

## АННОТАЦИЯ

отчета о выполнении научно-исследовательских работ по Государственному контракту №14.740.11.0619 от 05 октября 2010 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Исследование металлокомплексных катализаторов привело к использованию их в промышленных масштабах в процессах олигомеризации, карбонилирования, окисления, гидрирования непредельных соединений и т.д. С металлокомплексным катализом в перспективе связывают синтезы на основе диоксида углерода, азота, парафинов и других малореакционных веществ. Бурное развитие металлокомплексного катализа и доступность современных физических методов исследований привели к существенному прогрессу в изучении практически всех ключевых металлокомплексов, образующихся как в процессе формирования катализатора, так и непосредственно участвующих в каталитическом цикле. Одним из значительных достижений в этом направлении за последние годы является обнаружение и идентификация методом ЭПР соединений Ni(I) в никелькомплексных катализаторах “in situ”. Было убедительно показано, что комплексы Ni(I) с высокой концентрацией, соизмеримой с исходной концентрацией никеля, формируются в каталитических системах при восстановлении комплексов Ni(II) посредством металлоорганических соединений переходных металлов, или окислении комплексов Ni(0) посредством кислот Льюиса или Бренстеда. С момента обнаружения методом ЭПР промежуточных соединений Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа неоднократно предпринимались попытки выявить роль соединений Ni(I) в катализе: выполняют ли ионы Ni(I) только функции спиновых меток, по которым можно судить о валентных и структурных превращениях частиц в катализе, или принимают непосредственное участие в каталитических актах превращения субстрата. в последние годы в работах исследователей все чаще высказывается мнение, подтвержденное надежными

экспериментальными данными, о непосредственном участии комплексов Ni(I) в различных каталитических превращениях ненасыщенных углеводородов – полимеризации олефинов, циклодимеризации циклических олефинов, линейной полимеризации и циклотримеризации фенилацетилена.

На наш взгляд, это связано, в первую очередь, с преодолением сложившегося стереотипа, что комплексы Ni(I) – это промежуточные соединения, которые быстро распадаются в каталитической системе, а также пониманием того, что комплексы Ni(I), находясь в биядерной диамагнитной форме, маскируют истинное валентное состояние никеля в системе. Благодаря относительно высокой термодинамической устойчивости комплексов Ni(I), представляется возможным не только идентифицировать их методом ЭПР “in situ”, но и выделять эти комплексы непосредственно из реальных каталитических систем.

На основании рассмотренных обобщенных данных основной рекомендацией по использованию полученных каталитических систем в высокотехнологичных процессах является формирование комплексов никеля (I) любым из рассмотренных в разделе 1.1. методов.

В процессе работы по Госконтракту впервые получены уникальные спектры ЭПР комплексов одновалентного никеля, спектры были зарегистрированы при температуре кипения жидкого азота.

Расчет модельных спектров проводили по программе, учитывающей лишь электронное зеемановское и сверхтонкое взаимодействие в первом порядке приближения.

В ходе работ по проекту получены уникальные спектральные данные ЯМР для комплексов никеля, которые могут являться базовыми для обучения магистров и аспирантов основам магнитно-резонансной спектроскопии координационных соединений. Полученные впервые для ряда аллильных комплексов никеля(II) NOESY спектры позволяют на высоком уровне

изучить как NOE эффект так и эффекты химического обмена в координационной сфере комплексов никеля.

Анализ полученных в процессе систематических исследований экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. При совместном присутствии в системе комплексов Ni(0) и Ni(II) как катионного, так и электронейтрального типа, стабилизированных олефиновыми или элементоорганическими лигандами, протекают реакции контрдиспропорционирования с формированием комплексов Ni(I).
2. Как протолитический, так и спонтанный распад гидридных комплексов Ni(II) приводит к образованию комплексов Ni(I).
3. Спонтанный распад аллильных имино-амидных комплексов Ni(II) приводит к образованию комплексов Ni(I).
4. Обмен между  $\pi$ -  $\sigma$ -формами в аллильной группе имино-амидных комплексов в значительной степени связан с типом имино-амидного лиганда. Для имино-амидного комплекса с бис-(2,6-диизопропилфенил)диазабутадиеном  $\pi$ - $\sigma$ -обмен реализован в значительной степени, в случае фенантролинового лиганда обмен практически отсутствует и комплекс существует в  $\pi$ -форме.
5. Введение PMe<sub>3</sub> в координационную сферу стабильного  $\pi$ -аллильного имино-амидного комплекса никеля(II) также приводит к активации  $\pi$ -аллильной группы, ее переходу в  $\sigma$ -аллильную с последующим восстановительным элиминированием и формированием фосфинового имино-амидного комплекса никеля(I).
6. Комплексы Ni(I) легко вступают в реакцию окислительного присоединения алкенов и алкинов с образованием комплексов Ni(III), что указывает на возможность их непосредственного участия в каталитических циклах превращения олефинов и ацетиленов.

Полученные за пятый этап работ по контракту данные легли в основу двух статей, опубликованных в высокорейтинговых профильных журналах (В. В. Сараев, П. Б. Крайкивский, В. В. Бочарова, Д. А. Матвеев. Роль парамагнитных комплексов NI(I) и NI(III) в каталитических превращениях непредельных углеводородов.// Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. с. 509–515.; P. V. Kraikivskii, V. V. Saraev, R. Meusinger, V. V. Bocharova, I. A. Ushakov, S. K. Petrovskii. 2D-NMR and EPR study of the activation of  $\pi$ -allyl group within the coordination sphere of the imine-amide complex of nickel(II) by the coordination of  $\text{PMe}_3$ . Journal of Organometallic Chemistry. 2012. V 715. P. 43-47 )/ Результаты работ по госконтракту представлены в виде обобщающего доклада на международной конференции “Современные проблемы химической физике”, проводившейся 9-12 октября 2012г. в городе Ереван (Армения).

Руководитель проекта \_\_\_\_\_ Крайкивский П.Б.