

Конкурс научно-исследовательских и научно-практических работ
на соискание именных стипендий Мэра г. Казани
среди студентов и аспирантов

КОНКУРСНАЯ РАБОТА

на тему:

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА»**

Исследуемое приоритетное направление:

**«Развитие промышленного комплекса, энергетика, энергосбережение и новые
материалы»**

Выполнил: _____

аспирант

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Гафуров Зуфар Нафигуллович

Научный руководитель: _____

Яхваров Дмитрий Григорьевич,

Заместитель директора по научной

работе ИОФХ им. А.Е. Арбузова

КазНЦ РАН, д.х.н., профессор

Казань – 2017

Аннотация

Комплексы на основе переходных металлов хорошо зарекомендовали себя как активные катализаторы различных процессов, включая реакции кросс- и гомосочетания органических галогенидов, хлорфосфинов, а также процесс олигомеризации этилена, продукты которой (более тяжелые олефины) используются во многих отраслях жизнедеятельности человека: получение большого числа пластмасс, полимеров (в том числе каучуков), смазочных материалов и другое. Однако методы получения подобных соединений зачастую связаны с использованием экологически небезопасных и дорогостоящих техник [1].

Исходя из этого нами был разработан новый универсальный метод получения комплексов на основе никеля, основывающийся на электрохимическом подходе их синтеза [2]. Электрохимический синтез подобных соединений является принципиально новым способом их получения и основан на экологически безопасном и экономически дешевом сырье – электричестве. Полученные комплексы никеля содержат сигма-связанный с атомом никеля органический фрагмент, данная Ni-C связь является основополагающей для проявления соединением каталитических свойств в процессе олигомеризации этилена.

В данной работе мы рассматриваем электрохимический синтез новых никельорганических комплексов на основе пинцерных и карбеновых лигандов [3]. В результате проведенных исследований были получены новые комплексы на основе никеля, изучены их электрохимические свойства. Полученные металлоорганические комплексы показали высокую каталитическую эффективность в процессах кросс - сочетания органических галогенидов, а также в процессе гомогенной олигомеризации этилена, основными продуктами которой являются линейные альфа-олефины фракции C₄-C₁₀.

Высокая эффективность данных катализаторов и разработанные экологически чистые методы их получения позволят с успехом использовать их для создания малоотходных и экологически безопасных технологических процессов.

Ключевые слова: новые материалы, электрохимический синтез, комплексы никеля, гомогенный катализ, катализаторы, пинцерные комплексы, карбеновые комплексы, малоотходный синтез, олигомеризация этилена.

Введение

Применение комплексов никеля с иминными лигандами в сочетании с принципами металлокомплексного редокс-катализа позволяет достаточно просто получать продукты гомо- и кросс-сочетания органических галогенидов, хлорфосфинов и элементного (белого) фосфора [4]. Известно [5], что электрохимические реакции с участием органических галогенидов и комплексов переходных металлов сопровождаются образованием металлоорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связь металл–углерод. Данные соединения образуются на стадии развития каталитического процесса по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к органическим галогенидам. Следует отметить, что Электрохимически полученные никельорганические сигма-комплексы также являются ключевыми интермедиатами каталитической олигомеризации и полимеризации этилена, приводящей к образованию линейных альфа-олефинов фракций C₄–C₁₂. [6]. Таким образом, исследование свойств и реакционной способности никельорганических сигма-комплексов является важной задачей современной химической науки, направленной на создание новых высокоэффективных и экологически безопасных химических технологий.

Следует отметить, что методы химического синтеза никельорганических сигма-комплексов протекают, как правило, при участии реактивов Гриньяра и связаны с использованием экологически небезопасных и пожароопасных условий [6–8]. Стабильность электрохимически полученных никельорганических сигма-комплексов объясняется наличием орто-заместителей в ароматическом фрагменте, что препятствует свободному вращению ароматического фрагмента вокруг сигма-связи никель–углерод и создает стерические препятствия для аксиальной атаки реагентов на металлический центр [9]. Следует отметить, что полученные никельорганические сигма-комплексы являются достаточно

стабильными соединениями и могут храниться неограниченное время во влажном воздухе. Однако это создает определенные ограничения для синтетического использования данных соединений. Однако это создает определенные ограничения для синтетического использования данных соединений. Ранее показано, что каталитически активными частицами являются катионные комплексы, образующиеся в ходе элиминирования бромид-аниона из координационной сферы [10–13]. Образование таких производных протекает, как правило, при действии пожароопасных (метилалюмоксан), дорогостоящих (соли серебра) или высокотоксичных (производные таллия) реагентов, которые являются технологически неприемлемыми. Поэтому изучение электрохимических свойств и разработка новых методов активации никельорганических сигма-комплексов является актуальной задачей. Благодаря уникальным свойствам N-гетероциклических карбенов (NHC), а именно в их поразительном сходстве с обогащенными электронами фосфинами (PR_3), низкой токсичности, сильно выраженными σ -донорными свойствами, которые могут быть легко настроены при варьировании заместителей при атоме азоте, а также электронным и стерическим эффектам, они являются незаменимыми лигандами в координационной химии и гомогенном катализе с участием комплексов переходных металлов. Такие комплексы переходных металлов, содержащие NHC приобретают все большее значение в области химии материалов, медицины, и особенно в области катализа.

Целью исследования является: электрохимический синтез новых никельорганических сигма-комплексов типа $[NiBr(aryl)(bpy)]$, где aryl = орто-замещенный фенил, bpy = 2,2'-бипиридил, электрохимический синтез пинцерных N-гетероциклических карбеновых комплексов никеля, исследование электрохимических и каталитических свойств полученных комплексов, реакционной способности их активированных форм по отношению к органическим субстратам (ТГФ, циклогексен, октен-1, нитрилы, фосфины).

Для проведения экспериментов были использованы электрохимические методики совместно с классическими органическими превращениями. Для установления состава и структуры полученных соединений были использованы

методы ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии, Масс-спектрометрии и рентгеноструктурный анализ.

Полученные результаты были апробированы на различных всероссийских и международных конференциях, где вызвали большой интерес слушателей.

Основная часть

1. Обзор литературы.

В настоящее время синтезировано большое количество никельорганических комплексов, содержащих одинарные σ -связи никель-углерод. [5-7] Также известны комплексы с двойными и тройными связями. [8] Данный класс соединений представлен алкильными, арильными или алкинильными заместителями при никеле. Отрицательно заряженный карбанион, связанный с металлом придает металлическому центру формальную степень окисления, равную двум.

Никельорганические σ -комплексы – это металлоорганические соединения, структурная молекула которой содержит σ -связанный с атомом никеля органический фрагмент. Данные комплексы являются ключевыми интермедиатами каталитических процессов полимеризации ненасыщенных соединений, протекающих с участием элементоорганических субстратов [9; 10]. Процесс образования связей углерод-углерод и углерод-элемент реализуется в каталитическом цикле, где необходимым условием является образование σ -связи металл-углерод. В основном получение металлоорганических σ -комплексов осуществляется путем предварительной стабилизации высокореакционноспособной σ -связи никель-углерод.

Одним из наиболее широко изученными среди никельорганических σ -комплексов является класс никельорганических комплексов, включающих одинарную σ -связь никель-углерод. Представителями этого класса выступают никельорганические соединения, которые имеют при атоме никеля алкильный, арильный заместители.

Большой интерес представляют никельорганические σ -комплексы с ароматическим заместителем. Синтез и способы стабилизации σ -связи никельорганических σ -комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$, где $\text{aryl} = 2,4,6$ -триметилфенил (Mes), L = α -дииминный лиганд, были рассмотрены А. Кляйном [11].

Комплексы, образованные иминными лигандами, могут в растворе вступать в реакцию лигандного обмена с молекулами растворителя [12]. Исследования никельорганических σ -комплексов типа $[\text{NiY}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, где Y = F, Cl, Br, I, OMe и SCN, показали влияние анион-галогенида на стабильность и реакционную способность рассматриваемых соединений [13]. Анион-йодид является наиболее легко уходящей группой, в случае анион-хлорида или анион-фторида образуются наиболее стабильные комплексы. Также было установлено, что молекула растворителя (ацетонитрила) способна реагировать по σ -связи никель-углерод никельорганического σ -комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с образованием новых σ -комплексов со связью никель-азот (схема 1)[14].

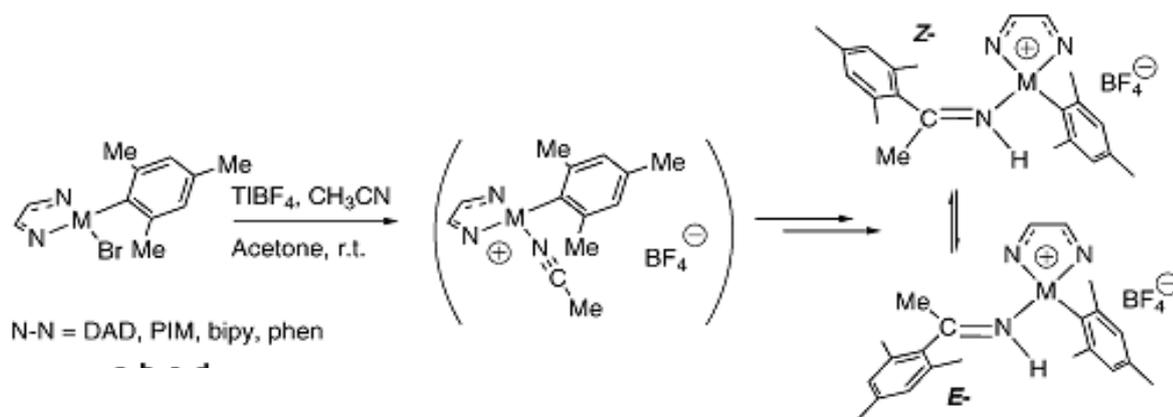


Схема 1 - Пример внедрения молекулы(ацетонитрила) по связи никель-углерод в никельорганических σ -комплексах

Также известны никельорганические σ -комплексы с алкильным заместителем, которые содержат σ -связанную алкильную группу и выступают интермедиатами в процессах циклизации алкенов и кетонов в координационной сфере комплексов

никеля. Практический интерес представляют и никельорганические σ -комплексы «пинцера» и карбенового типа, обладающие высокой селективностью и эффективностью в различных каталитических процессах.

Впервые комплекс никеля «пинцера» типа был получен по реакции окислительного присоединения комплекса никеля (0) с 2,6-бис(диметиламино метил)бромбензолом по схеме 2. [15]

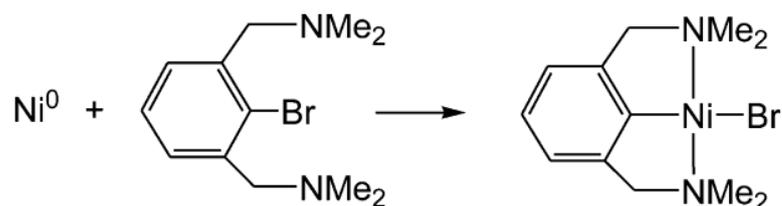


Схема 2 - Пример получения комплекса никеля «пинцера» типа

Новые примеры комплексов никеля данного типа были получены используя лиганды типа POCN , PCP , $\text{CC}'\text{C}$, POCOR . [16-20] Установлено, что никельорганические комплексы «пинцера» типа проявляют более высокую активность в процессах активации связи углерод-галоген. [21,22]

Никелевые комплексы карбенового типа получают в основном при использовании стерически загруженного хелатного лиганда на основе ди- и трифенилфосфина (Схема 3) или N – гетероцикла (имидазол, бензимидазол и другие). [23-26]

Установлено, что никельорганические комплексы карбенового типа проявляют более высокую реакционную способность по отношению к другим никелевым соединениям, что делает их удобными прекурсорами для тонкого органического синтеза. [27]

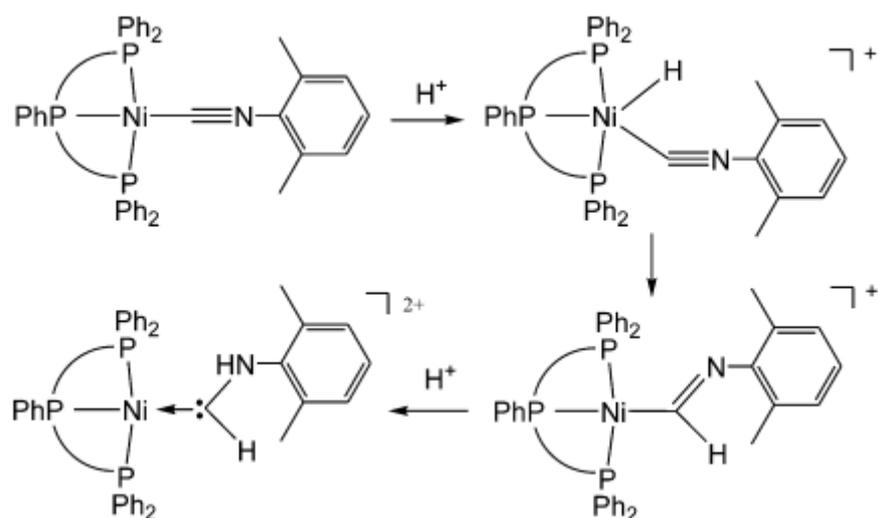


Схема 3 - Получение комплекса никеля карбенового типа

Одним из распространенных способов введения органического фрагмента по сигма-связи в структуру молекулы является использование металлоорганических реагентов является, которое, в первую очередь, характеризуется доступностью и простотой синтеза, протекающего при использовании магний-, литийорганических соединений. Различные металлоорганические реагенты, обладающие селективностью и высокой эффективностью, дают возможность получать никельорганические σ -комплексы, содержащие одну, две и более σ -связь никель-углерод. Только ограничениями данного метода являются побочные процессы, которые вызваны высокой реакционной способностью лигандного окружения никелевого центра и природой структуры органического фрагмента.

Синтез никельорганических σ -комплексов и образование σ -связи часто осуществляется по реакции с применением реактивов Гриньяра [28]. При использовании такого способа образуются устойчивые никельорганические σ -комплексы, содержащие фосфиновые и α -дииминовые лиганды с σ -связанной ароматической группой (схеме 4)[29].

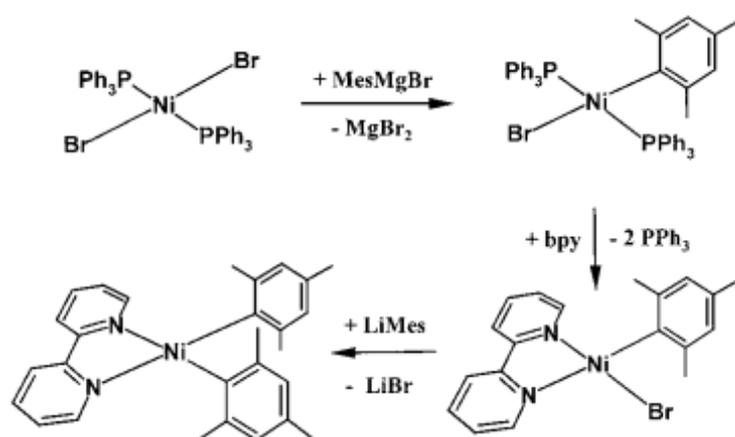


Схема 4 - Получение никельорганических σ -комплексов с иминными лигандами с участием магнийорганических реагентов

Способы с использованием литийорганических реагентов позволяют селективно образовывать никельорганические сигма-комплексы с двумя сигма-связанными алкильными группами при атоме никеля. Однако, такой синтетический подход несколько ограничен, так как образуются высокореакционноспособные продукты, которые достаточно стабильны только при низких температурах.

Возможность активации связи углерод-галоген в соединениях никеля можно осуществить в процессах окислительного присоединения. Такой тип реакции является основополагающей в способах получения никельорганических σ -комплексов и выступает действующей силой каталитических процессов, катализируемых металлокомплексами. Исходный субстрат активируется через присоединение никеля в низкой степени окисления по одной из легко восстанавливаемых связей. Однако, получаемые продукты окисления являются нестабильными.

Процесс окислительного присоединения комплексов никеля(0), протекающий с выделением никельорганических σ -комплексов, представлен на схеме 5.

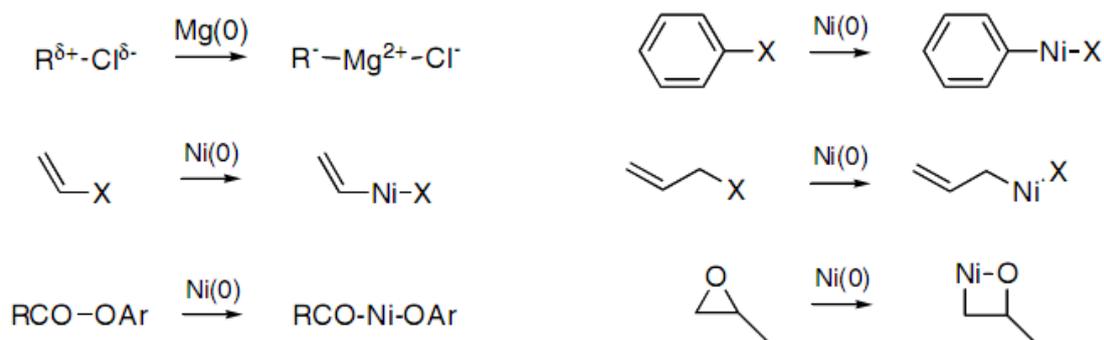


Схема 5 - Синтез никельорганических σ -комплексов способом окислительного присоединения

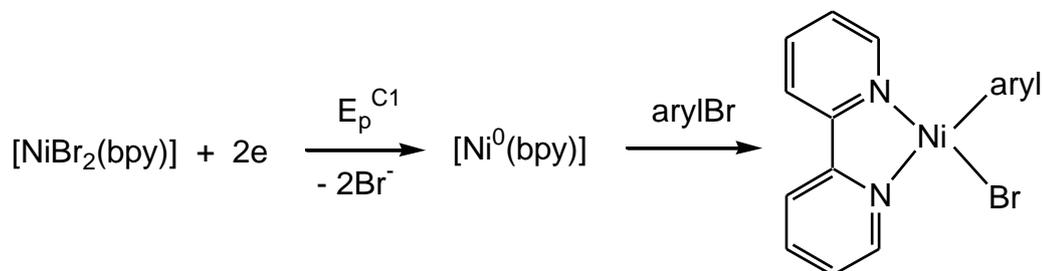
2.1 Получение никельорганических σ -комплексов электрохимическим методом

Наиболее распространенным методом получения никельорганических σ -комплексов является применение комплексов никеля в качестве исходных компонентов системы. Поэтому, на настоящий момент, больший интерес представляют электрохимические методы [30], которые заключаются в синтезе никельорганических сигма-комплексов, протекающих *in situ* путем электрохимического генерирования высокореакционноспособных комплексов никеля(0). Таким образом, основными расходными реагентами электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов в неразделенной электрохимической ячейке с растворимым никелевым анодом являются 2,2'-бипиридил и ароматический бромид, а реакция протекает по каталитическому циклу при полном отсутствии побочных продуктов (схема 6).

Электрохимический синтез данных комплексов проводят в электролизере периодической загрузки, снабженном растворимым никелевым анодом и высокопористым никелевым муссом в качестве катода (Приложение, Рисунок 1).

Для получения никельорганических сигма-комплексов были использованы ароматические бромиды, которые содержат заместители в *орто*-положении ароматического кольца: 2,6-диметилбромбензол (XylBr), 2,4,6-триметилбромбензол (MesBr), 2,4,6-триизопропилбромбензол (TippBr), 2,4,6-тирициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp).

Никельорганические σ -комплексы были синтезированы по реакции окислительного присоединения генерируемых на катоде комплексов никеля (0) с 2,2'-бипиридилем к *орто*-замещенным ароматическим бромидам, как представлено на схеме 6 [31].



aryl = Mes, Tipp, Xyl, Tchp, Dipp, Tmp

Схема 6 – Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$

Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов и проводился при применении лабораторного электролизера периодической загрузки без разграничения анодного и катодного пространств, снабженного растворимым никелевым анодом [32] и катодом из никелевого мусса.

Исходным соединением получения никельорганических сигма-комплексов были использованы комплекс $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$, бипиридил в координационной сфере никеля позволяет стабилизировать восстановленную форму комплекса никеля в гомогенном состоянии, и *орто*-замещенный ароматический бромид. Восстановление комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ реализуется электрохимически как две последовательные обратимые стадии переноса двух, далее ещё одного электрона. На первой стадии осуществляется образование комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ путём электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ при потенциале $E_p^{C1} = -1.65$ В (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01М в CH_3CN). Вторая стадия проходит через перенос дополнительного электрона на комплекс $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$ при $E_p^{C2} = -2.28$ В (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01М в CH_3CN), при этом образуется анион-радикальный комплекс, у которого неспаренный электрон локализован на лиганде (бипиридил). Стадию анодного окисления комплексов никеля

(0) и генерирование окислителей типа молекулярного брома, пероксидов, склонных к окислению как восстановленной формы комплекса никеля с bpy, так и образующихся никельорганических сигма-комплексов, можно исключить путём применения растворимого анода (Схема 7).

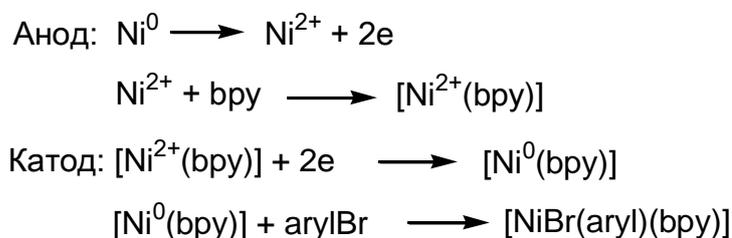


Схема 7 – Электродные реакции при электрохимическом синтезе никельорганических сигма-комплексов в бездиафрагменном электролизере с растворимым никелевым анодом

Таким образом, рассмотренный электрохимический способ получения никельорганических сигма-комплексов в бездиафрагменном электролизере с растворимым никелевым анодом осуществляется без образования побочных продуктов в условиях «зеленой» химии. В этом случае 2,2'-бипиридил и ароматический бромид являются основными расходными реагентами. Никельорганические сигма-комплексы образуются в реакционной среде по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых высокореакционноспособных комплексов никеля (0) к ароматическим бромидам, а ресурсом ионов никеля в растворе служит растворимый никелевый анод. Процесс, протекающий в системе представлен на схеме 8.

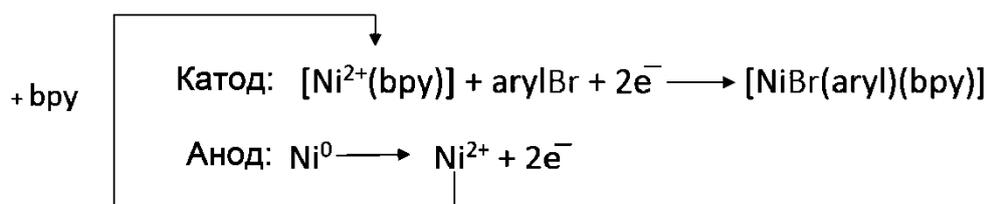


Схема 8 – Электрохимический синтез никельорганических σ -комплексов с растворимым никелевым анодом

Никельорганические σ -комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$, где $\text{aryl} = \text{Xyl}$ (2,6-диметилфенил) (**1**), Mes (2,4,6-триметилфенил) (**2**), Tipp (2,4,6-триизопропилфенил) (**3**), Tchr (2,4,6-трициклогексилфенил) (**4**), Dipp (2,6-диизопропилфенил) (**5**) Tmp (2,3,5,6-тетраметилфенил) (**6**), полученные в ходе электрохимического синтеза, были выделены из раствора и охарактеризованы различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа. Структура данных никельорганических сигма-комплексов **1-6** в кристалле представлена на рисунке 2 (в Приложении).

Из рентгеноструктурного анализа видно, что для никелевого центра характерна плоскоквадратная конфигурация, в которой хелатный лиганд (bpy), атомы брома и никеля находятся в одной плоскости, при этом ароматический фрагмент расположен перпендикулярно этой плоскости.

Данные никельорганические сигма-комплексы являются стабильными за счёт наличия *орто*-заместителей в сигма-связанном ароматическом фрагменте. В этом случае свободное вращение вокруг σ -связи металл-углерод затруднено, что обеспечивает экранирование металлического (никелевого) центра. Необходимо отметить, что комплексы **2-6** выделены впервые и ранее в литературе не упоминались.

В качестве источника N-гетероциклического карбенового лиганда была использована имидазолиевая соль, полученная по следующей схеме 9.

Электрохимический синтез комплекса никеля, содержащего данный карбеновый лиганд, проходил в ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной растворимым никелевым анодом. В качестве источника ионов никеля в данном случае был использован дибромид никеля (Схема 10).

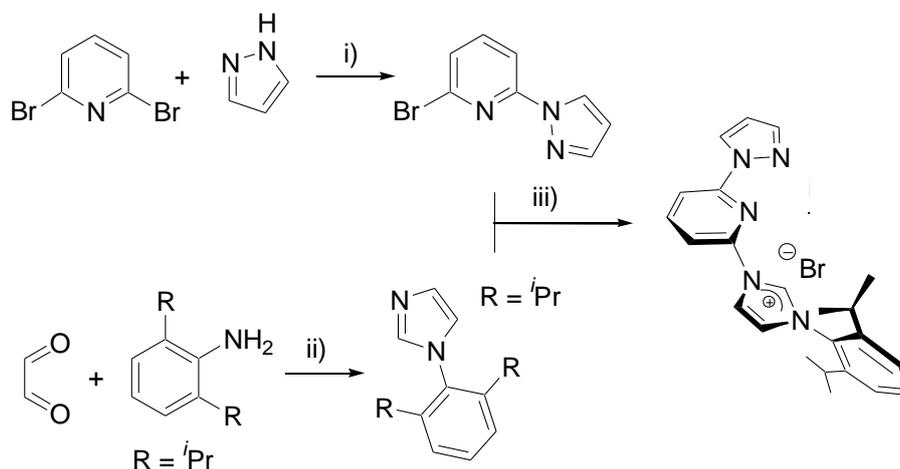


Схема 9 – Получение карбенового лиганда **7** (Условия реакций: I) $t\text{BuOK}$, диоксан, reflux, 48 ч; II) H_2SO_4 35% в H_2O , NH_3 25% в H_2O , MeOH , 70°C ; III) 190°C , без растворителя, 7 дней)

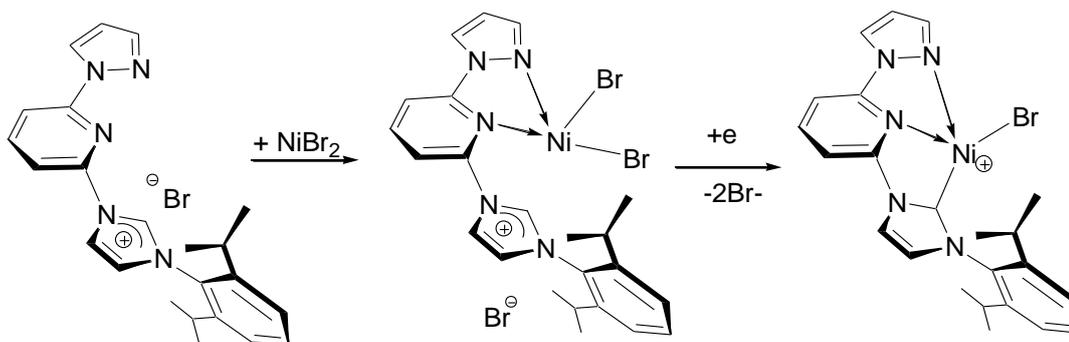


Схема 10 - Схема образования карбенового комплекса никеля.

Также, нами были получены пинцетные PCN комплексы никеля:

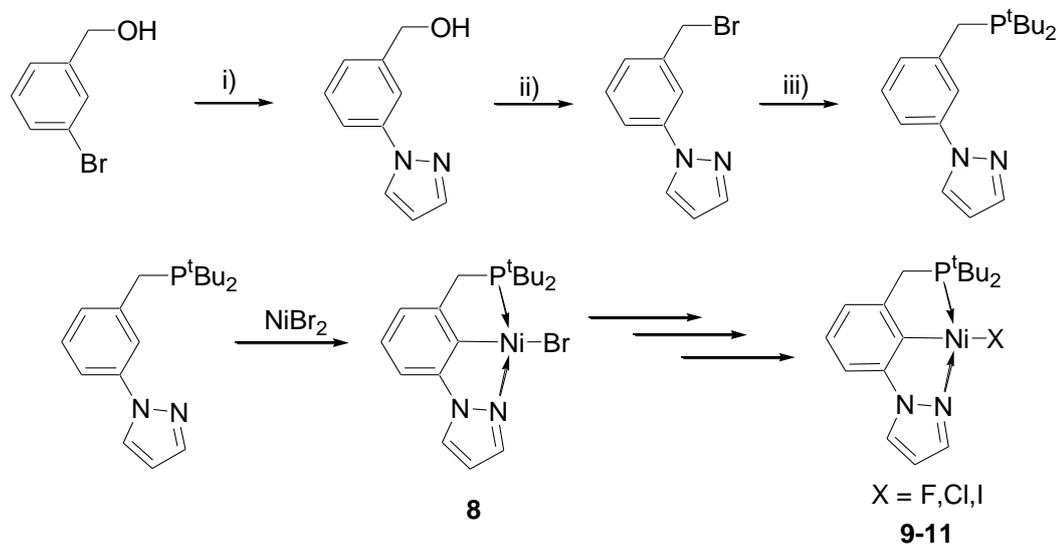
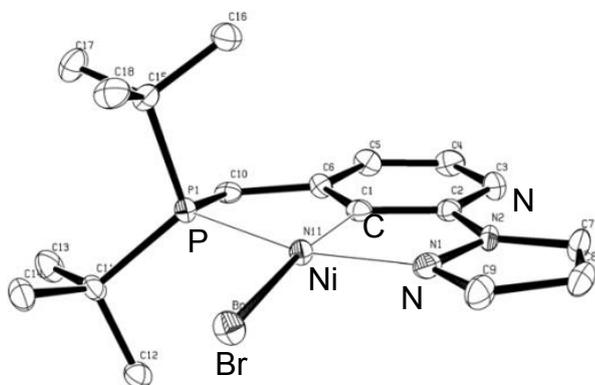


Схема 11 – синтез пинцетных PCN комплексов никеля.

Все полученные соединения были охарактеризованы различными методами анализа, в том числе рентгеноструктурным анализом:



Структура пинцетного PCN комплекса никеля.

2.2 Электрохимические свойства никельорганических комплексов

Электрохимически полученный никельорганический сигма-комплекс **2** был использован в качестве модельного соединения. Исследование электрохимических свойств и механизма активации комплекса **2** проводилось при использовании метода циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и масс-спектрометрии. На ЦВА-кривой комплекса **2** (Рисунок 2) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается два катодных пика восстановления C_1 и C_2 , имеющие анодные пики реокисления A_1 и A_2 , а также пики окисления A_3 – A_6 . Однако следует отметить, что при развертке потенциала сначала в анодную область на ЦВА-кривой наблюдается появление нового катодного пика C_3 ($E_p^{\text{red}} = -1.24$ В) (Рисунок 3), который отсутствовал при сканировании потенциала только в катодную область.

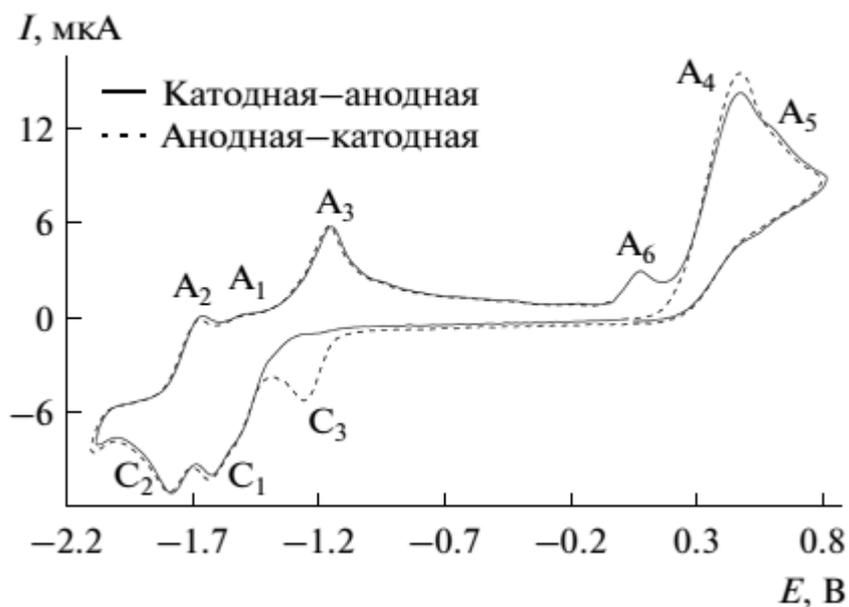


Рисунок 3 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**2**) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) (концентрация субстрата $5 \times 10^{-3}\text{M}$, катод – СУ, $v = 50 \text{ мВ/с}$). Развертка потенциала от 0.00 до -2.10 В , обратно до $+0.80 \text{ В}$ и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 до $+0.80 \text{ В}$, далее до -2.10 В и обратно до 0.00 В (пунктир)

Нами установлено, что пик C_3 соответствует восстановлению окисленной формы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, представляющей собой катионный комплекс $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, образующийся в результате реакции электрохимического окисления комплекса **2** при потенциалах анодного пика A_4 в соответствии с приведенной схемой:



Образование данного комплекса в растворе при препаративном электрохимическом окислении комплекса **2** было также подтверждено методом масс-спектрометрии. Так, в масс-спектре ESI раствора, полученного в результате электролиза комплекса **2** при потенциале A_4 , присутствуют пики m/z 333.2 и 406.2, соответствующие ионам состава $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ соответственно (Рисунок 4 в Приложении).

Также были изучены электрохимические свойства электрохимически полученного N-гетероциклического комплекса никеля **7**:

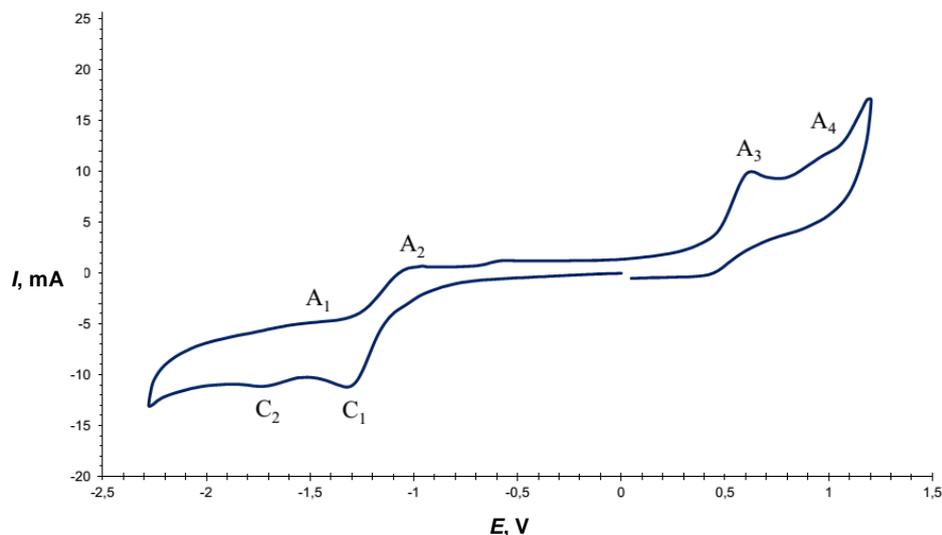


Рисунок 5 - ЦВА-кривая полученного комплекса никеля в ацетонитриле в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 M) (концентрация 5×10^{-4} M, рабочий электрод – СУ, $\nu = 50$ мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 В до -2.20 В, обратно до $+1.40$ В и далее до 0.00 В.

При изучении электрохимических свойств пинцерных PCN комплексов никеля **8-11** было обнаружено, что комплексы, имеющие различные галогены, имеют различные пики окисления:

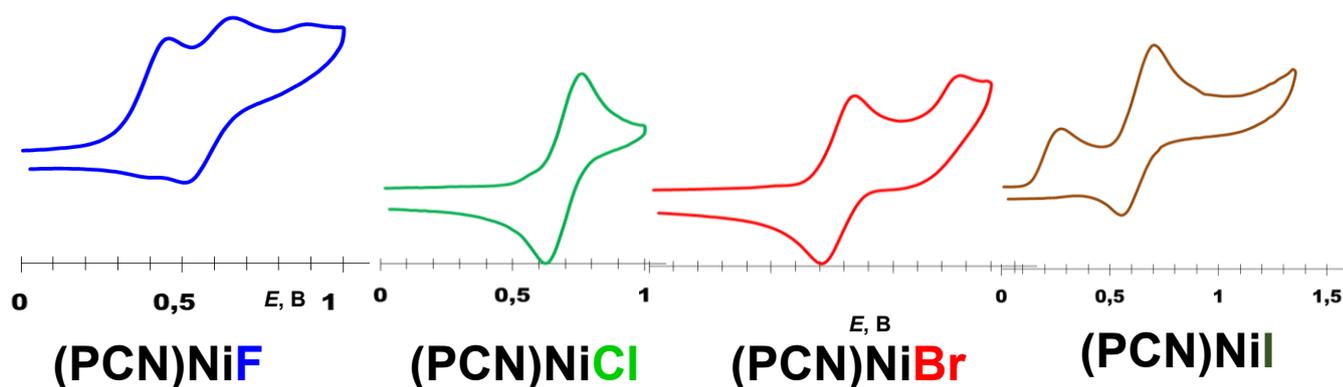


Рисунок 6 - ЦВА-кривые окисления комплексов никеля в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 M) (концентрация 5×10^{-4} M, рабочий электрод – СУ, $\nu = 50$ мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 В до $+1.40$ В и далее до 0.00 В.

Для более подробного изучения процессов окисления был применен метод ЭПР-спектроскопии (Рисунок 7 в Приложении).

По сигналам данного ЭПР-спектра видно, что комплексы, содержащие Br, Cl и I теряют свои галогены при электрохимическом окислении, и, следовательно, переходят в координационно ненасыщенное и, как следствие, активное в катализе состояние.

2.3 Применение в процессе полимеризации и олигомеризации этилена.

Никельорганические σ -комплексы являются ключевыми интермедиатами процессов олигомеризации и полимеризации ненасыщенных соединений, поэтому исследования в этой области имеют высокую практическую значимость. В основном интерес многих исследователей был сфокусирован к никельорганическим σ -комплексам, которые могли быть получены в чистом виде и описаны, но в связи с разработкой новых каталитических систем процессов олигомеризации и полимеризации олефинов с участием α -дииминных комплексов никеля, широкое распространение получили синтез и исследование каталитической активности никельорганических сигма-комплексов.

Механизм процесса получения линейных α -олефинов имеет стадию образования никельорганических σ -комплексов, выступающих в качестве интермедиатов (Схема 12 в Приложении). Образование этильного комплекса происходит в процессе внедрения молекулы этилена по гидридной связи никель-водород. Повторное внедрение этилена приводит к образованию алкилникелевых комплексов с различной длиной алкильных групп. Дальнейшее β -гидридное элиминирование сопровождается образованием линейного α -олефина и гидридного комплекса. Посредством ассоциативного обмена олефинов между свободным этиленом и никелевым комплексом, содержащим α -олефин в координационной сфере, происходит передача цепи в этих системах, при этом регенерируется никель-гидридный этиленовый комплекс. Описанный механизм может найти широкое применение в производстве полиэтилена вследствие селективности данных систем при внедрении этилена, а

характерное образование разветвленных олефинов оказывается минимальным. Каталитические испытания никельорганических сигма-комплексов показали, что данные системы являются высокоэффективными катализаторами процессов олигомеризации этилена. Никельорганические сигма-комплексы обладают высокой каталитической активностью прежде всего из-за того, что процесс олигомеризации осуществляется в полностью гомогенной системе. Зависимость распределения образующихся олигомеров, которое подчиняется закону Шульца-Флори, полученных в процессе каталитической олигомеризации этилена представлена на рисунке 8 (Приложение). Следует отметить, что никельорганические сигма-комплексы с различными ароматическими фрагментами показали различную каталитическую активность. Так, комплекс $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$, $\text{Xyl} = 2,6\text{-диметилфенил}$, наиболее активным катализатором в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

С открытием М.Брукхартом нового класса никель- и палладийорганических катализаторов олигомеризации этилена, которые осуществляют полимеризацию этилена в полиэтилен, имеющего большой молекулярный вес и высокую каталитическую активность, разработки многих учёных были направлены на развитие новых каталитических систем с иминными лигандами. Никель α -дииминные комплексы – это новый ряд высокоактивных $\text{Ni}(\text{II})$ катализаторов процессов получения α -олефинов в пределах $\text{C}_4\text{-C}_{26}$, для которых характерна высокая селективность. Этот механизм полимеризации этилена с участием иминных катализаторов типа Брукхарта также протекает посредством образования никельорганических σ -комплексов. Данный тип никельорганической каталитической системы могут заменить зарекомендованные катализаторы типа К. Циглера и Д. Натта.

Выводы

1. Электрохимически синтезированы новые никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$, где aryl – 2,6-диметилбромбензол (ХуBr), 2,4,6-триметилбромбензол (MesBr), 2,4,6-триизопропилбромбензол (TippBr), 2,4,6-тирициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy - 2,2'-бипиридил.

2. На примере комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, где Mes - 2,4,6-триметилфенил, bpy - 2,2'-бипиридил, а также пинцетного PCN комплекса никеля изучены электрохимические свойства соединений данного типа. Установлено, что электрохимическое окисление комплексов приводит к образованию координационно-ненасыщенных форм, способных взаимодействовать с органическими субстратами с образованием продуктов кросс-сочетания и новых комплексов на их основе. Данный метод электрохимической активации подобных комплексов может явиться хорошей альтернативой имеющимся химическим методам.

3. Были изучены каталитические свойства данных комплексов в процессе олигомеризации этилена. Установлено, что процесс олигомеризации этилена проходит достаточно селективно, а комплекс $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$, Xyl = 2,6-диметилфенил, наиболее активным катализатором в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

Заключение.

Таким образом, нами был показан электрохимический синтез новых никельорганических комплексов, все полученные соединения были выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа, включая рентгеноструктурный анализ.

Были изучены электрохимические свойства полученных комплексов, обнаружена возможность электрохимической активации данных катализаторов. В настоящее время для этих целей на производстве используются дорогостоящие и пожароопасные реагенты типа MAO (метилалюмоксан), разработанный же нами метод является экологически безопасным и относительно недорогим и позволит избежать использования соединений типа MAO.

Каталитическая активность полученных комплексов оказалась высокой, селективность также хороша, таким образом, данные катализаторы получаются довольно простым и недорогим методом и проявляют высокую эффективность в процессе олигомеризации этилена.

Список публикаций автора:

1. **Z. N. Gafurov**, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials. *Pure Appl. Chem.*, 89 (8), **2017**, 1089.
2. **З. Н. Гафуров**, А. О. Кантюков, А. А. Кагилев, А. А. Балабаев, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров. N-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, 73 (9), 1529.
3. **З. Н. Гафуров**, И. Ф. Сахапов, В. М. Бабаев, А. Б. Добрынин, В. А. Курмаз, К. Е. Метлушка, И. Х. Ризванов, Г. Р. Шайхутдинова, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, 66 (2), 254.
4. L. Luconi, **Z. N. Gafurov**, A. Rossin, G. Tuci, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, G. Giambastiani. Palladium(II) pyrazolyl–pyridyl complexes containing a sterically

- hindered N-heterocyclic carbene moiety for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Inorg. Chim. Acta*, **2017** (In press). DOI: 10.1016/j.ica.2017.03.026.
5. **З. Н. Гафуров**, И. Ф. Сахапов, В. М. Бабаев, А. Б. Добрынин, Д. Г. Яхваров. Электрохимический синтез и структура нового никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Dipp)(bpy)], где Dipp – 2,6-диизопропилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил. *Бутлеровские сообщения*, 46 (4), **2016**, 145.
 6. **Z. N. Gafurov**, L. I. Musin, I. F. Sakhapov, V. M. Babaev, E. I. Musina, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)], where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 191, **2016**, 1475.
 7. I. F. Sakhapov, **Z. N. Gafurov**, V. M. Babaev, I. Kh. Rizvanov, A. B. Dobrynin, D. B. Krivolapov, Kh. R. Khayarov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded aromatic ring: bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel]. *Mendeleev Commun.*, 26, **2016**, 131.
 8. I. F. Sakhapov, **Z. N. Gafurov**, V. M. Babaev, V. A. Kurmaz, R. R. Mukhametbareev, I. Kh. Rizvanov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine). *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 51, **2015**, 1061.

Список использованной литературы.

1. Z. N. Gafurov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials. *Pure Appl. Chem.* 2017. № 89 (8), P. 1089.
2. I. F. Sakhapov, Z. N. Gafurov, V. M. Babaev, I. Kh. Rizvanov, A. B. Dobrynin, D. B. Krivolapov, Kh. R. Khayarov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded aromatic ring: bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel]. *Mendeleev Commun.* 2016. № 26, P. 131.
3. Feth M. P., Klein A., Bertagnolli H. Investigation of the Ligand Exchange Behavior of Square-Planar Nickel(II) Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 839-852.
4. Yakhvarov D. G., Samieva E. G., Tazeev D. I, Budnikova Yu. G. The reactivity of 2,2'-bipyridine complexes in the electrochemical reduction of organohalides. *Russ. Chem. Bull.* 2002. № 51. P. 734-741.
5. Smith A. K. Nickel-Carbon σ -Bonded Complexes. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1st ed.; Wilkinson G., Stone F. G. A., Abel E., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K. 1982. Chapter 2. P. 29–106.
6. Tamaru Y. *Modern Organonickel Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 2005.
7. Campora J. Nickel-carbon σ -Bonded complexes. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K. 2007. Vol.8 (Compounds of Group 10). P. 27–132.
8. Herndon J. W. *Coord. Chem. Rev.* 2009. № 253. P. 1517.
9. Klein A., Kaiser A., Sarkar B., Wanner M., Fiedler J. The electrochemical behaviour of organonickel complexes mono-, di- and trivalent nickel. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. P. 965–976.
10. Klein A., Budnikova Y.H., Sinyashin O.G. Electron transfer in organonickel complexes of α -diimines: Versatile redox catalysts for C-C or C-P coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* 2007. № 692. P. 3156-3166.

11. Hamacher C., Hurkes N., Kaiser A., Klein A. Back-bonding in Organonickel Complexes with Terpyridine Ligands. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2007. B. 633. № 15. P. 2711- 2718.
12. Feth M. P., Klein A., Bertagnolli H. Investigation of the Ligand Exchange Behavior of Square-Planar Nickel(II) Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 5. P. 839-852.
13. Klein A., Kaiser A., Wielandt W., Belaj F., Wendel E., Bertagnolli H., Zalis S. Halide Ligands More Than Just σ -Donors? A Structural and Spectroscopic Study of Homologous Organonickel Complexes. *J. Inorg. Chem.* 2008. B. 47. № 3. P. 11324-11333.
14. Ceder R. M., Muller G., Ordinas M., Ordinas J. I. The insertion reaction of acetonitrile on aryl nickel complexes stabilized by bidentate N,N'-chelating ligands. *J. Chem. Soc.* 2007. № 1. P. 83-90.
15. Van de Kuil L. A., Luitjes H., Grove D. M., Zwikker J. W., Linden J. G. M., Roelofsen A. M., Jenneskens L. W., Drenth W., Koten G. *Organometallics*. 1994. № 13. P. 468.
16. Spasyuk D. M., Zargarian D., Van der Est A. *Organometallics*. 2009. № 28. P. 6531.
17. Kozhanov K. A., Bubnov M. P., Vavilina N. N., Efremova L. Y., Fukin G. K., Cherkasov V. K., Abakumov G. A. *Polyhedron*. 2009. № 28. P. 2555.
18. Castonguay A., Beauchamp A. L., Zargarian D. *Organometallics*. 2008. № 27. P. 5723.
19. Liu A., Zhang X., Chen W. *Organometallics*. 2009. № 28. P. 4868.
20. Pandarus V., Zargarian D. *Organometallics*. 2007. № 26. P. 4321.
21. Kleijn H., Jastrzebski J., Gossage R. A., Kooijman H., Spek A. L., Koten G. *Tetrahedron*. 1998. № 54. P. 1145.
22. Van der Boom M. E., Liou S.-Y., Shimon L. G., W. Ben-David Y., Milstein D. *Inorg. Chim. Acta*. 2004. № 357. P. 4015.
23. Mindiola D. J., Hillhouse G. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. № 124. P. 9976.
24. Hou H., Gantzel P. K., Kubiak C. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. № 125. P. 9564.
25. Hou H., Gantzel P. K., Kubiak C. P. *Organometallics*. 2003. № 22. P. 2817.

26. Ray S., Asthana J., Tanskic J. M., Shaikh M. M., Panda D., Ghosh P. J. *Organomet. Chem.* 2009. № 694. P. 2328.
27. King P. J. Complexes containing metal-carbon σ -bonds of the groups iron, cobalt and nickel, including carbenes and carbynes. In *Specialist Periodical Reports: Organometallic Chemistry*; Green M., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K. 2005. Vol. 32. P. 264.
28. Coronas J. M., Muller G., Rocamora M., Miravittles C., Solans X. Reactivity of $[\text{NiR}(\text{R}')\text{L}_2]$ compounds and the crystal structure of $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. *J. Chem. Soc.* 1985. № 11. P. 2333-2341.
29. Klein A., Kaiser A., Sarkar B., Wanner M., Fiedler J. The electrochemical behaviour of organonickel complexes mono-, di- and trivalent nickel. *European J. Inorganic Chemistry* 2007. P. 965–976.
30. Klein A., Budnikova Y.H., Sinyashin O.G. Electron transfer in organonickel complexes of α -diimines: Versatile redox catalysts for C-C or C-P coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* 2007. № 692. P. 3156-3166.
31. Anderson T.J., Vicic D.A. Direct Observation of Noninnocent Reactivity of ZnBr_2 with Alkyl Halide Complexes of Nickel. *Organometallics*. 2004. № 23. P. 623-625.
32. Schofield M.H., Halpern J. Kinetics and mechanism of decomposition of nickel benzyl complexes and determination of nickel benzyl bond dissociation energies. *Inorg. Chim. Acta*. 2003. № 345. P. 353-358.

Приложение

1 - электрохимическая ячейка, 2 - магнитная мешалка, 3 - входное отверстие водяной рубашки, 4 - выходное отверстие водяной рубашки, 5 - катод, 6 – анод, 7 - резиновая пробка, 8 - клемма контакта анода, 9 - переходный контакт катода, 10 - подвесной крючок, 11 - клемма контакта катода, 12 - серебряный электрод сравнения, 13 - серебряная проволока, 14 - графитовый контакт электрода сравнения, 15 - клемма для подключения электрода сравнения к внешнему вольтметру, 16 - патрубок подачи инертного газа в систему, 17 - барботер выравнивания избыточного давления.

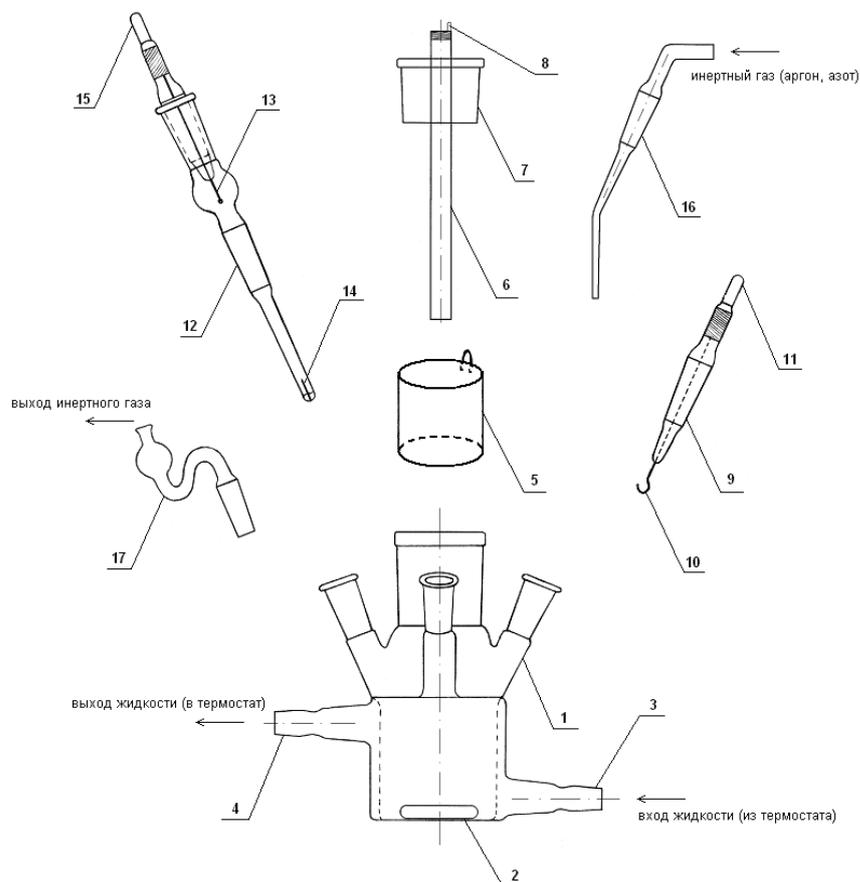
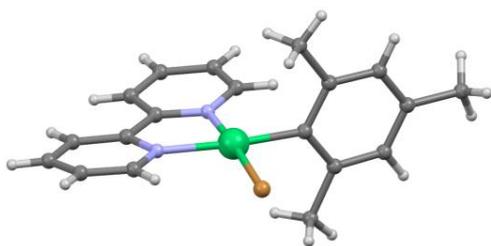
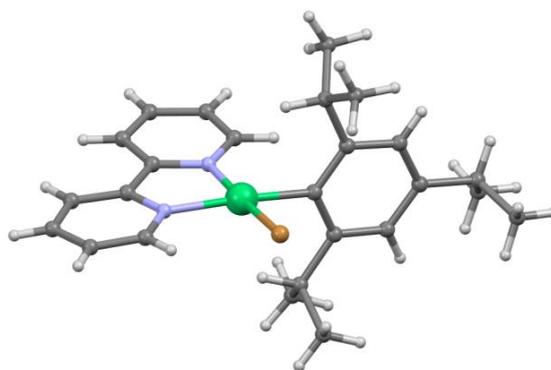


Рисунок 1 - Электролизер периодической загрузки для получения металлоорганических комплексов никеля.



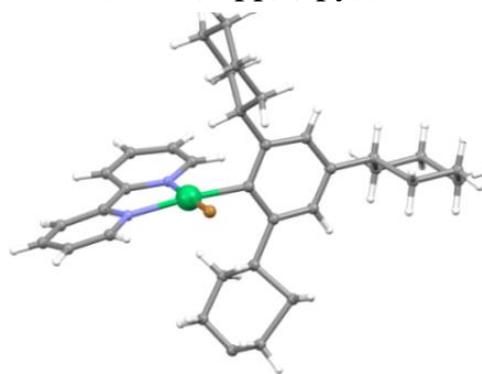
[NiBr(Mes)(bpy)]



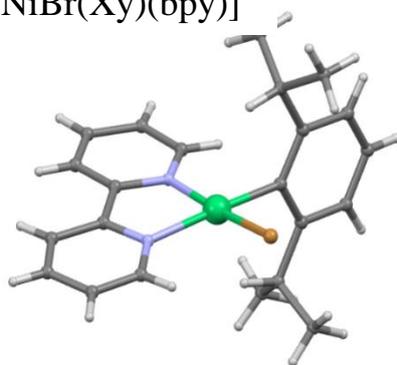
[NiBr(Tipp)(bpy)]



[NiBr(Xy)(bpy)]



[NiBr(Tchp)(bpy)]



[NiBr(Dipp)(bpy)]



[NiBr(Tmp)(bpy)]

Рисунок 2 - Структура никельорганических сигма-комплексов **1-6** в кристалле

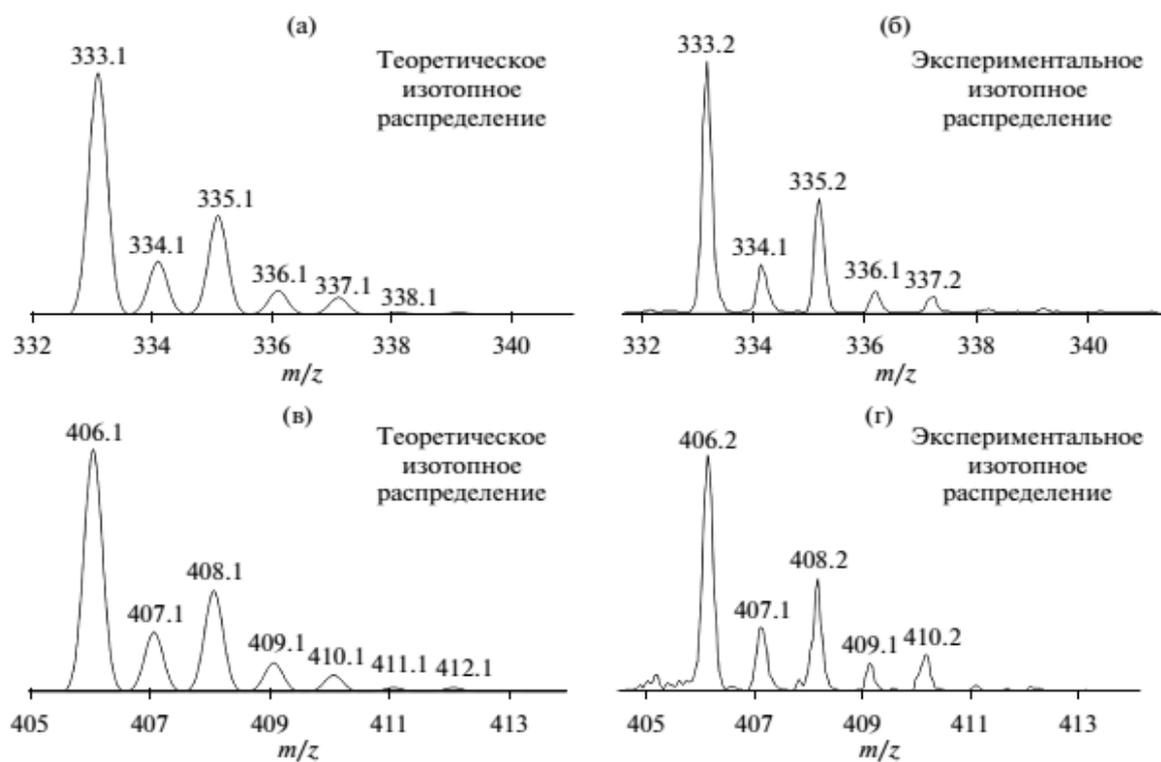


Рисунок 4 - Теоретические (а, в) и экспериментальные (б, г) изотопные распределения для соединений $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ (а, б) и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ (в, г).

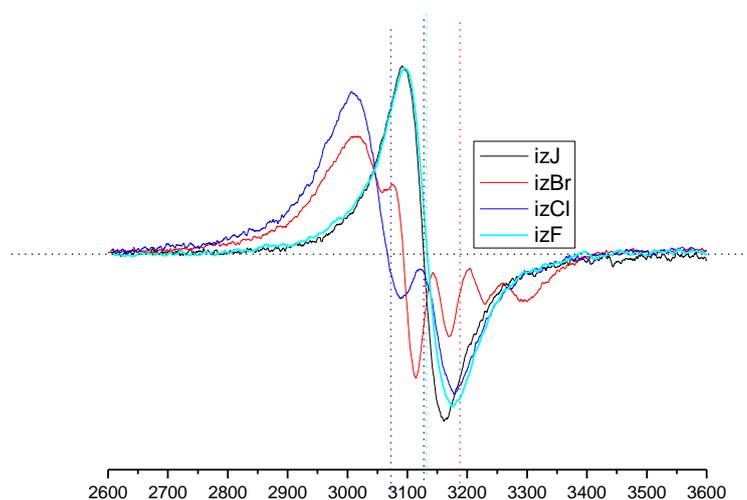


Рисунок 7 - ЭПР-спектры для комплексов никеля в ДМФА в присутствии $p\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) (концентрация 5×10^{-4} М).

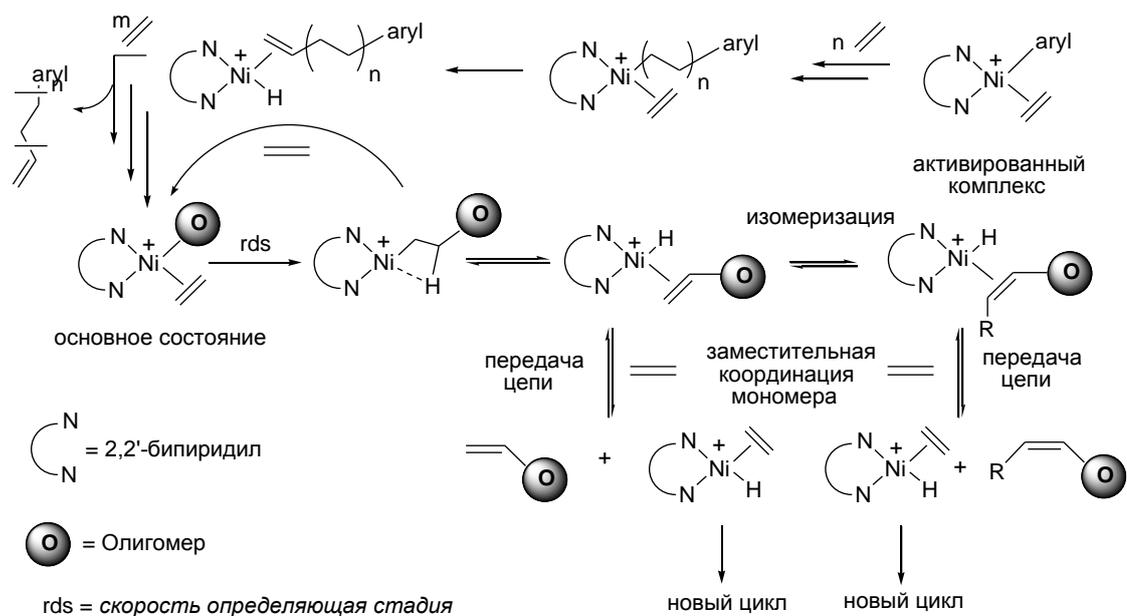


Схема 12 - Механизм процесса олигомеризации этилена под действием никельорганических σ -комплексов $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$

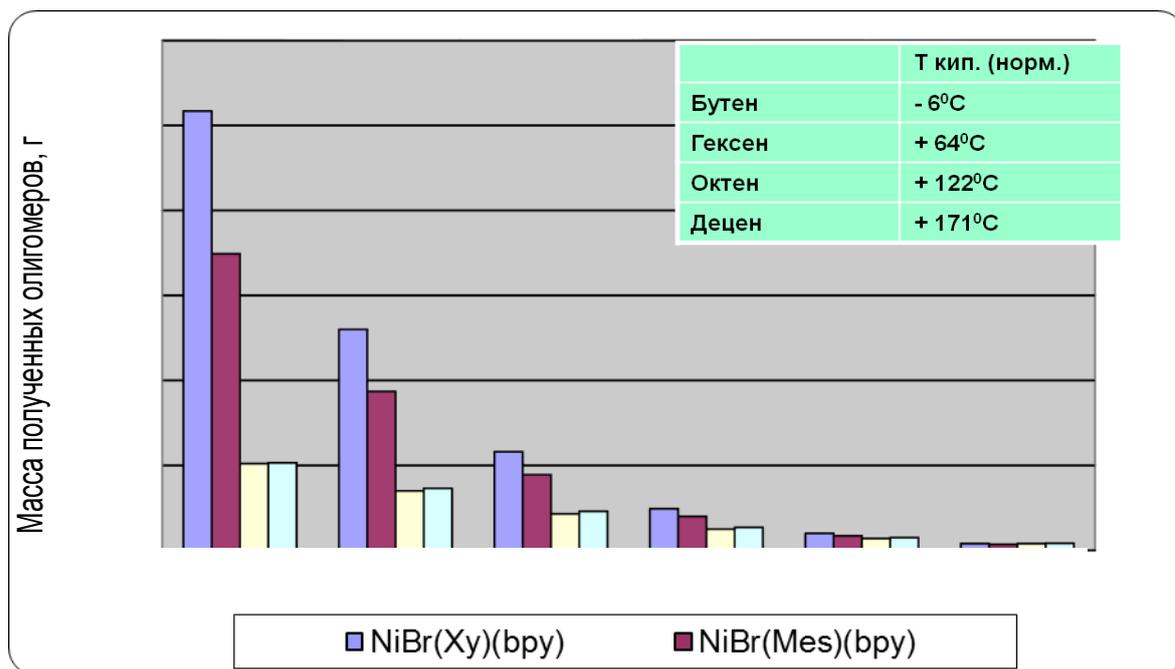


Рисунок 8 - Зависимость распределения образующихся олигомеров, полученных в процессе каталитической олигомеризации этилена