЭАСХ) посредственная, хотя и сопоставима с литературными данными для данного класса катализаторов.

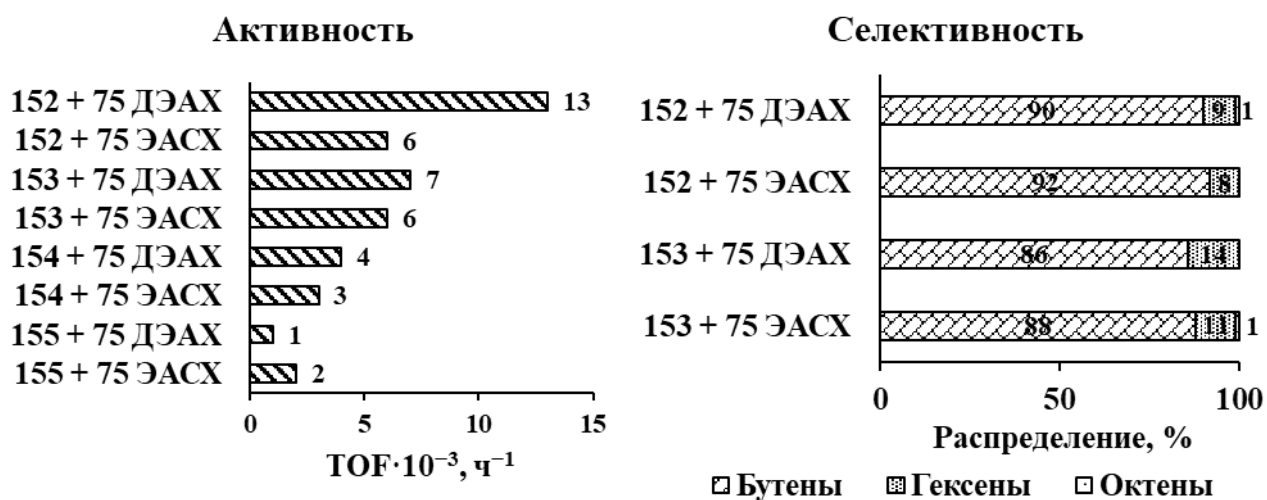


Рисунок 34. Каталитические свойства комплексов бромид никеля(II) **152–155**

(комплекс — $4 \cdot 10^{-5}$ моль, 50 мл толуола, этилен 3 бар, 30 °С, 30 мин).

Система с комплексом **152** после активации ДЭАХ, оказалась наиболее эффективной ($13 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) в данном ряду катализаторов, 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 **149–151**, 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 **153**, который также обеспечивал немного больший выход гексеновой фракции. Комплексы бромид никеля(II) с лигандами,

имеющими электроноакцепторные заместители (Br или NO₂) в 4-положении пиразольных колец **150** и **151**, после активации ДЭАХ или ЭАСХ продемонстрировали низкую каталитическую активность ($1\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$).

Продуктом реакции олигомеризации этилена на никелевых катализаторах с данной линейкой скорпионатных лигандов является смесь бутенов и гексенов в соотношении примерно 9:1, с исчезающе малой долей октенов. Рост стерической нагрузки в лиганде комплекса **153**, в сравнении с комплексом **152**, сопровождается увеличением содержания гексенов, вероятно, из-за торможения реакции обрыва цепи посредством β -H элиминирования.

Несмотря на средние значения каталитической активности, кристаллическая структура и возможная димеризация полученных комплексов с образованием комплексных соединений никеля(II) с 20-электронным строением является нечастым явлением в химии этого металла.

5.2. Тетрадентатные лиганды NNNX-типа и комплексы бромида никеля(II) с ними

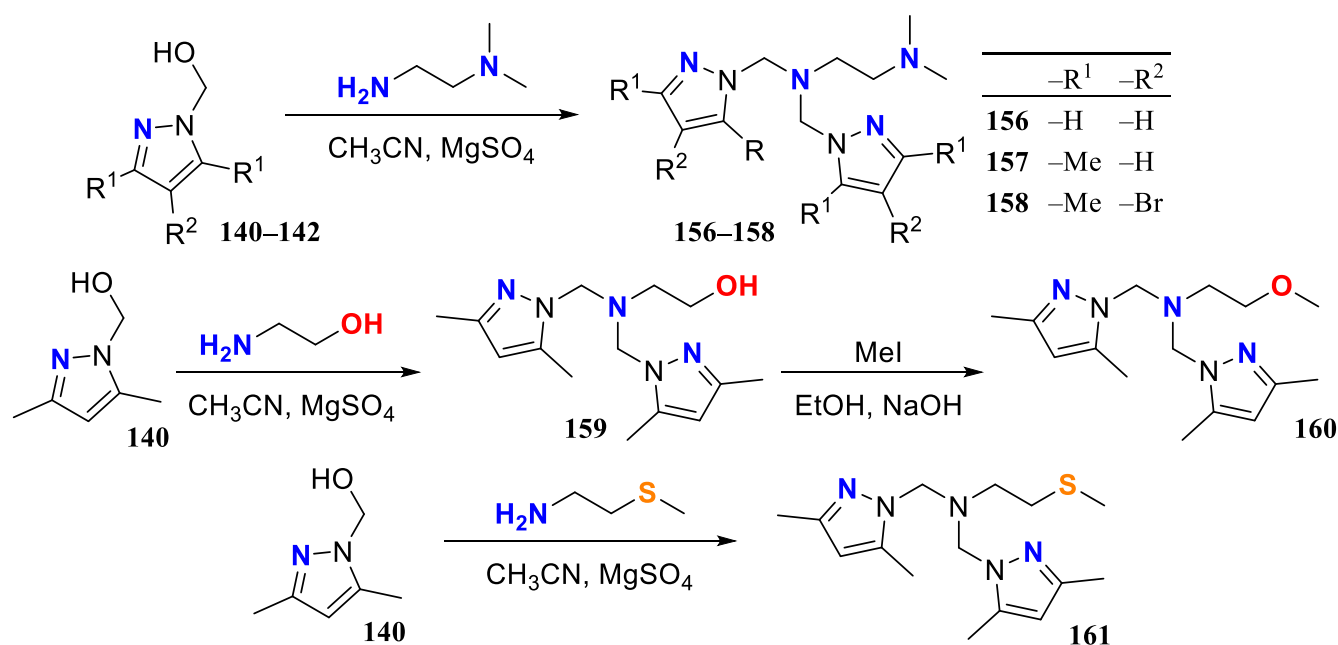


Схема 6. Синтез лигандов NNNX-типа **156–158**, **160** и **161**

Как уже было сказано выше, в литературе отсутствуют примеры каталитической активности нейтральных комплексов никеля(II) с тетрадентатными лиган-

дами в реакции олигомеризации этилена, по причине редкого 20-электронного состояния и нехарактерного для двухвалентного никеля октаэдрического лигандного окружения. Поэтому на следующем этапе работы были целенаправленно синтезированы новые скорпионатные тетрадентатные лигандами NNNX-типа **156–158**, **160** и **161**. Дополнительный донорный атом вводился посредством замены метильной группы в пропильном радикале у ранее полученного типа скорпионатных лигандов на диметиламинную, метокси- и метилсульфидную группу.

Лиганды **156–158** были получены с высокими выходами методом конденсации несимметричного *N,N*-диметилэтилендиамина с соответствующими 1-гидроксиметилпроизводными пиразола в среде ацетонитрила (Схема 6). Продукты представляли собой бесцветные или бледно-жёлтые масла. Лиганд **160** синтезирован по двухстадийной схеме: первоначальная конденсация этаноламина с (3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метанолом, далее — алкилирование йодметаном в этаноле. Полученное соединение — бесцветное масло. Лиганд **161** был получен в результате взаимодействия 2-(метилтио)этанамин с (3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метанолом в среде ацетонитрила. Продукт реакции также представлял собой бесцветное масло. Строение полученных соединений было подвержено с помощью методов ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

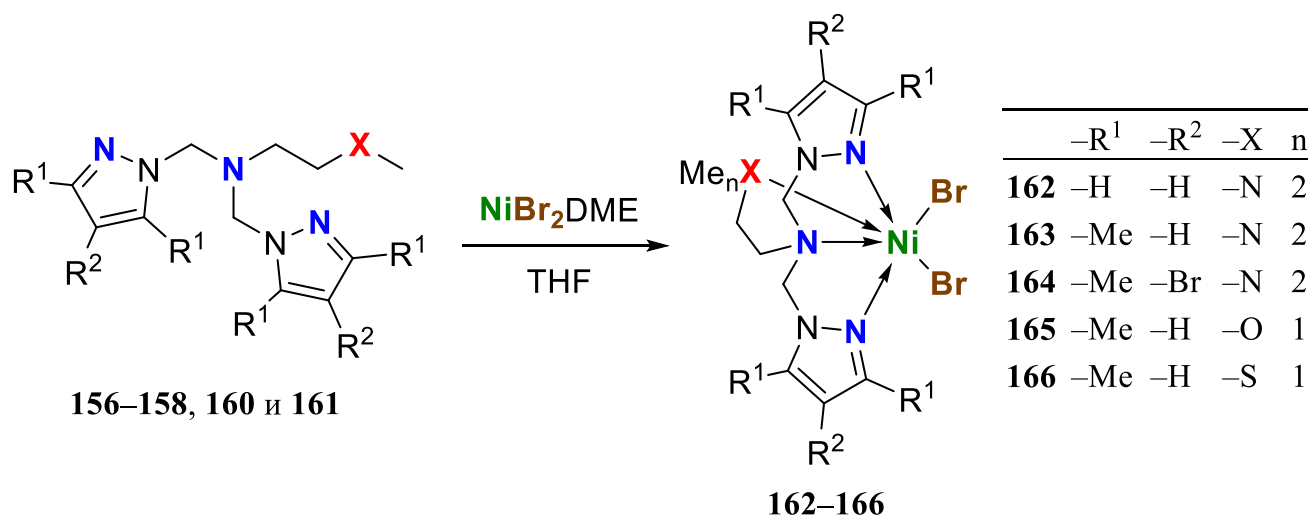


Схема 7. Получение комплексов бромиды Ni(II) **162–166**

Комплексы **162–166** были получены добавлением растворов соответствующих лигандов **156–158**, **160** и **161** в сухом тетрагидрофуране к раствору

$\text{NiBr}_2 \times (\text{DME})$ в том же растворителе (Схема 7). При смешивании реакционных компонентов почти сразу наблюдалось образование зелёного осадка. Реакционные смеси перемешивали в течение суток, после чего целевые комплексы выделяли фильтрацией. После сушки в вакууме были получены зелёные порошки различных оттенков. Состав синтезированных комплексов был установлен методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Попытки вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, из растворов в ТГФ или дихлорметане оказались неудачными из-за крайне низкой растворимости комплексов в этих растворителях. Тем не менее, комплекс **164** (Рис. 35) кристаллизуется из раствора этанола в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$). В его структуре на атоме никеля(II) координируется четыре атома азота тетрадентатного лиганда **158** (длины связей $\text{Ni}-\text{N}$ 2.138(2)–2.139(2) Å), при этом пиразольные фрагменты расположены в *транс*-положении с межплоскостным углом 21.09(10)°. Оставшиеся координационные позиции заняты двумя бромид-анионами (длины связей $\text{Ni}-\text{Br}$ 2.4757(4) и 2.6413(4) Å).

Координационное окружение атома никеля(II) в комплексе **164** представляет собой несколько искажённый октаэдр; значения параметров симметрии $S(\text{OC-6})$ и $S(\text{TPR-6})$ составляют 1.821 и 14.174 соответственно.

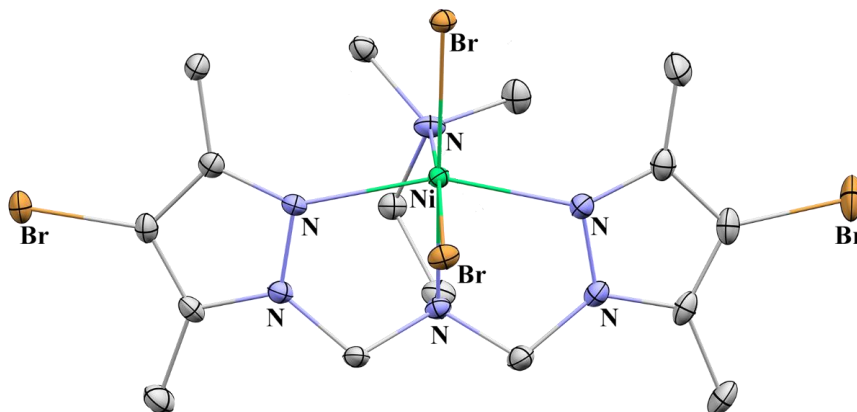


Рисунок 35. Молекулярное строение комплекса **164**. Атомы водорода опущены, другие атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью.

Согласно данным работы [71], N' -замещённые лиганды N,N -бис(1-пиразолил)метиламина могут образовывать как четырёх-, так и пятикоординированные комплексы Co(II) в зависимости от стерических параметров

заместителя при атоме азота аминогруппы. Очевидно, что в нашем случае наличие донорных атомов в заместителях при атоме азота способствует его вовлечению в координацию с металлом, облегчая формирование шести-координированных комплексов. Однако даже наличие четырёх донорных атомов и благоприятной геометрии лиганда не всегда гарантирует образование шести координированного комплекса. Так, например, в работе [72] было показано, что в комплексах Ni(II) с аминопиразольными тридентатными лигандами, содержащими фуран- или тиафеновые фрагменты, вместо координации металла с дополнительным донорным атомом лиганда происходит димеризация через мостики $\text{Ni-Hal} \rightarrow \text{Ni}$, как и в комплексах **152–155**.

Комплексы никеля(II) **162–166** были систематически исследованы в реакции олигомеризации этилена с использованием ДЭАХ и ЭАСХ в качестве активаторов. Стандартные каталитические испытания проводили при 3 барах этилена и при 30 °С в хлорбензоле в течение 30 минут, если не указано иное. Сводные результаты скрининга представлены в таблицах 3–5. Для повышения активности и селективности катализаторов применялись различные активаторы. Во всех случаях основными направлениями реакции были димеризация и тримеризация этилена, при этом, согласно данным ГХ и ГХ-МС, наблюдалась высокая линейность образующихся гексенов (таблица 6).

Таблица 3. Каталитические свойства систем с комплексами **153**, **163**, **165** и **166**^а

№	Комплекс	[Al]/[Ni]	TOF·10 ⁻³ , ч ⁻¹
1	153	300 ДЭАХ	4
2	163	300 ДЭАХ	8
3	165	300 ДЭАХ	10
4	166	300 ДЭАХ	18

а) Условия: Ni комплекс — 5 мкмоль; растворитель — хлорбензол (50 мл), 3 бар этилена, 30 мин, 30 °С.

В ряду комплексов **153**, **163**, **165** и **166** при активации 300 эквивалентами ДЭАХ каталитическая активность в реакции олигомеризации этилена возрастает: $4 \cdot 10^3$, $8 \cdot 10^3$, $10 \cdot 10^3$ и $18 \cdot 10^3$ ч⁻¹ соответственно (№ 1, 2, 3 и 4, в таблице 4). Все ди-

бромидные комплексы никеля(II) с тетрадентатными лигандами NNNX-типа (**163**, **165** и **166**), также проявили значительно более высокую стабильность. Каталитическая система на основе комплекса **153** с лигандом NNN-типа полностью деградировала уже через 20 минут после начала эксперимента (рисунок 36, синяя кривая), в то время как система на основе прекатализатора **163** (рисунок 36, чёрная кривая) продемонстрировала стабильное поглощение этилена без признаков деградации на протяжении всего опыта.

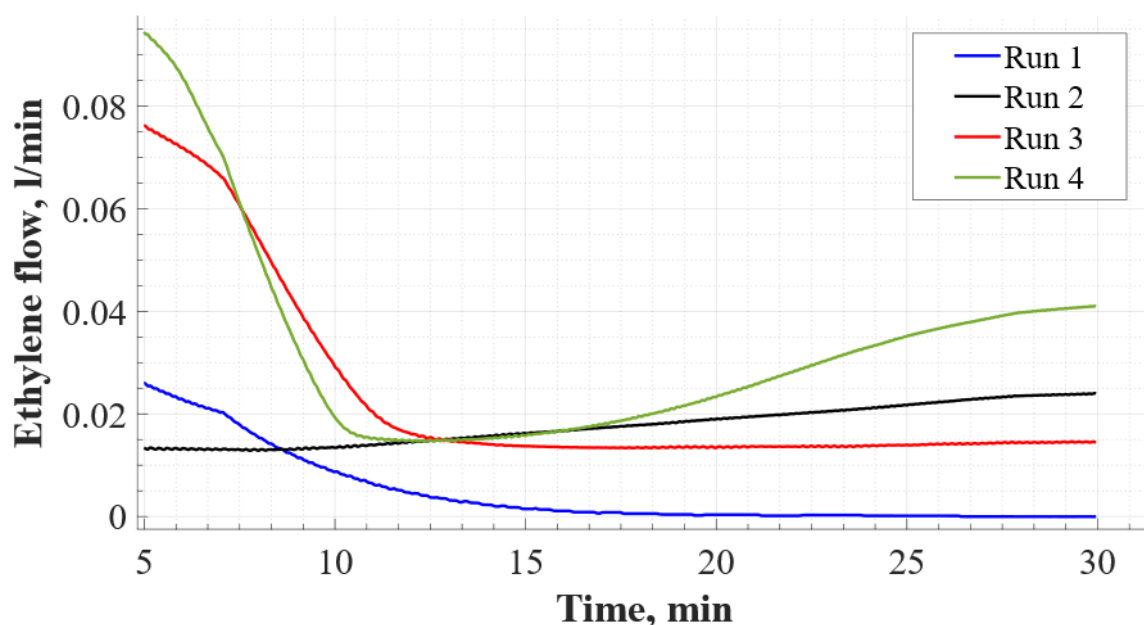


Рисунок 36. Кривые поглощения этилена в экспериментах 1–4, таблицы 4. Первые 5 минут со стабилизацией давления этилена после открытия крана опущены как не значимые

Каталитические системы на основе прекатализаторов **165** и **166** (рисунок 36, красная и зелёная кривые, соответственно) продемонстрировали более сложное каталитическое поведение в каталитической реакции. В начале процесса они проявляли высокую активность, однако затем поглощение этилена резко снижалось: для каталитической системы с комплексом **165** поглощение стабилизировалось на уровне около 0,015 л/мин, а для системы на базе комплекса **166** с лигандом NNNS-типа **161** вновь постепенно возрастало, достигая плато в 0,040 л/мин. По-видимому, в обоих случаях изначально формировались высокоактивные каталитические частицы, с коротким временем жизни, которые затем трансформировались в новые формы с уже умеренной активностью, но с более высокой стабильностью. Рост активности в эксперименте с каталитической системой на основе комплекса

166 может быть связан с изменением строения каталитически активных частиц уже после их первичного образования и стабилизации, возможно из-за взаимодействий с накапливающимися в реакционной смеси продуктами олигомеризации этилена. Тем не менее, это наблюдение требует более детального изучения в будущих исследованиях.

Стабилизирующий эффект дополнительного донорного атома, вероятно, связан с его обратимой («мигающей») координацией в ходе реакции, что способствует стабилизации положительного заряда на атоме никеля до момента координации новой молекулы этилена. Также важно отметить, что активность системы возрастает с уменьшением донорной способности дополнительного атома ($N > O > S$), а значит, и с ослаблением донорно-акцепторной связи с атомом никеля. Можно предположить, что слишком прочная донорно-акцепторная связь затрудняет процесс «мигания» и появление вакансии у атома никеля, снижая эффективность координации этилена или олигомеров.

Таблица 4. Каталитическая активность систем с комплексом **163**^a

№	Комплекс	[Al]/[Ni]	TOF · 10 ⁻³ , ч ⁻¹
5	163	75 ДЭАХ	36
6 ^b	163	75 ДЭАХ	40
7	163	150 ДЭАХ	32
1	163	300 ДЭАХ	8
8	163	35 ЭАСХ	5
9	163	75 ЭАСХ	9
10	163	150 ЭАСХ	9

а) Условия: Ni комплекс — 5 мкмоль; растворитель — хлорбензол (50 мл), 3 бар этилена, 30 мин, 30 °C.

б) 60 мин.

Для комплекса **163** был установлен оптимальное молярное соотношение между алюминийорганическим активатором и никелевым комплексом [Al]/[Ni], равное 75 эквивалентам для ДЭАХ или ЭАСХ (Эксперименты 5 и 9, таблица 4). Снижение количества АОС до оптимального значения позволило существенно повысить активность комплекса **163** при сохранении его стабильности (Рис. 37, синяя кривая поглощения). Несмотря на относительно длительный индукционный период (~20 мин), связанный как со скоростью растворения этилена в хлорбензо-

ле, так и, вероятно, с медленным образованием каталитически активных частиц с участием образующихся олигомеров, последующее поглощение этилена происходило с постоянной скоростью на протяжении времени всего опыта. Часовой эксперимент (№ 6, таблица 5) показал, что каталитической система за это время не деградирует и её активность сохраняется на постоянном уровне.

Однако замена активатора на более кислотный ЭАСХ, приводит к резкому снижению активности и стабильности этой каталитической системы. В процессе олигомеризации этилена наблюдалась медленная деградация катализатора (Рис. 37, красная кривая поглощения). Активация с использованием 150 или 75 экв. ЭАСХ (№9 и 10 в таблице 4) не приводила к каким-либо заметным изменениям уровня активности порядка $9 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. При дальнейшем снижении количества ЭАСХ до 35 экв. (эксперимент 8, таблица 4) активность уменьшалась вдвое — до $5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Подобное её резкое падение активности при переходе от ДЭАХ к ЭАСХ исходя из литературных данных, обычно не характерно и, по-видимому, связано с пониженной стабильностью лиганда в кислой среде (нами наблюдалось разрушение связей $[(\text{Pyz})\text{CH}_2]_2-\text{N}(\text{R})$ в кислых условиях, в частности, на силикагеле при очистке лиганда **157**).

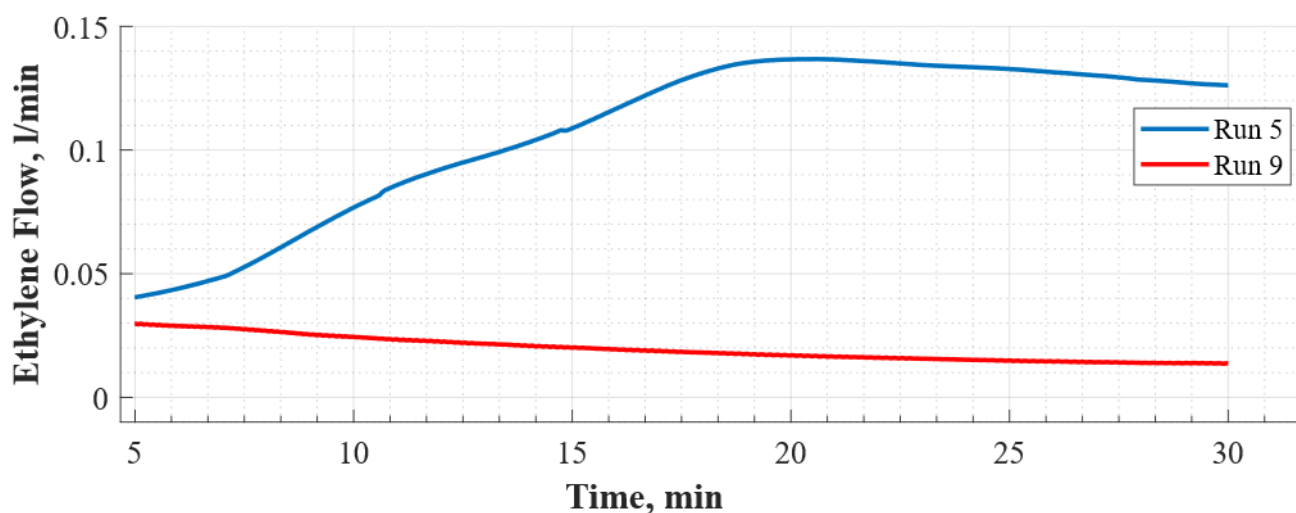


Рисунок 37. Кривые поглощения этилена в экспериментах 5 и 9, таблицы 5. Первые 5 минут со стабилизацией давления этилена после открытия крана опущены как не значимые

Замена 3,5-диметилпиразольного фрагмента на пиразольный или 4-бром-3,5-диметилпиразольный фрагменты в лигандах **156** и **158** приводит к многократ-

ному снижению каталитической активности систем на основе комплексов **162** и **164**: до $15 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ или $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при активации 75 экв. ДЭАХ (№11 и 12 в таблице 5) и до $6 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ или $5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при активации 75 экв. ЭАСХ (№13 и 14 в таблице 5). Снижение активности по сравнению с каталитической системой на основе комплекса **163** (№5 в таблице 4), возможно связано с уменьшением электронной плотности на атоме азота пиразольного кольца, участвующего в донорно-акцепторном взаимодействии с атомом никеля, и, как следствие, с увеличением электрофильности атома металла и далее к образованию более стабильного π -комплекса с олефином или более прочной донорно-акцепторной связи дополнительным атомом азота диметиламиногруппы, что замедляет последующую реакцию роста цепи.

Таблица 5. Каталитическая активность систем с комплексами **162** и **164**^a

№	Комплекс	[Al]/[Ni]	TOF $\cdot 10^{-3}, \text{ ч}^{-1}$
11	162	75 ДЭАХ	15
12	162	75 ЭАСХ	6
13	164	150 ДЭАХ	10
14	164	150 ЭАСХ	5

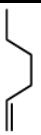
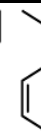
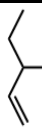
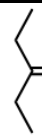
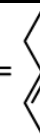
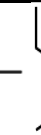
а) Условия: Ni комплекс — 5 мкмоль; растворитель — хлорбензол (50 мл), 3 бар этилена, 30 мин, 30°C.

Селективность полученных каталитических систем в реакции олигомеризации этилена в целом соответствует характерным для никелевых катализаторов значениям. Распределение полученных олефинов по длине цепи на системе с пре-катализатором **163** составило 85% бутенов, 15% гексенов и следы октенов (<0,5%) (№6 в таблице 6), что сопоставимо с ранее полученными данными для комплекса **153** в толуоле. Однако доля α -изомеров в фракциях олефинов оказалась низкой: 36% в бутеновой фракции и 7% в гексеновой. Линейность гексенов высокая и составляет 2,7 единиц.

Замена ДЭАХ на более кислотный активатор ЭАСХ приводит к незначительному смещению распределения олефинов в сторону гексенов по сравнению с активацией ДЭАХ и итоговый продукт олигомеризации этилена состоит из 81% бутенов, 19% гексенов и следы октенов (<0,2%) (№9 в таблице 6). Содержание α -

изомеров также снижается: доля 1-бутена падает до 28%, что обусловлено увеличением доли *цис*-2-бутена с 24 до 32%, а доля 1-гексена снижается до 3%. Несмотря на это, распределение других изомеров гексена изменяется незначительно, и линейность остаётся высокой — 2,5.

Таблица 6. Каталитическая селективность систем в экспериментах 5, 9, 11 и 13

№	Бутены, %				C ₄ , %	Гексены, %										C ₆ , %	C ₈ , %
																	
5	36	40	24	85	7	32	25	9	0	2	13	8	4	15	<0,5		
9	28	39	32	81	3	35	25	7	0	1	10	12	5	19	<0,2		
11	60	25	15	96	13	29	25	8	0	2	11	5	7	4	<0,2		
13	77	14	9	96	16	19	25	10	0	2	8	12	7	4	<0,2		

На основании этих данных можно предположить, что β -элиминирование протекает под кинетическим контролем, что приводит к образованию термодинамически менее стабильного *цис*-изомера бутена. При этом активатор с большей кислотностью Льюиса способствует более активному перемещению никеля вдоль растущей цепи, вероятно, за счёт увеличения положительного заряда на металле. Это, в свою очередь, снижает стабильность первичного алкильного фрагмента, что способствует образованию более устойчивого вторичного алкильного комплекса никеля, который в результате β -элиминирования приводит к преобладанию внутренних олефинов.

Отсутствие существенных различий в линейности гексенов, вероятно, связано с тем, что 2-бутены, как при активации комплекса **163** ДЭАХ, так и ЭАСХ (№5 и 9 в таблице 6), плохо вступают в каталитическую реакцию с этиленом. Косвенным подтверждением этого факта служит снижение содержания октенов в продукте реакции олигомеризации этилена, поскольку количество 1-гексена, из которого они в основном образуются, также уменьшилось вдвое.

Каталитические системы на основе комплексов **162** и **164** при активации ДЭАХ демонстрируют схожую селективность по длине цепи: 96% бутенов, 4% гексенов и следы октенов (<0,2%) (№11 и 13 в таблице 6). Однако распределение изомеров внутри фракций существенно отличается от системы с комплексом **163**:

содержание 1-бутена составляет 60 и 77%, 1-гексена — 13 и 16%, а линейность гексенов — 3 и 2,3 для прекатализаторов **162** и **164** соответственно.

Для объяснения увеличенной активности и стабильности каталитических систем, на базе комплексов бромида никеля(II) с тетрадентатными лигандами NNNX-типа **156–158**, **160** и **161**, была предложена следующая схема (Рис. 38). На первом этапе процесса происходит активация комплекса АОС 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.

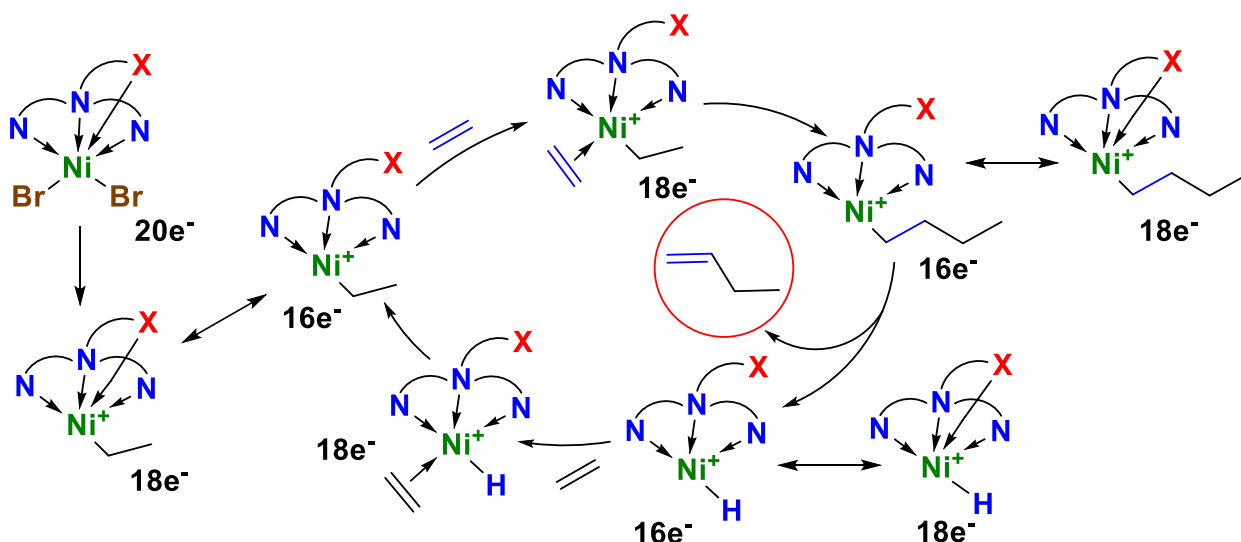


Рисунок 38. Предполагаемая схема активации комплексов бромида Ni(II) **23–27** и стабилизации переходных каталитических частиц.

Ключевым фактором высокой стабильности такой системы является возможность стабилизации высокореакционных 16-электронных алкильных и гидридных промежуточных комплексов за счёт внутримолекулярной координации донорного атома X. Ослабление донорной способности этого атома облегчает диссоциацию, способствуя высвобождению активного 16-электронного комплекса. Это объясняет более высокую активность катализаторов с атомами X=O и S, при сохранении стабильности работы систем с ними в ходе реакции олигомеризации.

Таким образом полученные тетрадентатные лиганды **156–158**, **160** и **161** и серия новых комплексов бромида никеля(II) **162–166** с ними была синтезирована

и изучена на предмет каталитической активности в реакции олигомеризации этилена. При этом показано, что введение дополнительного донорного атома (N, O или S) в структуру тридентатного лиганда способствовало увеличению активности и стабильности прекатализатора. Однако такие прекатализаторы проявили меньшую эффективность при использовании ЭАСХ по сравнению с ДЭАХ. Тип лиганда также существенно влиял на селективность реакции: при использовании лигандов с 3,5-диметилпиразольными фрагментами основным продуктом являлся *транс*-бутен, тогда как лиганды с пиразольными или 4-бром-3,5-диметилпиразольными фрагментами способствовали преимущественному образованию 1-бутена.

5.3. Привитые тридентатные лиганды NNN-типа и комплексы бромиды никеля(II) с ними

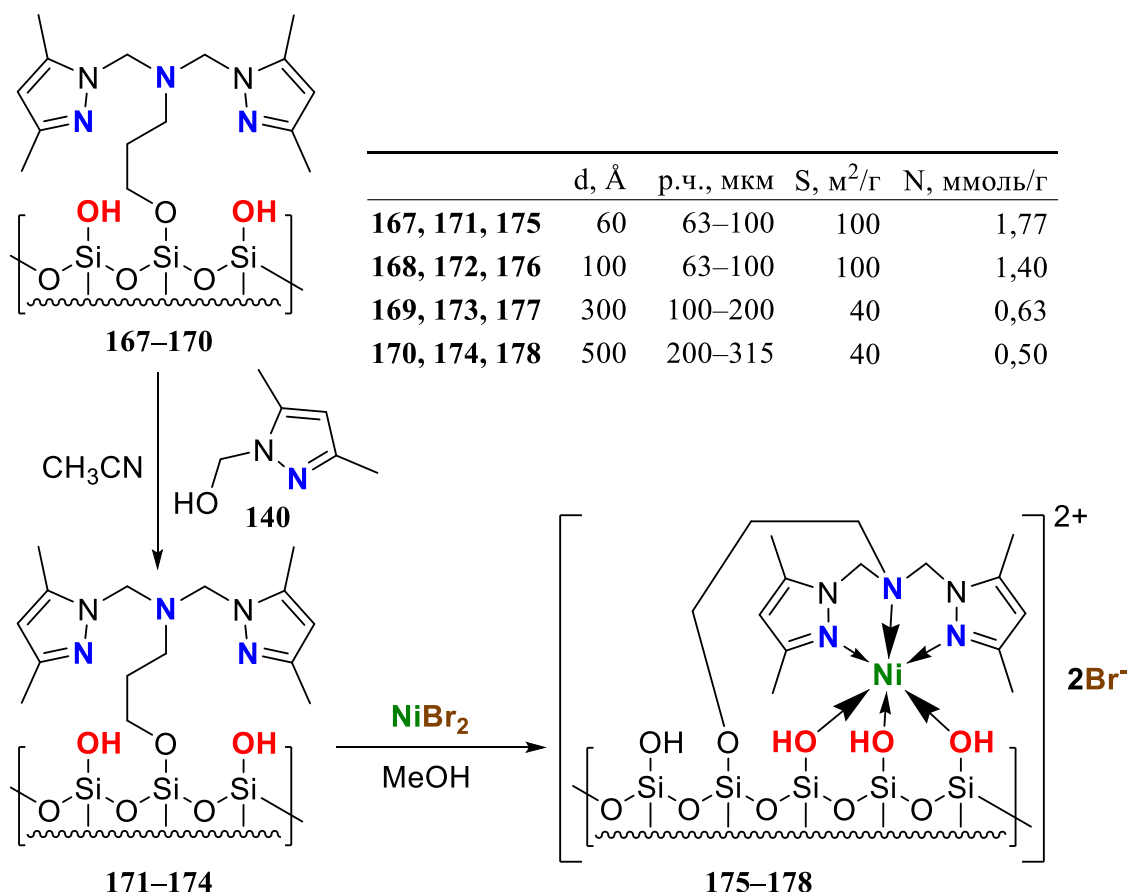


Схема 8. Синтез привитых на силикагель комплексов Ni(II) 175–178

Несмотря на эффективность некоторых полученных гомогенных каталитических систем для реакции олигомеризации этилена, их промышленное применение

ние может быть затруднено из-за сложности очистки конечных продуктов от остатков катализатора. Вследствие этого следующий этап нашего исследования был связан с получением и изучением комплексов бромид никеля(II) с привитым пиразолсодержащим тридентатным лигандом, в котором роль 4 дополнительного донорного атома выполняет силанольная группа подложки. В качестве носителя были выбраны доступные в продаже сорбенты для хроматографии Диасорб™ (АО «БИОХИММАК СТ») — функционализированные пропиламиногруппами силикагели с диаметром пор от 60 до 500 Å **167–170**. После обработки их заведомым избытком 1-гидроксиметил-3,5-диметилпиразола **140** в ацетонитриле были получены целевые лиганды **171–174** и затем комплексы бромид никеля(II) **175–178** на их основе (Схема 8).

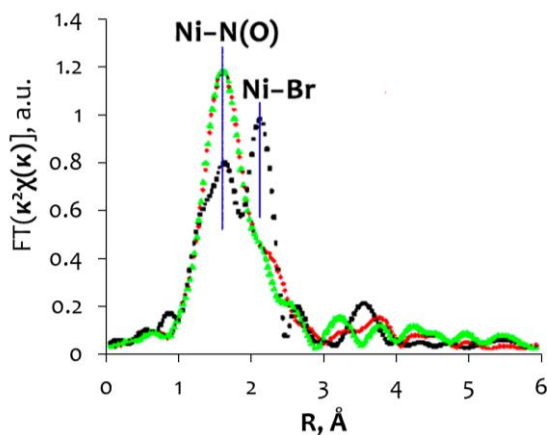


Рисунок 39. EXAFS (Ni K-edge) спектры комплекса **153** ■ и его привитых аналогов **175** ▲ и **176** ▼.

Предполагалось, что строение внутренней координационной сферы никеля в полученных комплексах **175–178** будет аналогично комплексам **162–166** с тетрадентатными лигандами. Но исходя из данных EXAFS/XANES спектров, в ближайшем окружении атома никеля находятся только атомы кислорода от силанольных групп и атом азота от лиганда, а сигнал от атомов брома, который присутствует в спектре непривитого комплекса **153**, отсутствует (Рис. 39). Это свидетельствует о том, что в условиях избытка донорных атомов со стороны подложки, комплексы никеля(II), вероятнее всего, ионизируются и стабилизируются в 18-электронной октаэдрической форме.

Ключевые результаты испытаний каталитических свойств привитых на силикагель комплексов бромид никеля(II) **175–178** в реакции олигомеризации этилена представлены на рисунке 40. При активации 300 эквивалентами ДЭАХ были получены каталитические системы, превосходящие по активности непривитые аналоги ($9\text{--}17 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), что является нетипичным для гетерогенизированных катализаторов. 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 **175**, привитого на силикагель с наименьшим размером пор и высокой плотностью аминогрупп. Возможно, это связано с дополнительными стерическими ограничениями от подложки, влияющими на распределение продуктов реакции.

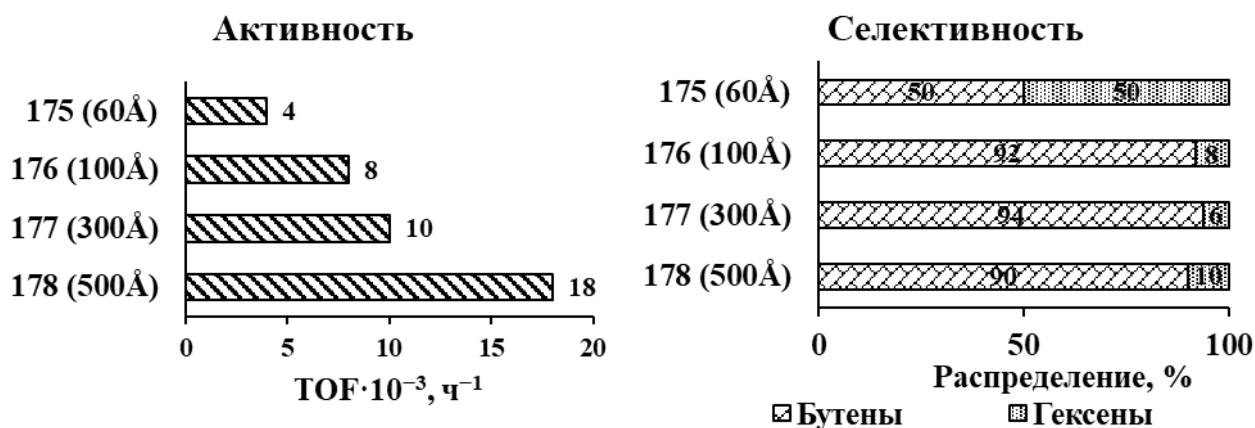


Рисунок 40. Каталитические свойства комплексов Ni(II) **175–178**

(комплекс — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл толуола, этилен 2,9 бар, 30 °С, 30 мин, 300 ДЭАХ).

Таким образом было показано, что предполагаемый 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.

5.4. Тетрадентатные лиганды NNNX-типа и аквакомплексы бромид никеля(II) с ними в реакции олигомеризации этилена

Аквакомплексы **179–183** были получены путём добавления соответствующих тетрадентатных лигандов к раствору бромида никеля в 70% этаноле (Схема 9). Цвет раствора немедленно изменялся с зелёного на синий. Для высаживания синих или сине-зелёных порошков комплексов **179–183** использовали диэтиловый эфир одновременно с резким охлаждением реакционной смеси жидким азотом. Состав и строение полученных комплексов были установлены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА).

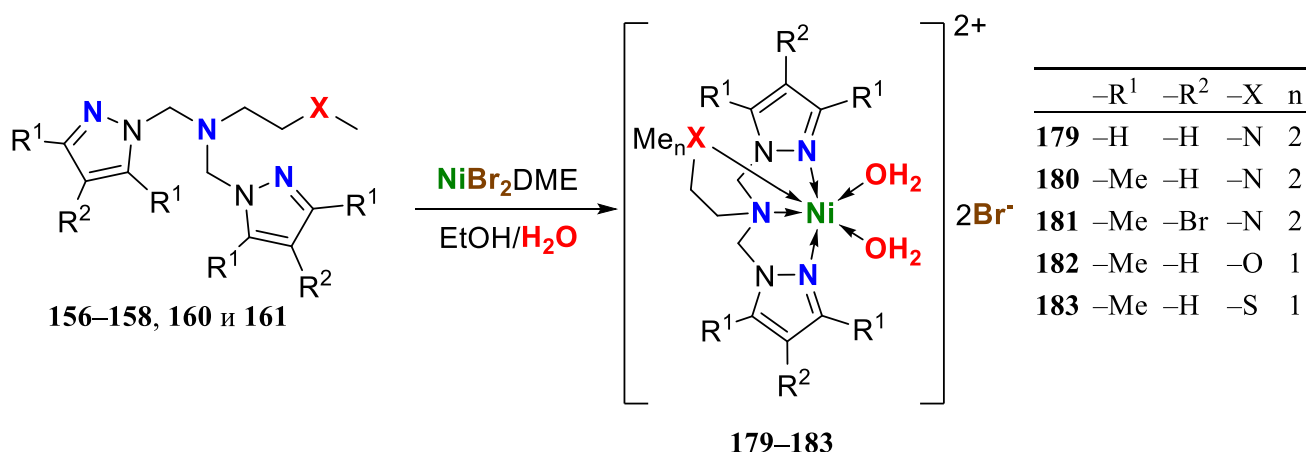


Схема 9. Получение аква-комплексов бромидов Ni(II) **179–183**

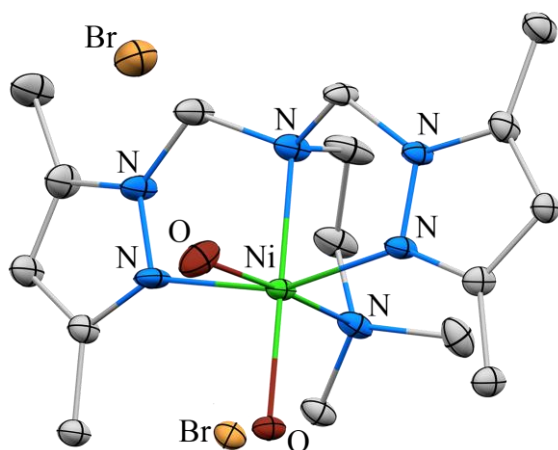


Рисунок 41. Молекулярное строение комплекса **180**. Атомы водорода опущены, другие атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью.

Таблица 7. Избранные длины связей

Комплекс 180	
Ni–N _{пиразол} , Å	2,092(4)–2,093(4)
Ni–N _{амин} , Å	2,128(4)
Ni–N _{диметиламин} , Å	2,143(5)
Ni–OH ₂ , Å	2,061(3)–2,128(4)

Для комплекса **180** был выращен монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Молекулярная структура была однозначно установлена методом рентгеновской дифракции и представлена на рисунке 41. Основные длины связей между атомом никеля и донорными гетероатомами внутренней координа-

ционной сферы для комплекса **180** приведены в таблице 7. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **180** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c. В данном комплексе атом никеля координирован четырьмя атомами азота лиганда и двумя атомами кислорода от молекул воды. Координационная среда атома никеля близка к октаэдрической геометрии.

Если не указано иное, олигомеризация этилена на системе с его участием проводилась при постоянном давлении этилена 3 бар в течение 30 минут при температуре 30 °С в 50 мл хлорбензола, используемого в качестве растворителя для предотвращения нежелательных побочных реакций типа алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Результаты каталитической активности систем на основе комплексов **179–183**, активированных алюминийорганическими соединениями, а также состав полученных олигомерных продуктов приведены в таблице 8.

Таблица 8. Реакция олигомеризации этилена с прекатализаторами **179–183** (К.)^а

№	К.	Условия				А ^в	Фракции ^г , %			Транс/ цис, С ₄ ^з	Транс/ цис, С ₆ ^е	Лин., С ₆ ^е
		t, мин	T, °С	p, бар	[Al]/[Ni] ^б		С ₄ (1-С ₄)	С ₆ (1-С ₆)	С ₈₊			
1	180	30	30	3	75 ДЭАХ	82	80(23)	19(4)	1	1.75	4.25	1.70
2	180	30	30	1	75 ДЭАХ	2	–	–	–	–	–	–
3	180	30	30	5	75 ДЭАХ	196	79(26)	20(4)	1	1.74	4.19	1.78
4	180	30	20	3	75 ДЭАХ	49	86(35)	14(6)	0	1.71	4.79	2.45
5	180	30	40	3	75 ДЭАХ	107	72(17)	27(3)	1	1.86	3.72	1.27
6	180	30	50	3	75 ДЭАХ	38	81(32)	18(6)	1	1.72	4.40	1.97
7	180	15	30	3	100 ДЭАХ	61	85(36)	15(7)	0	1.74	5.08	2.41
8	180	30	30	3	100 ДЭАХ	80	77(22)	23(4)	1	1.79	4.25	1.70
9	180	60	30	3	100 ДЭАХ	93	73(15)	26(2)	1	1.90	4.00	1.27
10	180	120	30	3	100 ДЭАХ	47	75(18)	24(3)	1	1.79	3.40	1.36
11 ^ж	180	30	30	3	75 ДЭАХ	43 ^з	95(5)	5(7)	0	1.41	3.31	1.15
12 ^и	180	15	30	3	75 ДЭАХ	45 ^з	97(12)	3(4)	0	1.67	2.53	0.67
13	180	30	30	3	40 ДЭАХ	76	78(28)	21(5)	1	1.70	4.53	1.94
14	180	30	30	3	150 ДЭАХ	32	85(39)	14(7)	1	1.65	4.64	2.57
15	180	30	30	3	300 ДЭАХ	32	85(41)	14(8)	1	1.57	5.08	2.57
16	180	30	30	3	600 ДЭАХ	11	90(64)	6(17)	4	1.40	4.85	1.70
17	180	15	30	3	300 ДЭАХ	16	–	–	–	–	–	–
18	180	60	30	3	300 ДЭАХ	30	–	–	–	–	–	–
19	180	60	40	3	300 ДЭАХ	18	–	–	–	–	–	–
20	180	120	30	3	300 ДЭАХ	71	25(8)	58(1)	17	1.42	3.35	1.00

21 ^ж	180	120	30	3	300 ДЭАХ	77	—	—	—	—	—	—
22 ^й	180	120	30	3	300 ДЭАХ	20	—	—	—	—	—	—
23 ^к	180	30	30	3	300 ДЭАХ	2³	—	—	—	—	—	—
24	180	120	30	3	300 ЭАСХ	86	44(13)	47(1)	9	1.53	3.30	0.87
25	180	120	30	3	300 EADC	166	—	—	—	—	—	—
26	180	60	30	3	625 ММАО	2³	—	—	—	—	—	—
27	180	15	30	3	100 ЭАСХ	18³	—	—	—	—	—	—
28	180	15	30	3	75 ЭАСХ	2³	—	—	—	—	—	—
29	179	30	30	3	75 ДЭАХ	47	92(28)	8(4)	0	1.25	4.47	1.70
30	179	30	30	3	75 ЭАСХ	49	86(30)	14(5)	0	1.26	4.73	1.97
31	181	30	30	3	75 ДЭАХ	56	93(26)	7(4)	0	1.74	4.79	1.97
32	181	30	30	3	75 ЭАСХ	23³	93(42)	7(10)	0	1.52	5.00	2.96
33	182	120	30	3	300 ДЭАХ	49	59(13)	36(2)	5	1.56	3.53	1.17
34	182	120	30	3	300 ЭАСХ	131	33(12)	53(1)	14	1.23	3.00	0.72
35	183	120	30	3	300 ДЭАХ	37	48(16)	46(2)	6	1.47	3.78	1.46
36	183	120	30	3	300 ЭАСХ	154	33(11)	54(1)	13	1.54	3.00	0.69

а) Основные условия: Ni(II) комплекс — 5 мкмоль; растворитель — хлорбензол (50 мл), 3 бар этилена, 30 мин, 30 °С. б) Молярное соотношение алюминийорганического соединения к никелевому катализатору. в) $\times 10^{-3}$, ч⁻¹. г) Определено посредством ГХ-МС, более детальная информация по распределению изомеров в таблице 9 в приложении д) *транс*-бутен/*цис*-бутен. е) (*транс*-гекс-2-ен + *транс*-гекс-3-ен + *транс*-3-метилпент-2-ен) / (*цис*-гекс-2-ен + *цис*-гекс-3-ен + *цис*-3-метилпент-2-ен). ё) (1-гексен + 2-гексены + 3-гексены) / (*транс*-3-метилпент-2-ен + *цис*-3-метилпент-2-ен + 3-метилпентан + 3-метилпент-1-ен). ж) 1 Экв. RPh₃. з) Полная дезактивация катализатора за время эксперимента. и) 2 Экв. RPh₃. й) Растворитель — толуол. к) Растворитель — нефрас.

Влияние внешних условий (давление, температура и время). Снижение давления этилена с стандартных 3 бар до атмосферного резко снижает активность каталитической системы на основе комплекса **180**, активированного 75 эквивалентами ДЭАХ, с $82 \cdot 10^3$ ч⁻¹ до $2 \cdot 10^3$ ч⁻¹. Напротив, повышение давления до 5 бар более чем вдвое увеличивает активность этой же каталитической системы, достигая значения $200 \cdot 10^3$ ч⁻¹ (рис. 41, верхний левый график). Такой уровень активности делает систему сопоставимой с наиболее эффективными катализаторами на основе тридентатных лигандов при пересчёте на давление этилена ($40 \cdot 10^3$ ч⁻¹ бар⁻¹ против $58 \cdot 10^3$ ч⁻¹ бар⁻¹, полученных В.-Х. Сунь [23] для бромидных никелевых комплексов с производными *N*-((пиридин-2-ил)метилен)хинолин-8-амин, и ранее описанными тридентатными никелевыми комплексами с активностями в диапазоне $40\text{--}48 \cdot 10^3$ ч⁻¹ бар⁻¹ [24–27]).

Следует отметить, что повышение давления практически не влияет на распределение олигомеров (рис. 42, верхний правый график). В совокупности с отсутствием каталитической активности при атмосферном давлении это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является начальная координация этилена к каталитическому центру $[\text{LNiH}]^+$. Эта стадия зависит от концентрации этилена в растворе, которая напрямую определяется давлением. Напротив, последующие процессы — рост и обрыв цепи, миграция цепи («chain-walking») — по видимому, не лимитируют скорость реакции и слабо зависят от концентрации этилена в растворе.

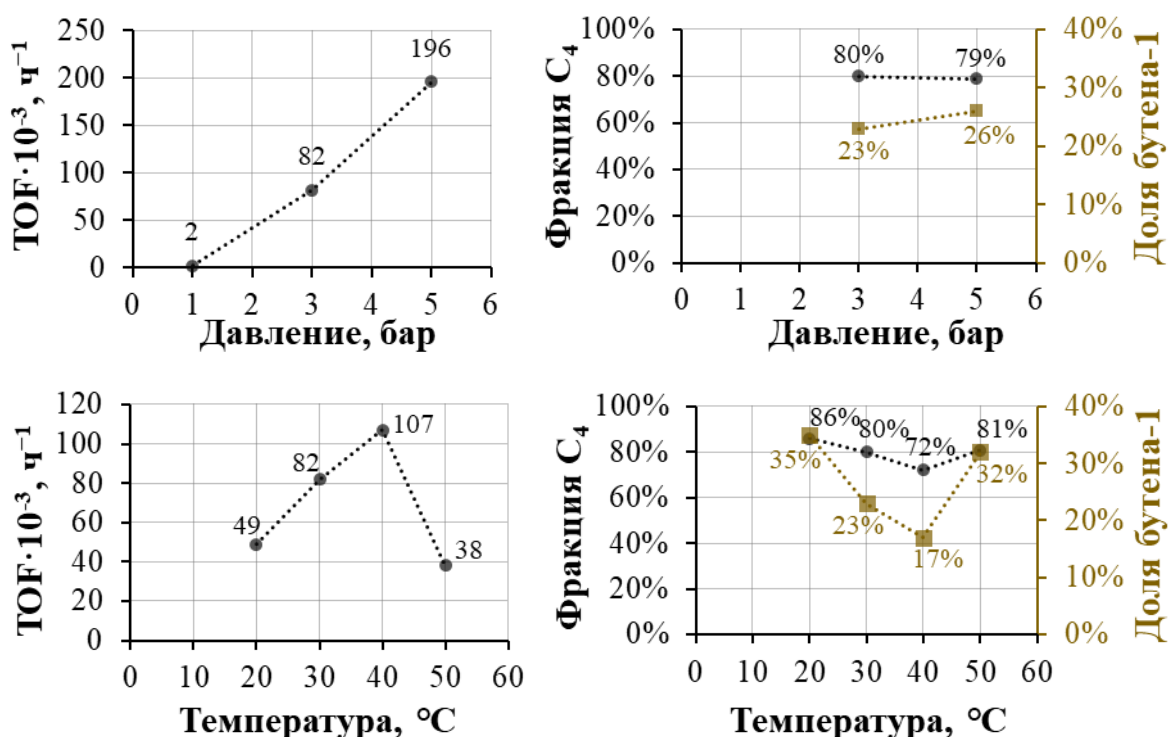


Рисунок 42. Зависимость каталитической активности системы на основе комплекса **180** от давления (вверху слева) и влияние давления на долю бутенов и содержание 1-бутена (вверху справа) по данным опытов 1–3 в таблице 8. Зависимость каталитической активности той же системы от температуры (внизу слева) и влияние температуры на долю бутенов и содержание 1-бутена (внизу справа) по данным опытов 1 и 4–6 в таблице 8.

Температурная зависимость активности данной каталитической системы была исследована в диапазоне от 20 до 50 °C (опыты 4–6 и 1 в таблице 8) с шагом 10 °C, (нижний левый график на рисунке 42). Отмечается практически линейный рост значений активностей в интервале температур 20–40 °C с достижением мак-

симального значения $107 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Однако при дальнейшем увеличении температуры до 50°C активность резко падает почти втрое — до $38 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Это снижение, вероятно, обусловлено термической деструкцией катализатора, а также уменьшением растворимости этилена в хлорбензоле при повышенных температурах [73].

Селективность олигомеризации этилена также существенно зависит от температуры реакции, однако её поведение оказывается более сложным, чем ожидаемое снижение доли α -олефинов и рост степени полимеризации. Первоначально, с повышением температуры от 20 до 40°C доля 1-бутена и 1-гексена уменьшается вдвое, тогда как распределение по длине цепи смещается в сторону гексенов — их содержание увеличивается с 14% до 28% (нижний правый график на рисунке 42). Однако при 50°C наблюдается резкое возвращение к распределению олигомеров, характерному для низких температур. Подобный эффект в никелевых каталитических системах ранее отмечался командой В.-Х. Суня, однако авторы не предложили объяснения данному явлению [74].

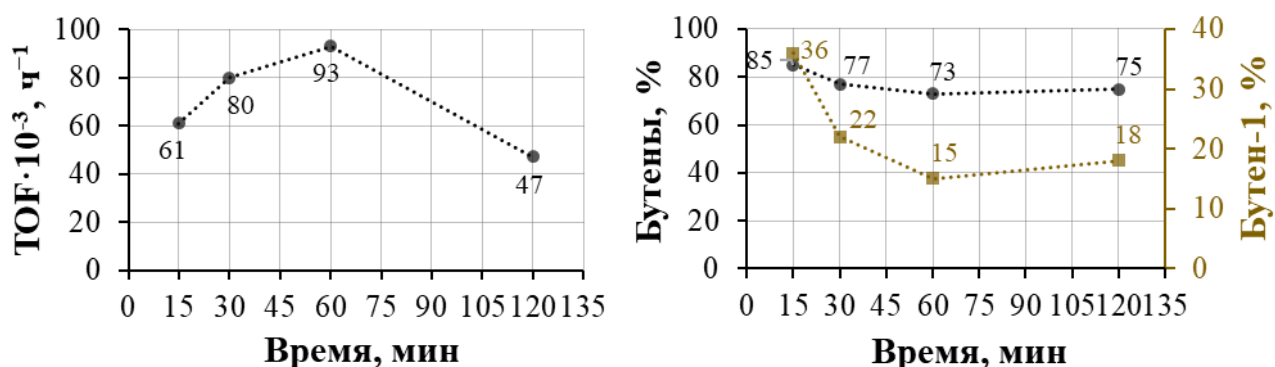


Рисунок 43. Зависимость каталитической активности системы на основе комплекса **180** от времени (слева) и влияние времени на долю бутенов и содержание 1-бутена (справа) по данным опытов 7–10 из таблицы 8.

Возможной причиной такого поведения является совокупное влияние снижения концентрации этилена и термического ускорения реакций обрыва цепи, в результате чего катализатор не успевает координировать новую молекулу этилена для продолжения роста цепи. Это приводит к увеличению доли короткоцепочечных олигомеров и α -олефинов, которые не успевают включиться в дальнейшее удлинение цепи.

Зависимость активности и селективности каталитической системы на основе комплекса **180** активированного 100 эквивалентами ДЭАХ, от времени реакции была изучена в серии опытов (№7–10 в таблице 8) и представлена на рисунке 43. Система демонстрирует выраженный индукционный период и достигает пикового значения активности лишь после продолжительной задержки, достигая $93 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ в часовом эксперименте. Такое поведение, вероятно, связано с образованием олигомерных продуктов, которые способствуют растворению этилена и тем самым увеличивают его концентрацию в растворе. При дальнейшем увеличении времени реакции до 2 часов наблюдается типичное снижение активности, предположительно обусловленное дезактивацией катализатора из-за примесей, содержащихся в подаваемом этилене. Снижение доли α -олефинов с течением времени, по-видимому, связано с их накоплением в реакционной среде, что приводит к конкуренции с этиленом за координацию на каталитическом центре, а затем — к возможной изомеризации и/или реакциям роста цепи.

Влияние добавок трифенилфосфина на каталитическую систему на основе комплекса **180**, активированного 75 эквивалентами ДЭАХ, изучалось в опытах 11 и 12 (таблица 8) при добавлении 1 и 2 эквивалентов PPh_3 , соответственно. Аналогично ранее исследованным безводным тетрадентатными комплексам, введение трифенилфосфина приводит к быстрой дезактивации катализатора. Поглощение этилена полностью прекращается в течение 30 минут при добавлении 1 эквивалента PPh_3 и уже через 15 минут — при 2 эквивалентах.

В обоих случаях продукты реакции практически полностью представлены бутенами (95–97%), при этом содержание 1-бутена составляет лишь 5–12%. Это свидетельствует о том, что трифенилфосфин видимо связывается с активным центром никеля, дезактивируя катализатор и исключая его из каталитического цикла.

Влияние молярного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ на каталитические свойства системы на основе комплекса **180**, активированного 40, 75, 100, 150, 300 и 600 эквивалентами ДЭАХ, было детально изучено в опытах 13, 2, 8, 14, 15 и 16 (таблица 8) соответственно. Активность, доля бутеновой фракции и содержание 1-бутена в ней представлены на графиках (рисунок 44).

Установлено, что система достигает максимальной активности $82 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при содержании алюминийорганических соединений в диапазоне 40–100 эквивалентов. При увеличении количества ДЭАХ до 150 эквивалентов наблюдается резкое снижение активности до $32 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, которая остаётся на этом уровне при 300 эквивалентах и далее снижается до $11 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ лишь при 600 эквивалентах. Такое поведение, вероятно, связано с возможной деструкцией лиганда комплекса при слишком большом избытке алюминийорганических соединений.

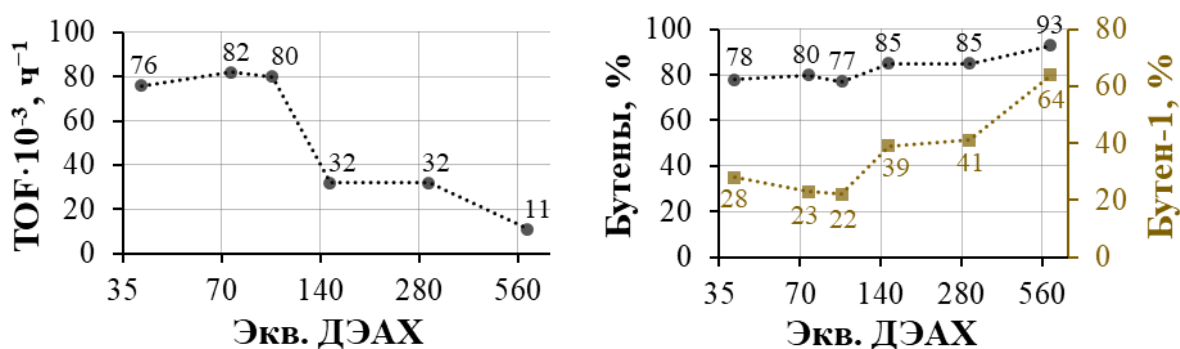


Рисунок 44. Влияние количества эквивалентов ДЭАХ на каталитическую активность системы на основе комплекса **180** (слева) и на долю бутенов и содержание 1-бутена (справа) по данным опытов 2, 8 и 13–16 из таблицы 8.

Аналогичная зависимость наблюдается и в селективности данного каталитического системы. При использовании 40–100 эквивалентов ДЭАХ доля бутенов в продуктах составляет 77–80%, при этом содержание α -изомера варьирует в пределах 22–28%. Повышение количества ДЭАХ до 150–300 эквивалентов приводит к увеличению доли бутенов до 85%, а содержания α -бутена — до 39–41%. Дальнейшее увеличение количества активатора до 600 эквивалентов приводит к ещё большему смещению распределения продуктов в сторону короткоцепочечных олефинов и α -изомеров. С целью более детального изучения каталитической системы на основе комплекса **180**, активированного 300 эквивалентами ДЭАХ, были проведены кинетические эксперименты (опыты 17, 15, 18, 19 в таблице 8 — при 40 °С и 20), продолжительность которых составляла 15, 30, 60 и 120 минут соответственно.

Как показано на графике (рисунок 45), максимальная каталитическая активность системы ($71 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) достигается только в опыте с продолжительностью ре-

акции 2 часа. При этом наблюдается существенное смещение состава продуктов в сторону фракций гексена (58%) и октена (17%), что выгодно отличает данную систему от аналогичной, полученной при тех же условиях, но с использованием 100 эквивалентов ДЭАХ (опыт 10 в таблице 8), в которой доля октенов была пренебрежимо малой (~1%).

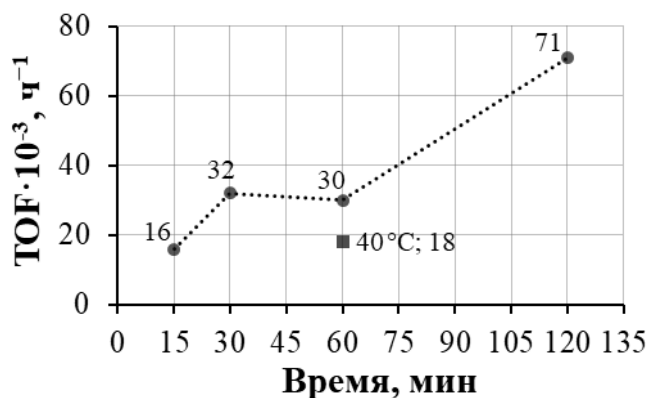


Рисунок 45. Зависимость каталитической активности системы на основе комплекса **180**, активированной 300 экв. ДЭАХ, от времени по данным опытов 15 и 17–20.

Причины наблюдаемых изменений не вполне очевидны. Можно предположить, что при увеличении концентрации ДЭАХ рост цепи начинает происходить на атоме алюминия по механизму, аналогичному «Aufbaureaktion» [75, 76], что и приводит к образованию более длинноцепочечных олефинов. Однако данная гипотеза требует дальнейшего углублённого изучения. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты опыта 21 (таблица 8), проведённого с добавлением 1 эквивалента трифенилфосфина. В отличие от опытов 11 и 12 (таблица 8), система с трифенилфосфином сохраняла стабильность на протяжении двух часов и проявляла более высокую активность по сравнению с системой без добавки PPh_3 . Это является неожиданным, поскольку трифенилфосфин, как предполагается, координируется к свободной орбитали никеля, препятствуя тем самым его взаимодействию с этиленом.

Замена растворителя в опытах 21 и 22 (таблица 8) на менее полярные среды, такие как толуол и нефты, как и следовало ожидать, приводит к существенному снижению активности каталитической системы на основе комплекса **180**, активи-

рованного 300 эквивалентами ДЭАХ. В случае использования нефти, представляющей интерес для промышленных применений, поглощение этилена практически прекратилось уже спустя 15 минут после начала реакции. В толуоле процесс олигомеризации протекал более эффективно, однако активность системы была значительно ниже по сравнению с реакцией в хлорбензоле. Тем не менее, поглощение этилена наблюдалось на всём протяжении двухчасового эксперимента.

Опыты 21 и 24–26 (таблица 8) были направлены на изучение влияния различных алюминийорганических активаторов на свойства каталитической системы на основе прекатализатора **180**. В ходе экспериментов использовались следующие активаторы: 300 эквивалентов ДЭАХ, 300 эквивалентов ЭАСХ, 300 эквивалентов EADC и 625 эквивалентов MMAO соответственно. Как видно в ряду АОС ДЭАХ → ЭАСХ → EADC, в двухчасовом эксперименте с увеличением кислотности Льюиса активатора наблюдается рост каталитической активности систем: $71 \cdot 10^3 < 86 \cdot 10^3 < 166 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Данная зависимость в целом коррелирует с литературными данными. Активация комплекса **180** с использованием MMAO привела лишь к следовой активности ($2 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$).

При использовании более кислотного активатора ЭАСХ селективность олигомеризации также смещается в сторону бутенов, доля которых достигает 44%. Однако содержание гексенов остаётся высоким — 47%. Фракция октенов, напротив, снижается до 9% по сравнению с системой, активированной ДЭАХ.

Попытки воспроизвести высокую активность каталитической системы на основе комплекса **180** в коротких (30-минутных) опытах с пониженными количествами ЭАСХ, аналогично условиям с ДЭАХ, были предприняты в опытах 27 и 28 в таблице 8 (100 и 75 эквивалентов соответственно). Неожиданно эти попытки оказались безуспешными: катализатор полностью разлагался в течение первых 15 минут. Несмотря на то, что при 100 экв. ЭАСХ ещё наблюдалась активность порядка $18 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, при 75 эквивалентах она снижалась до следового уровня ($2 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Аналогичное падение активности и быстрая дезактивация каталитической системы отмечались при переходе от 75 эквивалентов ДЭАХ к 75 эквивалентам ЭАСХ в случае активации безводного аналога комплекса **180**.

С целью более детального изучения данного явления были синтезированы аквакомплексы **179** и **181**, содержащие, соответственно, незамещённый пиразолильный фрагмент и 4-бром-3,5-диметилпиразолильный фрагмент. Ранее их безводные аналоги также демонстрировали снижение каталитической активности и признаки деградации при активации более кислотным активатором.

Результаты опытов по активации комплексов **179** и **181** с использованием 75 эквивалентов ДЭАХ и 75 эквивалентов ЭАСХ представлены в сериях опытов 29–32 (таблица 8). В случае комплекса **179**, несмотря на наблюдаемую постепенную деградацию катализатора в течение реакции при использовании ЭАСХ, итоговая каталитическая активность практически не изменилась — $47 \cdot 10^3$ (ДЭАХ) и $49 \cdot 10^3$ ч⁻¹ (ЭАСХ). Для комплекса **181** полная деградация катализатора при активации ЭАСХ происходила в ходе 30-минутного эксперимента, однако активность системы оставалась заметной — $23 \cdot 10^3$ ч⁻¹ по сравнению с $56 \cdot 10^3$ ч⁻¹ при использовании ДЭАХ.

Для обеих каталитических систем на основе комплексов **179** и **181** характерно существенное смещение распределения продуктов олигомеризации в сторону фракции бутенов (86–93%), независимо от используемого активатора. В случае каталитической системы, полученной из комплекса **179**, активированного ЭАСХ, наблюдаемое увеличение доли α -олефинов в продуктах, а также более высокая линейность гексенов, по-видимому, обусловлены быстрой деградацией катализатора.

Заключительная серия двухчасовых экспериментов (опыты 33–36 в таблице 8) была проведена с использованием катализаторов, полученных активацией аквакомплексов **182** и **183** активаторами ДЭАХ и ЭАСХ. Ранее было показано, что замена аминогруппы на метокси- или метилсульфидную группу в лигандах типа NNNN способствует увеличению активности катализаторов, полученных на основе безводных комплексов бромиды никеля(II). Установлено, что активности аквакомплексов бромиды никеля **182** (лиганд NNNO-типа) и **183** (лиганд NNNS-типа), активированных 300 эквивалентами ДЭАХ, были ниже по сравнению с системой на основе комплекса **180** (NNNN-лиганд), достигая $49 \cdot 10^3$ и $37 \cdot 10^3$ ч⁻¹ соответ-

ственно против $82 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Тем не менее, эти значения существенно превышают активности катализаторов, полученных из безводных аналогов с теми же лигандами. Переход к более кислотному активатору ЭАСХ привёл к значительному росту активности: каталитические системы на основе комплексов **182** и **183** достигли исключительно высоких значений — $131 \cdot 10^3$ и $154 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно при 3 барах давления этилена.

Состав олигомерной смеси, полученной при олигомеризации этилена с использованием комплексов **182** и **183**, активированных 300 эквивалентами ЭАСХ, практически не различается. В обоих случаях продукты представляют собой смесь, содержащую 33% бутенов, 53–54% гексенов и 13–14% октенов, с приблизительно равномерным распределением изомеров в пределах каждой фракции. Однако при использовании менее кислотного активатора ДЭАХ различия между каталитическими системами на основе комплексов **182** и **183** становятся более выраженными. Система на основе комплекса **182** (с лигандом NNNO-типа), активированного 300 эквивалентами ДЭАХ, характеризуется преимущественным образованием короткоцепочечных олефинов, с выходом бутенов 59% и гексенов 36%. В то же время, при использовании комплекса **183** (с лигандом NNNS-типа) при тех же условиях доли указанных фракций составляют 48% и 46% соответственно. Также изменяется распределение изомеров внутри фракций: для комплекса **183** наблюдается снижение отношения *транс*-/*цис*-бутенов (1,47 против 1,56 для комплекса **182**), при этом увеличивается линейность гексенов (1,46 против 1,17 для комплекса **182**).

На основании изучения каталитических свойств систем, полученных на основе аквакомплексов **179–183**, активированных алюминийорганическими соединениями, можно выделить два ключевых положения.

Повышенная активность по сравнению с безводными аналогами.

Все исследованные аквакомплексы формируют каталитические системы, активность которых при одинаковом соотношении с активатором оказывается существенно выше — в 2–5,5 раза — по сравнению с системами, полученными из со-

ответствующих безводных комплексов. При этом селективность по продуктам олигомеризации в случае использования 40–100 экв. АОС остаётся сопоставимой.

Существование двух различных типов каталитических систем в зависимости от $[Al]/[Ni]$ соотношения.

Низкое соотношение $[Al]/[Ni]$ (40–100 экв.): такие системы характеризуются коротким индукционным периодом, высокой активностью (до $196 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и преимущественным образованием бутенов (75–97%), с меньшим содержанием гексенов (25–3%) и следовыми количествами октенов (0–1%). Добавление трифенилфосфина к данным системам приводит к быстрой деградации катализатора и утрате каталитической активности. При замене менее кислотного активатора ДЭАХ на более кислотный ЭАСХ наблюдается ускоренная дезактивация системы, сопровождающаяся резким снижением активности.

Высокое соотношение $[Al]/[Ni]$ (150–300 экв.): каталитические системы с таким соотношением достигают максимальной активности при длительных (двух-часовых) экспериментах, достигая значений до $166 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при 3 барах этилена, и демонстрируют устойчивость к воздействию трифенилфосфина. Применение более кислотных активаторов, таких как ЭАСХ и ЭАДХ, приводит к увеличению каталитической активности в 1,5–2 раза без существенного снижения активности в течение времени проведения реакции. При этом происходит значимое смещение состава продуктов олигомеризации в сторону гексенов (36–58%) с образованием заметной доли октенов (5–17%).

Предлагаемая схема механизма

На основании приведённых выше наблюдений нами предлагается следующая схема механизма на рассмотренных каталитических системах с аквакомплексам никеля. Достаточно очевидно, что на первом этапе формирования каталитической системы происходит гидролиз алюминийорганического активатора, который может протекать по двум основным маршрутам с выделением этана и оксихлорида или хлористого водорода и оксоэтилалюмоксана: $\text{Et}_2\text{AlCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \{\text{OAlCl}\} + 2\text{C}_2\text{H}_6$ (1); $\text{Et}_2\text{AlCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \{\text{OAlEt}\} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_6$ (2). Предугадать

дальнейшую трансформацию этих веществ в многокомпонентной взаимной системе невозможно. Следует, однако, вспомнить, что яркая эра металлоценового катализа несмотря на то, что металлоцены как компоненты циглеровских катализаторов рассматривались почти сразу после их открытия, началась после предложения Каминского и Синна использовать в качестве их активатора продукт гидролиза триметилалюминия — полиметилалюмоксана (МАО). К сожалению, МАО оказался мало- или совсем неэффективным в системах с никелем, в том числе и с нашими комплексами, поэтому мы не рассматриваем появление в системе в результате гидролиза оксоэтилалюмоксанов (а тем более оксохлорида) как серьёзный и значимый фактор, влияющий на активность систем. Следует также отметить, что истинный состав МАО, а тем более его структура до настоящего времени остаются не вполне определёнными. Но учитывая, что во всех вариантах циглеровского катализа, а тем более в металлоценовом, расход активатора на порядки превышает количество активного металла ($[M]/[Al] = 1/300 - 1/3000$), можно сделать предположение, что истинный активатор прекатализатора на сегодняшний день неизвестен и содержится в сокатализаторе в ничтожных количествах. Соответственно, истинный механизм(ы?) катализа также остается неизвестным, а предлагаемые их варианты с стехиометрическими уравнениями являются лишь схемами, отражающими частности. Таким образом, в качестве главного подозреваемого, изменяющего активность аква-систем остаётся только хлористый водород, появляющийся в результате реакции 2. Его роль в этом отношении может быть двоякой. Он может дезактивировать каталитическую систему, например, протонируя лиганд, или активировать её, превращая некоторое количество избыточного ДЭАХ в более кислый и более эффективный активатор ЭАДХ ($Et_2AlCl + HCl \rightarrow \{EtAlCl_2\} + C_2H_6$ (3)).

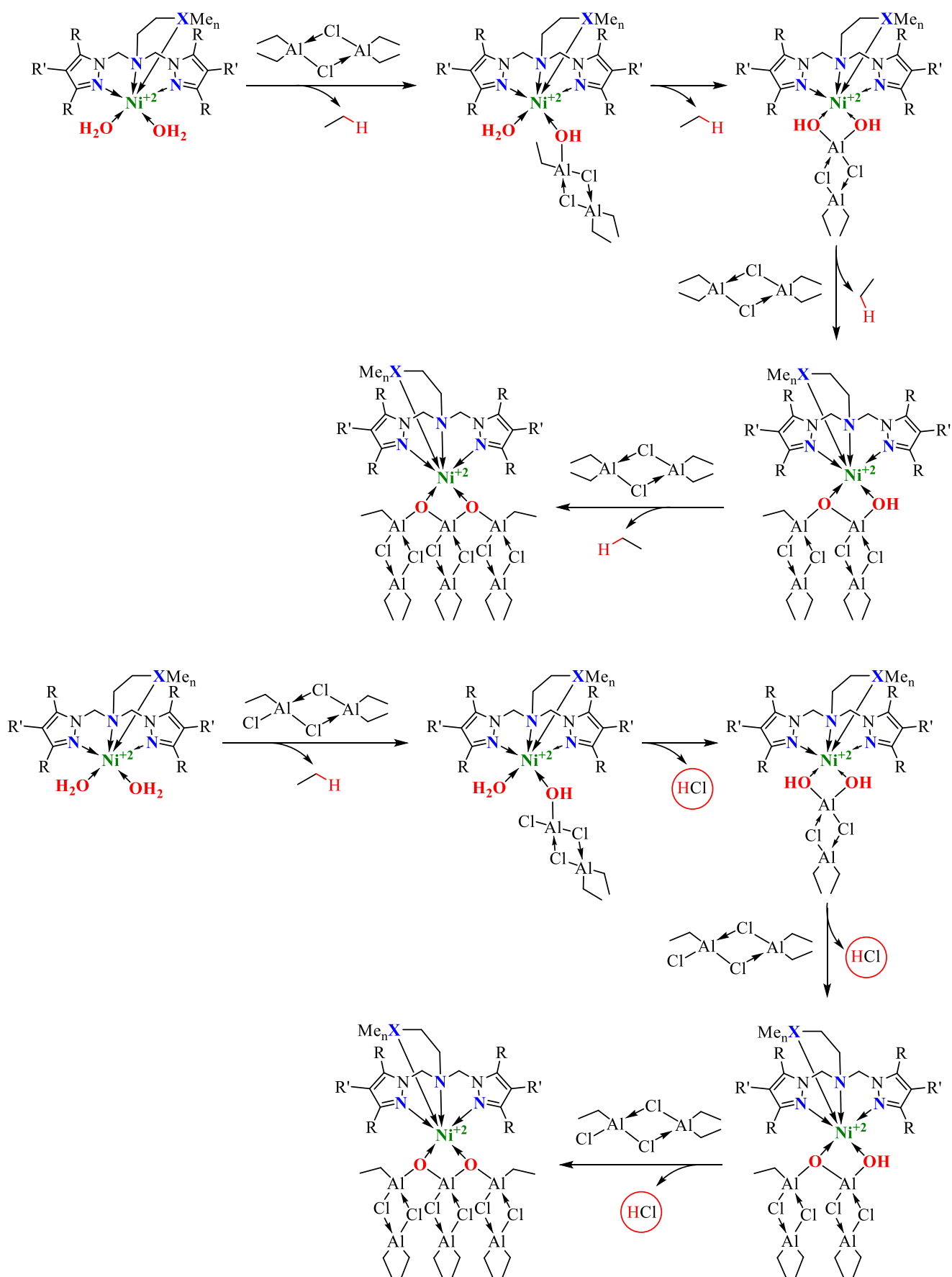


Схема 10. Возможные пути гидролиза ДЭАХ (вверху) и ЭАСХ (внизу) в присутствии аквакомплексов 179–183.

Таким образом мы можем предположить, что на первом этапе происходит последовательный гидролиз алюминийорганического активатора под действием координированной воды. Возможные пути гидролиза ДЭАХ и ЭАСХ представлены на схеме 10. Как показано на схеме, при использовании ЭАСХ вместо ДЭАХ возможно высвобождение HCl . Предположительно, именно выделение соляной кислоты вызывает быструю деградацию каталитической системы при введении недостаточного количества ЭАСХ (75–150 экв.), поскольку этого количества активатора оказывается недостаточно для эффективной нейтрализации HCl . Однако при использовании 300 эквивалентов ЭАСХ концентрация алюминийорганических частиц становится достаточной для связывания и инактивации выделяющейся кислоты до её взаимодействия с никелевым центром.

На втором этапе никелевый комплекс, координированный с образованием структуры, аналогичной МАО, вступает в реакцию с бромид анионом и остатками алюминийорганического активатора. В этом случае возможно развитие двух различных путей. При недостаточном количестве активатора (40–100 экв.) бром-анион напрямую связывается с алюмоксановым фрагментом с образованием донорно-акцепторного комплекса (ДАК), после чего происходит алкилирование и формирование этилникелевого комплекса. В этом варианте весь алюмоксановый фрагмент включается в состав аниона.

Напротив, при наличии большого избытка алюминийорганических соединений (150 экв. и более) комплекс ДАК с бромид анионом формируется непосредственно с участием самого алюминийорганического соединения. Полученный комплекс затем вступает в реакцию алкилирования, при этом алюмоксановый фрагмент остаётся нейтральным и, возможно, приобретает заряд позднее — в результате взаимодействия с частицей вида $[\text{BrClAlEt}_2]^-$.

Образование таких анионов, структурно сходных с алюмоксанами, вероятно, является причиной исключительно высокой каталитической активности получаемых систем.

Таким образом была синтезирована и исследована серия новых тетраден-татных аквакомплексов никеля **179–183** в качестве прекатализаторов реакции оли-

гомеризации этилена. Каталитические системы на их основе продемонстрировали исключительно высокую активность, достигающую $196 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, что существенно превосходит показатели ранее описанных систем на основе тридентатных никелевых комплексов. Кроме того, данные системы сохраняли высокую стабильность и активность даже в ходе двухчасовых экспериментов.

6. Экспериментальная часть

6.1. Материалы и Методы

Все манипуляции с веществами чувствительными к кислороду и влаге из воздуха выполнялись согласно технике Шленка с использованием объединённой аргоновой и вакуумной двухканальной линией Шленка. Аргон и этилен особой чистоты 5.0 (Linde gas) дополнительно осушались и очищались от примесей с помощью газовых фильтров Thermo Scientific™ Click-On™ 60180-801 и 60180-802. Хлорбензол (хч) очищался от примесей согласно методике, описанной в литературе, и хранился над молекулярными ситами 4 Å. Толуол, нефрас, гептан, петролейный эфир (40/70), пентан, тетрагидрофуран и диэтиловый эфир так же были предварительно очищены согласно литературным методикам и перед использованием перегонялись над бензофенон кетилем натрия. 1,0М растворы диэтилалюминий хлорида, этилалюминий сесквихлорида и этилалюминий дихлорида в гексане и 10 масс.% раствор метилалюмоксана в толуоле были приобретены в Sigma-Aldrich Chemistry (артикулы 296112, 256943, 251615 и 404594 соответственно) и использовались без дополнительной очистки.

Элементный анализ выполнялся сотрудниками ИНЭОС РАН на автоматическом анализаторе Thermo Scientific™ FLASH 2000 CHNS/O.

Ni K-edge и Br K-edge XANES/EXAFS спектры были записаны д.ф.-м.н. Зубавичусом Я.В. на Курчатовском источнике синхротронного излучения (НИЦ "Курчатовский институт", Москва).

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) порошков измерены на ИК фурье спектрометре Vertex 70v (Брукер) с использованием приставки для НПВО «Пайк» (США), снабжённой алмазным элементом. Спектры записаны в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Все необходимые коррекции были сделаны с помощью программного пакета «OMNIC 8» (Николет, США). ИК спектры в области 600–100 см⁻¹ записаны на ИК фурье спектрометре

Magna 750IR (Nicolet, USA) с разрешением 4 см^{-1} . Образцы готовились в виде суспензии в вазелиновом масле.

ГХ анализ был выполнен на хроматографе Varian CP-3800 снабжённом пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CP-Sil 5 CB (длина 30 м, внутренний диаметр 0,2 мм, толщина фазы 0,25 мкм). ГХМС анализ был выполнен на хроматографе с квадрупольным масс-анализатором Shimadzu GCMS-QP2010.

^1H ЯМР и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры были зарегистрированы на спектрометре Bruker Ultrashield 400 (^1H ЯМР 400 МГц, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР 100 МГц). Химические сдвиги приведены в м.д., константы спин-спинового взаимодействия в герцах, в качестве внутреннего стандарта использовался пик 7,26 м.д. остаточного CHCl_3 при использовании в качестве растворителя CDCl_3 .

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен в ИНЭОС РАН Соловьевой С.А. при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS с графитовым монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, ω -сканов). Кристаллографические данные комплексов 164 и 180 размещены в Кембриджском кристаллографическом центре обработки данных под номерами 2289211 и 2289206, соответственно, и могут быть получены бесплатно на сайте CCDC www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

6.2. Олигомеризация Этилена

Реакцию олигомеризации этилена проводили в 450 мл реакторе (Parr Instruments Co.), снабжённом магнитной мешалкой и внутренней термопарой. Предварительно реактор нагревали до 100°C и оставляли остывать под вакуумом для удаления следов влаги с внутренних поверхностей до комнатной температуры. Затем реактор заполняли этиленом и противотоке этилена вводили требуемое количество растворителя за вычетом 10 мл. После установления необходимой температуры внутри с помощью термостата, в противотоке этилена вводили суспензию никелевого комплекса в 5 мл растворителя и реактор откачивали до 80 мм рт. ст. на 10 с при скорости перемешивании реакционной смеси 40 оборотов в минуту для

дегазации растворителя и последующего более быстрого насыщения его этиленом. Затем реактор заполняли этиленом до атмосферного давления и в противотоке этилена вводили требуемое количество алюминий органического активатора (ДЭАХ, ЭАСХ или МАО), после чего линию ввода промывали оставшимися 5 мл растворителя. Стандартные условия проведения реакции: температура — 30 °С, давление этилена (не избыточное) — 3 бара, скорость перемешивания 400 оборотов в минуту и время реакции — 30 мин. По истечении времени реакции прекращали подачу этилена, и в реактор, с помощью реакторной воронки с байпасом, вливали 20 мл изопропанола для остановки реакции. Следом за этим реакционная смесь в реакторе охлаждали до 0 °С термостатом и выливали в ёмкость с предварительно замороженными 20 мл 5% раствора соляной кислоты. После этого смесь интенсивно встряхивали и оставляли расслаиваться на 24 ч в морозилке. Затем 2 мл органического слоя отбирались в предварительно охлаждённые ампулы с 0,5 г сульфата магния, которые немедленно запаивали и открывали только непосредственно перед приготовлением пробы для ГХ-МС анализа предварительно охладив до –50 °С.

Количество прореагировавшего этилена за время реакции олигомеризации оценивали, основываясь на данных потокомера, установленного на линии подачи этилена в реактор. При этом из общего объёма поглощённого этилена вычитали экспериментально определённый объём расходуемые на заполнение реактора и насыщение растворителя.

Состав олигомерной смеси определяли путём сопоставления интенсивностей основных ионных фрагментов в масс-спектре каждого хроматографического пика с данными библиотеки масс-спектров ‘NIST/NIH/EPA Mass Spectral Library’ для соответствующих изомеров. Дополнительно порядок элюирования пиков хорошо коррелировал с температурой кипения соответствующих соединений. Например, температуры кипения бутенов составляют –6,2 °С для бут-1-ена, 0,9 °С для (*E*)-бут-2-ена и 3,7 °С для (*Z*)-бут-2-ена. Для гексенов температуры кипения равны 54,2; 63,5; 64,7; 67,1; 67,9; 67,7; 68,8 и 70,4 °С для 3-метилпент-1-ена, гекс-

1-ена, 3-метиленпентана, (*E*)-гекс-3-ена, (*E*)-гекс-2-ена, (*Z*)-3-метилпент-2-ена, (*Z*)-гекс-2-ена и (*E*)-3-метилпент-2-ена соответственно.

6.3. Синтез лигандов

***N,N*-бис(1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин 148.**

К раствору 1-гидроксиметилпиразола **144** (2,000 г, 20 ммоль) в 25 мл ацетонитрила прикапали 0,82 мл 1-пропиламина (0,590 г, 10 ммоль) и добавили 5 г безводного сульфата магния. Смесь перемешивалась в течении нескольких дней без доступа воздуха, с контролем реакции по тсх (элюент EtOAc, R_f (1-гидроксиметилпиразол) = 0,5, проявление в йодной камере) до исчезновения пятна исходного пиразола. Затем сульфат магния отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (3×15 мл), и полученную реакционную смесь упаривали на роторном испарителе с образованием продукта, который затем перекристаллизовали из гептана с образованием бесцветных кристаллов.

Выход: 2,100 г (9,6 ммоль, 96%).

Рассчитано для $C_{11}H_{17}N_5$ (219,29 г/моль): С, 60,25; Н, 7,81; N, 31,94%.

Экспериментально: С, 59,24; Н, 8,22; N, 30,83 %.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 7,55 (с, 4H); 6,28 (с, 2H); 5,02 (с, 4H); 2,62 (т, J = 7,3 Гц, 2H); 1,54 (секстет, J = 7,3 Гц, 2H); 0,88 (т, J = 7,3 Гц, 3H).

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин 149.**

Был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-гидроксиметил-3,5-диметилпиразола **145**.

Выход: бесцветные кристаллы 2.630 g (9,5 ммоль, 96%).

Рассчитано для $C_{15}H_{25}N_5$ (275,40 г/моль): С, 65,42; Н, 9,15; N, 25,43%.

Экспериментально: С, 63,02; Н, 8,84; N, 25,88%.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 5,81 (с, 2H); 4,90 (с, 4H); 2,55 (т, J = 7,1 Гц, 2H); 2,25 (с, 6H); 2,15 (с, 6H); 1,38 (секстет, J = 7,2 Гц, 2H); 0,74 (т, J = 7,3 Гц, 3H).

Масс-спектр (Э.У., 70 эВ, м/з): 275.

***N,N*-бис((4-бromo-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин
150.**

Был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-гидроксиметил-4-бromo-3,5-диметилпиразола **146**.

Выход: бесцветные кристаллы 3.620 g (8,4 ммоль, 84%).

Рассчитано для $C_{15}H_{25}N_5$ (433,19 г/моль): C, 41,59; H, 5,35; N, 16,17; Br, 36,89%. **Экспериментально:** C, 40,06; H, 5,32; N, 16,13; Br, 35,83%.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 4,95 (с, 4H); 2,56 (т, J = 7,1 Гц, 2H); 2,22 (с, 12H); 1,40 (секстет, J = 7,2 Гц, 2H); 0,77 (т, J = 6,9 Гц, 3H).

***N,N*-бис((4-нитро-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин
151.**

Был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-гидроксиметил-4-нитро-3,5-диметилпиразола **147**.

Выход: бесцветные кристаллы 2.870 g (7,9 ммоль, 79%).

Рассчитано для $C_{15}H_{23}N_7O_4$ (365,39 г/моль): C, 49,31; H, 6,34; N, 26,83%. **Экспериментально:** C, 49,43; H, 6,05; N, 25,57%.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 5,07 (с, 4H); 2,65 (с, 6H); 2,59 (т, J = 7,1 Гц, 2H); 2,50 (с, 12H); 1,41 (секстет, J = 7,3 Гц, 2H); 0,77 (т, J = 7,3, 3H).

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амины иммобилизованные на силикагель с порами различного диаметра 171–174**

К раствору с избыточным количеством 1-гидроксиметил-3,5-диметилпиразола **145** (2,000 г, 20 ммоль) в 25 мл ацетонитрила добавляли 1 г соответствующего силикагеля с привитыми пропиламиногруппами (Дιαсорб 60, Диасорб 100, Диасорб 300, Диасорб 500). Реакционная смесь перемешивалась без доступа воздуха в течение недели при комнатной температуре. Затем силикагель фильтровали и тщательно промывали ацетонитрилом от остатков непрореагировавшего 1-гидроксиметил-3,5-диметилпиразола **145**, контроль осуществлялся с помощью проявления проб смыва на тсх пластинке в йодной камере. Далее, полу-

ченный силикагель с привитым *N,N*-бис (пиразолил-1-ил)метильным фрагментом сушился в глубоком вакууме при комнатной температуре в течении 5 часов до постоянной массы. Полноту протекания реакции оценивали по привесу и данным ИК-спектров

***N*¹,*N*¹-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамин 157.**

К раствору 1-гидроксиметил-3,5-диметилпиразола **145** (2,523 г, 20 ммоль, 2 экв.) в ацетонитриле (30 мл) при перемешивании добавляли безводный сульфат магния (5 г), затем добавляли *N*¹,*N*¹-диметилэтан-1,2-диамин (1,1 мл, 10 ммоль, 1 экв.). Через 1 ч реакционную смесь отфильтровывали, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Полученный лиганд использовали без дополнительной очистки.

Выход: бесцветное масло 2,900 г (9,5 ммоль, 95%).

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 5,78 (с, 2H); 4,90 (с, 4H); 2,73 (т, J = 7,0 Гц, 2H); 2,22 (т, J = 7,0 Гц, 2H); 2,18 (с, 6H); 2,17 (с, 6H); 2,10 (с, 6H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 147,53; 139,79; 105,82; 65,68; 57,37; 47,13; 45,57; 13,57; 10,94.

ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 2938 (ср, C–H); 2859 (ср, C–H); 2818 (ср, C–H); 2765 (ср, C–H); 1555 (с, C=C=N–N); 1457 (с, C–H (Me)); 1419 (ср); 1375 (ср, C–H (gem-диметил)); 1027 (ср, C–N(C)–C); 774 (ср, C–(H)C=C(N)–C).

***N*¹,*N*¹-бис((1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамин 156.**

Был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-гидроксиметилпиразола **144**.

Выход: бесцветное масло 1,570 г (6,3 ммоль, 88%).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7,52 (дд, J = 5,6, 2,1 Гц, 4H); 6,25 (т, J = 2,0 Гц, 2H); 5,05 (с, 4H); 2,76 (т, J = 6,5 Гц, 2H); 2,38 (т, J = 6,6 Гц, 2H); 2,16 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 139,67$; $129,83$; $105,98$; $68,13$; $57,65$; $47,71$; $45,71$.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 2945 (ср, C–H); 2861 (ср, C–H); 2822 (ср, C–H); 2773 (ср, C–H); 1514 (с, C=C=N–N); 1464 (с, C–H(Me)); 1395 (ср, C–H (гем-диметил)); 1085 ; 1045 ; 963 ; 918 ; 756 (ср, C–(H)C=C(N)–C).

N^1, N^1 -бис((4-бром-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)- N^2, N^2 -диметилэтан-1,2-диамин 158.

Был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-гидроксиметил-4-бromo-3,5-диметилпиразола **146**.

Выход: бесцветное масло $0,540$ г ($1,2$ ммоль, 91%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 4,94$ (с, 4H); $2,74$ (т, $J = 6,8$ Гц, 2H); $2,22$ (т, $J = 6,8$ Гц, 2H); $2,18$ (с, 6H); $2,17$ (с, 6H); $2,10$ (с, 6H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 146,24$; $137,86$; $95,06$; $66,78$; $57,57$; $47,32$; $45,61$; $12,39$; $10,25$.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 2945 (ср, C–H); 2858 (ср, C–H); 2818 (ср, C–H); 2769 (ср, C–H); 1548 (с, C=C=N–N); 1470 (с, C–H (Me)); 1148 ; 1041 ; 830 ; 750 (ср, C–(H)C=C(N)–C).

N, N -бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-метоксиэтанамиин 160.

Раствор 2-(бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)амино)этанола **159** ($2,77$ г, 10 ммоль, 1 экв.) и NaOH ($0,4$ г, 10 ммоль, 1 экв.) в 100 мл этанола перемешивали при 0°C в течение 30 мин. Затем при перемешивании прибавляли раствор йодистого метила ($0,62$ мл, 10 ммоль, 1 экв.) в 10 мл этанола по каплям. Через 1 ч охлаждающую баню удаляли, и реакционную смесь оставляли при перемешивании на ночь. После этого растворитель удаляли на ротационном испарителе, полученную кашицу растворяли в 100 мл дихлорметана и промывали водой (3×20 мл). Органическую фазу осушали над сульфатом натрия, затем растворитель удаляли на ротационном испарителе.

Выход: бесцветное масло $2,150$ г ($7,4$ ммоль, 74%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 5,77 (с, 2H); 4,92 (с, 4H); 3,28 (т, J = 5,3 Гц, 2H); 3,23 (с, 3H); 2,82 (т, J = 5,2 Гц, 2H); 2,17 (с, 6H); 2,14 (с, 6H).

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-(метилтио)этанамин 161.**

К раствору (3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метанола (2,520 г, 20 ммоль, 2 экв.) в 30 мл ацетонитрила добавляли 5 г безводного сульфата магния, затем при перемешивании прибавляли 2-(метилтио)этанамин (0,915 г, 10 ммоль, 1 экв.). Через 1 ч реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Полученный лиганд использовали в дальнейших реакциях без дополнительной очистки.

Выход: бесцветное масло 2,700 г (8,8 ммоль, 88%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 5,72 (с, 2H); 4,84 (с, 4H); 2,76 (т, J = 7,3 Гц, 2H); 2,24 (т, J = 7,3 Гц, 2H); 2,12 (с, 6H); 2,10 (с, 6H); 1,86 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 147,31; 139,47; 105,75; 65,43; 48,46; 31,59; 15,01; 13,33; 10,79.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2980 (ср, C–H), 2950 (ср, C–H), 2928 (ср, C–H), 1553 (с, C–C=N–N), 1461 (с, C–H (Me)), 1383 (ср, C–H (gem-диметил)), 1278, 1105, 1033, 980, 769 (ср, C–(H)C=C(N)–C), 611, 417.

6.4. Синтез комплексов

***N,N*-бис((1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин NiBr_2 комплекс 152.**

Раствор лиганда **148** (0,200 г, 0,91 ммоль) в 5 мл дихлорметана по каплям добавляли к раствору $\text{NiBr}_2 \times \text{DME}$ (0,282 г, 0,91 ммоль) в 10 мл дихлорметана в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток, затем упаривали под вакуумом до одной трети от первоначального объёма. В течение следующего дня выпадал светло-зеленый порошок, который отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили под вакуумом.

Выход: 0,415 г, зелёный порошок (95%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 470 (Ni–N).

Рассчитано для $C_{11}H_{17}Br_2N_5Ni$ (478,84 г/моль): C, 32,61; H, 4,21; Br, 33,37; N, 17,55; Ni, 12,26%. Экспериментально: C, 32,58; H, 4,16; Br, 33,32; N, 17,47; Ni, 12,15%.

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин $NiBr_2$ комплекс 153.**

Комплекс синтезировали аналогично соединению 13.

Выход: 0,450 г, светло-зелёный порошок (90%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 581 (Ni–N), 224, 245 (Ni–Br).

Рассчитано для $C_{17}H_{28}Br_2N_6Ni$ (534,95 г/моль): C, 38,17; H, 5,28; Br, 29,87; N, 15,71; Ni, 10,97%. Экспериментально: C, 38,09; H, 5,24; Br, 29,79; N, 15,65; Ni, 10,93%.

***N,N*-бис((4-бromo-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин $NiBr_2$ комплекс 154.**

Комплекс синтезирован по аналогичной процедуре соединения 13.

Выход: 0,150 г, светло-зелёный порошок (95%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 575 (Ni–N), 246, 255 (Ni–Br).

Рассчитано для $C_{17}H_{26}Br_4N_6Ni$ (680,74): C, 29,47; H, 3,78; Br, 46,14; N, 12,13; Ni, 8,47%. Экспериментально: C, 29,41; H, 3,69; Br, 46,01; N, 12,05; Ni, 8,42%.

***N,N*-бис((4-нитро-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропан-1-амин $NiBr_2$ комплекс 155.**

Выход: 0,310 г, светло-зелёный порошок (90%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 584 (Ni–N), 228, 257 (Ni–Br).

Рассчитано для $C_{17}H_{26}Br_4N_8Ni$ (534,95): C, 32,67; H, 4,19; Br, 25,57; N, 17,93; Ni, 9,39%. Экспериментально: C, 32,63; H, 4,13; Br, 25,52; N, 17,85; Ni, 9,33.

***N*¹,*N*¹-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамин NiBr₂ комплекс 163.**

К раствору NiBr₂×DME (0,308 г, 1 ммоль, 1 экв.) в 4 мл сухого тетрагидрофурана добавляли при перемешивании раствор лиганда *N*¹,*N*¹-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамина (0,304 г, 1 ммоль, 1 экв.) в 4 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь перемешивали ночь при комнатной температуре. Образовавшийся светло-зелёный осадок отфильтровывали, промывали эфиром 3×5 мл и сушили в вакууме.

Выход: 0,475 г, зелёный порошок (0,9 ммоль, 90%).

ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 2976 (ср, C–H), 2917 (ср, C–H), 2838 (ср, C–H), 1558 (с, C–C=N–N), 1465 (с, C–H(Me)), 1420 (ср), 1395 (ср, C–H (*gem*-диметил)), 1292 (с, Cpz–N), 1147 (с), 1108 (с), 1033 (ср, C–N(C)–C), 941 (с), 788 (C–(H)C=C(N)–C), 622 (с).

Рассчитано для C₁₆H₂₈Br₂N₆Ni (522,94 г/моль): C 36,75; H 5,40; Br 30,56; N 16,07; Ni 11,22%. **Экспериментально:** C 35,97; H 5,58; Br 30,35; N 16,02; Ni 11,10%.

***N*¹,*N*¹-бис((1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамин NiBr₂ комплекс 162.**

Был синтезирован по описанной выше методике.

Выход: 0,450 г, зелёный порошок (0,95 ммоль, 95%).

ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3400, 3333, 3101 (ср, Cpz–H), 3080 (ср, Cpz–H), 1516 (ср, C–C=N–N), 1468 (с, C–H(Me)), 1400 (с), 1385 (с, C–H (*gem*-диметил)), 1269 (с, Cpz–N), 978 (с, Cpz=Cpz), 768 (с, C–H), 611 (ср).

Рассчитано для C₁₂H₂₀Br₂N₆Ni (466,84 г/моль): C 30,87; H 4,32; Br 34,23; N 18,00; Ni 12,57. **Экспериментально:** C 30,19; H 4,40; Br 34,65; N 17,63; Ni 12,10.

***N*¹,*N*¹-бис((4-бром-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-диметилэтан-1,2-диамин NiBr₂ комплекс 164.**

Был синтезирован по описанной выше методике.

Выход: 0,635 г, зелёный порошок (0,93 ммоль, 93%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3221, 2983 (ср, C–H), 2918 (ср, C–H), 2848 (ср, C–H), 1546 (ср, C=C=N–N), 1469 (с, C–H (Me)), 1438 (с), 1388 (с, C–H (гем-диметил)), 1270 (с, Cpz–N), 1082 (с), 1037 (с), 1001 (с), 802 (с), 773 (ср, C–H), 590 (ср), 493 (ср).

Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{N}_6\text{Ni}$ (680,74 г/моль): C 28,23; H 3,85; Br 46,95; N 12,35; Ni 8,62%. **Экспериментально:** C 28,20; H 3,81; Br 46,92; N 12,32; Ni 8,59%.

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-метоксиэтанамина NiBr_2 комплекс 165.**

Был синтезирован по описанной выше методике.

Выход: 0,480 г (0,94 ммоль, 94%).

ИК-спектр (KBr): $\nu(\text{Ni–N})$ 597, 503 cm^{-1} .

Рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}_5\text{NiO}$ (509,90 г/моль): C 35,33; H 4,94; Br 31,34; N 13,74; Ni 11,51%. **Экспериментально:** C 35,31; H 4,90; Br 31,32; N 13,70; Ni 11,48%.

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-(метилтио)этанамина NiBr_2 комплекс 166.**

Выход: 0,500 г (0,95 ммоль, 95%).

ИК (KBr): $\nu(\text{Ni–S})$ 623 cm^{-1} ; $\nu(\text{Ni–N})$ 582, 532 cm^{-1} .

Рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}_5\text{NiS}$ (525,96 г/моль): C 34,25; H 4,79; Br 30,38; N 13,32; Ni 11,16; S 6,10%. **Экспериментально:** C 34,21; H 4,75; Br 30,36; N 13,27; Ni 11,11; S 6,08%.

Иммобилизованные на силикагеле *N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)пропиламина NiBr_2 комплексы 175–178.

Соответствующий лиганда *N,N*-бис((3,5-диметилпиразол-1-ил)метил)пропиламин, иммобилизованный на силикагеле (171–174), суспендировали в ТГФ. К полученной суспензии прибавляли раствор $\text{NiBr}_2 \times \text{DME}$ в ТГФ, и

смесь перемешивали в течение 4–5 суток. Полученный зеленоватый твёрдый осадок фильтровали и промывали метанолом (3×10 мл), после чего сушили под вакуумом. Полученные комплексы характеризовались данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

171: диаметр пор 60 Å.

Элементный анализ, найдено (%): Ni, 3,04; Br, 4,21; N, 3,08; C, 9,76; H, 2,51.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 495 (Ni–N).

172: диаметр пор 100 Å.

Элементный анализ, найдено (%): Ni, 2,72; Br, 3,65; N, 2,64; C, 8,69; H, 1,82.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 522 (Ni–N).

173: диаметр пор 300 Å.

Элементный анализ, найдено (%): Ni, 1,94; Br, 3,08; N, 1,60; C, 3,53; H, 0,71.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 503 (Ni–N).

174: диаметр пор 500 Å.

Элементный анализ, найдено (%): Ni, 1,07; Br, 2,32; N, 1,05; C, 2,78; H, 0,71.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 500 (Ni–N).

Аква-комплексы бромиды никеля(II) 179–183 были получены по следующей синтетической схеме:

К раствору безводного бромиды никеля(II) (10 ммоль) в 8 мл 70%-ного этанола при перемешивании по каплям прибавляли раствор соответствующего лиганда **156–158**, **160** или **161** (10 ммоль) в 2 мл этанола. Цвет раствора сразу изме-

нялся с зелёного в сторону синего. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение ночи, затем прибавляли 40 мл диэтилового эфира и быстро охлажда-ли смесь в ванне с жидким азотом при энергичном перемешивании. Образовывал-ся мелкодисперсный осадок синего или сине-зелёного цвета, который отфильтро-вывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили.

***N*¹,*N*¹-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-димэтилэтан-1,2-диамин никеля(II) бромид дигидрат 180.**

Выход: 95%, синий порошок.

ИК-спектр (см⁻¹): 3392, 3273, 3202, 3149, 1614, 1556, 1464, 1419, 1392, 1319, 1294, 1271, 1240, 1146, 1109, 1038, 1018, 1003, 937, 802, 621.

Элементный анализ, рассчитано для C₁₆H₃₂Br₂N₆NiO₂ (558,97): С 34,38; Н 5,77; Br 28,59; N 15,04; Ni 10,50 %. **Найдено:** С 34,30; Н 5,79; Br 28,75; N 15,00; Ni 10,10 %.

ТГА показывает начальную потерю массы (8%) при 90–150°C, соответству-ющую удалению двух молекул кристаллизационной воды (рассчитано: 9%). Этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом при 126°C на ДСК. При ~230°C начинается потеря массы, связанная с плавлением и разложением ком-плекса, сопровождаемая эндотермическим пиком на ДСК при 252°C, что указыва-ет на термическое разложение органического лиганда.

***N*¹,*N*¹-бис((1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-димэтилэтан-1,2-диамин ни-келя(II) бромид дигидрат 179.**

Выход: 95%, синий порошок.

ИК-спектр (см⁻¹): 3524, 3099, 2978, 2891, 2361, 1645, 1516, 1470, 1446, 1402, 1267, 1242, 1148, 1113, 1090, 1038, 978, 768, 609.

Элементный анализ, рассчитано для C₁₃H₂₅Br₂N₅NiO₂ (501,88): С 31,11; Н 5,02; Br 31,84; N 13,95; Ni 11,69 %. **Найдено:** С 31,00; Н 5,07; Br 32,16; N 13,75; Ni 11,89 %.

***N*¹,*N*¹-бис((4-бromo-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-*N*²,*N*²-димэтилэтан-1,2-диамин никеля(II) бромид дигидрат 181.**

Выход: 90 %, сине-зелёный порошок.

ИК-спектр (см⁻¹): 3219, 2978, 2916, 1547, 1470, 1387, 1327, 1294, 1271, 1240, 1082, 1038, 1001, 937, 802, 773, 494.

Элементный анализ, рассчитано для C₁₇H₃₁Br₄N₅NiO₂ (715,78): С 28,53; Н 4,37; Br 44,65; N 9,78; Ni 8,20%. **Найдено:** С 28,38; Н 4,30; Br 44,87; N 9,50; Ni 8,37%.

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-метоксиэтанами́н никеля(II) бромид дигидрат 182.**

Выход: 95 %, сине-зелёный порошок.

Элементный анализ, рассчитано для C₁₆H₃₀Br₂N₄NiO₃ (544,94): С 35,27; Н 5,55; Br 29,33; N 10,28; Ni 10,77%. **Найдено:** С 35,35; Н 5,67; Br 29,38; N 10,13; Ni 10,65%.

***N,N*-бис((3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)метил)-2-(метилтио)этанами́н никеля(II) бромид дигидрат 183.**

Выход: 90 %, сине-зелёный порошок.

ИК-спектр (см⁻¹): 3334, 2981, 2951, 2928, 1554, 1462, 1383, 1319, 1278, 1131, 1105, 1033, 980, 840, 769, 611, 417.

Элементный анализ, рассчитано для C₁₆H₃₀Br₂N₄NiO₂S (561,00): С 34,26; Н 5,39; Br 28,49; N 9,99; Ni 10,46; S 5,71%. **Найдено:** С 35,08; Н 5,54; Br 28,31; N 10,20; Ni 10,34 %; S 5,82 %.

ТГА показывает потерю массы 6,5% при 40–200 °С, что соответствует удалению двух молекул кристаллизационной воды (расчётное значение — 6,5%).

6.5. РСА комплексов 152, 154

Таблица 9. Ключевые параметры кристаллов комплексов 152, 154, 164 и 180

	Комплекс 152	Комплекс 154	Комплекс 164	Комплекс 180
Брутто-формула	C ₁₃ H ₂₀ Br ₂ N ₆ Ni	C ₁₇ H ₂₆ Br ₄ N ₆ Ni	C ₁₆ H ₂₆ Br ₄ N ₆ Ni	C ₁₆ H ₃₂ Br ₂ N ₆ NiO ₂
Молекулярная масса, г/моль	478,84	692,73	680,78	559,00
T, К	100	250	100	100
Сингония	ромбическая	ромбическая	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	C2/c
Z	4	4	4	8
a, Å	15,053(3)	7,9235(16)	10,4613(3)	32,0228(6)
b, Å	14,678(3)	8,2335(16)	12,8950(4)	9,1481(2)
c, Å	8,2244(16)	38,664(8)	16,6770(5)	15,7319(3)
α, °	90	90	90	90
β, °	90	90	101,0770(10)	94,1650(10)
γ, °	90	90	90	90
V, Å ³	1817,2(6)	2522,4(9)	2207,79(11)	4596,45(16)
D _{calc} (гсм ⁻³)	1,750	1,824	2,048	1,616
Линейная абсорбция, μ(мм ⁻¹)	3,892	3,848	8,133	4,344
F(000)	952	1352	1328	2272
2Θ _{max} , °	72	77	58	52
Измерено отражений	20627	16873	21904	23318
Независимые отражения	3637	5269	5861	4521
Наблюдаемые отражения [I > 2σ(I)]	3183	3784	4969	4012
Параметры	202	260	262	250
R1	0,0628	0,0423	0,0260	0,0471
wR2	0,1461	0,1143	0,0593	0,1419
GOF	1,047	0,958	1,020	1,054
Δρ _{max} /Δρ _{min} (еÅ ⁻³)	1,244/–1,363	0,568/–0,717	0,834/–0,738	2,177/–2,249

7. Выводы

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы четыре новых тетрадентатных пиразолсодержащих лиганда NNNX-типа, содержащих донорные атомы $X = O, N, S$, а также соответствующие им безводные и аквакомплексы бромиды никеля(II). Составы и структуры синтезированных комплексов Ni(II) достоверно установлены методами ИК-спектроскопии, EXAFS/XANES, элементного, термogrавиметрического и рентгеноструктурного анализа.
2. Разработаны каталитические системы на основе никелевых комплексов с тетрадентатными и тридентатными лигандами, продемонстрировавшие высокую активность в реакции олигомеризации этилена. Катализаторы активировались алюминийорганическими соединениями Et_2AlCl , $Et_3Al_2Cl_3$, $EtAlCl_2$ и MAO.
3. Предположено, что внутримолекулярные Ni–X-взаимодействия стабилизируют активные формы катализатора, способствуя росту эффективности и управляемости процесса. Имобилизация тридентатных лигандов на силикагель позволила получить гетерогенные системы, превышающие по активности гомогенные аналоги.
4. Показано, что аквакомплексы бромиды никеля(II) с тетрадентатными лигандами проявляют рекордную каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена — до $170\,000\text{ ч}^{-1}$, существенно превосходя безводные аналоги. Также установлено увеличение доли 1-октена в олигомерной смеси при использовании аквакомплексов.
5. Разработаны гетерогенные аналоги каталитических систем путём имобилизации тридентатных лигандов на силикагель с различной пористостью (60–500 Å). Установлено, что такие системы демонстрируют более высокую каталитическую активность по сравнению с гомогенными аналогами на основе тех же лигандов.
6. Проведён сравнительный анализ каталитических свойств комплексов с лигандами NNN- и NNNX-типа, показавший, что введение дополнительного донор-

ного центра ($X = O, S, N$) в структуру лиганда оказывает значительное влияние на активность и распределение продуктов, что подтверждает ключевую роль лиганда в управлении селективностью никелевых каталитических систем.

Перспектива дальнейшей разработки темы

Разработанные каталитические системы представляют значительный интерес для отечественной промышленности, ориентированной на производство линейных α -олефинов — ценного сырья для получения полиэтилена, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и других продуктов тонкого органического синтеза. Высокая активность и стабильность как гомогенных, так и гетерогенных каталитических систем на основе безводных и аква-комплексов бромидов $Ni(II)$ с тетрадентатными лигандами в реакции олигомеризации этилена, а также возможность регулирования их селективности путём варьирования структуры лигандов и условий активации, позволяют рассматривать данные системы в качестве перспективных кандидатов для дальнейших исследований и последующего промышленного применения.

8. Приложение

Таблица 10. Каталитическая селективность систем в экспериментах 1-36

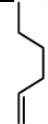
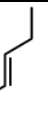
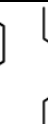
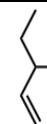
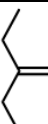
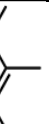
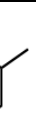
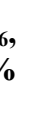
Run	Butenes, %			C ₄ , %	Hexenes, %										C ₆ , %	C ₈₊ , %
																
1	23	49	28	80	4	31	19	9	0	2	10	18	7	19	1	
3	26	47	27	79	4	31	20	9	0	2	11	16	7	20	1	
4	35	41	24	86	6	32	24	9	0	2	11	11	5	14	0	
5	17	54	29	72	3	28	16	9	0	2	10	23	9	27	1	
6	32	43	25	81	6	31	21	9	0	3	11	14	6	18	1	
7	36	40	23	85	7	31	23	9	0	2	11	12	4	15	0	
8	22	50	28	77	4	31	19	9	0	2	12	16	6	23	1	
9	15	55	29	73	2	29	17	8	0	2	11	22	9	26	1	
10	18	52	29	75	3	29	16	9	0	2	6	23	11	24	1	
11	11	52	37	95	7	24	13	9	0	9	14	16	7	5	0	
12	12	55	33	97	4	20	7	10	0	13	18	21	9	3	0	
13	28	46	27	78	5	32	20	9	0	2	10	16	6	21	1	
14	39	38	23	85	7	31	24	10	0	2	12	10	4	14	1	
15	41	36	23	85	8	31	23	10	0	2	11	12	3	14	1	
16	64	21	15	93	17	22	14	10	0	4	3	27	3	6	1	
20	8	54	38	25	1	26	15	8	0	2	10	26	12	58	17	
24	13	52	34	44	1	25	12	8	0	2	10	29	12	47	9	
29	28	40	32	92	4	29	22	8	0	2	12	16	7	8	0	
30	30	39	31	86	5	33	20	9	0	2	8	18	6	14	0	
31	26	47	27	93	4	31	22	8	0	2	11	14	6	7	0	
32	42	35	23	93	10	33	22	9	0	3	2	15	5	7	0	
33	13	53	34	59	2	28	16	8	0	2	10	23	11	36	5	
34	12	49	39	33	1	23	11	7	0	2	9	32	15	53	14	
35	16	50	34	48	2	30	19	9	0	2	11	19	9	46	6	
36	11	54	35	33	1	22	11	7	0	2	9	33	15	54	13	

Таблица 11. Каталитическая активность и селективность систем на основе комплексов галогенидов Ni(II) с тридентатными лигандами NNN-типа.

№	К.	[Al]/[Ni]	[P]/[Ni]	T, °C	P, бар	t, мин	A·10 ⁻³ , ч ⁻¹	C ₄ (1-C ₄), %	C ₆ , %	C ₈₊ , %	Ист.
1 ^{бв}	2	710	—	20	20,3	30	118	18(0)	49	33	[47]
2 ^{бв}	3	590	—	20	20,3	30	75	62(0)	33	5	[47]
3 ^{бв}	4	1000	—	20	20,3	30	71	36(0)	52	12	[47]
4	12	200	—	20	10,1	30	7	100(—)	0	—	[48]
5	12	200	—	20	20,3	30	9	95(—)	5	—	[48]
6	12	200	—	20	30,4	30	25	91(—)	9	—	[48]
7	12	100	—	20	30,4	30	2	100(—)	0	—	[48]
8	12	300	—	20	30,4	30	5	85(—)	15	—	[48]
9	12	200	—	30	30,4	30	7	90(—)	10	—	[48]
10	12	200	—	40	30,4	30	6	88(—)	12	—	[48]
11	5	200	—	20	30,4	30	16	91(—)	9	—	[48]
12	6	200	—	20	30,4	30	12	90(—)	10	—	[48]
13	7	200	—	20	30,4	30	17	91(—)	9	—	[48]
14	8	200	—	20	30,4	30	6	86(—)	14	—	[48]
15	9	200	—	20	30,4	30	6	89(—)	11	—	[48]
16	10	200	—	20	30,4	30	9	89(—)	11	—	[48]
17	11	200	—	20	30,4	30	10	89(—)	11	—	[48]
18	13	200	—	20	30,4	30	6	85(—)	15	—	[48]
19	14	200	—	20	30,4	30	6	88(—)	12	—	[48]
20	15	200	—	20	30,4	30	10	90(—)	10	—	[48]
21	16	200	—	20	30,4	30	48	94(—)	6	—	[48]
22 ^г	5	300	10	20	1	30	23	74(—)	26	—	[48]
23 ^г	6	300	10	20	1	30	29	61(—)	39	—	[48]
24 ^г	7	300	10	20	1	30	31	54(—)	46	—	[48]
25 ^г	8	300	10	20	1	30	35	62(—)	38	—	[48]
26 ^г	9	300	10	20	1	30	24	94(—)	6	—	[48]
27 ^г	10	300	10	20	1	30	28	86(—)	14	—	[48]
28 ^г	11	300	10	20	1	30	25	82(—)	18	—	[48]
29 ^г	12	300	10	20	1	30	30	78(—)	22	—	[48]
30 ^г	13	300	10	20	1	30	36	53(—)	47	—	[48]
31 ^г	14	300	10	20	1	30	29	93(—)	7	—	[48]
32 ^г	15	300	10	20	1	30	31	71(—)	29	—	[48]
33 ^г	16	300	10	20	1	30	30	70(—)	30	—	[48]
34 ^г	12	200	10	20	1	30	21	80(—)	20	—	[48]
35 ^г	12	400	10	20	1	30	21	75(—)	25	—	[48]
36 ^г	12	500	10	20	1	30	14	100(—)	0	—	[48]
37	9	300	10	40	30,4	60	378	87(—)	13	—	[48]
38	12	300	10	40	30,4	60	1116	88(—)	12	—	[48]
39	13	300	10	40	30,4	60	1130	83(—)	17	—	[48]

40	16	300	10	40	30,4	60	1340	83(—)	17	—	[48]
41 ^{ΓΔ}	21	500	—	20	1	30	0,17	100(93)	0	—	[53]
42 ^{ΓΔ}	21	500	10	20	1	30	0,4	100(42)	0	—	[53]
43 ^Γ	21	300	—	20	1	30	1	100(78)	0	—	[53]
44 ^Γ	21	300	2	20	1	30	3	98(27)	2	—	[53]
45 ^Γ	21	300	5	20	1	30	8	98(24)	2	—	[53]
46 ^Γ	21	300	10	20	1	30	12	98(16)	2	—	[53]
47 ^Γ	21	300	10	20	1	60	13	96(4)	4	—	[53]
48 ^Γ	21	300	20	20	1	30	24	98(8)	2	—	[53]
49 ^Γ	21	300	30	20	1	30	10	99(27)	1	—	[53]
50 ^Γ	21	300	10	0	1	30	4	99(35)	1	—	[53]
51 ^Γ	21	300	10	0	1	60	7	98(16)	2	—	[53]
52 ^Γ	21	300	10	40	1	30	8	97(23)	3	—	[53]
53 ^Γ	21	300	10	60	1	30	6	95(20)	5	—	[53]
54 ^Γ	17	300	10	20	1	30	13	98(18)	2	—	[53]
55 ^Γ	17	300	10	20	1	60	12	97(4)	3	—	[53]
56 ^Γ	18	300	10	20	1	30	12	97(16)	3	—	[53]
57 ^Γ	18	300	10	20	1	60	17	97(6)	3	—	[53]
58 ^Γ	19	300	10	20	1	30	12	98(14)	2	—	[53]
59 ^Γ	19	300	10	20	1	60	13	96(3)	4	—	[53]
60 ^Γ	20	300	10	20	1	30	12	98(15)	2	—	[53]
61 ^Γ	20	300	10	20	1	60	17	96(3)	4	—	[53]
62 ^Γ	22	300	10	20	1	30	21	98(11)	2	—	[53]
63 ^Γ	22	300	10	20	1	60	14	96(7)	4	—	[53]
64	21	300	—	30	10,1	30	8	99(97)	1	—	[53]
65	21	300	10	30	10,1	30	21	100(93)	0	—	[53]
66	21	300	20	30	10,1	30	184	98(36)	2	—	[53]
67	17	300	20	30	10,1	30	131	98(36)	2	—	[53]
68	18	300	20	30	10,1	30	219	99(50)	1	—	[53]
69	19	300	20	30	10,1	30	141	99(63)	1	—	[53]
70	20	300	20	30	10,1	30	137	98(39)	2	—	[53]
71	22	300	20	30	10,1	30	202	98(35)	2	—	[53]
72	28	1000	—	20	30,4	20	43	92(61)	8	—	[54]
73	28	1000	—	20	30,4	20	33	94(54)	6	—	[54]
74	28	1000	—	20	30,4	20	40	93(59)	7	—	[54]
75	28	1000	—	20	30,4	20	314	90(66)	10	—	[54]
76	37	1000	—	20	30,4	20	36	91(68)	9	—	[54]
77	37	1000	—	20	30,4	20	31	93(62)	7	—	[54]
78	37	1000	—	20	30,4	20	34	92(65)	8	—	[54]
79	37	1000	—	20	30,4	20	121	90(72)	10	—	[54]
80	28	200	—	20	30,4	20	314	93(78)	7	—	[54]
81	28	300	—	20	30,4	20	452	90(73)	10	—	[54]
82	28	500	—	20	30,4	20	355	91(70)	9	—	[54]
83	28	800	—	20	30,4	20	347	89(69)	11	—	[54]
84	28	1000	—	20	30,4	20	314	90(66)	10	—	[54]

85	28	300	—	40	30,4	20	360	89(46)	11	—	[54]
86	28	300	—	60	30,4	20	54	94(41)	6	—	[54]
87	28	300	—	80	30,4	20	19	94(20)	6	—	[54]
88	28	300	—	20	20,3	20	127	90(61)	10	—	[54]
89	28	300	—	20	10,1	20	77	92(54)	8	—	[54]
90	28	300	—	20	30,4	30	351	91(70)	9	—	[54]
91	28	300	—	20	30,4	40	294	96(68)	4	—	[54]
92	28	300	—	20	30,4	60	220	90(64)	10	—	[54]
93	37	200	—	20	30,4	20	32	96(85)	4	—	[54]
94	37	300	—	20	30,4	20	53	94(81)	6	—	[54]
95	37	500	—	20	30,4	20	72	95(75)	5	—	[54]
96	37	800	—	20	30,4	20	143	91(74)	9	—	[54]
97	37	1000	—	20	30,4	20	121	90(72)	10	—	[54]
98	37	800	—	40	30,4	20	128	92(51)	8	—	[54]
99	37	800	—	60	30,4	20	30	97(44)	3	—	[54]
100	37	800	—	80	30,4	20	6	97(21)	3	—	[54]
101	37	800	—	20	20,3	20	37	96(70)	4	—	[54]
102	37	800	—	20	10,1	20	27	93(63)	7	—	[54]
103	37	800	—	20	30,4	30	95	90(73)	10	—	[54]
104	37	800	—	20	30,4	40	70	95(72)	5	—	[54]
105	37	800	—	20	30,4	60	46	92(72)	8	—	[54]
106	23	300	—	20	30,4	20	83	92(90)	8	—	[54]
107	24	300	—	20	30,4	20	38	93(86)	7	—	[54]
108	25	300	—	20	30,4	20	35	96(86)	4	—	[54]
109	26	300	—	20	30,4	20	32	97(84)	3	—	[54]
110	27	300	—	20	30,4	20	43	95(84)	5	—	[54]
111	28	300	—	20	30,4	20	452	90(73)	10	—	[54]
112	29	300	—	20	30,4	20	99	97(71)	3	—	[54]
113	30	300	—	20	30,4	20	144	96(66)	4	—	[54]
114	31	300	—	20	30,4	20	150	93(68)	7	—	[54]
115	32	300	—	20	30,4	20	71	96(70)	4	—	[54]
116	33	300	—	20	30,4	20	90	91(89)	9	—	[54]
117	34	300	—	20	30,4	20	45	92(83)	8	—	[54]
118	35	300	—	20	30,4	20	41	97(81)	3	—	[54]
119	36	300	—	20	30,4	20	36	94(86)	6	—	[54]
120	37	300	—	20	30,4	20	53	94(81)	6	—	[54]
121	38	300	—	20	30,4	20	359	90(71)	10	—	[54]
122	39	300	—	20	30,4	20	117	97(69)	3	—	[54]
123	40	300	—	20	30,4	20	151	95(67)	5	—	[54]
124	41	300	—	20	30,4	20	167	95(66)	5	—	[54]
125	42	300	—	20	30,4	20	77	96(69)	4	—	[54]
126	24	300	20	20	30,4	20	1348	92(20)	8	—	[54]
127	28	300	20	20	30,4	20	1144	88(21)	12	—	[54]
128	29	300	20	20	30,4	20	1408	92(12)	8	—	[54]
129	33	300	20	20	30,4	20	952	91(27)	9	—	[54]

130	43	500	—	25	1	30	2	85(53)	15	—	[55]
131	43	500	—	25	1	30	2	85(53)	15	—	[55]
132	43	500	—	25	1	30	2	83(67)	17	—	[55]
133	43	200	—	25	1	30	12	83(19)	17	—	[55]
134	43	100	—	25	1	30	11	85(18)	15	—	[55]
135	43	200	—	25	1	30	12	83(19)	17	—	[55]
136	43	300	—	25	1	30	14	84(18)	16	—	[55]
137	43	400	—	25	1	30	12	86(17)	14	—	[55]
138	43	500	—	25	1	30	11	89(16)	11	—	[55]
139	43	300	—	5	1	30	14	91(42)	9	—	[55]
140	43	300	—	5	1	60	14	75(2)	21	4	[55]
141	43	300	—	40	1	30	7	91(23)	9	—	[55]
142	43	300	—	60	1	30	0,45	93(42)	7	—	[55]
143	43	200	—	30	10,1	30	31	91(84)	6	3	[55]
144	49	200	—	20	30,4	20	30	97(96)	3	—	[56]
145	49	500	—	20	30,4	20	121	93(91)	7	—	[56]
146	49	700	—	20	30,4	20	50	97(93)	3	—	[56]
147	49	1000	—	20	30,4	20	33	98(55)	2	—	[56]
148	49	500	—	20	10,1	20	13	97(88)	3	—	[56]
149	49	500	—	20	20,3	20	63	95(94)	5	—	[56]
150	49	500	—	40	30,4	20	56	95(91)	5	—	[56]
151	49	500	—	60	30,4	20	45	93(92)	7	—	[56]
152	49	500	—	80	30,4	20	24	98(80)	2	—	[56]
153	56	200	—	20	30,4	20	57	97(90)	3	—	[56]
154	56	500	—	20	30,4	20	168	96(94)	4	—	[56]
155	56	700	—	20	30,4	20	84	96(71)	4	—	[56]
156	56	1000	—	20	30,4	20	55	96(84)	4	—	[56]
157	56	500	—	20	10,1	20	24	96(90)	4	—	[56]
158	56	500	—	20	20,3	20	107	95(72)	5	—	[56]
159	56	500	—	40	30,4	20	92	93(87)	7	—	[56]
160	56	500	—	60	30,4	20	68	93(69)	7	—	[56]
161	56	500	—	80	30,4	20	25	93(64)	7	—	[56]
162	44	500	—	20	30,4	20	147	98(82)	2	—	[56]
163	45	500	—	20	30,4	20	72	99(93)	1	—	[56]
164	46	500	—	20	30,4	20	24	96(89)	4	—	[56]
165	47	500	—	20	30,4	20	27	98(86)	2	—	[56]
166	48	500	—	20	30,4	20	68	96(91)	4	—	[56]
167	49	500	—	20	30,4	20	121	93(91)	7	—	[56]
168	50	500	—	20	30,4	20	33	96(83)	4	—	[56]
169	51	500	—	20	30,4	20	72	98(94)	2	—	[56]
170	52	500	—	20	30,4	20	18	98(88)	2	—	[56]
171	53	500	—	20	30,4	20	50	96(94)	4	—	[56]
172	54	500	—	20	30,4	20	76	95(84)	5	—	[56]
173	55	500	—	20	30,4	20	38	95(89)	5	—	[56]
174	56	500	—	20	30,4	20	168	97(94)	3	—	[56]

175	57	500	—	20	30,4	20	95	95(90)	5	—	[56]
176	58	500	—	20	30,4	20	54	98(92)	2	—	[56]
177	59	500	—	20	30,4	20	49	96(88)	4	—	[56]
178	60	500	—	20	30,4	20	79	95(92)	5	—	[56]
179	61	500	—	20	30,4	20	78	97(92)	3	—	[56]
180	62	500	—	20	30,4	20	92	96(91)	4	—	[56]
181	63	500	—	20	30,4	20	82	97(92)	3	—	[56]
182	64	500	—	20	30,4	20	54	95(93)	5	—	[56]
183	65	500	—	20	30,4	20	49	96(91)	4	—	[56]
184	66	500	—	20	30,4	20	125	98(93)	2	—	[56]
185	67	500	—	20	30,4	20	66	97(95)	3	—	[56]
186	44	500	25	20	30,4	20	1034	91(20)	9	—	[56]
187	56	500	25	20	30,4	20	891	90(14)	10	—	[56]
188	53	500	25	20	30,4	20	820	91(18)	9	—	[56]
189	55	500	25	20	30,4	20	1105	93(17)	7	—	[56]
190	44	500	25	20	30,4	20	1747	86(86)	14	—	[56]
191	56	500	25	20	30,4	20	1676	92(76)	8	—	[56]
192	56	500	25	20	30,4	20	784	95(35)	5	—	[56]
193	44	500	25	20	30,4	20	71	96(82)	4	—	[56]
194	56	500	25	20	30,4	20	36	94(86)	6	—	[56]
195	56	500	—	20	1	20	2	100(62)	—	—	[56]
196	56	500	25	20	1	20	25	97(6)	3	—	[56]
197	56	500	25	20	1	20	2	100(4)	—	—	[56]
198	56	500	25	20	1	20	0	100(39)	—	—	[56]
199	56	500	25	20	1	5	11	100(38)	—	—	[56]
200	56	500	25	20	1	10	34	99(17)	1	—	[56]
201	56	500	25	20	1	20	25	97(6)	3	—	[56]
202	56	500	25	20	1	40	18	96(5)	4	—	[56]
203	56	500	25	20	1	60	12	94(5)	6	—	[56]
204	56	500	25	20	1	90	9	94(5)	6	—	[56]
205	56	500	25	20	1	5	22	95(78)	5	—	[56]
206	56	500	25	20	1	10	35	91(40)	9	—	[56]
207	56	500	25	20	1	20	38	88(16)	12	—	[56]
208	56	500	25	20	1	40	26	88(11)	12	—	[56]
209	56	500	25	20	1	60	19	86(8)	14	—	[56]
210	56	500	25	20	1	90	13	86(7)	14	—	[56]
211	68	50	—	20	10,1	20	93	90(81)	10	—	[57]
212	68	100	—	20	10,1	20	210	89(83)	11	—	[57]
213	68	200	—	20	10,1	20	257	93(91)	7	—	[57]
214	68	300	—	20	10,1	20	239	97(89)	3	—	[57]
215	68	200	—	40	10,1	20	121	95(67)	5	—	[57]
216	68	200	—	60	10,1	20	50	94(54)	6	—	[57]
217	68	200	25	20	10,1	20	460	86(16)	14	—	[57]
218	68	200	—	20	10,1	20	257	93(91)	7	—	[57]
219	69	200	—	20	10,1	20	168	87(90)	13	—	[57]

220	70	200	—	20	10,1	20	125	88(86)	12	—	[57]
221	71	200	—	20	10,1	20	225	89(88)	11	—	[57]
222	72	200	—	20	10,1	20	111	85(88)	15	—	[57]
223	73	200	—	20	10,1	20	103	90(90)	10	—	[57]
224	74	200	—	20	10,1	20	64	97(89)	3	—	[57]
225	75	200	—	20	10,1	20	96	94(83)	6	—	[57]
226	76	200	—	20	10,1	20	114	97(87)	3	—	[57]
227	77	200	—	20	10,1	20	68	88(86)	12	—	[57]
228	78	200	—	20	10,1	20	189	97(88)	3	—	[57]
229	79	100	—	20	1	20	15	95(24)	5	—	[58]
230	79	200	—	20	1	20	27	92(12)	8	—	[58]
231	79	300	—	20	1	20	22	89(12)	11	—	[58]
232	79	400	—	20	1	20	18	87(4)	13	—	[58]
233	79	200	—	20	10,1	20	228	95(86)	5	—	[58]
234	79	200	—	40	10,1	20	146	95(63)	5	—	[58]
235	79	200	—	60	10,1	20	82	97(40)	3	—	[58]
236	80	200	—	20	10,1	20	96	94(85)	6	—	[58]
237	81	200	—	20	10,1	20	50	93(81)	7	—	[58]
238	82	200	—	20	10,1	20	78	89(80)	11	—	[58]
239	83	200	—	20	10,1	20	71	95(84)	5	—	[58]
240	84	200	—	20	10,1	20	128	90(84)	10	—	[58]
241	85	200	—	20	10,1	20	196	95(84)	5	—	[58]
242	86	50	—	20	1	20	13	92(35)	8	—	[58]
243	86	100	—	20	1	20	29	90(33)	10	—	[58]
244	86	200	—	20	1	20	41	88(31)	12	—	[58]
245	86	300	—	20	1	20	37	87(18)	13	—	[58]
246	86	400	—	20	1	20	36	87(5)	13	—	[58]
247	86	500	—	20	1	20	35	86(4)	14	—	[58]
248	86	200	—	20	1	20	27	82(5)	18	—	[58]
249	86	200	—	40	1	20	30	83(8)	17	—	[58]
250	86	200	—	60	1	20	10	87(4)	13	—	[58]
251	86	200	—	20	10,1	20	272	82(46)	18	—	[58]
252	86	200	—	40	10,1	20	98	89(35)	11	—	[58]
253	86	200	—	60	10,1	20	32	94(18)	6	—	[58]
254	87	1000	—	20	30,4	30	2	95	5	—	[77]
255	87	1000	—	20	30,4	30	1	93	7	—	[77]
256	87	200	—	20	30,4	30	2	92	8	—	[77]
257	87	200	—	20	30,4	30	2	92	8	—	[77]
258	88	200	—	20	30,4	30	4	95	5	—	[77]
259	89	200	—	20	30,4	30	4	95	5	—	[77]
260	90	200	—	20	30,4	30	11	93	7	—	[77]
261	91	200	—	20	30,4	30	12	94	6	—	[77]
262	90	200	—	20	10,1	30	10	92	8	—	[77]
263	90	200	—	20	20,3	30	6	92	8	—	[77]
264	90	200	—	40	30,4	30	21	90	10	1	[77]

265	90	200	—	60	30,4	30	14	82	16	1	[77]
266	90	200	—	80	30,4	30	1	75	21	4	[77]
267	89	200	10	20	30,4	30	49	85	14	—	[77]
268	90	200	10	20	30,4	30	67	89	11	1	[77]
269	90	5	—	20	30,4	30	1	87	13	—	[77]
270	90	10	—	20	30,4	30	2	92	8	—	[77]
271	90	50	—	20	30,4	30	5	93	7	—	[77]
272	90	100	—	20	30,4	30	14	92	7	—	[77]
273	90	200	—	20	30,4	30	11	93	7	—	[77]
274	90	300	—	20	30,4	30	8	94	6	—	[77]
275	90	500	—	20	30,4	30	7	92	8	—	[77]
276	90	1000	—	20	30,4	30	3	93	7	—	[77]
277	92	500	—	20	10,1	30	7	94	6	—	[63]
278	92	700	—	20	10,1	30	25	97	3	—	[63]
279	92	1000	—	20	10,1	30	12	100	—	—	[63]
280	92	700	—	20	10,1	30	14	100	—	—	[63]
281	92	700	—	20	10,1	30	1	100	—	—	[63]
282	92	700	—	20	10,1	30	13	99	1	—	[63]
283	92	700	—	20	10,1	30	35	98	2	—	[63]
284	92	700	—	20	20,3	30	28	88	12	—	[63]
285	92	700	—	20	30,4	30	49	62	38	—	[63]
286	92	700	—	30	10,1	30	6	98	2	—	[63]
287	92	700	—	40	10,1	30	5	97	3	—	[63]
288	93	700	—	20	10,1	30	22	90	10	—	[63]
289	94	700	—	20	10,1	30	19	86	14	—	[63]
290	95	700	—	20	10,1	30	18	92	8	—	[63]
291	96	700	—	20	10,1	30	4	99	1	—	[63]
292	97	700	—	20	10,1	30	20	98	2	—	[63]
293	98	700	—	20	10,1	30	26	84	16	—	[63]
294	98	700	—	20	20,3	30	30	88	12	—	[63]
295	98	700	—	20	30,4	30	66	98	2	—	[63]
296	99	700	—	20	10,1	30	22	89	11	—	[63]
297	100	700	—	20	10,1	30	19	97	3	—	[63]
298	101	700	—	20	10,1	30	8	78	22	—	[63]
299	102	700	—	20	10,1	30	8	98	2	—	[63]
300	103	700	—	20	10,1	30	21	98	2	—	[63]
301	92	700	—	20	1	30	26	97	3	—	[63]
302	93	700	—	20	1	30	21	97	3	—	[63]
303	94	700	—	20	1	30	8	85	15	—	[63]
304	95	700	—	20	1	30	5	98	2	—	[63]
305	96	700	—	20	1	30	9	99	1	—	[63]
306	97	700	—	20	1	30	5	95	5	—	[63]
307	98	700	—	20	1	30	30	96	4	—	[63]
308	99	700	—	20	1	30	22	98	2	—	[63]
309	100	700	—	20	1	30	7	83	17	—	[63]

310	101	700	—	20	1	30	17	97	3	—	[63]
311	102	700	—	20	1	30	12	97	3	—	[63]
312	103	700	—	20	1	30	8	99	1	—	[63]
313	92	700	—	20	10,1	30	37	95	5	—	[63]
314	98	700	—	20	10,1	30	43	96	4	—	[63]
315	108	1000	—	20	10,1	30	1	100(98)	—	—	[60]
316	108	1000	—	20	10,1	30	2	100(94)	—	—	[60]
317	108	200	—	20	10,1	30	9	98(93)	2	—	[60]
318	108	100	—	20	10,1	30	1	97(94)	3	—	[60]
319	108	300	—	20	10,1	30	11	99(95)	1	—	[60]
320	108	400	—	20	10,1	30	16	98(91)	2	—	[60]
321	108	500	—	20	10,1	30	12	97(91)	3	—	[60]
322	108	400	—	30	10,1	30	62	90(49)	10	—	[60]
323	108	400	—	40	10,1	30	46	98(68)	2	—	[60]
324	108	400	—	60	10,1	30	8	96(79)	4	—	[60]
325	104	400	—	30	10,1	30	43	93(75)	7	—	[60]
326	105	400	—	30	10,1	30	32	95(83)	5	—	[60]
327	106	400	—	30	10,1	30	22	96(87)	4	—	[60]
328	107	400	—	30	10,1	30	11	97(91)	3	—	[60]
329	109	400	—	30	10,1	30	26	96(86)	4	—	[60]
330	108	400	20	30	10,1	30	185	95(21)	5	—	[60]
331	110	300	—	20	1	30	6	100(96)	—	—	[61]
332	110	300	—	20	1	30	6	100(96)	—	—	[61]
333	110	1000	—	20	10,1	30	5	100(99)	—	—	[61]
334	110	1000	—	20	10,1	30	3	99(96)	1	—	[61]
335	110	200	—	20	10,1	30	19	94(89)	5	1	[61]
336	110	100	—	20	10,1	30	13	92(90)	8	—	[61]
337	110	200	—	20	10,1	30	19	94(89)	5	1	[61]
338	110	300	—	20	10,1	30	31	90(87)	9	1	[61]
339	110	400	—	20	10,1	30	25	90(85)	7	2	[61]
340	110	500	—	20	10,1	30	21	90(82)	7	3	[61]
341	110	300	—	40	10,1	30	57	88(81)	9	2	[61]
342	110	300	—	60	10,1	30	27	86(75)	12	2	[61]
343	110	300	—	80	10,1	30	7	80(74)	18	2	[61]
344	111	300	—	40	10,1	30	57	88(81)	9	2	[61]
345	112	300	—	40	10,1	30	51	92(87)	6	2	[61]
346	113	300	—	40	10,1	30	31	87(79)	8	5	[61]
347	114	300	—	40	10,1	30	37	92(92)	5	3	[61]
348	115	300	—	40	10,1	30	108	95(87)	5	—	[61]
349	114	300	—	40	10,1	30	99	93(90)	4	3	[61]
350	116	300	20	40	10,1	30	332	82(82)	12	6	[61]
351	117	300	—	40	10,1	30	59	94(89)	4	3	[61]
352	118	300	—	40	10,1	30	56	91(80)	6	4	[61]
353	119	300	—	40	10,1	30	41	92(85)	5	3	[61]
354	120	300	—	40	10,1	30	32	87(80)	7	5	[61]

355	121	300	—	40	10,1	30	114	91(82)	6	2	[61]
356	120	300	—	40	10,1	30	91	93(81)	4	2	[61]
357	110	300	20	40	10,1	30	327	85(76)	11	4	[61]
358	125	300	—	50	10,1	30	19	96(93)	4	—	[62]
359	125	400	—	50	10,1	30	72	92(60)	8	—	[62]
360	125	500	—	50	10,1	30	92	89(64)	11	—	[62]
361	125	600	—	50	10,1	30	68	91(60)	9	—	[62]
362	125	700	—	50	10,1	30	47	93(73)	7	—	[62]
363	125	500	—	30	10,1	30	16	97(41)	3	—	[62]
364	125	500	—	40	10,1	30	36	96(81)	4	—	[62]
365	125	500	—	60	10,1	30	34	91(72)	9	—	[62]
366	125	500	—	70	10,1	30	21	94(82)	6	—	[62]
367	125	500	—	50	10,1	10	153	88(63)	12	—	[62]
368	125	500	—	50	10,1	20	122	89(65)	11	—	[62]
369	125	500	—	50	10,1	40	71	89(64)	11	—	[62]
370	125	500	—	50	10,1	50	57	89(65)	11	—	[62]
371	125	500	—	50	10,1	60	47	89(66)	11	—	[62]
372	122	500	—	50	10,1	30	65	93(71)	7	—	[62]
373	123	500	—	50	10,1	30	56	95(95)	5	—	[62]
374	124	500	—	50	10,1	30	44	92(71)	8	—	[62]
375	126	500	—	50	10,1	30	45	92(68)	8	—	[62]
376	127	500	—	50	10,1	30	52	92(64)	8	—	[62]
377	128	500	—	50	10,1	30	47	92(74)	8	—	[62]
378	129	500	—	50	10,1	30	33	94(75)	6	—	[62]
379	130	500	—	50	10,1	30	31	92(72)	8	—	[62]
380	131	500	—	50	10,1	30	61	90(66)	10	—	[62]
381	132	500	—	50	10,1	30	34	93(73)	7	—	[62]
382	133	500	—	50	10,1	30	44	92(67)	8	—	[62]
383	131	500	—	40	10,1	30	31	99(62)	1	—	[62]
384	131	500	—	60	10,1	30	20	94(73)	6	—	[62]
385	131	200	—	20	10,1	30	253	91(99)	9	—	[62]
386	131	400	—	20	10,1	30	275	91(99)	9	—	[62]
387	131	600	—	20	10,1	30	314	90(99)	10	—	[62]
388	131	800	—	20	10,1	30	267	75(99)	25	—	[62]
389	131	1000	—	20	10,1	30	239	89(99)	11	—	[62]
390	131	600	—	40	10,1	30	381	80(99)	20	—	[62]
391	131	600	—	50	10,1	30	481	79(99)	21	—	[62]
392	131	600	—	60	10,1	30	335	80(99)	20	—	[62]
393	131	600	—	80	10,1	30	196	83(99)	17	—	[62]
394	122	600	—	50	10,1	30	253	79(99)	21	—	[62]
395	123	600	—	50	10,1	30	185	78(99)	22	—	[62]
396	124	600	—	50	10,1	30	78	85(99)	15	—	[62]
397	125	600	—	50	10,1	30	292	85(99)	15	—	[62]
398	126	600	—	50	10,1	30	232	83(99)	17	—	[62]
399	127	600	—	50	10,1	30	225	82(99)	18	—	[62]

400	128	600	—	50	10,1	30	232	79(99)	21	—	[62]
401	129	600	—	50	10,1	30	207	84(99)	16	—	[62]
402	130	600	—	50	10,1	30	111	82(99)	18	—	[62]
403	132	600	—	50	10,1	30	307	84(99)	16	—	[62]
404	133	600	—	50	10,1	30	292	84(99)	16	—	[62]
405 ^б	134	250	—	30	20	20	15	99(88)	1	—	[65]
406 ^б	134	100	—	30	3	20	1	98(63)	2	—	[65]
407 ^б	134	250	—	30	3	20	2	98(66)	2	—	[65]
408 ^б	134	500	—	30	3	20	1	100(68)	0	—	[65]
409 ^б	134	500	—	60	3	20	1	97(44)	3	—	[65]
410 ^б	134	500	—	0	3	20	0	98(67)	2	—	[65]
411 ^б	134	250	—	30	40	20	16	99(94)	1	—	[65]
412 ^б	135	250	—	30	20	20	11	96(84)	4	—	[66]
413 ^б	135	250	—	60	20	20	2	95(82)	5	—	[66]
414 ^б	136	250	—	30	20	20	4	100(94)	0	—	[66]
415	135	250	—	30	20	20	70	100(81)	0	—	[66]
416	136	250	—	30	20	20	90	98(72)	2	—	[66]
417 ^б	137	500	—	45	30	50	41	94(32)	4	2	[67]
418 ^б	137	1000	—	45	30	30	79	88(32)	9	3	[67]
419	137	15	—	45	10	15	350	86(12)	13	1	[67]

а) Основные условия: 5–10 мкмоль комплекса, 100 мл толуола, активатор — ДЭАХ, вспомогательный лиганд — PPh_3 ;

б) активатор — МАО;

в) 50 мл растворителя;

г) 30 мл растворителя;

д) активатор — ММАО;

9. Список литературы

1. Egloff, G. Decomposition and polymerization of the olefinic hydrocarbons / G. Egloff, R. E. Schaad, C. D. Lowry // The Journal of Physical Chemistry. – 1931. – Vol. 35. – № 7. – P. 1825-1903.
2. Day, D. T. On the changes effected by heat in the constitution of ethylene / D. T. Day // Am. Chem. J. – 1886. – Vol. 8. – № 3. – P. 153-167.
3. Pease, R. N. The non-catalytic polymerization and hydrogenation of ethylene / R. N. Pease // Journal of the American Chemical Society. – 1930. – Vol. 52. – № 3. – P. 1158-1164.
4. Norton, L. M. On the action of heat upon ethylene / L. M. Norton, A. A. Noyes. // Am. Chem. J. – 1886. – Vol. 8. – № 6. – P. 362
5. Hofmann, F. Process for the polymerization of olefines / F. Hofmann, M. Otto. – – US1811130: USPTO, 1931.
6. Bailey, G. C. Catalytic polymerization of olefins / G. C. Bailey, J. A. Reid. – US2381198: USPTO, 1945.
7. Fischer, K. The “Nickel Effect” / K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach [et al.] // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1973. – Vol. 12. – № 12. – P. 943-953.
8. Ziegler, K. Das mülheimer normaldruck-polyäthylen-verfahren / K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin // Angewandte Chemie. – 1955. – Vol. 67. – № 19-20. – P. 541-547.
9. Metallorganische Verbindungen, XXXVI Synthese geradkettiger α -Olefine aus äthylen / K. Ziegler, H. Gellert, E. Holzkamp [et al.] // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1960. – Vol. 629. – № 1. – P. 172-198.

10. Wilke, G. Contributions to homogeneous catalysis 1955–1980 / G. Wilke // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1980. – Vol. 200. – № 1. – P. 349-364.
11. Jones, D. S. J. Handbook of petroleum processing / D. S. J. Jones, P. P. Pujadó // Springer-Verlag, 2006. – 389-392 p.
12. Cornils, B. Catalysis from A to Z / B. Cornils, W. A. Herrmann, H.-W. Zanthoff, C.-H. Wong; ред. B., W. A. Herrmann, H.-W. Zanthoff, C.-H. Wong. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – 1195 p.
13. Olivier-Bourbigou, H. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization / H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 15. – P. 7919-7983.
14. Linear Alpha Olefins Market Report 2025–2033.
15. Chauvin, Y. Modified Al-Ni catalyst for dimerizing olefins / Y. Chauvin, J. Gaillard. – US3728283: USPTO, 1970.
16. Chauvin, Y. Nickel-based heterogeneous catalysts for olefin oligomerization / Y., D. Commereuc, F. Hugues, J. Thivollecazat // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 42. – № 2. – P. 205-216.
17. Chauvin, Y. Catalyst composition and its use for oligomerizing olefins / Y. Chauvin, D. Commereuc, J. Gaillard [и др.]. – US4283305: USPTO, 1979.
18. Cecil O. Carter. Olefin dimerization / Cecil O. Carter. – US4242531: USPTO, 1978.
19. Alexander, K. G. Process for the production of 2,3-dimethylbutene-1 from propene / K. G. Alexander, M. J. Lawrenson, D. K. Macalpine. – US4835328: USPTO, 1988.
20. Sato, H. Dimerization of lower α -olefins / H. Sato, K. Uchida, H. Tojima. – US4992610: USPTO, 1989.

21. Itagaki, M. Method for producing of 2,3-dimethylbutene-1 and 2,3-dimethylbutene-2 / M. Itagaki, G. Suzukamo, M. Yamamoto. – US6388160: USPTO, 2000.
22. Kotohiro, N. Dimerization of low α -olefin / N. Kotohiro, M. Ishino, M. Yamamoto [и др.]. – US5349115: USPTO, 1993.
23. Shell Annual Report 2024. – 2024. – 430 p.
24. Keim, W. Oligomerization of ethylene to alpha-olefins: discovery and development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP) / W. Keim // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – № 48. – P. 12492-12496.
25. Keim, W. Alkene and alkyne oligomerization, cooligomerization and telomerization reactions / W. Keim, A. Behr, M. Röper // *Comprehensive Organometallic Chemistry*. – Elsevier, 1982. – P. 371-462.
26. Schulze, J. C4-Hydrocarbons and derivatives / J. Schulze, M. Homann. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989. – 69-70 p.
27. Friedlander, R. H. Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. / R. H. Friedlander, D. J. Ward, F. Obenaus [et al.] // *Hydrocarbon Processing*. – 1986. – Vol. 65. – № 2. – P. 31-33.
28. Octenes // *Hydrocarbon processing*. – 1987. – Vol. 66. – № 11. – P. 82.
29. Nierlich, F. Nierlich Oligomerization of olefins / F. Nierlich, J. Neumeister, T. Wildt [и др.]. – US5177282: USPTO, 1990.
30. Forestière, A. Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts / A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine // *Oil & Gas Science and Technology - Revue de IFP*. – 2009. – Vol. 64. – № 6. – P. 649-667.
31. Yves, C. Process for the dimerisation or codimerisation of olefins / C. Yves, C. Dominique, H. Andre [et al.]. – US2611700: USPTO, 1987.

32. Keim, W. Catalyst comprising a buffered ionic liquid and hydrocarbon conversion process, e.g. oligomerisation / W. Keim, W. Wasserscheid. – US 9847616: USPTO, 1997.
33. Keim, W. Ethylene polymerization / W. Keim, R. Bauer, H. Chung [и др.]. – US3686159: USPTO, 1969.
34. Brookhart, M. S. Processes for making alpha-olefins / M. S. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian [et al.]. – US5880323: USPTO, 1997.
35. Kaminsky, W. Reactions of Unsaturated Compounds / W. Kaminsky, M. Arndt-Rosenau // *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. – Wiley, 2002. – P. 213-385.
36. Gates, D. P. Synthesis of branched polyethylene using (α -diimine)nickel(II) catalysts: Influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties / D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Onate [et al.] // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 7. – P. 2320-2334.
37. Johnson, L. K. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins / L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – № 23. – P. 6414-6415.
38. Killian, C. M. Preparation of Linear α -Olefins Using Cationic Nickel(II) α -diimine catalysts / C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – № 10. – P. 2005-2007.
39. Bansleben, D. A. Catalyst compositions and processes for olefin polymers and copolymers / D. A. Bansleben, S. K. Friedrich, T. R. Younkin [et al.]. – 1998.
40. Wang, C. Neutral nickel(II)-based catalysts for ethylene polymerization / C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin [et al.] // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17. – № 15. – P. 3149-3151.

41. Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts / P. Cossee // *Journal of Catalysis*. – 1964. – Vol. 3. – № 1. – P. 80-88.
42. Arlman, E. J. Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides / E. J. Arlman // *Journal of Catalysis*. – 1964. – Vol. 3. – № 1. – P. 89-98.
43. Wang, S. Recent progress on nickel-based systems for ethylene oligo-/polymerization catalysis / S. Wang, W.-H. Sun, C. Redshaw // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 751. – P. 717-741.
44. Ni-Based Complexes in Selective Ethylene Oligomerization Processes / G. E. Bektukhamedov, A. V Sukhov, A. M. Kuchkaev, D. G. Yakhvarov // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P. 498.
45. Small, B. L. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene / B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 16. – P. 4049-4050.
46. Britovsek, G. J. P. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt / G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish [et al.] // *Chemical Communications*. – 1998. – № 7. – P. 849-850.
47. Wang, L. Late transition metal complexes bearing 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthroline ligands: synthesis, characterization and their ethylene activity / L. Wang, W.-H. Sun, L. Han [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol. 658. – № 1-2. – P. 62-70.
48. Sun, W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolines / W.-H. Sun, S. Zhang, S. Jie [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2006. – Vol. 691. – № 20. – P. 4196-4203.

49. Sun, W.-H. Iron complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolyl ligands as highly active catalysts for ethylene oligomerization / W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – № 3. – P. 666-677.
50. Jenkins, J. C. A highly active anilinoperinaphthenone-based neutral nickel(II) catalyst for ethylene polymerization / J. C. Jenkins, M. Brookhart // *Organometallics*. – 2003. – Vol. 22. – № 2. – P. 250-256.
51. Sun, W.-H. Synthesis and characterization of N-(2-pyridyl)benzamide-based nickel complexes and their activity for ethylene oligomerization / W.-H. Sun, W. Zhang, T. Gao [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – Vol. 689. – № 5. – P. 917-929.
52. Carlini, C. Ethylene oligomerization by novel catalysts based on bis(salicylaldiminate)nickel(II) complexes and organoaluminum co-catalysts / C. Carlini, M. Isola, V. Liuzzo [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 231. – № 1-2. – P. 307-320.
53. Jie, S. 2-Arylimino-9-phenyl-1,10-phenanthrolyl-iron, -cobalt and -nickel Complexes: Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Behavior / S. Jie, S. Zhang, W. Sun // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 2007. – № 35. – P. 5584-5598.
54. Zhang, M. Nickel complexes bearing 2-(benzimidazol-2-yl)-1,10-phenanthrolines: synthesis, characterization and their catalytic behavior toward ethylene oligomerization / M. Zhang, S. Zhang, P. Hao [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 2007. – № 24. – P. 3816-3826.
55. Xiao, L. Transformation of 2-alkoxyimidate-1,10-phenanthroline metal (Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) chlorides from bis(2-cyano-1,10-phenanthroline) metal chlorides: Syntheses, characterizations and their catalytic behavior toward ethylene oligomerization / L. Xiao, S. Jie, Y. Song [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2008. – Vol. 693. – № 26. – P. 3858-3866.

56. Sun, W.-H. Synthesis, characterization, and ethylene oligomerization of nickel complexes bearing N-((pyridin-2-yl)methylene)quinolin-8-amine derivatives / W.-H. Sun, K. Wang, K. Wedeking [et al.] // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – № 19. – P. 4781-4790.
57. Wang, K. Nickel complexes bearing 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N-benzylidenequinolin-8-amines: Synthesis, structure and catalytic ethylene oligomerization / K. Wang, R. Gao, X. Hao, W.-H. Sun // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10. – № 13. – P. 1730-1733.
58. Wang, K. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization of nickel complexes bearing N-(2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinolin-8-yl)benzamide derivatives / K. Wang, M. Shen, W.-H. Sun // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 21. – P. 4085.
59. Britovsek, G. J. P. Oligomerisation of Ethylene by Bis(imino)pyridyliron and -cobalt Complexes / G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2000. – Vol. 6. – № 12. – P. 2221-2231.
60. Chen, Y. 2-(1-Isopropyl-2-benzimidazolyl)-6-(1-aryliminoethyl)pyridyl transition metal (Fe, Co, and Ni) dichlorides: syntheses, characterizations and their catalytic behaviors toward ethylene reactivity / Y. Chen, P. Hao, W. Zuo [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2008. – Vol. 693. – № 10. – P. 1829-1840.
61. Xiao, L. 2-(1H-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylnickel complexes: synthesis, characterization, and ethylene oligomerization / L. Xiao, M. Zhang, R. Gao [et al.] // *Australian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 63. – № 1. – P. 109.
62. Chen, X. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior of 2-(chloro-substituted-1H-benzoimidazol-2-yl)-6-(1-aryliminoethyl)pyridylnickel dihalides / X. Chen, L. Zhang, J. Yu [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 370. – № 1. – P. 156-163.
63. Adewuyi, S. Nickel(II) complexes chelated by 2-quinoxaliny-6-iminopyridines: Synthesis, crystal structures and ethylene oligomerization / S. Adewuyi, G. Li, S. Zhang

- [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2007. – Vol. 692. – № 16. – P. 3532-3541.
64. Sun, W.-H. Synthesis and characterization of iron and cobalt dichloride bearing 2-quinoxaliny-6-iminopyridines and their catalytic behavior toward ethylene reactivity / W.-H. Sun, P. Hao, G. Li [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2007. – Vol. 692. – № 21. – P. 4506-4518.
65. Ajellal, N. Nickel complexes based on tridentate pyrazolyl ligands for highly efficient dimerization of ethylene to 1-butene / N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff [et al.] // Organometallics. – 2006. – Vol. 25. – № 5. – P. 1213-1216.
66. de Oliveira, L. L. Highly selective nickel catalysts for ethylene oligomerization based on tridentate pyrazolyl ligands / L. L. de Oliveira, R. R. Campedelli, M. C. A. Kuhn [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – Vol. 288. – № 1-2. – P. 58-62.
67. Boudier, A. Nickel(II) complexes with imino-imidazole chelating ligands bearing pendant donor groups (SR, OR, NR₂, PR₂) as precatalysts in ethylene oligomerization / A. Boudier, P.-A. R. Breuil, L. Magna [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – Vol. 718. – P. 31-37.
68. Hameury, S. Bis(ether-functionalized NHC) nickel(II) complexes, *trans* to *cis* isomerization triggered by water coordination, and catalytic ethylene oligomerization / S. Hameury, P. de Frémont, P.-A. R. Breuil, others // Organometallics. – 2014. – Vol. 34. – № 11. – P. 2183-2201.
69. van Berkel, P. M. Coordination compounds of the chelating tridentate pyrazole-containing ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]amine (ddaH). Crystal and molecular structures of [Cu(ddaH)Cl]₂(CuCl₄), [Co(ddaH)Cl]₂(CoCl₄), [Cu(ddaH)Cl](BF₄), and [Co(ddaH)Cl](BF₄) / P. M. van Berkel, W. L. Driessen, R. Hamalainen [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1994. – Vol. 33. – № 25. – P. 5920-5926.

70. Wang, K. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization of nickel complexes bearing -(2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinolin-8-yl)benzamide derivatives / K. Wang, M. Shen, W.-H. Sun // Dalton Transactions. – 2009. – № 21. – P. 4085.
71. Choi, S. Cobalt(II) complexes containing *N'*-substituted *N,N',N*-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)amine ligands: The formation of four-coordinate or five-coordinate complexes as a function of the *N'*-substitution group in *N,N',N*-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)amine / S. Choi, S. Nayab, J. Jeon [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 438. – P. 118-127.
72. Xue, F. Cross-coupling of alkyl halides with aryl or alkyl Grignards catalyzed by dinuclear Ni(II) complexes containing functionalized tripodal amine-pyrazolyl ligands / F. Xue, J. Zhao, T. S. A. Hor // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – № 14. – P. 5150.
73. Sahgal, A. Solubility of ethylene in several polar and non-polar solvents / A. Sahgal, H. M. La, W. Hayduk // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1978. – Vol. 56. – № 3. – P. 354-357.
74. Novel dendrimer-based nickel catalyst: synthesis, characterization and performance in ethylene oligomerization / J. Wang, G. Yang, C.-Q. Li [et al.] // Chemical Papers. – 2014. – Vol. 68. – № 11.
75. Talarico, G. Ethene Polymerization at Cationic Aluminum Amidinate and Neutral Aluminum Alkyl. A Theoretical Study / G. Talarico, P. H. M. Budzelaar // Organometallics. – 2000. – Vol. 19. – № 26. – P. 5691-5695.
76. Henrici-Olivé, G. Oligomerization of ethylene with soluble transition-metal catalysts / G. Henrici-Olivé, S. Olivé. – 1974. – P. 1-30.
77. Hao, P. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel complexes bearing 2-benzimidazolylpyridine derivatives / P. Hao, S. Zhang, W.-H. Sun [et al.] // Organometallics. – 2007. – Vol. 26. – № 9. – P. 2439-2446.

10. Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Saracheno, D. Ni(II) complexes stabilized by tripodal pyrazole-containing ligands with additional donor atoms in the catalysis of the ethylene oligomerization / **D. Saracheno**, A. O. Vikhrov, S. Ch. Gagieva, V. A. Tuskaev, S. A. Soloveva, M. G. Ezernitskaya, E. A. Khakina, V. I. Maleev, B. M. Bulychiev // *Molecular Catalysis*. – 2025. – Vol. 580. – P. 115082.2.
2. Saracheno, D. Novel aqua Ni(II) complexes bearing tetrapodal NNNX-ligands — precatalysts of the ethylene oligomerization / **D. Saracheno**, A. O. Vikhrov, S. Ch. Gagieva, V. A. Tuskaev, S. A. Soloveva, M. G. Ezernitskaya, E. P. Antoshkina, V. I. Maleev, B. M. Bulychiev // *Molecular Catalysis*. – 2025. – Vol. 584. – P. 115290.3.
3. Tuskaev, V. A. Nickel (II) complexes with tripodal NNN ligands as homogenous and supported catalysts for ethylene oligomerization / V. A. Tuskaev, S. V. Zubkevich, **D. Saracheno**, S. Ch. Gagieva, P. V. Dorovatovskii, E. G. Kononova, V. N. Khrustalev, D. N. Zarubin, B. M. Bulychiev, Y. V. Kissin // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 464. – P. 29-38.

Тезисы докладов на конференциях:

4. **Сарачено Д.**, Комплексы Ni(II) с тетраподными пиразолсодержащими NNNX-лигандами – прекатализаторы в реакции олигомеризации этилена / **Д. Сарачено**, А. О. Вихров // Сборник тезисов докладов Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025». Москва, Россия, 11–25 апреля, 2025. – С. 365.
5. **Сарачено Д.**, Гомогенные и нанесённые комплексы никеля(II) с триподными лигандами в катализе олигомеризации этилена / **Д. Сарачено**, С. В. Зубкевич // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2018» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018.

6. **Сарачено Д.**, Олигомеризация этилена с использованием пиразолсодержащих комплексов Ni(+2) и Co(+2) / С. В. Зубкевич, **Д. Сарачено**, А. С. Кайда, В. А. Тускаев, С. Ч. Гагиева // Сборник кратких научных сообщений по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN SELECT» открытого конкурса-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP 2019». Москва, Россия, 16–19 декабря, 2019. – С. 133-136.