

На правах рукописи

МАТВЕЕВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**КОМПЛЕКСЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук



Владивосток - 2006 г.

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Иркутский государственный университет.

Научный руководитель

доктор химических наук, проф.
Сараев Виталий Васильевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, проф.
Шапкин Николай Павлович

кандидат химических наук
Петроченкова Наталья Владимировна

Ведущая организация

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

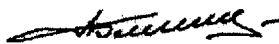
Защита состоится « 8 » июня 2006 г. в 10 часов на заседании Регионального диссертационного совета Д 005.001.01 в Дальневосточном отделении РАН по адресу: 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН по адресу: 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

Автореферат разослан « 4 » мая 2006 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу:
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, учёному секретарю
диссертационного совета Н. С. Блищенко

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.С. Блищенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Каталитические системы на основе соединений никеля, известные, прежде всего, как катализаторы низкомолекулярной олигомеризации ненасыщенных углеводородов, в последние годы вызывают также повышенный интерес у исследователей в связи с обнаружением у ряда комплексных соединений никеля способность эффективно осуществлять полимеризацию низших олефинов.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных исследованию процессов олиго- и полимеризации на никелькомплексных катализаторах, природа активного центра и механизм превращения ненасыщенных углеводородов изучены недостаточно. Это связано как с направленностью большинства работ на изучение продуктов реакции, без рассмотрения строения активного центра и его трансформации в присутствии мономера, так и со сложностью исследуемых систем, содержащих различные потенциально активные центры превращений молекул субстрата.

Большинство исследователей придерживается традиционной точки зрения, что процессы низкомолекулярной олигомеризации олефинов непосредственно связаны с гидридными комплексами Ni(II). Эти заключения базируются на классических работах по идентификации методом ЯМР гидридных комплексов Ni(II), прежде всего, в модельных системах и выявлению эффекта протонирования протонодонорными соединениями реальных каталитических систем.

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. Имеющиеся косвенные данные об активности комплексов Ni(I) в процессах олигомеризации оставляли место сомнению о возможном превращении Ni(I) в Ni(II) в первоначальный момент и протекании каталитической реакции в дальнейшем на ионах никеля в обычных степенях окисления.

Цели и задачи работы. Диссертационная работа направлена на выявление роли комплексных соединений никеля(I) в олигомеризации алкенов. Для реализации поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Исследование влияния протонодонорных добавок – спиртов на формирование комплексов Ni(I) и гидридных комплексов Ni(II) в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.
2. Сопоставительное исследование активности катионных комплексов Ni(I) и гидридных комплексов Ni(II) в реакциях олигомеризации этилена.
3. Изучение механизма активации ненасыщенных углеводородов на катионных комплексах Ni(I).

Поставленные задачи решались с помощью комплекса физических и физико-химических методов (ЭПР-, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, ГЖХ).

Научная новизна. Установлено, что активными частицами в реакциях олигомеризации олефинов в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ являются координационно-ненасыщенные катионные комплексы Ni(I). Показано, что электронейтральные фосфиновые комплексы Ni(I), а также гидридные комплексы Ni(II) не проявляют сколько-нибудь заметной активности в реакциях олигомеризации олефинов. Получены новые данные, подтверждающие формирование в системе σ – карбокатионных комплексов Ni(I), которые являются интермедиатами реакций олиго- и полимеризации непредельных углеводородов. Выявлена роль двух реакционных центров в σ – карбокатионном комплексе Ni(I): показано, что реакция полимеризации стирола происходит с участием α – углеродного атома σ – карбокатионного комплекса Ni(I) (координационный катализ), а реакция теломеризации – с участием β – углеродного атома. Предложен координационно-ионный механизм олигомеризации ненасыщенных углеводородов в котором переносчиком каталитической цепи служит катион одновалентного никеля.

Практическая значимость. Выявлены способы регулирования молекулярно-массового распределения продуктов олигомеризации этилена.

Работа выполнялась в рамках основных научных направлений Иркутского государственного университета на 2003-2007 г.г. (Синтез, формирование, природа активности каталитических систем и механизм их действия) и была поддержана следующими грантами: Международный грант

NWO-РФФИ (Голландия-Россия) (№ 03-03-89007; 2003-2005 г.г.) «Синтез и исследование катализаторов и их моделей, содержащих одновалентный никель и фосфорорганические лиганды»; Грант НТП «Химические технологии» (№ 203.03.03.003; 2003-2004 г.г.) «Научные принципы формирования металлокомплексных катализаторов на основе соединений одновалентного никеля для синтеза олигомеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками»; Грант НТП «Университеты России» (№ 05.01.003; 2004 г.) «Роль карбкатионных комплексов одновалентного никеля в каталитической олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов»; Грант Минобразования РФ (№ Е02-5.0-131; 2003-2004 г.г.) «Синтез и исследование каталитически активных частиц на основе фосфиновых комплексов одновалентного никеля»; Грант Минобразования РФ на развитие НИР молодых преподавателей (№ 602; 2005 г.) «Роль карбкатионных комплексов одновалентного никеля в каталитической теломеризации ненасыщенных углеводородов».

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей. Оформлена заявка на изобретение (регистрационный номер приоритетной справки 2005125352). Результаты работы представлялись на следующих конференциях:

VI Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (Москва, 2002 г.); VII Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004» (Новосибирск, 2004 г.); V Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» с участием стран СНГ (Омск, 2004 г.); International Olefin Polymerization Conference (Moscow, 2004 г.); Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry (Moscow, 2004 г.); Highly-Organized Catalytic Systems (Moscow, 2004 г.).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка использованной литературы. *Первая глава* посвящена анализу литературных данных по проблемам строения и активности металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля в реакциях низкомолекулярной олигомеризации и полимеризации олефиновых углеводородов. Рассматриваются схемы формирования каталитических систем на основе комплексов никеля в различных степенях окисления, а также

механизмы превращения непредельных углеводородов в данных каталитических системах. В заключении сформулированы задачи исследования. Во *второй главе* представлены результаты собственных исследований роли комплексов Ni(I) в никелькомплексных катализаторах олигомеризации ненасыщенных углеводородов, их строения и механизма активации субстрата на этих комплексах. *Третья глава* содержит описание методов синтеза исходных соединений, очистки растворителей и инертных газов, выполнения эксперимента, выделения и анализа продуктов реакций.

Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 24 рисунка, 15 схем и 204 литературных источника.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выявленное влияние спиртов на формирование координационно-ненасыщенных катионных комплексов Ni(I) и гидридных комплексов Ni(II) в каталитической системе Ni(PPh₃)₄/BF₃ OEt₂/HOR.
2. Выявленные закономерности в формировании в системе либо катионных комплексов Ni(I), либо гидридных комплексов Ni(II) в зависимости от порядка смешивания компонентов.
3. Особенности строения и формирования в системе [(PPh₃)₃Ni]BF₄ / C₈H₈ σ – карбкатионного комплекса Ni(I) и процесса олигомеризации на нём ненасыщенных углеводородов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Каталитическая система $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, приготовленная путем смешения компонентов в растворе толуола, является одной из наиболее активных в олигомеризации этилена. При мольном отношении $\text{B} : \text{Ni} = 10$ активность каталитической системы более чем на два порядка ниже ее максимальной величины (рис. 1).

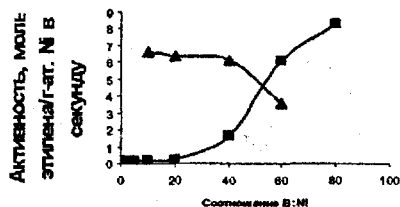


Рис. 1. Зависимость активности систем $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (■) и $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (●) в реакции олигомеризации этилена от соотношения $\text{B}:\text{Ni}$, ($t = 23^\circ\text{C}$; $P = 0.1 \text{ MPa}$).

Однако, если в сформированную при таком соотношении компонентов систему ввести этанол (мольное отношение спирт : $\text{Ni} = 5$), то активность системы резко возрастает, приближаясь к ее максимальному значению.

С целью выяснения возможных превращений комплексов $\text{Ni}(0)$ и $\text{Ni}(I)$ исследовано их взаимодействие со спиртами и комплексными кислотами Бренстеда.

1. Влияние протонодонорных соединений на формирование комплексов $\text{Ni}(I)$ в каталитических системах

Исходный катионный комплекс $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$, выделенный из каталитической системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, дает сигнал ЭПР 1 (рис. 2).

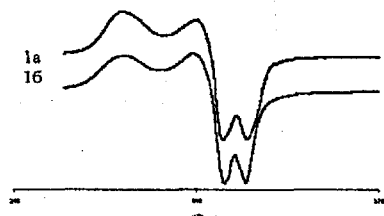


Рис. 2. Экспериментальный (1а) и моделированный (1б) спектры ЭПР комплекса $\text{Ni}(I) [(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

После добавления абсолютного этанола к толуольному раствору этого комплекса ($\text{EtOH} : \text{Ni} = 5$) сигнал 1 исчезает и появляется сложный спектр ЭПР, являющийся суперпозицией двух новых сигналов ЭПР 2 и 3. Во времени интенсивность сигнала 2 (рис. 3) падает, а интенсивность сигнала 3 (рис. 4)

растет, и через 20-25 секунд наблюдается только индивидуальный сигнал ЭПР
 3. Было доказано, что сигнал 2 принадлежит комплексу $(PPh_3)_2NiOEt$, а сигнал 3
 – комплексу $(PPh_3)_3NiOEt$.

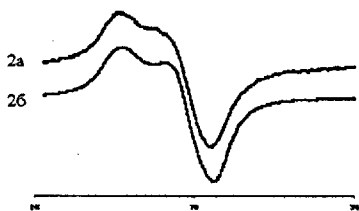


Рис. 3. Экспериментальный (2а) и моделированный (2б) спектры ЭПР комплекса $Ni(I) (PPh_3)_2NiOEt$ в толуоле при $T = 77 K$.

Таким образом, под действием этанола катионный комплекс $[(PPh_3)_3Ni]BF_4$ превращается в электронейтральный трикоординационный комплекс $(PPh_3)_2NiOEt$, который трансформируется в электронейтральный тетракоординационный комплекс $(PPh_3)_3NiOEt$. Параметры всех спектров ЭПР представлены в таблице 2.

Было исследовано взаимодействие индивидуального этоксильного комплекса $(PPh_3)_3NiOEt$ с эфиратом трифторида бора.

После добавления $BF_3 \cdot OEt_2$ к раствору этоксильного комплекса $(PPh_3)_3NiOEt$ исходный сигнал 3 исчезает и появляются последовательно два новых сигнала 4 и 5 (рис. 5, 6), максимальная интенсивность которых приходится на отношения $B : Ni = 1$ и 3, соответственно. В сигналах 4 и 5 хорошо разрешается сверхтонкая структура (СТС) от двух и одного ядра фосфора, соответственно. Таким образом, этоксильный комплекс $(PPh_3)_3NiOEt$ легко теряет фосфиновые лиганды под действием эфирата трифторида бора в отличие от катионного комплекса $[(PPh_3)_3Ni]BF_4$,



Рис. 4. Экспериментальный (3а) и моделированный (3б) спектры ЭПР комплекса $Ni(I) (PPh_3)_3NiOEt$ в толуоле при $T = 77 K$.

где требуется 50-ти и 80-ти кратный избыток $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ для элиминирования одного и двух фосфиновых лигандов, соответственно.

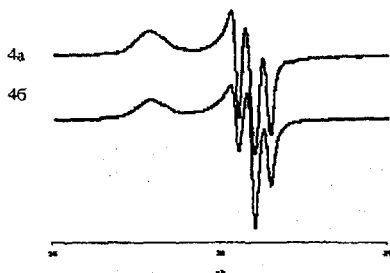


Рис. 5. Экспериментальный (4а) и моделированный (4б) спектры ЭПР комплекса $\text{Ni(I)} \text{ (PPh}_3)_2\text{Ni}(\mu^2\text{-OEt})_2\text{BF}_2$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\text{B} : \text{Ni} = 4$). Показано, что после введения протонной кислоты также происходит элиминирование фосфиновых лигандов как и под действием избытка $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ с образованием последовательно комплексов $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{OEt}_2)]\text{BF}_4$ и $[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{OEt}_2)_2]\text{BF}_4$, спектры ЭПР которых (сигналы 6 и 7) представлены на рисунках 7 и 8, соответственно.

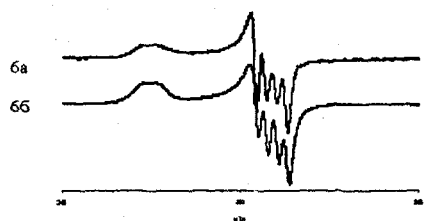


Рис. 7. Экспериментальный (6а) и моделированный (6б) спектры ЭПР комплекса $\text{Ni(I)} [(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{OEt}_2)]\text{BF}_4$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

Исследовано взаимодействие протонной кислоты HBF_4 с катионным комплексом $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$, синтезированным *in situ* в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 /$

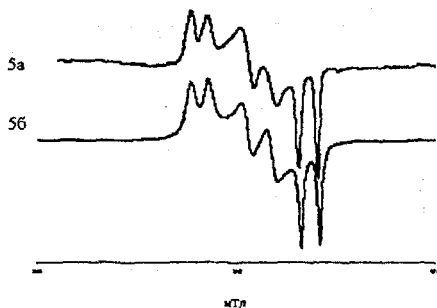


Рис. 6. Экспериментальный (5а) и моделированный (5б) спектры ЭПР комплекса $\text{Ni(I)} (\text{PPh}_3)(\text{OEt}_2)\text{Ni}(\mu\text{-OEt})_2\text{BF}_2$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

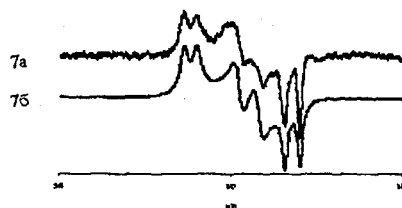


Рис. 8. Экспериментальный (7а) и моделированный (7б) спектры ЭПР комплекса $\text{Ni(I)} [(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{OEt}_2)_2]\text{BF}_4$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

Различие состоит только в том, что для элиминирования одного и двух фосфиновых лигандов из катионного комплекса $[(PPh_3)_3Ni]BF_4$ требуется всего 3-х и 10-ти кратный избыток HBF_4 , соответственно, в отличие от $BF_3 \cdot OEt_2$, где нужен 50-ти и 80-ти кратный избыток.

Таблица 2.

Параметры спектров ЭПР комплексов Ni(II).

Сигнал	Комплекс	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }, \text{ мТл}$	$A_{\perp}, \text{ мТл}$
1	$[(PPh_3)_3Ni]BF_4$	2.38 _z	2.12 _y 2.07 _x	6.1 (1P) _z	6.4 (1P) _y 8.1 (1P) _x
2	$(PPh_3)_2NiOEt$	2.42	2.16	-	-
3	$(PPh_3)_2NiOEt$	2.01	2.36	-	-
4	$(PPh_3)_2Ni(\mu^2-OEt)_2BF_2$	2.42	2.10	4.6 (2P)	6.1 (2P)
5	$(PPh_3)(OEt)_2Ni(\mu-OEt)_2BF_2$	2.29 _z	2.14 _y 2.03 _x	5.6 (1P) _z	8.0 (1P) _y 6.1 (1P) _x
6	$[(PPh_3)_2Ni(OEt_2)]BF_4$	2.44	2.10	6.0 (1P) 3.6 (1P')	7.5 (1P) 2.9 (1P')
7	$[(PPh_3)Ni(OEt_2)_2]BF_4$	2.30 _z	2.13 _y 2.03 _x	4.8 (1P) _x	7.4 (1P) _y 5.7 (1P) _z
8	$(PPh_3)_3NiBr$	2.02	2.35	9.0 (1P) 7.0 (2P) 3.0 (Br)	7.0 (1P) 5.0 (2P) 3.0 (Br)
9	$[(PPh_3)Ni(\eta^2-C_2H_4)_2]BF_4$	2.42 _z	2.24 _y 2.02 _x	9.0 (P) _z	6.5 (P) _y 14.2 (P) _x
10	$[(PPh_3)Ni(P(OEt)_3)_3]BF_4$	2.04 _z	2.10 _y 2.20 _x	17.5 (1P) _z 7.4 (1P') _z 7.4 (1P'') _z	7.5 (1P) _y 5.6 (1P') _y 3.3 (1P'') _y 18.5 (1P) _x

2. Влияние протонодонорных соединений на формирование гидридных комплексов Ni(II) в каталитических системах

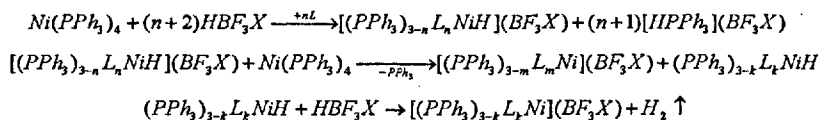
Исследовано методом ПМР взаимодействие фосфинового комплекса $Ni(PPh_3)_4$ с протонными комплексными кислотами HBF_3X в растворе дейгробензола.

После добавления протонных кислот к индивидуальному комплексу $Ni(PPh_3)_4$ (мольное отношение В : Ni = 3) уменьшается интенсивность сигналов от кислых протонов в слабом поле и появляются новые широкие сигналы в сильном поле с химическими сдвигами $\delta = -4,86$ м.д. и -8 м.д. для $HBF_3 \cdot OEt$ и HBF_4 , соответственно, характерными для гидрид ионов. Было показано, что уширение сигналов ПМР (ширина $\Delta\nu = 95$ Гц) обусловлено образованием высокоспиновых, наиболее вероятно, тетраэдрических комплексов Ni(II).

С учетом интегральных интенсивностей было установлено, что гидридные комплексы Ni(II), образующиеся в изучаемой системе, представлены равновесной смесью из моно- и ди- фосфиновых гидридных комплексов Ni(II) состава $[(PPH_3)_{3-n}L_nNiH](BF_3X)$ (где $n = 1, 2$; L – растворитель). Процесс взаимодействия $Ni(PPH_3)_4$ с HBF_3X сопровождается выделением молекулярного водорода, количество которого зависит от мольного отношения B:Ni.

На основании полученных результатов была предложена следующая схема превращений, протекающих при взаимодействии протонных кислот HBF_3X с комплексом $Ni(PPH_3)_4$:

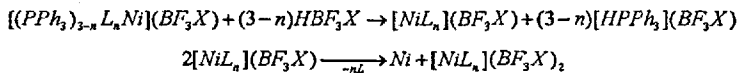
Схема 3.



где $n = \frac{1}{2}(m+k) = 0, 1, 2$

Согласно предложенной схеме 3, на первой стадии взаимодействия происходит окислительное присоединение протонной кислоты к комплексу $Ni(PPH_3)_4$ с образованием гидридного комплекса Ni(II) и соли фосфония. Гидридный комплекс Ni(II) контрдиспропорционирует с комплексом Ni(0) с образованием электронейтрального гидридного, а также катионного комплексов Ni(I). Гидридный комплекс Ni(I), будучи неустойчивым в кислой среде, превращается под действием протонной кислоты в катионный комплекс Ni(I) с выделением газообразного водорода. При избытке протонной кислоты в системе могут протекать процессы, отображенные в схеме 4.

Схема 4.



где $n = \frac{1}{2}(m+k) = 0, 1, 2$

Под действием протонной кислоты происходит элиминирование фосфиновых лигандов из катионных комплексов Ni(I) с образованием координационно-пенасыщенных комплексов Ni(I), которые диспропорционируют на неорганическую соль Ni(II) и Ni(0). Высокореакционный атомарный никель, вовлекаясь в окислительные реакции,

в конечном итоге обеспечивает выделение молекулярного водорода, в количестве, приближающемся к 100% по отношению к исходному фосфиновому комплексу Ni(0).

3. Сопоставительное исследование активности катионных комплексов Ni(I) и гидридных комплексов Ni(II) в олигомеризации этилена

Была изучена реакция олигомеризации этилена на каталитических системах, приготовленных различными способами из одинаковых компонентов $(Ni(PPh_3)_4, BF_3 \cdot OEt_2, HBF_4)$.

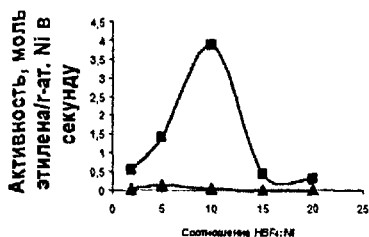


Рис. 9. Зависимость активности каталитических систем (■) - $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2 / HBF_4$ и (▲) - $Ni(PPh_3)_4 / HBF_4$ от мольного отношения $HBF_4:Ni$ в реакции олигомеризации этилена, $t = 23^\circ C$, $P = 0.1 MPa$.

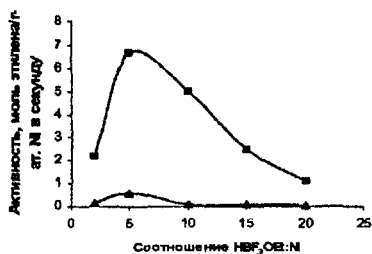


Рис. 10. Зависимость активности каталитических систем (■) - $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2 / HBF_4$ и (▲) - $Ni(PPh_3)_4 / HBF_4$ от мольного отношения $B:Ni$ в реакции олигомеризации этилена, $t = 23^\circ C$, $P = 0.1 MPa$.

Трехкомпонентную систему $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2 / HBF_4$ готовили следующим образом. К толуольному раствору фосфинового комплекса Ni(0) при перемешивании в атмосфере аргона сначала добавляли фиксированное количество $BF_3 \cdot OEt_2$ (мольное отношение $B : Ni = 4$), а затем - протонную кислоту HBF_4 ($2 < HBF_4 : Ni < 20$). Приготовленная таким образом каталитическая система, в которой никель в исходном состоянии находится преимущественно в форме катионных комплексов Ni(I), обладает высокой активностью в олигомеризации этилена (рис. 9 (кривая (■)).

Трехкомпонентную систему $Ni(PPh_3)_4 / HBF_4 / BF_3 \cdot OEt_2$ готовили в обратной последовательности.

К толуольному раствору фосфинового комплекса Ni(0) при перемешивании в атмосфере аргона добавляли фиксированное количество протонной кислоты HBF_4 (мольное отношение В : Ni = 3), а затем добавляли $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($2 < \text{В} : \text{Ni} < 80$). Приготовленная таким образом система, в которой никель в исходном состоянии находится преимущественно в форме гидридных комплексов Ni(II), проявляет очень низкую активность в олигомеризации этилена, которая не превышает 4% от активности трехкомпонентной системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{HBF}_4$. Низкой активностью обладает также двухкомпонентная система $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{HBF}_4$, зависимость активности которой от мольного отношения $\text{HBF}_4 : \text{Ni}$ представлена на рисунке 9 (кривая (▲)).

Подобные закономерности наблюдаются и для каталитических систем, в которых в качестве протонной кислоты используется $\text{HBF}_3 \cdot \text{OEt}$ (рис. 10).

Приведенные данные убедительно свидетельствуют о том, что активность систем, в которых предварительно сформированы катионные комплексы Ni(I) в ~ 10 раз активнее систем, в которых формируются преимущественно гидридные комплексы Ni(II).

4. Влияние природы кислоты Льюиса на формирование катионных комплексов Ni(I)

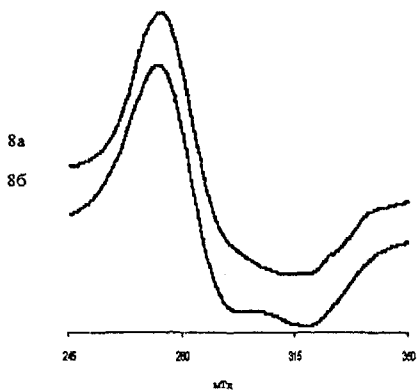


Рис. 11. Экспериментальный (8а) и моделированный (8б) спектры ЭПР комплекса Ni(I) $(\text{PPh}_3)_3\text{NiBr}$ в толуоле при $T = 77 \text{ K}$.

Исследована возможность использования в качестве акцептора фосфинов в каталитической системе такой доступной кислоты Льюиса, как трибромид алюминия.

При добавлении к катионному комплексу $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ эквимольного количества AlBr_3 происходит замещение сигнала ЭПР от катионного комплекса Ni(I) на сигнал ЭПР 8 (рис. 11). Дальнейшее введение в систему трибромид

алюминия вызывает только падение интенсивности этого сигнала, который полностью исчезает при отношении $Al : Ni = 3$.

Аналогичный сигнал 8 наблюдается при добавлении $AlBr_3$ к толуольному раствору диамагнитного комплекса $Ni(PPh_3)_4$ ($Al:Ni = 1$). Было установлено, что регистрируемый сигнал ЭПР 8 принадлежит электронейтральному комплексу $(PPh_3)_3NiBr$.

Следовательно, трибромид алюминия, выполняя функции окислителя переходного металла, не обеспечивает элиминирования ацидолиганда из координационной сферы и образования катионных форм.

В каталитических тестах на активность в реакциях димеризации пропилена и этилена было установлено, что системы $(PPh_3)_4Ni / AlBr_3$ и $[Ni(PPh_3)_3]BF_4 / AlBr_3$ обладают нулевой активностью.

5. Строение активных комплексов Ni(I) и механизм активации ненасыщенных углеводородов

С целью получения сведений о строении активных комплексов Ni(I) и механизме активации кратных связей в координационной сфере Ni(I) в данной главе исследовано методами ЭПР и ЯМР на ядрах ^{13}C и 1H взаимодействие ненасыщенных углеводородов (этилен, стирол) с катионными комплексами Ni(I), образующимися в каталитической системе $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2$.

5.1. Взаимодействие этилена с катионными комплексами Ni(I)

Катионный комплекс $[Ni(PPh_3)_3]BF_4$ инертен по отношению к этилену при атмосферном давлении и комнатной температуре. После

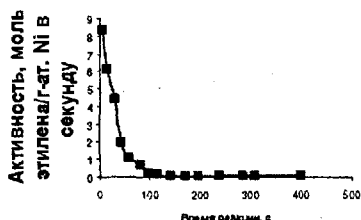


Рис. 12. Зависимость активности каталитической системы $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2$ ($B : Ni = 70$) в олигомеризации этилена от времени реакции, $t = 23^\circ C$, $P = 0.1 MPa$.

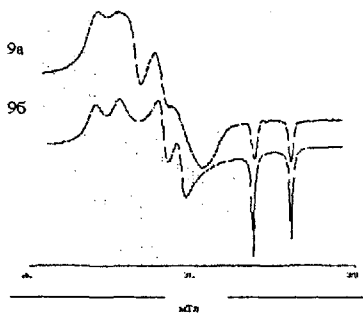


Рис. 13. Экспериментальный (9а) и моделированный (9б) спектры π -комплекса $[Ni(PPh_3)Ni(\eta^2-C_2H_4)_2]BF_4$ в толуоле при $T = 77K$.

элиминирования одного фосфинового лиганда из координационной сферы иона Ni(I) ($B : Ni = 40$) система становится активной в олигомеризации этилена (рис. 12). При этом в спектре ЭПР исчезает сигнал 6 от комплекса $[Ni(PPh_3)_2(OEt_2)]BF_4$ и появляется кратковременно сигнал ЭПР 9 (рис.13), в котором разрешается СТС только от одного ядра фосфора. Очевидно, в этих

условиях происходит замещение одного фосфинового лиганда и, вероятно, эфира на этилен с образованием π - комплекса следующего состава: $[(PPh_3)Ni(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$. Образующийся π - комплекс Ni(I) крайне нестабилен и существует в растворе в течение нескольких секунд, после чего сигнал ЭПР 9



Рис. 15. Зависимость активности системы $Ni(PPh_3)_4/BF_3 \cdot OEt_2$ ($B : Ni = 70$) в олигомеризации этилена от интенсивности сигнала ЭПР 10.

интенсивностью нового сигнала ЭПР наблюдается пропорциональная зависимость (рис. 15).

В новом сигнале ЭПР хорошо разрешается СТС от трёх неэквивалентных фосфитных лигандов. Параметры ЭПР (см. таблицу 2) отвечают комплексу следующего состава $[(PPh_3)Ni(P(OEt)_3)_3]BF_4$.

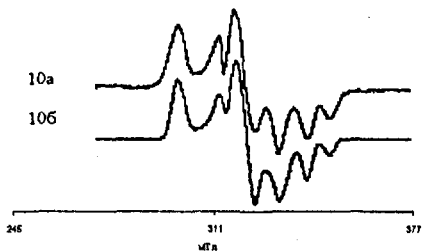


Рис. 14. Экспериментальный (10а) и моделированный (10б) спектры ЭПР комплекса $[(PPh_3)Ni(P(OEt)_3)_3]BF_4$ (10) в толуоле при $T = 77K$.

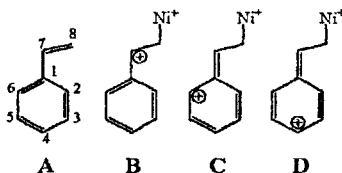
исчезает и не регистрируется в течение всего времени реакции. Однако, если в процессе реакции в систему ввести каталитический яд - триэтилфосфит ($P : Ni = 3$), то реакция олигомеризации мгновенно прекращается и появляется интенсивный сигнал ЭПР 10 от моноядерного комплекса Ni(I) (рис. 14), причём, между скоростью олигомеризации этилена к моменту отравления катализатора и

Приведённые данные свидетельствуют о том, что в процессе олигомеризации этилена никель в каталитической системе находится в одновалентном состоянии в виде диамагнитных димеров, которые диссоциируют на моноядерные комплексы при координации фосфитных лигандов.

5.2. Взаимодействие стирола с катионными комплексами Ni(I)

В отличие от этилена стирол активно взаимодействует с катионным комплексом $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ без участия кислоты Льюиса или Бренстеда. При добавлении стирола к индивидуальному катионному комплексу $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ (мольное отношение стирол : Ni = 2) в среде дейтеротолуол – диэтиловый эфир (объёмное отношение 3:1) сигнал ЭПР от исходного комплекса Ni(I) исчезает и появляется в спектре ЯМР ^{13}C группа сигналов в области 156.9 м.д., характерная для атомов углерода, на которых локализован положительный заряд.

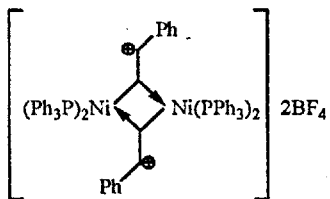
Отнесение сигналов было выполнено с использованием сведений о смещении химических сдвигов при переходе от аренов к соответствующим арениониевым ионам, а также с использованием рассчитанных по программе ACD/Labs химических сдвигов для модельных карбкатионных структур. В качестве моделей карбкатионов были выбраны резонансные структуры В, С, D продукта присоединения катиона никеля Ni^{2+} к стиrolу А:



В соответствии с модельными расчетами группа перекрывающихся сигналов при 156.90 м.д. принадлежит атомам углерода C₂, C₄ и C₆ фенильных колец в карбкатионном комплексе Ni(I), в котором положительный заряд в в равной мере перераспределен между атомами углерода C₄ и C₇.

В спектре ЯМР ^1H карбкатионного комплекса регистрируется сигнал при + 9.96 м.д., характерный для протонов при положительно заряженном атоме углерода.

На основании этих данных сделано заключение, что образующийся комплекс Ni(I) со стирилом, в котором положительный заряд локализован на стириле, представляет σ -карбокатионный комплекс Ni(I), находящийся в растворе в димерной форме:



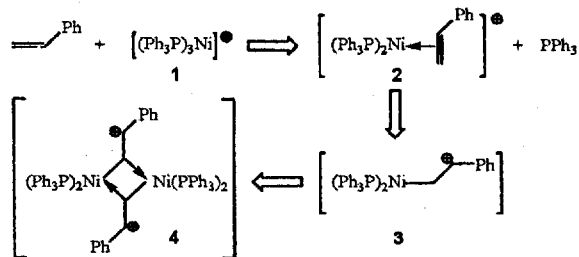
При последующем введении в систему сильного лиганда - триэтилфосфита (мольное отношение $P(OEt)_3 : Ni = 3$) в спектре ЭПР появляется сигнал ЭПР (рис. 14) от катионного комплекса $[(PPh_3)Ni(P(OEt)_3)_3]BF_4$, при этом в спектре ЯМР ^{13}C исчезает группа сигналов в области 156.9 м.д., а в спектре ЯМР 1H - исчезает сигнал с химическим сдвигом 9.96 м.д.

Полученные экспериментальные данные о строении карбокатионного комплекса Ni(I) позволяют предложить следующую наиболее вероятную схему 5 активации стирила на катионном комплексе $[Ni(PPh_3)_3]BF_4$:

Схема 5.

В схеме 5 не отображены противоионы BF_4^- .

В соответствие с предложенной схемой при взаимодействии стирила с катионным комплексом 1 происходит замещение фосфинового лиганда на



стирол с образованием π -комплекса 2, который, вследствие быстрой π - σ -перегруппировки и переноса положительного заряда с иона никеля на координированный стирилол, превращается в σ -карбокатионный комплекс 3. Ввиду координационной ненасыщенности σ -карбокатионный комплекс 3 образует диамагнитный димер 4 в растворе толуола.

5.3. Олигомеризация стирола на катионном комплексе Ni(I)

Введение избытка стирола (стирол : Ni = 200) в каталитическую систему

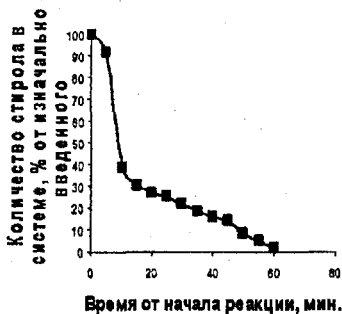


Рис. 16. Расход стирола в системе $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2$ (B:Ni = 4), температура реакции полимеризации $+10^\circ C$.

$Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2$ (B : Ni = 4), в которой никель находится в форме катионного комплекса $[Ni(PPh_3)_3]BF_4$, приводит к полимеризации стирола. Реакция протекает до полного исчерпания мономера (рис. 16). Полученный продукт представляет собой парафинообразную массу, в которой по данным ИК и ЯМР ^{13}C присутствуют концевые ненасыщенные группы, содержание которых

составляет 1-2 мол. % от общего количества звеньев стирола. Введение в реакционную массу новых порций свежего мономера приводит к возобновлению реакции практически с той же скоростью, вплоть до соотношения стирол : Ni = 800.



Рис. 17. Зависимость активности каталитической системы $Ni(PPh_3)_4 / BF_3 \cdot OEt_2$ (B : Ni = 4) в олигомеризации стирола от времени реакции $t = 23^\circ C$ (Ni : стирол : толуол = 1:800:1600).

Выходу системы на стационарную активность предшествует индукционный период, по-видимому, связанный с замещением фосфинового лиганда на стирол (рис. 17).

Наличие двух реакционных центров в σ -карбокатионном комплексе Ni(I) (α -углерод, связанный с переходным металлом, и β -углерод, на котором локализован положительный заряд) обеспечивает активированному стиrolу возмож-

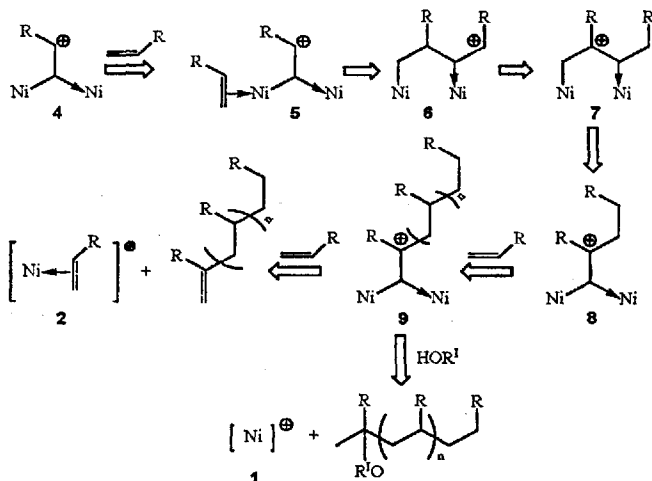
ность вступать в реакции по координационному и ионному механизмам. С использованием типичного теста на ионную полимеризацию — триэтиламина,

было показано, что реакция полимеризации стирола осуществляется по координационному механизму. Карбокатионный центр в активированном стироле проявляется в реакции нуклеофильного присоединения спиртов.

Совокупность результатов, полученных в данной работе, позволяет предложить следующую схему 6 реакций превращения ненасыщенных углеводородов, протекающих на катионных комплексах Ni(I).

В схеме 6 комплексы Ni(I) представлены фрагментарно – не отображены вторые связи металл-углерод в димерах Ni(I), а также противоионы BF_4^- и фосфиновые лиганды PPh_3 . В соответствии с предложенной схемой 6 при избытке мономера в реакционной смеси происходит его координация к димеру карбокатионного комплекса 4 путем, очевидно, замещения фосфинового лиганда и образование π -комплекса 5. Внедрение субстрата по связи металл-углерод приводит к удлинению углеродной цепочки, связывающей атомы никеля (6).

Схема 6.



На следующем этапе в результате гидридного переноса между смежными атомами углерода и локализации положительного заряда на β -углеродном атоме карбокатион в комплексе 7 принимает более устойчивую форму. После перемещения координационной связи металл-углерод с γ - на α -углеродный

атом (8) заканчивается цикл наращивания углеродной цепи на одно звено. Многократное повторение цикла приводит к образованию σ -карбокатионного комплекса 9 с олигомерной (полимерной) цепью. В комплексе 9, находящемся в равновесной π -форме, происходит замещение олигомера (полимера) на исходный мономер (2) и возвращение процесса к началу нового цикла. Комплекс 9, находящийся в равновесной σ -форме, может вступать также в реакции нуклеофильного присоединения по карбокатионному центру с образованием теломеров и регенерацией исходного катионного комплекса 1.

5.4. Олигомеризация этилена на стирольных комплексах Ni(I)

После напуска этилена в систему $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{стирол}$ ($\text{Ni} : \text{B} :$

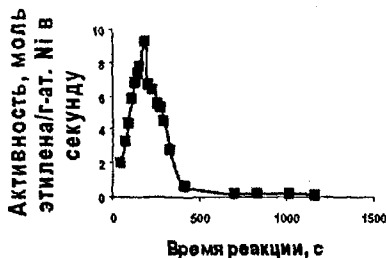


Рис. 18. Зависимость активности каталитической системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{Ni}:\text{B}:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:4:2$) в реакции олигомеризации этилена от времени реакции, $t = 23^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$.

стирол = 1 : 4 : 2) наблюдается активная его олигомеризация после небольшого индукционного периода (рис. 18). Снижение более чем на порядок потребности в кислоте Льюиса посредством предварительного формирования стирольного σ -карбокатионного комплекса Ni(I) в каталитической системе однозначно указывает на участие стирола или продуктов его превращения в формировании активного комплекса

олигомеризации этилена. Было показано, что и в этих условиях олигомеризация этилена осуществляется также на катионных комплексах Ni(I). Предложена димерная модель комплекса, в которой представлены одновременно стирольная и этиленовая ветви.

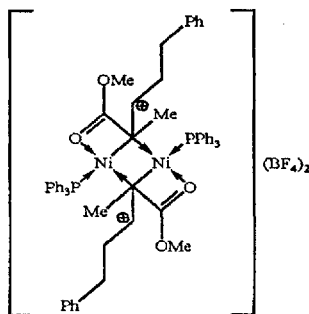
6. Влияние метилметакрилата, как модификатора катализатора, на молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации

Метилметакрилат (ММА) не олигомеризуется в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Добавление ММА к стиролу не приводит также к образованию сополимеров. Однако образцы полистирола, полученные в системе с ММА, обладают более высокой молекулярной массой и более узким

молекулярно-массовым распределением (ММР) по сравнению с продуктами полимеризации только стирола. Влияние MMA на полимеризацию стирола указывает на его участие в процессе формирования каталитически активного центра, что отражается на стадиях зарождения и обрыва полимерных цепей.

Ещё в большей степени проявляется влияние MMA на ММР в реакции олигомеризации этилена в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, модифицированной смесью стирол – MMA. Согласно полученным данным в этой системе резко возрастает доля высокомолекулярных олигомеров в продуктах олигомеризации этилена.

Исследовано методом ЯМР на ядрах ^{13}C превращение стирольного σ -карбокатионного комплекса никеля(I) под действием MMA. Показано, что после введения MMA в систему (молярное отношение $\text{MMA} : \text{Ni} = 2$) исчезает сигнал ЯМР с химическим сдвигом +156,9 м.д., принадлежащий σ -карбокатионному комплексу $\text{Ni}(\text{I})$ со стиролом и появляется уширенный сигнал ЯМР с центром при +190 м.д. Существенное смещение сигнала ЯМР в слабое поле указывает на уменьшение делокализации положительного заряда в новом карбокатионном комплексе. По-видимому, при взаимодействии MMA со стирольным σ -карбокатионным комплексом происходит внедрение MMA по связи $\text{Ni} - \text{C}$ с образованием следующей вероятной структуры:



Наличие метильной группы у α -углеродного атома в предлагаемой структуре обуславливает стерические препятствия для внедрения последующих молекул MMA или стирола, что проявляется в нулевой активности этих комплексов в олигомеризации MMA, а также в соолигомеризации MMA со стиролом.

При избытке стирола и эквимольных количествах MMA по отношению к никелю реализуются условия для образования карбокатионных комплексов смешанного состава, на которых, вероятно, и осуществляется олигомеризация стирола, а также этилена в системах, модифицированных смесью стирол – MMA.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено влияние последовательности введения компонентов на формирование в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{HOR}$ катионных комплексов $\text{Ni}(\text{I})$ или гидридных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$: показано, что в апротонных условиях $\text{Ni}(\text{O})$ количественно трансформируется в $\text{Ni}(\text{I})$.
2. Определена роль спиртов как промоторов каталитической системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: показано, что спирты, выполняя функции протонодоноров, не только способствуют формированию гидридов $\text{Ni}(\text{II})$, но и, главным образом, приводят к образованию сильных кислот Бренстеда, эффективно обеспечивающих координационную ненасыщенность катионным комплексам $\text{Ni}(\text{I})$ и гидридным комплексам $\text{Ni}(\text{II})$.
3. Выявлена зависимость активности каталитической системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{HOR}$ в олигомеризации этилена от условий ее формирования: показано, что система, в которой никель находится преимущественно в форме катионных комплексов $\text{Ni}(\text{I})$, более чем на порядок активнее системы, в которой никель находится в форме гидридных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$.
4. Получены новые данные (ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H) о карбокатионном комплексе $\text{Ni}(\text{I})$, образующемся при взаимодействии стирола с фосфиновым комплексом $\text{Ni}(\text{I})$ катионного типа $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$: показано, что положительный заряд локализован на координированном стироле и, предположительно, в равной мере перераспределен между β -углеродным атомом и фенильным кольцом.
5. Выявлено два реакционных центра в карбокатионном комплексе $\text{Ni}(\text{I})$: показано, что реакция полимеризации стирола происходит с участием α -углеродного атома карбокатионного комплекса $\text{Ni}(\text{I})$ (координационный катализ), а реакция теломеризации – с участием β -углеродного атома.
6. Предложен координационно-ионный механизм олигомеризации ненасыщенных углеводородов, в котором переносчиком каталитической цепи служит катион одновалентного никеля.

7. Выявлено влияние метилметакрилата на молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации в каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: показано, что с добавками метилметакрилата возрастает доля высокомолекулярных олигомеров в продуктах олигомеризации ненасыщенных углеводородов.

Список публикаций по теме диссертации

1. Крайковский П.Б., Сараев В.В., Матвеев Д.А., Зелинский С.Н., Ткач В.С. Изучение взаимодействия трибромида алюминия с комплексами тетраakis(трифенилфосфин)никеля(0) и тетраakis(триэтилфосфит)никеля(0). // Координац. химия. - 2003. - т.29, N 6. - с. 461-464.
2. V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, S. N. Zelinskiy, D. A. Matveev, A. I. Vilms, A. V. Rohin, K. Lammertsma. Influence of Alcohols on the Formation of the Nickel Complexes Active in Ethene Oligomerization in the Catalytic System $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. - Vol 236, N 1-2. – p. 125-131.
3. Сараев В.В., Крайковский П.Б., Анненков В.В., Вильмс А.И., Матвеев Д.А., Даниловцева Е.Н., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Ламмертсма К. Катионные комплексы одновалентного никеля – катализаторы полимеризации стирола. // Кинетика и катализ. – 2005. – т. 46, N5. - с. 757 - 763.
4. Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Annenkov V.V., Zelinskiy S.N., Matveev D.A., Vilms A.I., Danilovtseva E.N., Lammertsma K.. Catalysis of olefin oligomerization by Ni(I) complexes. // ARKIVOC. – 2005. – N XV. – P. 44-52.
5. Матвеев Д.А., Вильмс А.И., Федонина А.А., Кузаков А.С. Роль катионных комплексов Ni(I) и гидридных комплексов Ni(II) в каталитической олигомеризации этилена. // Вестник ИргТУ. – 2005. – т. 24, № 4. – с.120 – 123.
6. Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Matveev D.A., Zelinskii S.N. and Lammertsma K. EPR study of the oxidation reaction of nickel(0) phosphine complexes with Lewis and Brønsted acids // Inorganica Chimica Acta. – 2006. - V. 359. – P. 2314-2320.

Подписано к печати 02.05.2006 Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,25
Уч.-изд. л. 1,5 Тираж 100 экз. Зак. К1.

ИД № 06506 от 26.12.2001
Иркутский государственный технический университет
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83