

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации 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.

Официальные оппоненты: **Зубков Фёдор Иванович**

доктор химических наук, доцент кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы"

Файнгольд Евгений Ефимович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Защита диссертации состоится «02» декабря 2025 года в 13 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.161.01,

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 Ni(0) и соединений Ni(II) с низшими олефинами насчитывает уже более века, начиная с изучения реакции каталитического разложения этилена при его нагревании в присутствии свежавосстановленного 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 аквакомплексов бромид никеля(II) с этими лигандами, установление их строения,

изучение каталитических свойств пост-металлоценовых систем на их основе в реакции олигомеризации этилена и сравнение полученных результатов с данными, полученными на системах с их аналогами на основе комплексов никеля(II) с пиразолсодержащими лигандами NNN-типа.

Для достижения данной цели предстояло решить следующие задачи:

1. Синтезировать NNN-тридентатные лиганды, производные бис((пиразол-1-ил)метил)пропиламина, NNNN-тетрадентатные лиганды, производные бис((пиразол-1-ил)метил)-2-(диметиламино)этанамин, 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 строение 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 бромида 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. Исследованиях 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 импортоне-

зависимых, 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;
- 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 SELECT» (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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, отражены её новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов и личный вклад автора.

В литературном обзоре детально рассмотрено возникновение и становление соединений никеля в качестве основных промышленных катализаторов олигомеризации этилена. Описаны крупные индустриальные процессы, согласно имеющимся в доступе патентам, и проведён детальный анализ публикаций, посвящённых синтезу и изучению каталитических свойств координационных соединений Ni(II) с лигандами NNN-типа в реакции олигомеризации этилена. Отмечены известные примеры положительного влияния небольших количеств воды на свойства никелевых каталитических систем и сделаны выводы относительно влияния внешних условий и компонентов каталитической системы на её свойства.

В экспериментальной части описаны методики синтеза лигандов и комплексов бромида Ni(II) с ними. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР и ИК спектроскопических исследований, масс-спектрометрии и элементного анализа. Приведена подробная методика проведения никель-катализируемой реакции олигомеризации этилена применяемая с целью исследования каталитических свойств полученных комплексных соединений Ni(II) активированных алюминийорганическими соединениями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

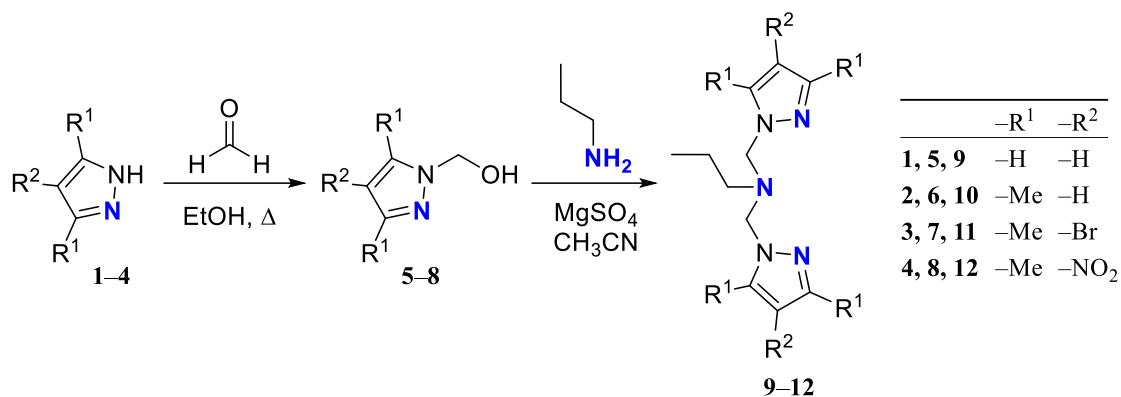


Схема 1. Схема синтеза лигандов NNN-типа 9–12

На первом этапе исследования были синтезированы по схеме 1 и охарактеризованы методами элементного анализа и ЯМР спектроскопии скорпионатные лиганды NNN-типа 9–12 — производные бис-пиразолилметилпропиламина. Координационные соединения с полученными лигандами 13–16 собирались посредством реакции лигандного обмена с диметоксиэтановым комплексом бромиды никеля в дихлорметане (Схема 2). Состав полученных комплексов 13–16 был подтверждён методом элементного анализ, также они были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии.

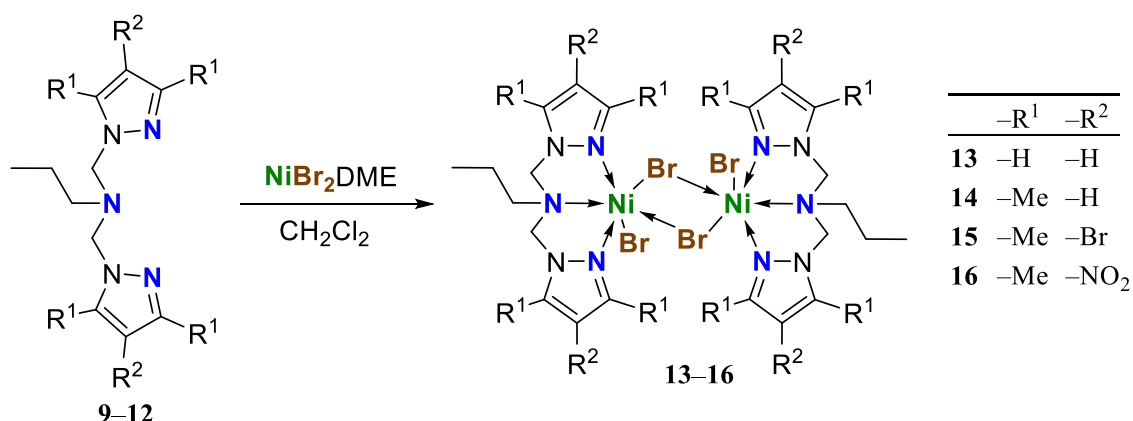


Схема 2. Получение комплексов бромиды Ni(II) 13–16

Для координационных соединений 13 и 14, посредством диффузии Et₂O в раствор комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре, были выращены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, позволившего однозначно установить их структуры. Оба комплекса имеют октаэдрическое окружение

вокруг атома металла, состоящее из лиганда, молекулы ацетонитрила и двух атомов брома, несмотря на $20 e^-$ состояние (Рис. 1).

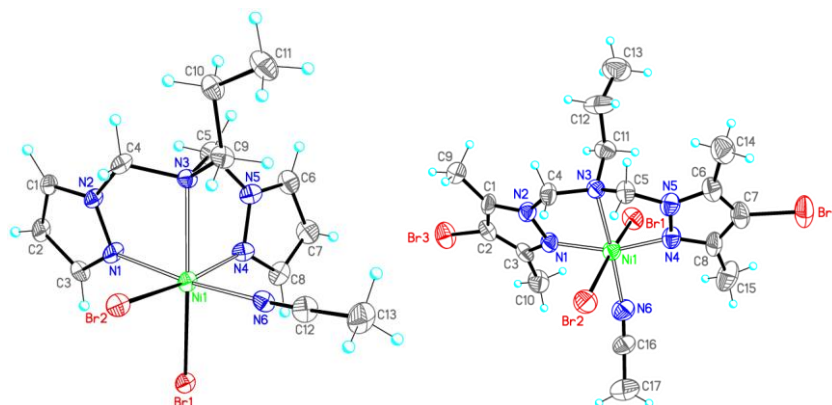


Рисунок 1. Молекулярное строение комплексов **13** и **14**. Атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью

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. Для комплексных соединений галогенидов никеля(II) со схожими тридентатными лигандами NNN-типа в литературе описаны структуры, которые указывают на то, что при отсутствии молекулы растворителя происходит димеризация комплекса, приводящая к для создания октаэдрическому окружению атомов никеля. Видимо аналогичный процесс происходит и с соединениями **13–16**, что подтверждается данными EX-AFS для комплекса **13** и таким изменением их физико-химических свойств, как низкая растворимость в несольватирующих растворителях.

Результаты каталитических испытаний (Рис. 2) показали, что каталитическая активность и селективность систем, на основе комплексов бромиды никеля(II) с полученными тридентатными лигандами **9–12**, активированных ДЭАХ или ЭАСХ посредственная, хотя и сопоставима с литературными данными для данного класса катализаторов.

Система с комплексом **13** после активации ДЭАХ, оказалась наиболее активной ($13 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) в данном ряду катализаторов, по всей видимости из-за минимальных стерических затруднений со стороны лиганда вблизи каталитического центра. Среди каталитических систем на базе комплексов бромиды никеля(II) с

лигандами **10–12** 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 **14**, который также обеспечивал немного больший выход гексеновой фракции. Комплексы бромид никеля(II) с лигандами, имеющими электроноакцепторные заместители (Br или NO_2) в 4-положении пиразольных колец **11** и **12**, после активации ДЭАХ или ЭАСХ продемонстрировали более низкую каталитическую активность $1\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

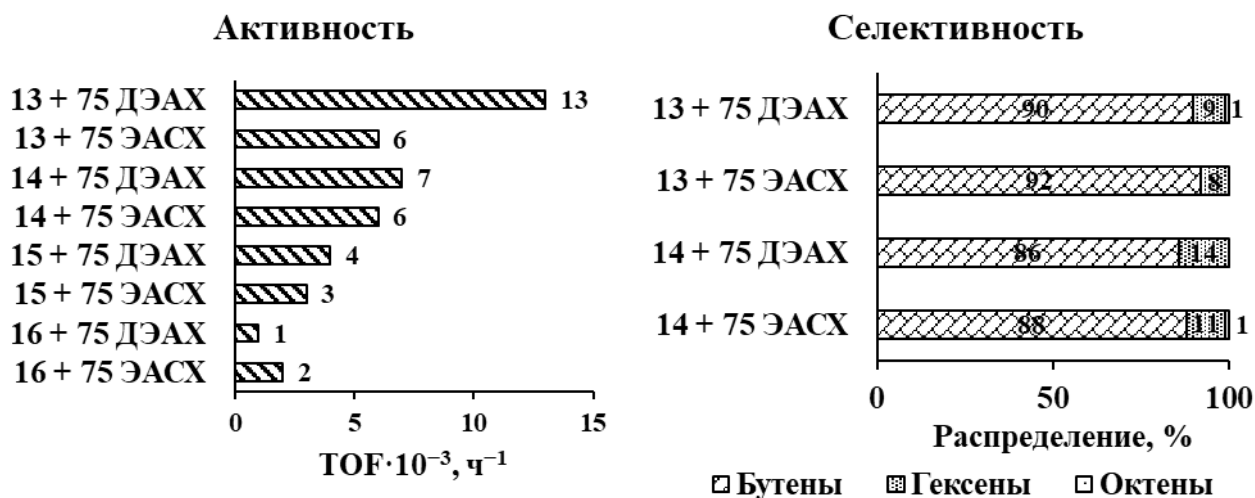


Рисунок 2. Каталитические свойства комплексов бромид никеля(II) **13–16**

(комплекс — $4 \cdot 10^{-5}$ моль, 50 мл толуола, этилен 2,9 бар, 30 °С, 30 мин)

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 **14** в сравнении с комплексом **13** 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 участием комплексных соединений никеля(II) с $20 e^-$ окружением атома является уникальным в химии этого металла. Так как в литературе отсутствуют примеры каталитической активности тетрадентатных комплексов никеля(II) с $20 e^-$ строением в реакции олигомеризации этилена, на следующем этапе работы были целенаправленно син-

тезированы новые скорпионатные тетрадентатные лигандами NNNX-типа **17–19**, **21** и **22** (Схема 3).

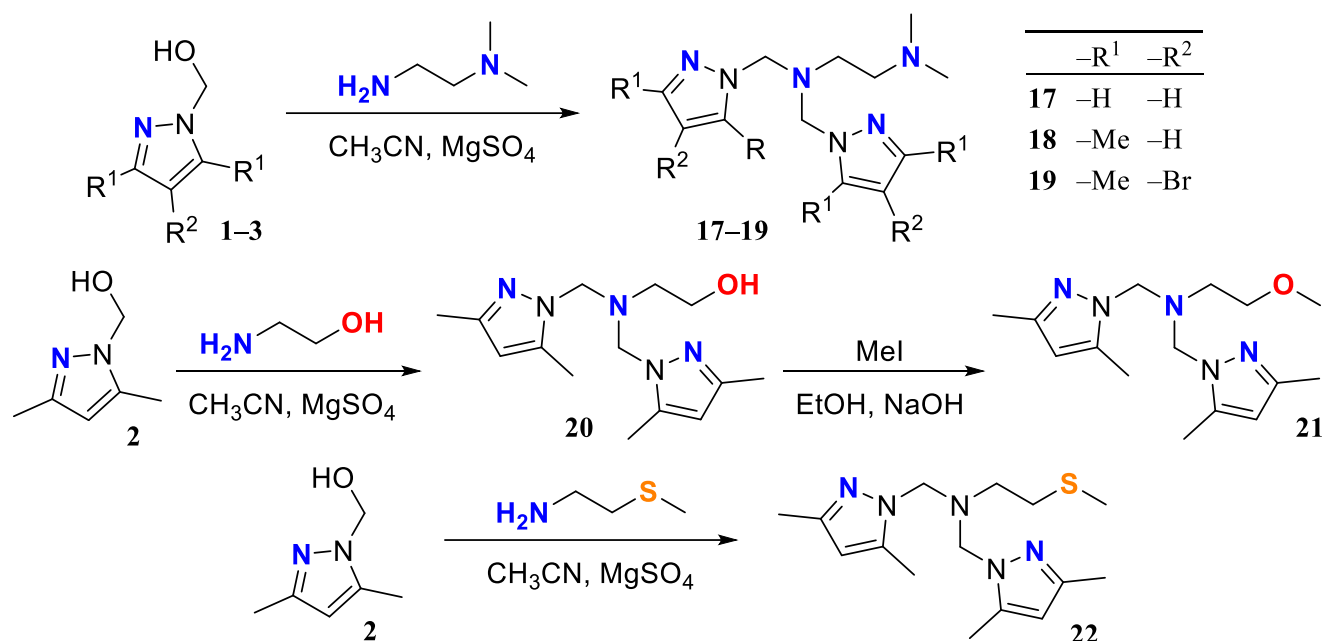


Схема 3. Схема синтеза лигандов NNNX-типа **17–19**, **21** и **22**

Дополнительный донорный атом вводился на место метильной группы пропильного радикала у ранее полученного типа скорпионатных лигандов в составе диметиламинной, метокси- и метилсульфидной групп. Строение полученных соединений было подвержено с помощью методов ИК и ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии.

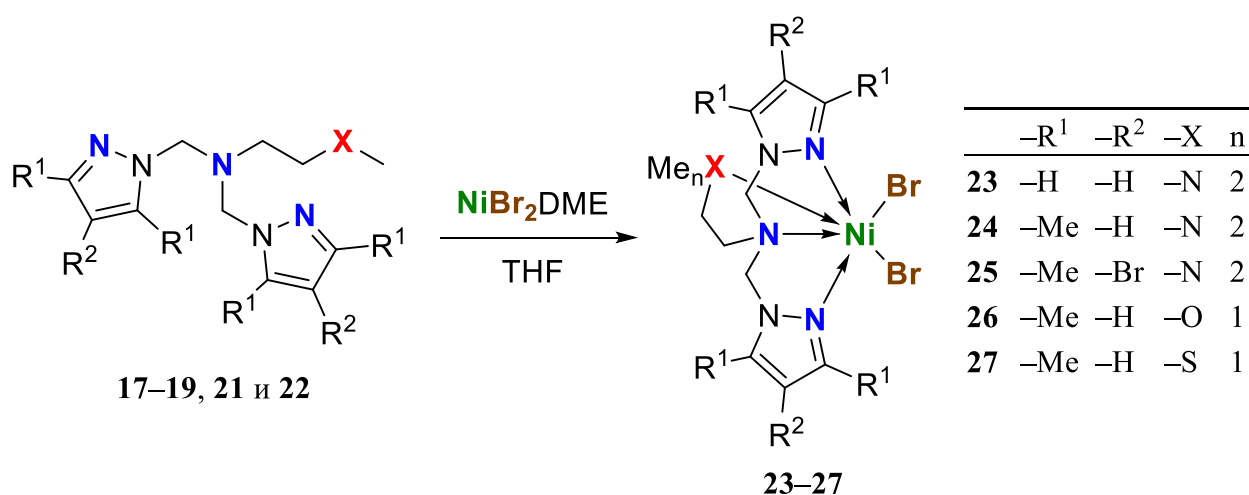


Схема 4. Получение комплексов Ni(II) **23–27** с тетрадентатными лигандами NNNX-типа

С использованием данных тетрадентатных лигандов NNNX-типа были получены комплексы бромид никеля(II) **14–18**. Состав этих координационных со-

единений был установлен с помощью элементного анализа, также они были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии.

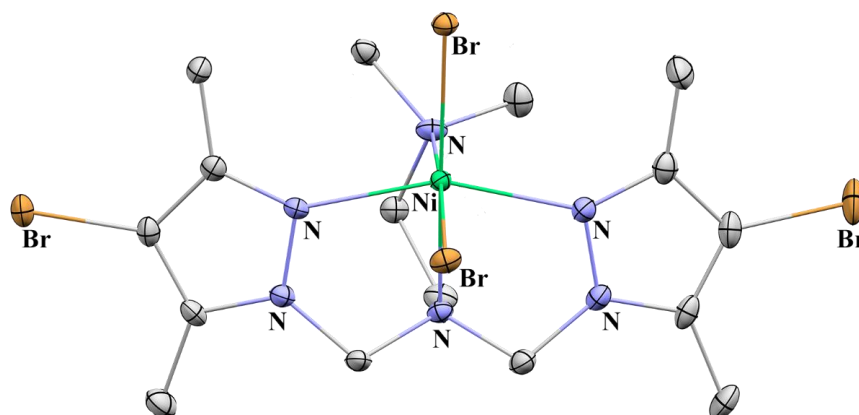


Рисунок 3. Молекулярное строение комплекса **16**. Атомы водорода опущены, другие атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью

Для комплекса **25** был выращен монокристалл, позволивший однозначно подтвердить предполагаемую структуру координационного соединения никеля(II) с помощью рентгеноструктурного анализа. Как видно на Рис. 3 за счёт наличия дополнительного донорного атома в лиганде **19** и образования с ним ещё одного пятичленного хелатного цикла, октаэдрического окружение вокруг атома никеля легко формируется без необходимости димеризации или задействования молекулы растворителя.

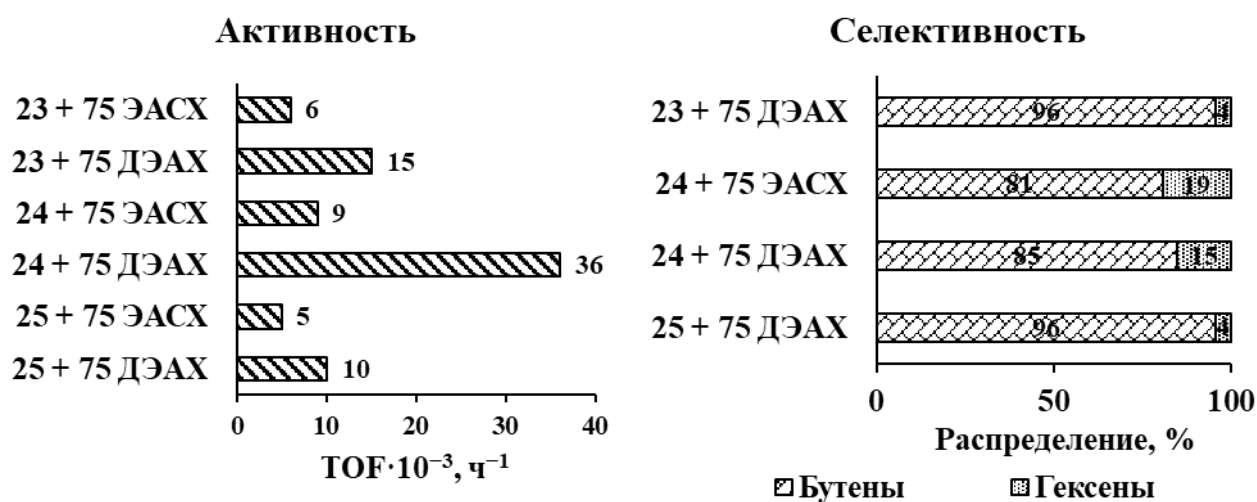


Рисунок 4. Каталитические свойства комплексов Ni(II) **14–16**
(комплекс — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл хлорбензола, этилен 3 бар, 30°C, 30 мин)

Каталитическая активность систем на основе комплексов бромида никеля(II) с тетрадентатными лигандами **17–19**, содержащими диметиламинную группу в разы превзошла ранее исследованные системы на основе комплексов бромида Ni(II) с аналогичными тридентатными лигандами **9–11** и достигла $36 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ против $13 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ (Рис. 4) в случае каталитической системы на основе комплекса **15**.

Результаты селективности реакции олигомеризации этилена по длине цепи получаемых олигомеров при этом в целом повторяют данные, полученные на тридентатных комплексах **13–16**, однако наблюдается небольшой рост гексеновой фракции до 19%, возможно из-за увеличившейся стерической нагрузки за счёт диметиламинной группы, которая дополнительно препятствует процессу обрыва цепи (Рис. 4).

Каталитические системы на основе комплексов бромида никеля(II) со скорпионатными лигандами **21** и **22**, содержащими метокси- и метилсульфидную группу, соответственно, так же продемонстрировали кратный рост активности относительно комплекса **14**. Но что важнее, качественно выросла стабильность их работы. В течении 30 минутных экспериментов полностью отсутствует деградация катализатора, которая в случае с каталитическими системами на базе комплексов **13–16** приводит к их полной дезактивации всего за 15–20 минут (Рис. 5).

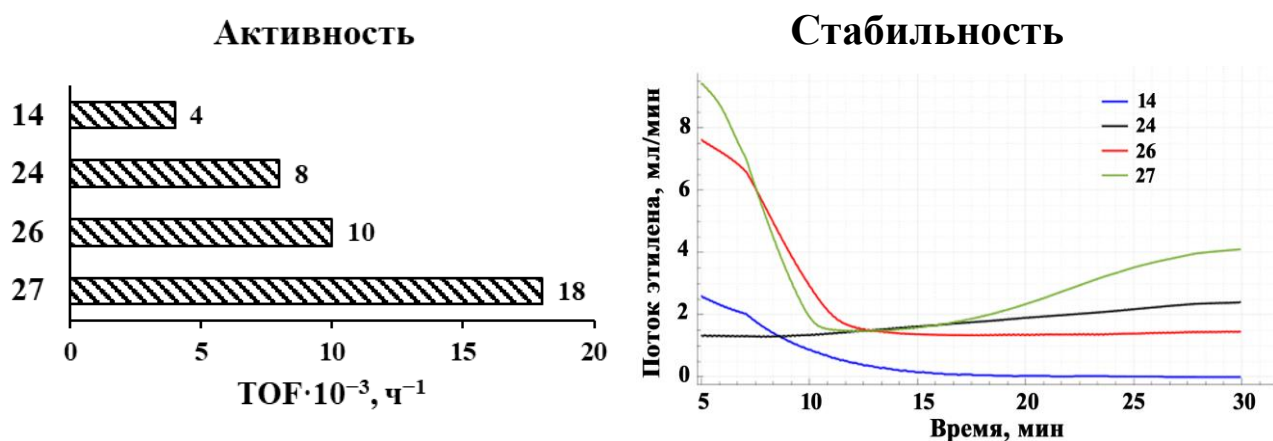


Рисунок 5. Каталитические свойства комплексов бромида Ni(II) **14**, **24**, **26** и **27** (комплекс — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл хлорбензола, этилен 3 бар, 30 °С, 30 мин, 300 ДЭАХ).

Для объяснения увеличенной активности и стабильности каталитических систем, на базе комплексов бромида никеля(II) с тетрадентатными лигандами NNNX-типа **17–19**, **21** и **22**, была предложена следующая механизмическая схема (Рис. 6). На первом этапе происходит активация комплекса с образованием стабильного 18-электронного алкильного катионного комплекса. Затем диссоциирует донорно-акцепторная связь между никелем и донорным атомом X, образуется 16-электронный комплекс, который вступает в реакцию с молекулой этилена, начиная каталитический цикл.

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

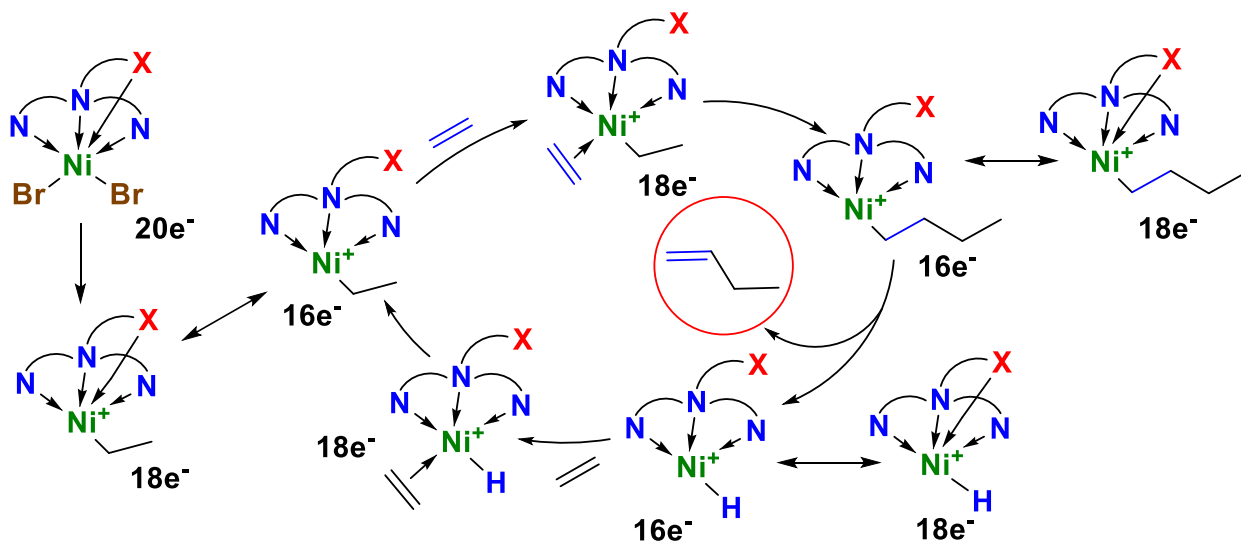


Рисунок 6. Предполагаемая схема активации комплексов бромида Ni(II) **23–27** и стабилизации переходных каталитических частиц.

Таким образом полученные тетрадентатные лиганды **17–19**, **21** и **22** комплексы бромида Ni(II) **23–27** с ними являются интересными объектами дальнейших каталитических исследований, превосходящими по ряду ключевых параметров, результаты, достигаемые каталитическими системами на основе тридентат-

ных никелевых комплексах. Однако, несмотря на перспективность полученных гомогенных катализаторов, их промышленное применение может быть затруднено из-за сложности очистки целевых олигомерных 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 будет выполнять силанольная группа подложки. В качестве носителя были выбраны функционализированные силикагели с привитыми пропиламиногруппами и диаметром пор 60–500 Å. Предполагалось, что иммобилизация на эту подложку никелевых комплексов **23–26** будет происходить в соответствии с схемой 5. Но исходя из данных EXAFS спектров, в ближайшем окружении атома никеля находятся только атомы кислорода от силанольных групп и атом азота от лиганда (Рис. 7), а сигнал от атомов брома, который присутствует в спектре непривитого комплекса **6**, отсутствует. Это свидетельствует о том, что в условиях избытка донорных атомов со стороны подложки, комплексы никеля(II) ионизируются и стабилизируются в 18-электронной октаэдрической форме.

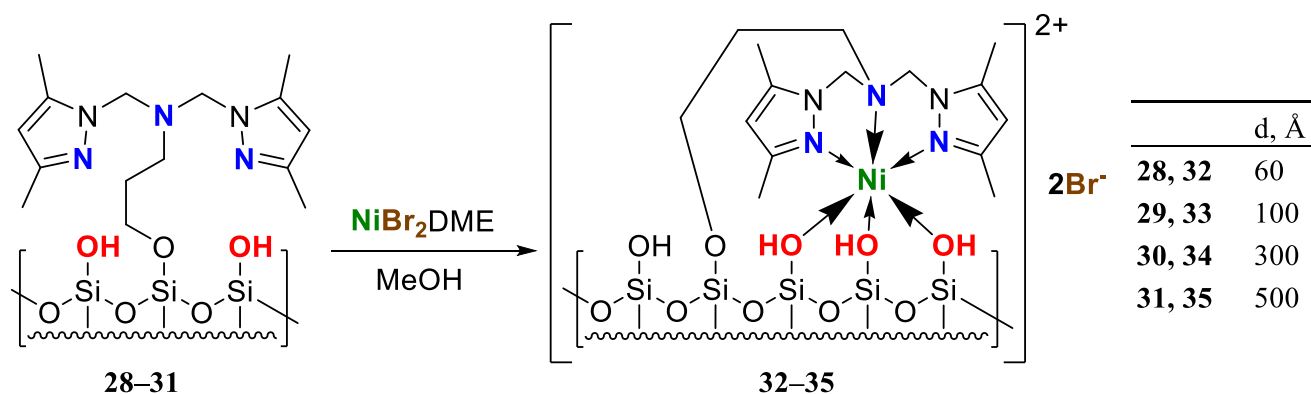


Схема 5. Получение привитых на силикагель комплексов Ni(II) **32–35**.

Ключевые результаты испытаний каталитических свойств привитых на силикагель комплексов бромид никеля(II) **32–35** в реакции олигомеризации этилена представлены на рисунке 8. При активации 300 эквивалентами ДЭАХа были получены каталитические системы, превосходящие по активности непривитые аналоги ($9\text{--}17 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), что является нетипичным для гетерогенизированных катализа-

торов. По-видимому, увеличение каталитической активности за счёт стабилизации переходных состояний с помощью силанольных групп компенсирует негативный эффект, связанный с уменьшением доступности активных центров.

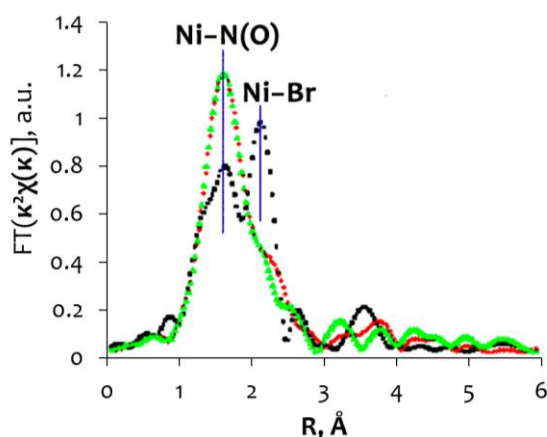


Рисунок 7. EXAFS (Ni K-edge) спектры комплекса **14** ■ и его привитых аналогов **32** ▲ и **33** ▼.

Интересным также является крайне высокая доля гексенов в случае комплекса **23**, привитого на силикагель с наименьшим размером пор. Возможно, это связано с дополнительными стерическими ограничениями от подложки, влияющими на распределение продуктов реакции.

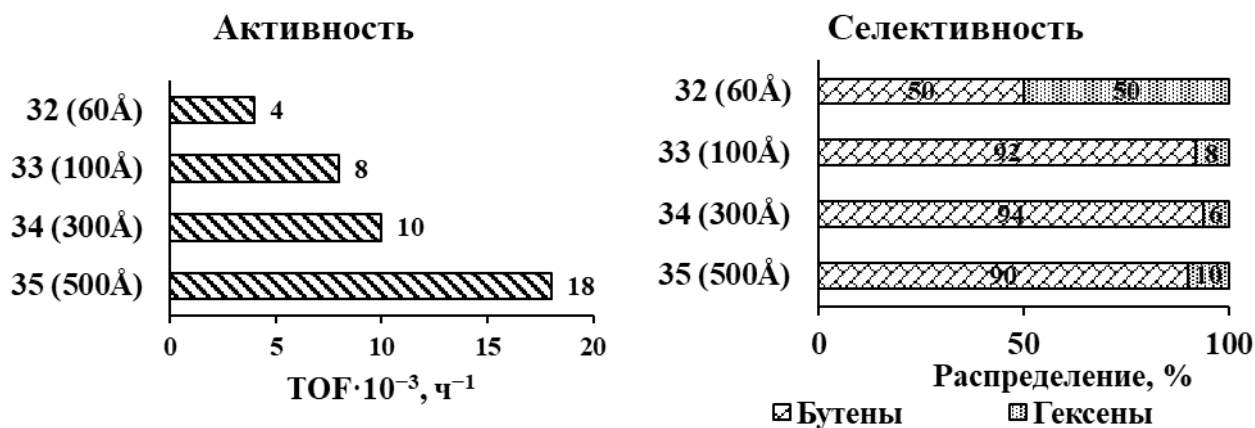


Рисунок 8. Каталитические свойства комплексов Ni(II) **32**–**35**

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

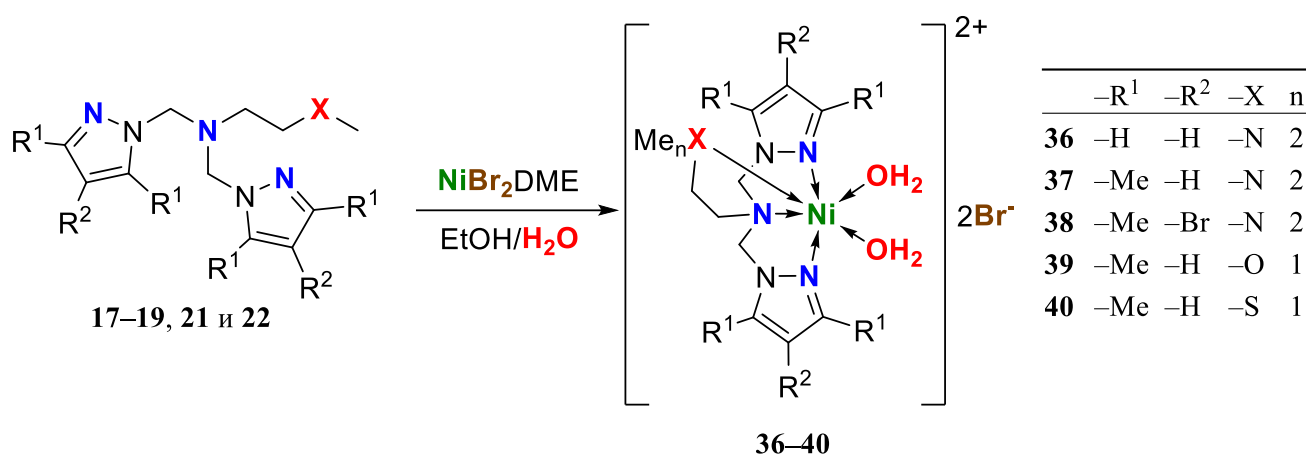


Схема 6. Получение аква-комплексов бромидов Ni(II) 36–40.

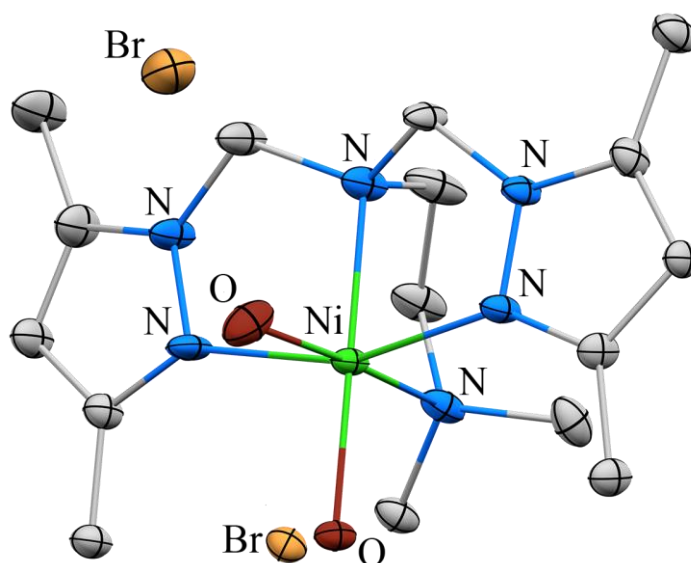


Рисунок 9. Молекулярное строение комплекса 37. Атомы водорода опущены, другие атомы приведены в виде термических эллипсоидов с 50% вероятностью.

На последнем этапе работы, были синтезированы и охарактеризованы ИК спектроскопией и ТГА ионные аналоги, тетрадентатных комплексов с координированными молекулами воды (аква-комплексы) (Схема 6). Для комплекса 37 был выращен монокристалл и его строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 9). Предполагается, что в них, по аналогии с соединениями, привитыми на силикагель, за счёт координации 2 молекул воды, формируются стабильные 18-электронные комплексы. В реакции олигомеризации этилена водные комплексы никеля обычно обходят стороной и существуют очень незначительно число примеров, хотя и положительных, где изучалась бы их каталитические свойства применительно к реакции олигомеризации этилена.

Однако полученные нами каталитические системы на основе аквакомплексов демонстрируют исключительно высокую активность, достигая $170 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ (Рис. 10 и 11). Этот показатель не только значительно превышает активности известных из литературы тридентатных комплексов, но и сопоставим с лучшими результатами, полученными для каталитических систем на основе бидентатных аналогов.

Помимо высокой активности, данные системы обладают феноменальной стабильностью. Двухчасовые эксперименты показали, что в течение всего времени реакции не наблюдалось значимой деградации катализатора, что делает эти комплексы особенно перспективными для практического применения. Селективность каталитических систем в 30-минутных экспериментах практически не отличается от ранее полученных результатов — в смеси продуктов преобладает бутеновая фракция (Рис. 10).

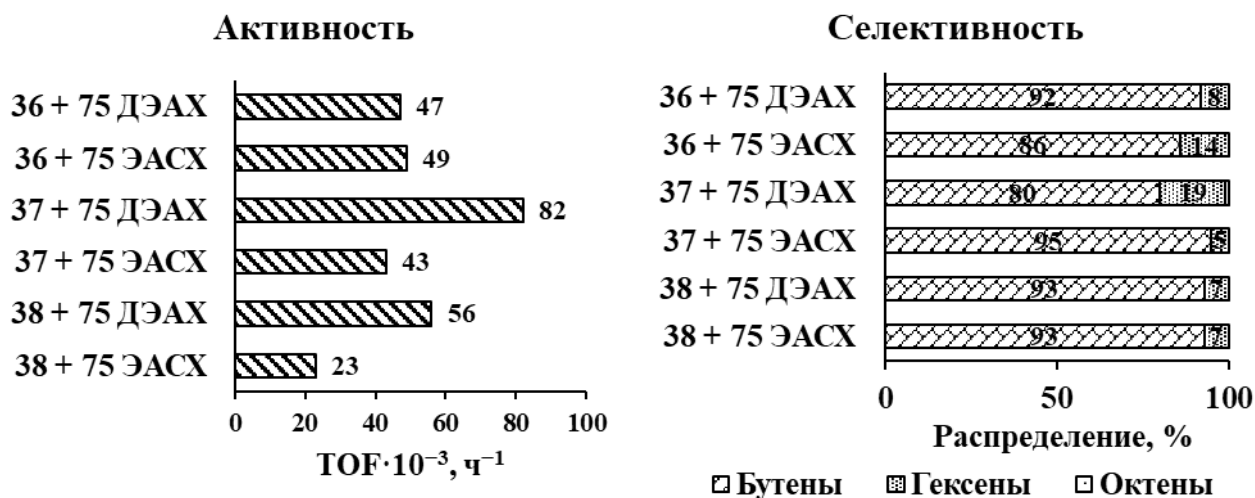


Рисунок 10. Каталитические свойства комплексов Ni(II) 36–38

(комплекс — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл хлорбензола, этилен 3 бар, 30 °С, 30 мин).

Однако при увеличении времени реакции до двух часов состав олигомерной смеси изменяется кардинально: гексеновая фракция становится доминирующей или равной бутеновой, а также наблюдается значительное количество октенов, которые обычно трудно получить на тридентатных катализаторах при таких низких давлениях этилена (Рис. 11).

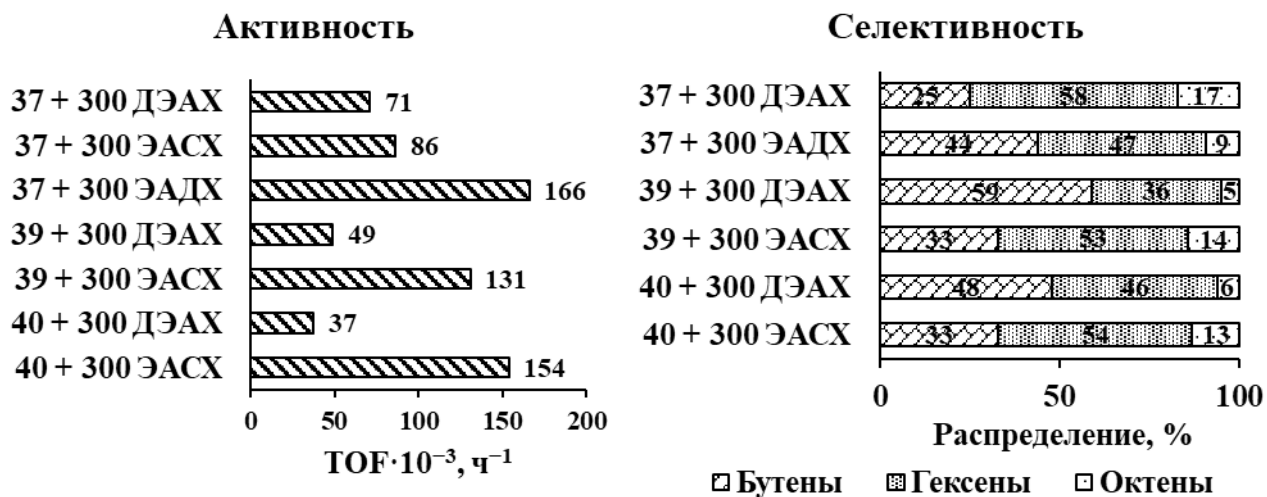


Рисунок 11. Каталитические свойства комплексов Ni(II) 37, 39 и 40
(комплекс — $5 \cdot 10^{-6}$ моль, 50 мл хлорбензола, этилен 3 бар, 30°C, 120 мин).

По-видимому, за счёт продолжительной работы катализатора в системе накапливается достаточная концентрация 1-бутена и 1-гексена, что может приводить к смещению равновесия реакции обрыва цепи в сторону алкильного комплекса. В этом состоянии он способен продолжить рост цепи, присоединяя дополнительные молекулы этилена, что и объясняет увеличение доли более высокомолекулярных олигомеров. Таким образом на последнем этапе работы было показано, что аква-комплексы никеля с тетрадентатными лигандами, не только способны к проведению олигомеризации этилена до октенов и гексенов, но и представляют из себя одни из наиболее активных и стабильных примеров никелевых прекатализаторов известных на текущий момент

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы четыре новых пиразолсодержащих лиганда NNNX-типа ($X = O, N, S$), а также бромидные (безводные) и аквакомплексы никеля(II) на их основе. Строение комплексов подтверждено совокупностью методов ИК спектроскопии, EXAFS/XANES, элементного и рентгеноструктурного анализа.
2. Установлено, что полученные комплексы никеля(II) с тетрадентатными скорпионатными лигандами NNNX-типа проявляют крайне высокую каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена, достигающую 170 000 обо-

ротов в час. Аквакомплексы превосходят по активности и селективности безводные аналоги, а также приводят к увеличению доли C_8 -фракции в составе продуктов.

3. Предположено, что внутримолекулярные Ni–X-взаимодействия стабилизируют активные формы катализатора, способствуя росту эффективности и управляемости процесса. Имобилизация тридентатных лигандов на силикагель позволила получить гетерогенные системы, превышающие по активности гомогенные аналоги.

4. На основании сравнительного анализа каталитических свойств комплексов с лигандами NNN- и NNNX-типа установлено ключевое влияние донорной природы X-фрагмента на активность катализатора и состав продуктов в реакции олигомеризации этилена.

Перспективы 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 бромиды 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

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. Bulychev // *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. Bulychev // *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. Bulychev, 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 молодежного 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.