

АННОТИРОВАННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ
о выполнении Государственного контракта № П732 от 20 мая 2010 г.
и Дополнению от 21 февраля 2011 г. № 1, Дополнению от 28 июня 2011 г. № 2

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет».

Программа: Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.

Проект: Разработка высокоселективных никелькомплексных катализаторов для синтеза циклических углеводородов на основе циклических диенов и алкинов.

Ключевые слова: Никель(I), никель(III), комплексы, циклоизомеризация, циклоолигомеризация, полимеризация, алкины, диены, ЭПР.

I. Цель проекта

Разработка научных принципов приготовления никелькомплексных катализаторов для синтеза полициклических углеводородов на основе алкинов и циклических олефинов.

II. Основные результаты проекта

1. Подготовлен аналитический обзор современного состояния исследований никелькомплексных катализаторов для синтеза циклических углеводородов на основе алкинов и циклических диенов;
2. Синтезирован в качестве модели каталитически активных частиц и спектрально охарактеризован (ЯМР, ИК, РСА) диамагнитный гидридный комплекс никеля $(P^{\wedge}S)Ni(H)(PMe_3)_2$, где $P^{\wedge}S$ - (2-дифенилфосфанил)тиофенолят;
3. Показано, что гидридный комплекс $(P^{\wedge}S)Ni(H)(PMe_3)_2$ в растворе самопроизвольно разрушается с выделением молекулярного водорода: при $t = 20\text{ }^{\circ}C$ основным продуктом разложения является комплекс $Ni(II)$ состава $Ni(P^{\wedge}S)_2$; при $t = -10\text{ }^{\circ}C$ – комплекс $Ni(I)$ состава $(P^{\wedge}S)Ni(PMe_3)_2$;
4. Показано, что в растворе ТГФ происходит контрдиспропорционирование между комплексом $Ni(P^{\wedge}S)_2$ и комплексом $Ni(PMe_3)_4$ с образованием комплекса $Ni(I)$ состава $(P^{\wedge}S)Ni(PMe_3)_2$;
5. Установлено, что в каталитической системе $Ni(COD)_2/BF_3 \cdot OEt_2$ происходит окисление $Ni(0)$ до $Ni(I)$, который стабилизируется в растворе в моноядерной форме молекулами субстрата без участия традиционных элементоорганических лигандов;
6. Обнаружено три типа парамагнитных комплексов никеля в зависимости от газовой среды: ионные комплексы, координационно связанные с молекулами COD; ионные комплексы, ковалентно связанные с COD; комплексы в виде тесной ионной пары с BF_4^- ;
7. Исследован механизм стабилизации ионов $Ni(I)$, образующихся в каталитической системе $Ni(COD)_2/BF_3 \cdot OEt_2$, в зависимости от природы растворителя и газовой среды. Показано, что COD, координационно связанный с $Ni(I)$, со временем трансформируется в карбкатионный комплекс $Ni(I)$ с валентной связью металл-углерод. Показано, что этилен и норборнен, введенные в каталитическую систему, участвуют в изменении степени окисления никеля до $Ni(III)$;

8. Исследовано геометрическое и электронное строение парамагнитных комплексов Ni(I), образующихся в каталитической системе Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂. Показано, что в комплексах Ni(I) с координационно и валентно связанными лигандами COD неспаренный электрон находится на d_{x²-y²} - или d_{xy}-орбите, а в низкоспиновых комплексах Ni(III) – на d_{z²}-орбите переходного металла;
9. Исследовано влияние состава газовой среды на активность и селективность процессов циклодимеризации и циклоизомеризации диеновых циклических углеводородов на каталитической системе Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂. Показано, что замена аргона на этилен при атмосферном давлении приводит к резкому повышению выхода продуктов циклодимеризации COD. Показано, что при повышенном давлении этилена происходит его олигомеризация с высокой селективностью по бутену-1;
10. Исследовано влияние природы растворителя на активность и селективность процессов циклодимеризации и циклоизомеризации диеновых циклических углеводородов на каталитической системе Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂. Показано, что в среде толуол-норборнен (1:1) и бензол-норборнен (1:1) каталитическая система Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂ проявляет высокую активность в аддитивной полимеризации норборнена;
11. Исследована кинетика циклодимеризации и циклоизомеризации диеновых циклических углеводородов в зависимости от условий формирования каталитической системы Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂. Показано, что каталитическая система Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂, сформированная в атмосфере аргона или этилена, проявляет свойства «живого» катализатора;
12. Исследовано влияние P- и N-донорных добавок на состав активных комплексов, образующихся в процессе формирования каталитической системы Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂. Показано, что каталитическая система Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂, сформированная в атмосфере этилена, проявляет высокую активность в олигомеризации этилена после введения в нее третичного фосфина. Показано, что в процессе олигомеризации этилена значительная часть никеля находится в степени окисления +1;
13. Исследовано превращение ненасыщенных N-донорных лигандов в координационной сфере никельорганических комплексов. Показано, что взаимодействие Ni(allyl)₂ с фенантролином сопровождается глубокой трансформацией лиганда в координационной сфере никеля, результатом которой является разрушение ароматической структуры гетероароматического кольца;
14. Синтезированы индивидуальные моно-циклопентадиенильные комплексы Ni(I) с P-, N- и C-донорными лигандами CpNiL₂, где L = PPh₃, P(OEt)₃, bipy/2, COD/2. Определен их элементный состав, записаны и интерпретированы спектры ЭПР;
15. Исследовано взаимодействие ненасыщенных углеводородов с индивидуальными моно-циклопентадиенильными комплексами Ni(I) в органических растворителях. Показано, что комплекс смешанного состава CpNi(PPh₃)(η²-C₂PhH), образующийся в результате замещения координированного PPh₃ на фенилацетилен в комплексе CpNi(PPh₃)₂, быстро диспропорционирует на бис-фенилацетиленовый π-комплекс и исходный бис-трифенилфосфиновый комплекс Ni(I);

16. Исследована кинетика циклотримеризации алкинов на моно-циклопентадиенильных комплексах Ni(I) без участия традиционных активаторов. Показано, что состав продуктов олигомеризации фенилацетилена существенно зависит от температуры реакции: при $t = 20^\circ\text{C}$ основным продуктом реакции является 1,2,4-трифенилбензол (97% от всех продуктов превращения), при $t = 40^\circ\text{C}$ - линейные олигомеры со средней молекулярной массой 1050 (9 - 10 молекул фенилацетилена). Предложены схемы циклотримеризации и линейной полимеризации фенилацетилена;
17. Исследовано влияние $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и AlEtCl_2 на активность и селективность процессов превращения ненасыщенных углеводородов на индивидуальных моно-циклопентадиенильных комплексах $\text{CrNi}(\text{bipy})$. Показано, что $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ не активирует комплекс Ni(I) в реакции олигомеризации этилена, в то время как добавление 5 мольных частей AlEtCl_2 к комплексу $\text{CrNi}(\text{bipy})$ приводит к быстрому поглощению этилена при давлении этилена 0,3 МПа;
18. Получены новые знания о строении парамагнитных комплексов Ni(I) в рамках разрабатываемой вибронной модели. Получены аналитические выражения компонентов g -тензора для спин-орбитального квартета, который реализуется в качестве основного состояния в трикоординационных d^9 -комплексах и низкоспиновых d^7 -комплексах симметрии D_{3h} , при условии, что спин-орбитальное взаимодействие соизмеримо с электронно-колебательным. Расчеты проведены в рамках теории кристаллического поля с использованием представлений дырочного формализма и линейных констант вибронного взаимодействия;
19. Показано, что трехосно-анизотропный g -тензор совершает вращательное движение в плоскости трикоординационной структуры при согласованном движении атомов. Полученные выражения для компонентов g -тензора качественно согласуются с экспериментальными данными. Из анализа экспериментальных данных для комплексов состава $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_3]^+$ следует, что электронно-колебательное взаимодействие преобладает над спин-орбитальным;
20. Обобщены результаты исследований, полученных при выполнении настоящего Государственного контракта. Основные результаты научно-исследовательской работы опубликованы в 5 высокорейтинговых журналах со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. По результатам научно-исследовательской работы опубликовано 8 тезисов докладов, представленных на 5-ти Международных и Всероссийских конференциях;
21. Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Отмечено, что экспериментальные исследования выполнены с использованием передового опыта изучения методом ЭПР парамагнитных комплексов Ni(I), образующихся *in situ* в процессе формирования и функционирования никелькомплексных катализаторов, что позволило получить оригинальные результаты, не имеющие аналогов в мировой литературе. Теоретические исследования геометрического и электронного строения трикоординационных комплексов Ni(I) выполнены в рамках современной вибронной модели, позволившей впервые объяснить существование магнитной трехосной анизотропии высоко симметричных структур;

III. Назначение и область применения результатов проекта

Результаты выполненных поисковых исследований могут быть использованы при разработке никелькомплексных катализаторов на основе моно-циклопентадиенильных комплексов Ni(I) с дииминовыми лигандами, а также при разработке экологически безопасных технологий синтеза полиноборнена и α -олефинов из этилена.

Результаты поисковой научно-исследовательской работы уже используются в качестве демонстрационного материала на лекционных и практических занятиях в научно-образовательных курсах «Молекулярная спектроскопия» и «Спектроскопические методы анализа» для студентов химического факультета ФГБОУ ВПО «ИГУ» и могут быть использованы в других вузах Российской Федерации при подготовке специалистов в области металлокомплексного катализа и молекулярной спектроскопии.

IV. Перспективы развития исследований

Участие в ФЦП способствовало формированию новых исследовательских партнерств с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институтом нефтехимии и катализа РАН (Уфа), Институтом проблем химической физики РАН (Черноголовка). Сотрудничество с нижеперечисленными зарубежными исследовательскими центрами может способствовать наибольшей отдаче для развития в России технологий в области координационной химии и металлокомплексного катализа: Технический университет (Дармштадт, Германия); Свободный университет (Амстердам, Нидерланды); Чикагский университет (Чикаго, США).

Проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «ИГУ»

Шмидт А.Ф.

Руководитель проекта

Сараев В.В.