

Среди большого числа переходных металлов, используемых в металлокомплексном катализе, наибольшей активностью в реакции олигомеризации ненасыщенных углеводородов обладает никель. Этим объясняется повышенный интерес исследователей к никелькомплексным катализаторам, большая часть работ которых по-прежнему направлена на создание высокоэффективных патентоспособных катализаторов путем эмпирического подбора компонентов и условий формирования катализатора. Очевидно, что разработка научных принципов приготовления никелькомплексных катализаторов неразрывно связана с изучением на молекулярном уровне строения и структуры промежуточных и термодинамически устойчивых соединений, образующихся в процессах формирования и функционирования катализатора "in situ". Одним из значительных достижений в этом направлении за последние десятилетия является обнаружение и идентификация методом ЭПР промежуточных соединений Ni(I) в никелькомплексных катализаторах в процессе их формирования.

Отличительной особенностью ионов одновалентного никеля является способность образовывать устойчивые трикоординационные комплексы. Высокосимметричные тригональные комплексные соединения одновалентного никеля геометрически неустойчивы, что проявляется в неэквивалентности одинаковых по природе лигандов. Данный феномен тесно связан с эффектами вибронного и спин-орбитального взаимодействий. В работе «Synthesis, Molecular Structure and EPR Analysis of the Three-Coordinate Ni(I) Complex [Ni(PPh)₃][BF₄]⁻ (V. V. Saraev., Kraikivski P. B., Svoboda I., Kusakov A. S., Jordan R. F. // J. Phys. Chem. A, 2008, 112(48), 12449-12455)» приведен полный экспериментальный и теоретический анализ влияния вибронного и спин-орбитального взаимодействий на параметры ЭПР тригональных комплексов одновалентного никеля при значительном вкладе вибронного взаимодействия. Однако, до сих пор остается открытым вопрос о влиянии эффектов динамического и магнитного взаимодействий на структуру комплексных соединений одновалентного никеля при соизмеримости их вкладов. Данные научно-исследовательские работы с применением компьютерного моделирования и ЭПР-спектроскопии позволяют полностью охарактеризовать структуру парамагнитных

комплексов одновалентного никеля, а следовательно и указать их химическое поведение в условиях гомогенной каталитической системы. Решение задачи моделирования структуры геометрически неустойчивых комплексов одновалентного никеля с учетом влияний вибронного и спин-орбитального взаимодействий проводится впервые и способно раскрыть природу их каталитической активности.

В рамках I этапа исследования структуры координационных соединений одновалентного никеля проведен синтез и выделение некоторых тригональных парамагнитных комплексов. Проведен подробный ЭПР-анализ данных систем с определением основных параметров магнитной анизотропии. Для наиболее типичного тригонального трис-трифенилфосфинникеля осуществлен рентгеноструктурный анализ, подтверждающий тригональную конфигурацию данного комплекса. Экспериментально установлены структурные особенности изучаемых парамагнитных соединений, связанные с эффектом Яна-Теллера и спин-орбитальным взаимодействием, которые находят свое подтверждение в ранних теоретических работах, включенных в аналитический обзор исследования. Работа также содержит исследование специфической каталитической активности систем, формируемых на основе моноциклопентадиенильных комплексов никеля(I), которая напрямую связана с истинным происхождением изучаемого объекта.

Осуществлено полное экспериментальное исследование магнитной анизотропии исследуемого объекта, доказано положение главной оси физических свойств комплексов.

Проанализирован эффект Яна-Теллера в модельной тригональной системе, проведено сопоставление результатов полученных исследователями с текущими экспериментальными результатами работы.

Для конкретных парамагнитных систем в работе ЭПР определен, как наиболее информативный структурно-исследовательский метод.

Для изучаемого образца осуществлен рентгеноструктурный анализ, окончательно подтвердивший структуру исследуемого объекта, а соответственно и

теоретически предполагаемую задолго до экспериментального анализа симметрию исследуемого объекта.

В исследовании созданы все необходимые предпосылки для дальнейшего теоретического описания структуры координационных соединений одновалентного никеля, а именно:

- Проведен обзор существующей теоретической базы для квантовомеханического описания магнитных и структурных параметров изучаемых комплексов
- Проведен обзор подходов к изучению эффекта Яна-Теллера в тригональных системах
- Осуществлен анализ соотношения вкладов вибронного и спин-орбитального взаимодействий влияния этого соотношения на характер структуры и магнитной анизотропии парамагнитных комплексов одновалентного никеля
- Проведен сравнительный анализ параметров ЭПР изучаемых комплексов при различном положении главной физической оси структуры изучаемых координационных молекул
- Разработаны методики съемки и интерпретации ЭПР-спектров конкретных объектов анализа
- Подтверждена обобщенность тригональной конфигурации изучаемых объектов и возможности ее магнитных и геометрических искажений
- Доказана уникальность каталитических свойств изучаемых систем вследствие нестандартной магнитной анизотропии, требующей особого подхода к ее изучению

Полученные в работе результаты опубликованы в трудах всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА» г. Омск – 2010г.