

Министерство науки и образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Иркутский государственный университет»
Химический факультет

В. С. Ткач, Д. С. Суслов

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ:
*АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПРИМЕРЫ
ИХ ЭФФЕКТИВНОГО РЕШЕНИЯ***

Учебное пособие



УДК 541.128:541.49(075.)
ББК 24.54
Т48

Рекомендовано учебно-методической комиссией
химического факультета ИГУ

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. *Л. Б. Белых*
д-р хим. наук, проф. *Н. А. Корчевин*

Т48 **Ткач В. С.**

Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения : учеб. пособие / В. С. Ткач, Д. С. Суслов. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 148 с.

Основная цель учебного пособия — иллюстрация примеров эффективного решения таких проблем металлокомплексного катализа как самоорганизация каталитических систем, а также целенаправленное конструирование активных в превращении ненасыщенных углеводородов комплексов на основе Ni(0, I, II) в непосредственной взаимосвязи с основными положениями теории металлокомплексного катализа.

Предназначено для студентов химического факультета, а также магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, занимающихся исследованиями в области каталитического органического синтеза.

УДК 541.128:541.49(075.)
ББК 24.54

Учебное издание

Ткач Виталий Сергеевич, Суслов Дмитрий Сергеевич
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ:
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПРИМЕРЫ ИХ ЭФФЕКТИВНОГО РЕШЕНИЯ

Редактор Э. А. Невзорова

Темплан 2011. Поз. 85

Подписано в печать 22.09.11. Формат 60x90 1/16.

Уч.-изд. л. 5,4 . Усл. печ. л. 9,2. Тираж 50 экз. Заказ 112

Издательство ИГУ

664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36

© Ткач В. С., Суслов Д. С., 2011
© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2011

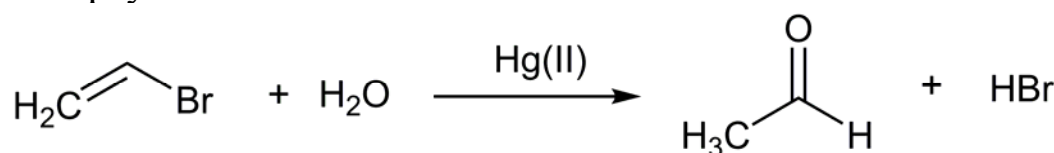
ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Природа действия металлокомплексных катализаторов (общая характеристика)	6
2. Основные положения теории металлокомплексного катализа	7
2.1. Современное определение понятия «катализ».....	7
2.2. Термодинамические границы применения катализаторов	9
2.3. Механизмы активации в гомогенном катализе.....	11
2.4. Общая характеристика лигандов в комплексах переходных металлов, используемых в катализе.....	16
2.5. Требования к структуре активных комплексов в металлокомплексном катализе	33
2.6. Характеристика основных элементарных стадий каталитических циклов с участием металлокомплексных катализаторов	36
2.7. Базовый принцип классификации металлокомплексных катализаторов	46
Использованная и рекомендуемая литература	56
3. Координационно-химические аспекты природы действия металлокомплексных катализаторов на основе комплексов Ni (II, I, 0) в превращении ненасыщенных углеводородов	58
3.1. Каталитические системы Циглера – Натта на основе комплексов Ni (II) и алюминийорганических соединений ...	58
3.2. Примеры альтернативного решения проблемы формирования активных в олигомеризации алкенов комплексов Ni(II)	72
3.3. Возможные механизмы ди- и олигомеризации алкенов, протекающих под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля	87
3.4. Самоорганизация каталитических систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I, 0) в превращении α -алкенов	105
3.5. Формирование катализаторов превращения алкенов на основе комплексов Ni(II, I, 0) и VF_3OEt_2	128
Приложения	143

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы являются ключевым звеном подавляющего числа технологий в области химических производств. Металлокомплексный катализ на основе соединений переходных металлов — относительно молодой, но динамично развивающийся раздел науки о катализе. Объединяя достоинства биокатализаторов, созданных природой в процессе эволюции и характеризующихся высокой селективностью, активностью, мягкими условиями функционирования, с достоинствами гетерогенных катализаторов, характеризующихся относительной доступностью и стабильностью, металлокомплексные катализаторы становятся определяющим фактором революционного прорыва в области создания новых энерго- и материалосберегающих, экологически чистых химических технологий, отвечающих требованиям XXI в.

Предыстория рождения металлокомплексного катализа как самостоятельного раздела науки о катализе, безусловно, связана с историей развития металлоорганической химии. Это наглядно проиллюстрировано в приложениях 1 и 2. В дополнение к приложению 1 необходимо также отметить, что одним из первых примеров целенаправленного использования металлоорганического соединения в катализе является открытая российскими химиками Э. Линнеманом, К. М. Зайцевым, Г. Н. Глинским (1881 г.) реакция гидролиза винилбромида, протекающая в присутствии ацетата ртути:



М. Г. Кучеров предположил, что образование уксусного альдегида в этой реакции происходит в результате присоединения H_2O к ацетилену, образующемуся после отщепления HBr от винилбромида. Это предположение о катализе реакции гидратации

ацетиленом солями ртути (II) легло в основу промышленного способа получения ацетальдегида.

В ряду первых открытий в этой области необходимо также отметить каталитическую димеризацию ацетиленом, описанную английским химиком Ю. Ньюлендом (1928 г.) и протекающую в присутствии комплекса одновалентной меди. Это открытие заложило основы разработки промышленных способов синтеза хлоропрена и ряда других органических полупродуктов.

Официальной датой рождения металлокомплексного катализа является 1953 г., когда К. Циглером была осуществлена полимеризация этилена в присутствии катализаторов на основе галогенидов Ti и алюминийорганических соединений. В 1955 г. Д. Натта в присутствии аналогичных катализаторов впервые осуществил полимеризацию пропилена в изотактический полипропилен. Авторы этих открытий в 1963 г. были удостоены Нобелевской премии. В последующие годы бурного развития металлокомплексного катализа за новые выдающиеся открытия в этой области Нобелевские премии присуждались:

1. Д. Уилкинсону и Э. О. Фишеру (1973 г.) «За новаторскую, проделанную независимо друг от друга работу в области химии металлоорганических, так называемых, сэндвичевых соединений»;

2. У. С. Ноулесу и Р. Нойрой «за их работу по хирально катализируемым реакциям гидрирования» и К. Б. Шарплессу «за его работу по хирально катализируемым реакциям окисления» (2001 г.);

3. И. Шовену, Р. Шроку, Р. Граббсу (2005 г.) «За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе»;

4. Р. Хеку, Э. Нэгиси, А. Судзуки (2010 г.) «За разработку новых, более эффективных путей соединения атомов углерода друг с другом с целью построения сложных молекул».

1. ПРИРОДА ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА)

Для металлокомплексных катализаторов понятие «природа каталитического действия» объединяет совокупность факторов, которые определяют их эффективность в процессах превращения органических, элементоорганических и неорганических молекул.

Эффективность металлокомплексных катализаторов, в свою очередь обусловлена селективностью, стабильностью, активностью и технологичностью процессов их формирования и функционирования.

Ключевыми факторами, определяющими природу каталитического действия металлокомплексных катализаторов, являются состав и структура активных комплексов, формируемых, как правило, на основе различных по составу и строению относительно стабильных исходных соединений переходных металлов. При этом природа активных комплексов, в свою очередь, определяет базовый набор элементарных стадий каталитических циклов, состав продуктов каталитических реакций и селективность процессов по целевым продуктам.

На стабильность и активность металлокомплексных катализаторов, кроме состава и строения активных комплексов, могут влиять и другие факторы, в том числе условия функционирования активных комплексов (среда, температура, давление), состав и строение неактивных предшественников, находящихся в равновесии с активными комплексами, механизмы распада и регенерации активных комплексов, обусловленные потенциальными возможностями систем участвовать в процессах самоорганизации.

Существенными факторами, влияющими на эффективность металлокомплексных катализаторов, обусловленную их технологичностью, являются исходный состав каталитических систем, маршруты формирования активных комплексов, непосредственно связанные с исходным составом каталитических систем, а также методология реализации этих маршрутов, связанная с формированием активных комплексов в одну стадию, *in situ* или поэтапно, с выделением ключевых интермедиатов на промежуточных стадиях.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

2.1. Современное определение понятия «катализ»

С явлением катализа на бытовом уровне человечество знакомо с древних времён. Характер этого знакомства, прежде всего, связан с производством вина, спирта, уксуса, кисломолочных продуктов посредством брожения. Открытие в средние века процесса получения диэтилового эфира из этилового спирта в присутствии серной кислоты является иллюстрацией удачного примера синтеза эффективного средства для наркоза. Начиная с XIX в. стали накапливаться примеры, в которых по наблюдениям исследователей химические процессы протекали только в присутствии определённых веществ, не входящих в конечный продукт и не меняющих при этом своих свойств.

На этом этапе к числу наиболее важных открытий, способствовавших формированию катализа как самостоятельного раздела химической науки, можно отнести следующие примеры:

1. Влияние оксидов азота на окисление сернистого ангидрида до серного ангидрида, используемого в производстве серной кислоты, открытое французскими учёными Клеманом и Дезормом (1806 г.)

2. Действие серной кислоты в процессах превращения крахмала в декстрин и глюкозу, открытое Кирхгоффом (1811–1814 гг.)

3. Окисление этилового спирта до уксусной кислоты в присутствии губчатой платины (Дэви, 1820 г.)

На основании этих примеров и ряда других, им подобных, Митчерлих (1834 г.) ввёл понятие «контактные реакции». На следующем этапе (1836 г.) шведский химик Берцелиус впервые использовал термин «катализ». В частности, он написал: «Доказано, что различные простые и сложные тела, растворимые и нерастворимые, обладают свойством оказывать на другие тела действие, весьма отличное от химического сродства. Они производят в этих телах разложение на составные элементы, а также вызывают раз-

личные новые сочетания этих элементов. При этом сами остаются неизменными. Эта новая сила, до сих пор остававшаяся неизвестной, свойственна как органической, так и неорганической природе».

Разложение (по-гречески – *καταλύειν*), т. е. катализ.

В определении катализа как явления, предложенного Берцелиусом, содержится, по существу, указание о существовании неизвестной каталитической силы, природа которой была непонятна. При этом Берцелиус полагал, что без катализатора химические реакции вообще не могут протекать. Однако в 1850 г. на примере гидролиза сахара в присутствии минеральных кислот Вильгельми показал, что роль катализатора сводится к увеличению скорости реакции, которая в принципе может протекать и без него. В работах Оствальда (за 1884–1901 гг.) это положение было отмечено неоднократно. В конечном итоге оно послужило основой для следующей формулировки:

Катализатор — это вещество, которое, не входя в конечный продукт химической реакции, изменяет ее скорость. Такая формулировка допускала возможность существования как положительного (увеличение скорости), так и отрицательного (уменьшение скорости) катализа. Однако к настоящему времени нет ни экспериментального, ни теоретического обоснования, позволяющего предполагать возможность в присутствии катализатора замедления химического взаимодействия между молекулами путём увеличения энергии активации или уменьшения предэкспоненты в уравнении Аррениуса. Руководствуясь этими данными (или их отсутствием), комиссия по терминологии IUPAC рекомендовала исключить термин «отрицательный катализ» из употребления.

В ряде учебников и монографий последних десятилетий можно найти несколько определений термина «катализ», отражающих наиболее существенные признаки этого явления.

Обобщая их совокупность, можно привести следующее определение для катализа как явления. «Катализ — это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с субстратами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав».

2.2. Термодинамические границы применения катализаторов

Современная версия термина «катализ» позволяет определить очевидные термодинамические границы проявления катализа как явления.

В соответствии со вторым законом термодинамики, представленным в форме $dG \leq 0$ при T и $P = \text{const}$ или $dF \leq 0$ при T и $V = \text{const}$ (соответственно при отсутствии полезной работы, в том числе работы электрических сил, поверхностного натяжения и др., когда $\delta A' = 0$), самопроизвольные химические превращения термодинамически разрешены только при условии уменьшения свободной энергии, а именно потенциала Гиббса G при постоянных значениях P и T , или потенциала Гельмгольца F при постоянных значениях V и T . При этом выражения $dG = 0$ (при T и $P = \text{const}$) и $dF = 0$ (при T и $V = \text{const}$) являются характеристикой равновесного состояния системы. Это наглядно иллюстрирует анализ изотермы Вант – Гоффа для одного пробега химической реакции вблизи химического равновесия.

Когда в условиях реального химического процесса, где участвуют десятки или сотни тысяч молей веществ, и химическому равновесию предшествует только один пробег, соответствующий взаимодействию исходных веществ в количестве стехеометрических коэффициентов, то можно принять следующие условия:

$$T = \text{const} \text{ и } P = \text{const};$$

при этом $\Delta G_T = 0$; тогда $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$,

где K_a – термодинамическая константа равновесия.

В свою очередь ΔG_T^0 характеризует изменение свободной энергии Гиббса химической реакции, протекающей до конца, и может быть вычислено без затруднений на основании справочных данных физико-химических величин.

Таким образом, термодинамика определяет лишь возможность протекания химического процесса и равновесный состав по завершении процесса. Реальное изменение состава химической системы во времени зависит от кинетики процесса. Эта зависимость обусловлена тем, что химические превращения веществ сопровождаются преодолением потенциального барьера, численно равного энергии активации элементарного химического акта.

По существу, активационный барьер является основным препятствием для химического превращения исходных веществ в продукты при соударениях.

Так как участие катализаторов в процессах превращения исходных веществ в продукты не связано с изменением свободной энергии термодинамической системы, то катализаторы не могут инициировать процессы, запрещённые термодинамически. При участии катализатора нельзя влиять на характер равновесного состояния системы участвующей в химическом процессе.

Следовательно, можно отметить:

1. В присутствии катализаторов не могут протекать химические реакции, запрещённые термодинамически.

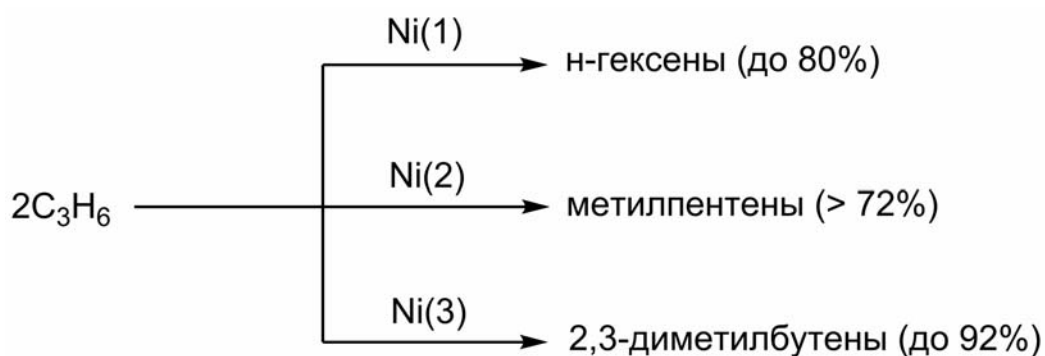
2. Катализаторы не могут изменять химическое равновесие.

3. В присутствии катализаторов может увеличиваться скорость как прямой, так и обратной реакции, т. е. может увеличиваться скорость достижения химического равновесия.

4. Если химическая реакция одновременно протекает по ряду маршрутов, то катализатор может влиять на увеличение скорости одного из маршрутов или некоторых из общего ряда. Эта характеристика является одним из важнейших свойств катализа, которое даёт возможность для многомаршрутных химических процессов избирательно увеличивать при участии катализатора скорость одной химической реакции из множества термодинамически разрешённых. Такое свойство катализатора называется селективностью.

Пример 1

Димеризация пропилена в гексены в присутствии никелевых катализаторов Циглера – Натта



где Ni(*i*) — никелевый катализатор состава: **Ni(1)**: Ni(acac)₂/AlEt₃; **Ni(2)**: Ni(acac)₂/PPh₃/AlEt₂Cl; **Ni(3)**: Ni(acac)₂/PCy₃/AlEt₂Cl.

При оценке селективности различают два варианта:

1. Дифференциальная селективность катализатора – определяется отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей образования продуктов по всем направлениям.

2. Интегральная селективность катализатора – определяется отношением количества целевого продукта к общей сумме продуктов, образованных по всем направлениям.

Для катализаторов скорость является также критерием оценки такой важной характеристики, как активность. Мерой каталитической активности в гомогенном катализе является скорость химического процесса, отнесённая к единице количества катализатора, введённого в реакционную среду.

Следующие две обязательные характеристики катализаторов отражают их потенциальную востребованность не только в практике лабораторных исследований, но и непосредственно производством. В этом ряду первая характеристика иллюстрирует общее количество целевых продуктов, полученных на единицу катализатора, и обычно выражается числом оборотов, с размерностью моль продукта/г-атом переходного металла. Вторая – непосредственно связана с потенциальным уровнем технологичности катализатора при его внедрении и последующей эксплуатации в условиях реального производства. Это обстоятельство, как правило, является решающим.

2.3. Механизмы активации в гомогенном катализе

В настоящее время существует несколько вариантов классификации катализа и катализаторов.

Один из вариантов классификации катализа связан с особенностями химического взаимодействия реагирующих веществ непосредственно с катализатором. При этом используют принцип разделения каталитических реакций на две группы, заимствованный из химической кинетики. Для некаталитических химических реакций протекание процесса всегда связано с разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых связей в продуктах реакции. При этом могут быть реализованы два механизма — гомолитический и гетеролитический. Реакции, при которых разрыв и образование двух электронных пар происходят без непосредственного их разрушения, называются гетеролитиче-

скими. Химические реакции, при протекании которых разрываются электронные пары и образуются новые электронные пары, называются гомолитическими. Эти представления переносятся и на катализ. При *гомолитическом* катализе промежуточное взаимодействие субстратов с катализатором протекает по *гомолитическому* механизму, при *гетеролитическом* катализе – по *гетеролитическому* механизму.

Следующий вариант классификации основан на функциональности катализаторов. При этом различают моно-, би- и полифункциональные катализаторы. Катализаторы содержащие преимущественно один тип активных центров, называют монофункциональными. Если катализатор содержит два или более типов активных центров, которые ускоряют совершенно различные реакции, то такой катализатор называют би- или полифункциональным.

Третий вариант классификации катализаторов, более общий и широко используемый, учитывает их фазовое состояние. При этом выделяют следующие типы катализа и катализаторов.

1. Гомогенный катализ.

Этот тип катализа характеризуется тем, что катализатор находится в реакционном объеме, иногда в газообразном, но чаще — в растворенном, молекулярно-дисперсном состоянии.

2. Гетерогенный катализ.

Этот катализ представляет процессы, протекающие в системах, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. При этом, как правило, катализатор представляет твердое вещество. Напротив, реагирующие вещества находятся в газообразном или жидком состоянии.

3. Микрогетерогенный катализ.

Эта область катализа занимает промежуточное место между гомогенным и гетерогенным катализом. Границы размеров микрогетерогенных катализаторов определяются достаточно условно, от 1 до 30 нм. При этом частицы с размером 1–2 нм относят к большим кластерам, 2–10 нм — к гигантским кластерам, 10–30 нм — к коллоидным металлам. В последние годы эта область катализа получила название — *наноразмерный* катализ. К этому типу катализа можно также отнести и ферментативный катализ. Эта область катализа представлена ферментами или энзимами, имеющими сложную белковую структуру. Большинство химических процессов, протекающих в живой клетке, являются каталитическими.

В семидесятые годы XX столетия, характеризующиеся интенсификацией исследований в области катализа комплексами переходных металлов, был введен термин «металлокомплексный катализ». В своей основе металлокомплексные катализаторы являются высокоорганизованными структурами, в которых центральный атом переходного металла может быть стабилизирован органическими и (или) элементарноорганическими лигандами, содержащими гетероатомы (O, S, N, P и др.) в качестве структурных элементов для связи с переходным металлом. Это замечание в полном мере относится и к характеристике металлокомплексных катализаторов, формируемых на основе комплексов никеля в различных степенях окисления и рассмотренных в данном учебном пособии при описании примеров решения ряда актуальных проблем металлокомплексного катализа в области каталитического органического синтеза. При этом было установлено, что активные комплексы, формируемые на основе комплексов Ni(0), Ni(I) и в ряде случаев Ni(II), находятся безусловно в растворах в молекулярно-дисперсном состоянии. Поэтому для общей характеристики природы действия подобных катализаторов целесообразно, прежде всего, проанализировать механизмы активации в гомогенном катализе.

Для химических реакций, в том числе и гомогенных, протекающих в рамках определенных термодинамических границ, уравнение скорости, в соответствии с основным законом химической кинетики — законом действующих масс Гульдберга и Ваге, может быть записано следующим образом:

$$r = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \prod_i C_i^{n_i},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, C_i — концентрация i -компонента, n_i — порядок реакции по i -компоненту.

В соответствии с приведенным уравнением скорость химической реакции в присутствии катализатора формально может быть увеличена за счет увеличения k_0 и уменьшения E .

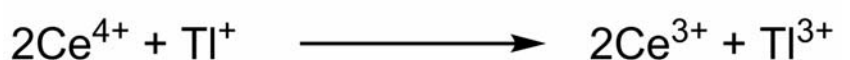
При анализе этой проблемы в рамках теории активных столкновений константа скорости химической реакции может быть записана как произведение двух величин: $k_0 = P \cdot Z$, где Z — число активных столкновений, P — энтропийный множитель. Большинство известных химических реакций по своей природе

являются бимолекулярными. Число мономолекулярных реакций, напротив, относительно невелико. При этом тримолекулярные реакции могут рассматриваться как редкое исключение.

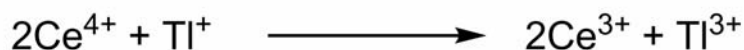
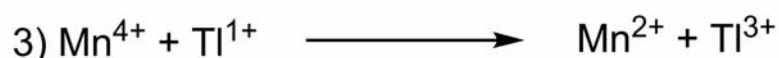
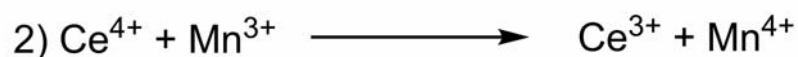
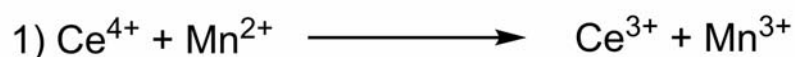
Для тримолекулярных реакций в присутствии катализатора вероятность числа активных столкновений может существенно возрасти в результате изменения маршрута реакции. Это можно продемонстрировать на примере следующей тримолекулярной реакции:



Эта тримолекулярная реакция в водном растворе протекает по уравнению:



В присутствии катализатора — Mn^{2+} реакция протекает по новому маршруту, в три этапа:



На всех стадиях в присутствии катализатора реакция является бимолекулярной, вероятность активных столкновений возрастает.

В уравнении $k_0 = P \cdot Z$ энтропийный множитель $P = e^{\Delta S^\ddagger / R}$ также может существенно влиять на константу скорости химической реакции, когда при координации молекул субстрата к центральному иону металла в активном комплексе реализуются стереоспецифические эффекты. Но основной вклад в увеличение скорости химической каталитической реакции обусловлен уменьшением энергии активации (рис. 1, 2 и табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление энергий активации каталитической и некаталитической реакций

Реакция	$E_{\text{некат.}}$, кДж/моль	Катализатор	$E_{\text{кат.}}$, кДж/моль	$E_{\text{некат.}} - E_{\text{кат.}}$, кДж/моль	$r_{\text{кат.}}/r_{\text{некат.}}$ при 373 К
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	251	Pt	63	188	$3,4 \cdot 10^{14}$
		Pd	92	159	$1,6 \cdot 10^{12}$
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	326	W	163	163	$3,3 \cdot 10^{12}$
		Mo	176	150	$3,3 \cdot 10^{11}$
		Fe	159	167	$67 \cdot 10^{12}$
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	Au	105	79	$1,2 \cdot 10^6$
		Pt	125	125	$3,9 \cdot 10^9$

Для мономолекулярной реакции на стадии активации химическая реакция из мономолекулярной в присутствии катализатора формально переходит в бимолекулярную. Изменяются маршрут и механизм активации, уменьшается также энергия активации, и этот вклад является определяющим

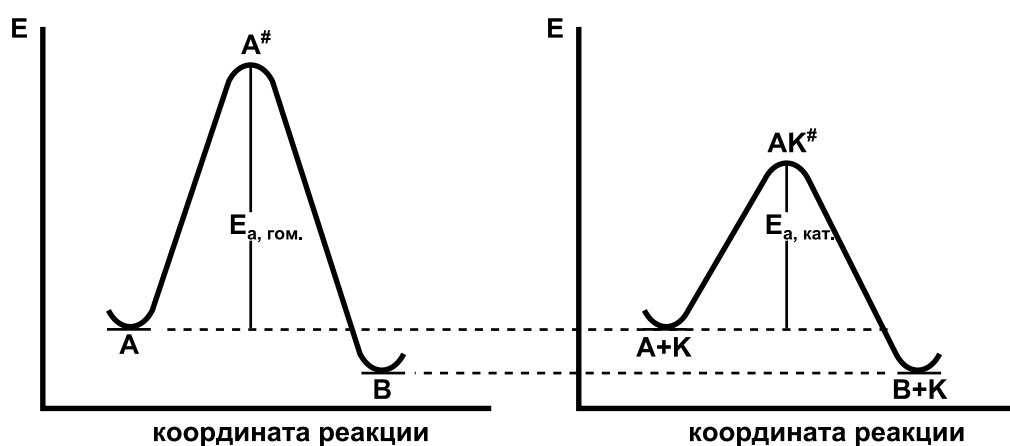


Рис. 1. Энергетический профиль мономолекулярной реакции

Для бимолекулярной химической реакции в присутствии катализатора может увеличиваться число бимолекулярных стадий. Но, при этом, для каждой новой бимолекулярной стадии энергия активации меньше энергии активации для гомогенной некаталитической реакции.

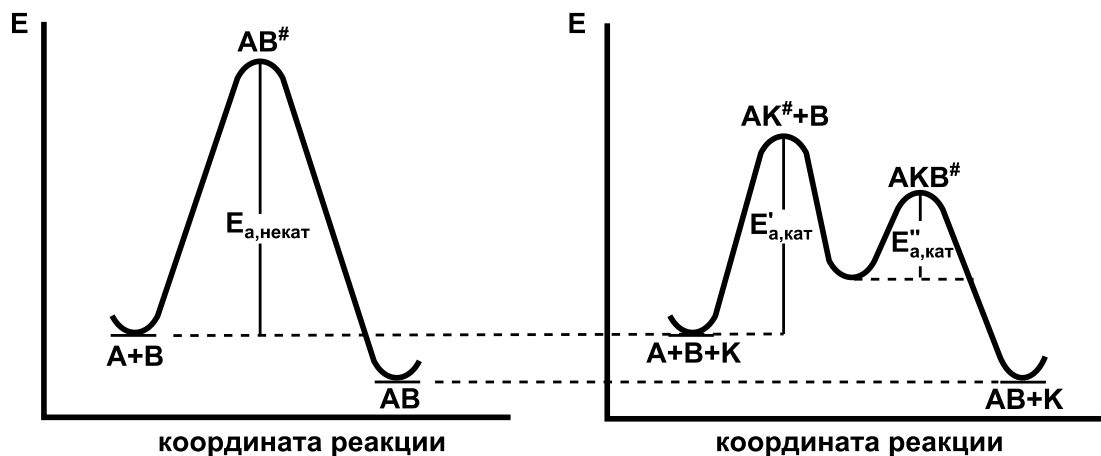


Рис. 2. Энергетический профиль бимолекулярной реакции

В заключение ещё раз можно отметить следующее. В гомогенном катализе уменьшение энергии активации, по существу, связано с изменением маршрута химической реакции. При этом катализатор участвует в химическом процессе как специфический реагент, выходящий из промежуточных взаимодействий в конце процесса химически неизменным.

2.4. Общая характеристика лигандов в комплексах переходных металлов, используемых в катализе

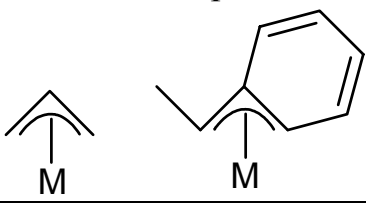
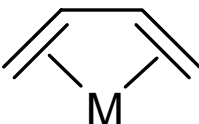
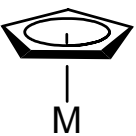
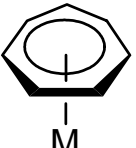
Учитывая приоритетную роль металлокомплексных катализаторов в каталитическом органическом синтезе, в данном учебном пособии при классификации лигандов в координационной сфере переходного металла были использованы два принципа. В соответствии с этими принципами название любого лиганда определяется природой формального органического лиганда, а также числом электронов лиганда, которые участвуют в образовании связи лиганда с переходным металлом (табл. 2). Это правило распространяется и на лиганды, которые по своей природе могут быть элементарноорганическими или неорганическими.

Правило 18 электронов

Это правило эмпирическое, сформулировано на основании наблюдения о том, что большинство устойчивых при комнатной температуре комплексов переходных металлов с органическими, карбонильными, гидридными лигандами имеют в валентной оболочке металла 18 электронов.

Правило. Устойчивым комплексам переходных металлов соответствуют их валентные оболочки, содержащие формально 18 электронов.

Таблица 2

Число электронов лиганда, участвующего в связи M-L	Тип лиганда	Примеры органических групп (элементарорганических или неорганических групп)
1	Ил	алкил, арил (Cl, CN, H) $\text{H}_3\text{C}-\text{M}$ $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
2	Ен	алкены, винилароматические углеводороды и т. д. (PR_3 , CO) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ar}$ M M
3	Енил	π -аллил и его производные 
4	Диен	Бутадиен, циклобутадиен 
5	Диенил	Циклопентадиенил 
6	Триен	Циклогептатриен
7	Триенил	Циклогептатриенил 

Соответствие комплексов переходных металлов правилу 18 электронов определяют подсчетом электронов в валентной оболочке металла (по формальным признакам):

1. Взять число электронов в валентной оболочке свободного атома металла и добавить или вычесть число электронов, соответствующее общему заряду комплекса (для удобства число электронов в валентной оболочке различных переходных металлов представлено в табл. 3):

L_nFe^{1+}	$8 - 1 = 7$ электронов
L_nFe^0	8 электронов
L_nFe^{1-}	$8 + 1 = 9$ электронов

2. Суммировать число электронов, которые лиганды формально предоставляют металлу в соответствии с классификацией, и прибавить эту сумму к числу электронов у металла (пункт 1).

Пример 2



$$Fe^+ = 8 - 1 = 7; \pi - C_5H_5 = 5; (CO)_2 = 4; C_2H_4 = 2; \Sigma = 18.$$

Таблица 3

Число электронов валентной оболочки для некоторых переходных металлов

Формальный заряд комплекса	Ti Zr Hf	V Nb Ta	Cr Mo W	Mn Tc Re	Fe Ru Os	Co Rh Ir	Ni Pd Pt
0	4	5	6	7	8	9	10
1	3	4	5	6	7	8	9
2	2	3	4	5	6	7	8
3	1	2	3	4	5	6	7

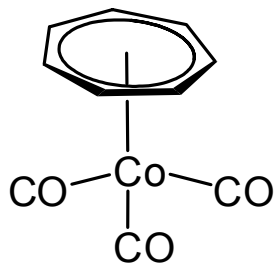
Пример 3

$C_7H_7Co(CO)_3$ — циклогептатриенилтрикарбонил кобальта.

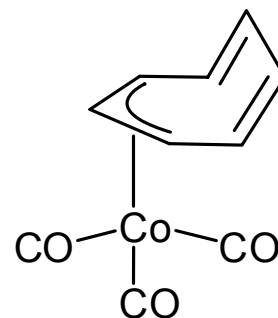
Получить кристалл этого комплекса не удалось, поэтому нет точных данных о строении комплекса на основе рентгенострук-

турного анализа. Структура комплекса переходного металла можно предсказать на основании правила 18 электронов.

При формальном подсчете: $\Sigma = 9 + 7 + 3 \times 2 = 22$. Это противоречит правилу 18 электронов. Необходимо предполагать, что C_7H_7 выступает как трехэлектронный лиганд:



(I)



(II)

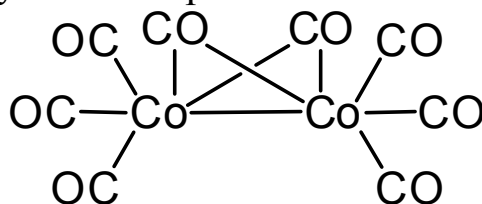
Из двух альтернативных структур, структура II соответствует правилу 18 электронов.

Пример 4

$Mn_2(CO)_{10}$ — декакарбонилдимарганца является двухатомным кластером: $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$.

Два атома Mn выступают по отношению друг к другу как одноэлектронные лиганды, связь Mn–Mn подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

$Co_2(CO)_8$; комплекс газообразный, но правило 18 электронов позволяет предположить связь Co–Co. С этим выводом согласуются и данные об отсутствии парамагнетизма.



Область применения правила 18 электронов

Для качественной оценки области применения правила 18 электронов можно проанализировать энергетическую диаграмму изменения энергии валентных орбиталей переходных металлов первого ряда (рис. 3):

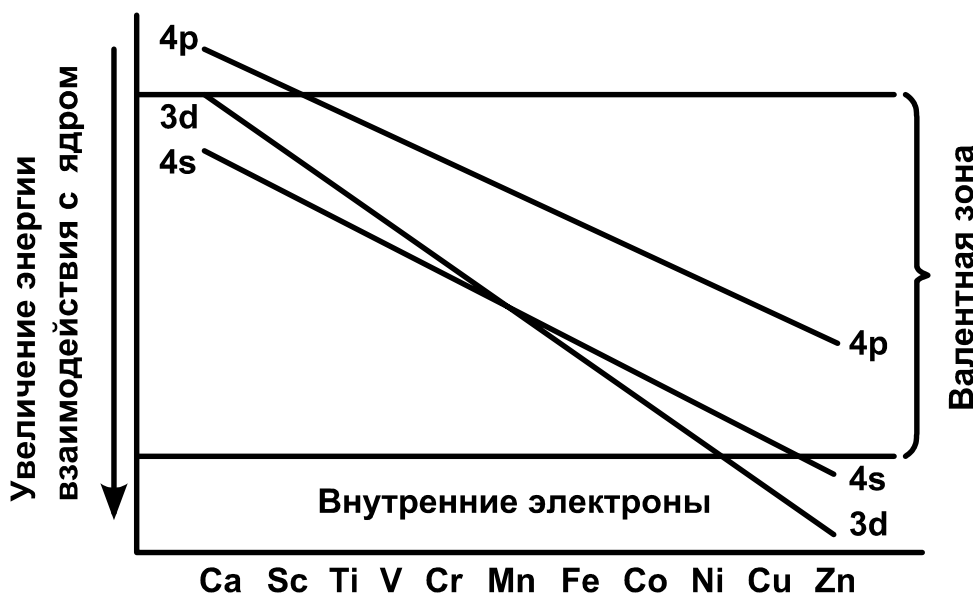


Рис. 3. Изменение энергии валентных орбиталей переходных металлов первого ряда

1. 3d- и 4p-орбитали металлов начала переходного ряда высоки по энергии и не могут играть важную роль в образовании связи металл–лиганд.

2. В ряду Ni, Cu, Zn энергия d-орбиталей ниже уровня валентной зоны. В этом случае 3d-орбитали можно рассматривать как внутренние. Они, как правило, уже заполнены и не являются валентными, по существу, они не могут эффективно участвовать в образовании связи M–L.

3. Для металлов середины переходного ряда: V, Cr, Mn, Fe, Co, — энергия 3d-орбиталей, 4s- и 4p-орбиталей находится в валентной зоне. Все три типа орбиталей могут принимать существенное участие в образовании связи M–L.

4. Для любых переходных металлов возникновение положительного заряда на атоме металла понижает энергию всех валентных орбиталей. При этом увеличивается разница в уровне энергии между 3d-орбиталями, 4s- и 4p-орбиталями.

На основании приведенных данных можно на качественном уровне рассмотреть область применения правила 18 электронов:

1. Правило 18 электронов должно выполняться для металлов середины переходного ряда: V, Cr, Mn, Fe, Co, — в низких, нулевых и отрицательных валентных состояниях. В высоких степенях окисления могут быть исключения, связанные со стерическими факторами.

Пример 5

$[\text{Cr}(\text{CO})_9]^{6+}$, катион такого состава неизвестен, так как требует координационного числа = 9.

Пример 6

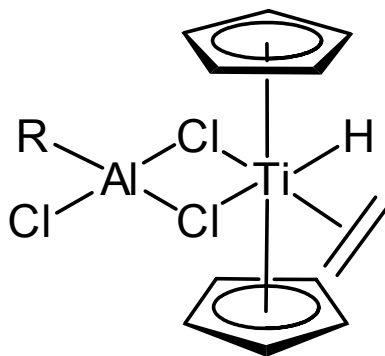
$\text{V}(\text{CO})_6$, $\Sigma = 5 + 6 \times 2 = 17$. Ванадий образует 17-электронный мономерный парамагнитный комплекс, но не димерный, 18-электронный, типа $[\text{V}(\text{CO})_6]_2$, который был бы диамагнитный и подчинялся бы правилу 18 электронов.

2. Правило 18 электронов может не соблюдаться для металлов начала переходного ряда в низких степенях окисления и для металлов конца переходного ряда в высоких степенях окисления.

3. Для металлов начала переходного ряда правило 18 электронов может соблюдаться в высоких степенях окисления. Это происходит в результате увеличения энергии взаимодействия валентных орбиталей с ядром и переходом их в валентную зону.

Пример 7

Гипотетическая структура активного в полимеризации ненасыщенных углеводородов комплекса:



$\text{Ti} = 4$; $2\text{Cp} = 10$; $2\text{Cl} = 1(\mu\text{-связь})$; $\text{H} = 1$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 2$; $\Sigma = 18$.

4. Правило 18 электронов может соблюдаться для металлов конца переходного ряда в нулевых степенях окисления.

Пример 8

$\text{Ni}(\text{CO})_4$; $\text{Ni} = 10$; $(\text{CO})_4 = 8$; $\Sigma = 18$

Для металлов конца переходного ряда могут быть исключения, при которых чаще соблюдается правило 14–16 электронов (Толман). При этом 1 или 2 вакантные, несвязывающие, высоколежащие p-орбитали могут не участвовать в связывании с лиган-

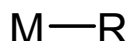
дами без ущерба для стабильности комплексов переходных металлов. Для Ni и Pd известны стабильные 16 электронные комплексы; для Cu — 14 электронные: например, $(PR_3)_2Pd(CH_3)_2$ или $(PR_3)Cu(CH_3)$.

Комплексы переходных металлов с одноэлектронными органическими лигандами

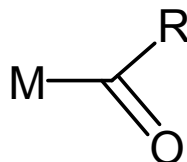
Для комплексов переходных металлов характер связи лиганда с металлом для одно- и двухэлектронных лигандов имеет принципиальные различия. Для остальных лигандов — это, по существу, комбинация первых двух типов.

Классификация по типу органического лиганда

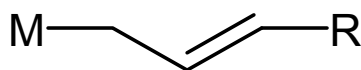
1. Углеводородные алкильные или арильные комплексы:



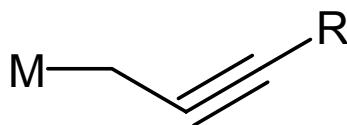
2. Углеводородные ацильные комплексы:



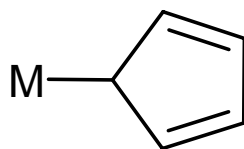
3. σ -Алкенильные комплексы:



4. Ацетиленидные или алкинильные комплексы:



5. σ -Циклопентадиенильные комплексы:

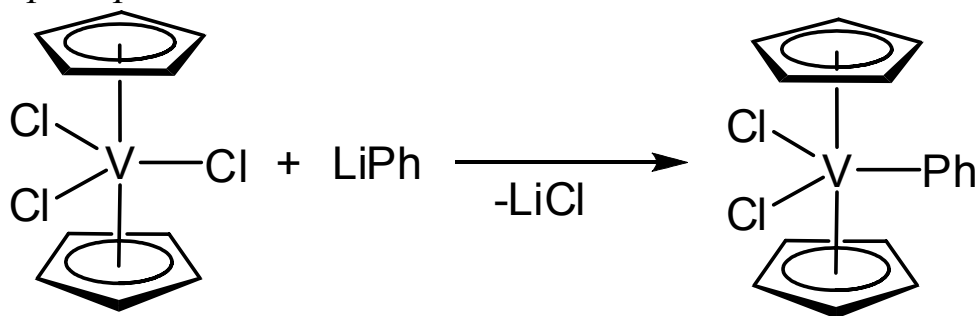


В представленной выше классификации проиллюстрированы примеры органических лигандов часто реализуемых в интермедиатах каталитических циклов. Среди приведенных примеров наиболее широко известны комплексы переходных металлов с углеводородными алкильными или арильными лигандами. Среди них, в свою очередь, комплексы типа M-R обычно со стабилизирующими лигандами типа PR_3 , CO и т. п., а также «чистые» алкильные и арильные комплексы, алкил- и арилгалогениды.

Общие методы получения

1. Синтез из реактивов Гриньяра или органических производных щелочных металлов. В качестве исходных используют галогениды комплексов переходных металлов.

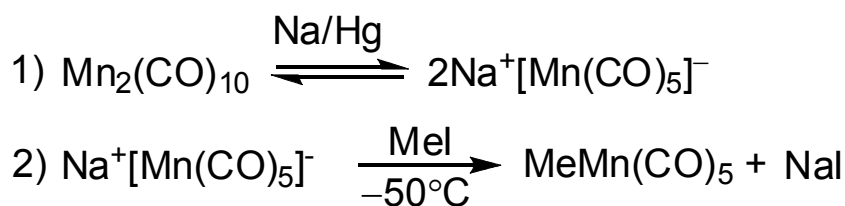
Пример 9



2. Синтез из анионных комплексов переходных металлов и органических галогенпроизводных

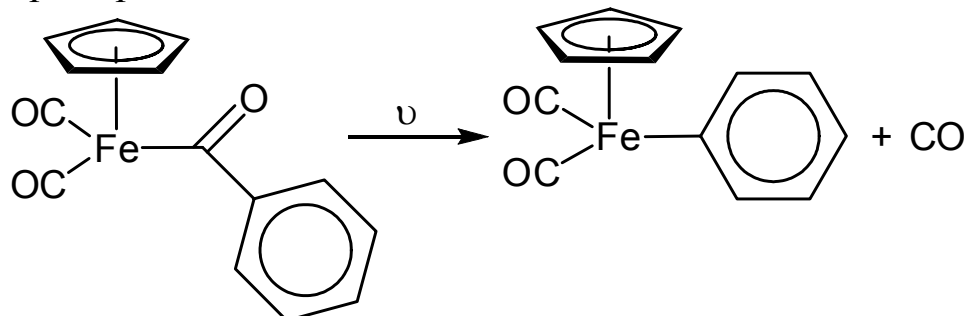
Пример 10

К комплексу переходного металла в тетрагидрофуране при $-50 \dots -70^\circ\text{C}$ добавляют 2%-ную амальгаму Na/Hg. При этом образуются устойчивые анионы. Затем добавляют алкил- или арил-галогениды.



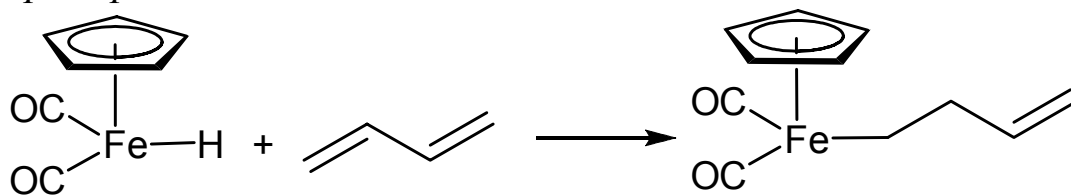
При формировании связи М–Ar использование комплексов переходных металлов со смешанными СО и Ср лигандами, в качестве исходных, приводит к очень низким выходам (3–5 %). Тогда синтез можно провести через промежуточные ацильные производные (более стабильные) при последующем термическом или фотохимическом декарбонилировании.

Пример 11



3. Синтез на основе гидридов комплексов переходных металлов.

Пример 12

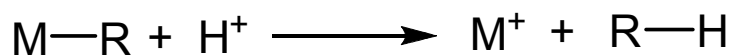


4. Использование алкил- и арилпроизводных Al, Zn, Cd, Pb.

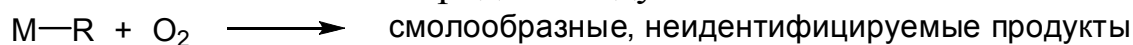
Некоторые химические свойства комплексов переходных металлов с одноэлектронными органическими лигандами

Ниже рассмотрены свойства комплексов переходных металлов, обусловленные наличием одноэлектронных органических лигандов, которые, прежде всего, определяют их стабильность или участие в элементарных стадиях каталитических циклов.

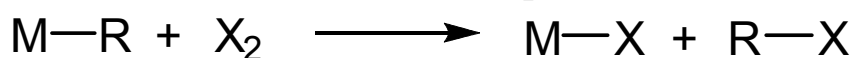
1. Протолиз (гидролиз) связи M-C:



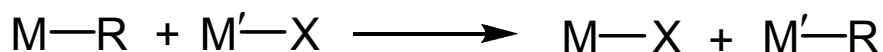
2. Окисление кислородом воздуха:



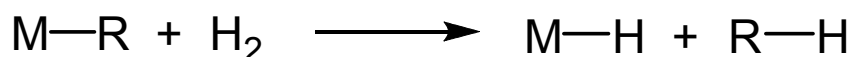
3. Действие галогенидов и галогенпроизводных:



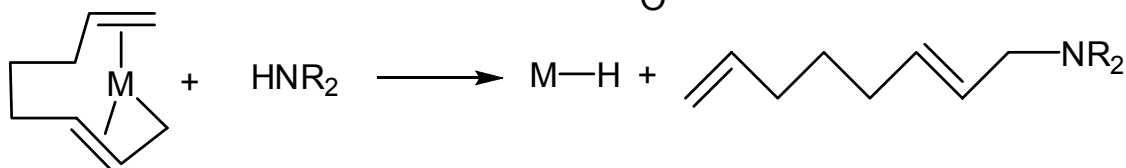
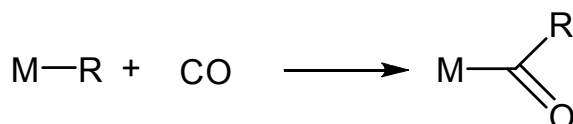
4. Перенос алкила (арила) на другой металл:



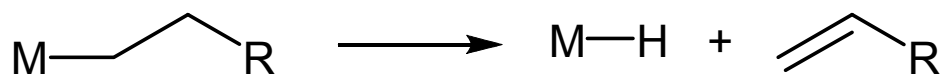
5. Гидрогенолиз:



6. Внедрение по связи M-R ненасыщенных углеводородов, CO, нуклеофилов, имеющих подвижный водород, и т. д.



7. β -Гидридный сдвиг



Разрушение комплексов переходных металлов с одноэлектронными органическими лигандами в присутствии H^+ , H_2O , O_2 , X_2 и т. д. характеризует различные виды стабильности. Все эти виды стабильности в общем случае зависят от термодинамической и кинетической стабильности.

Термодинамическая стабильность означает, что комплекс переходного металла имеет отрицательную свободную энергию образования из продуктов его разложения. Если разложение протекает самопроизвольно, то комплекс переходного металла неустойчив термодинамически. Понятие термодинамической стабильности является общим и распространяется на все химические соединения.

Пример 13

Комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ самопроизвольно разлагается в реакционном сосуде, в атмосфере аргона при отделении шпателем от стенок. Иницирует разложение теплота, выделяемая при трении. Дальше процесс протекает самопроизвольно. Этот пример иллюстрирует относительную стабильность термодинамически нестабильного комплекса переходного металла за счет его кинетической стабильности.

Кинетическая стабильность к разложению означает, что имеется высокий энергетический барьер перехода комплекса в продукты разложения. Комплекс может быть кинетически стабильным и нестабильным термодинамически, если энергетический барьер перехода комплекса в продукты разложения достаточно велик.

Предупредить разложение комплекса переходного металла, в частности, можно, повышая его кинетическую стабильность путем понижения температуры или изменения механизма распада связи $\text{M}-\text{R}$.

Стабильность комплексов переходных металлов с одноэлектронными органическими лигандами в значительной степени определяет возможность образования и функционирования устойчивых каталитических систем.

Влияние различных факторов на стабильность связи М–С

1. Природа переходного металла

В первом ряду переходных металлов от Ti до Ni по мере заполнения электронами d-оболочки наблюдается уменьшение прочности связи М–С в алкильных и арильных производных этих металлов:

Заполнение электронами d-оболочки



Увеличение прочности связи М–С

Например, для титана известны индивидуальные соединения $TiMe_3$ и $TiMe_4$, относительно стабильные и далеко не удовлетворяющие правилу 18 электронов.

2. Природа органической группы образующей связь М–С

Обычный порядок устойчивости комплексов переходных металлов с одноэлектронными органическими лигандами:

фторалкил > арил > метил > этил > n-Pr > i-Pr.

Наиболее распространенной реакцией распада связи М–С является реакция β -гидридного сдвига. Если при β -углероде нет атомов водорода, то прочность связи М–С возрастает. Например, для металлов V, Cr, Mo получены комплексы, содержащие связь М–СН₂–SiMe₃. Предотвратить распад связи по механизму β -гидридного сдвига можно и путем блокирования лигандами свободных координационных мест у переходного металла, расположенных в цис-положении к связи М–С.

3. Природа лигандов

Все лиганды можно разделить на две группы: электроотрицательные и электронейтральные.

а) электроотрицательные лиганды

Все электроотрицательные лиганды увеличивают прочность σ -связи металл-углерод, но с увеличением электроотрицательности этот эффект уменьшается в следующем ряду:

$OC_4H_9 > OC_3H_7 > OC_2H_5 > OCH_3, Cl > F$;

б) электронейтральные лиганды

Подобные лиганды могут представлять простой электронодонор типа эфиров, аминов или сочетать свойства σ -донора и π -акцептора типа PR_3 , CO и др. Лиганды электронодонорного типа стабилизируют связь М–С блокированием свободных координационных мест у металла, предотвращая распад связи М–С по ме-

ханизму β -гидридного сдвига. Лиганды, обладающие донорно-акцепторными свойствами, могут предотвращать распад связи М–С по механизму β -гидридного сдвига, а также непосредственно увеличивать прочность связи М–С.

Комплексы переходных металлов с двухэлектронными органическими лигандами

Простейшей моделью двухэлектронного лиганда является молекула этилена. Любые непредельные соединения, которые связаны с атомом металла одной связью С=C можно, таким образом, рассматривать как двухэлектронные.

Таблица 4

Классификация двухэлектронных лигандов в комплексах переходных металлов

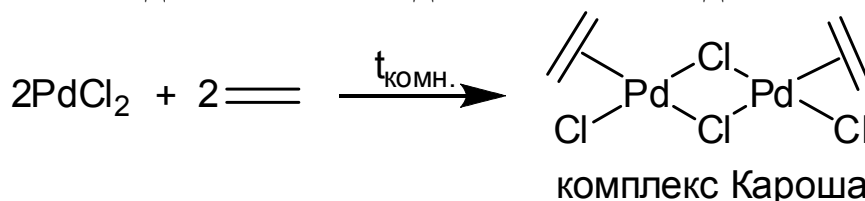
Число (n) групп С=C, участвующих в связи с металлом	Пример олефина
Монодентатные ($n = 1$): Несопряженные Сопряженные	Этилен, циклогексен Стирол, акрилонитрил, акролеин
Бидентатные ($n = 2$)	Циклооктадиен-1,5 Циклогексадиен-1,4
Тридентатные ($n = 3$)	Циклододекатриен-1,5,9

Примеры получения комплексов переходных металлов с олефинами

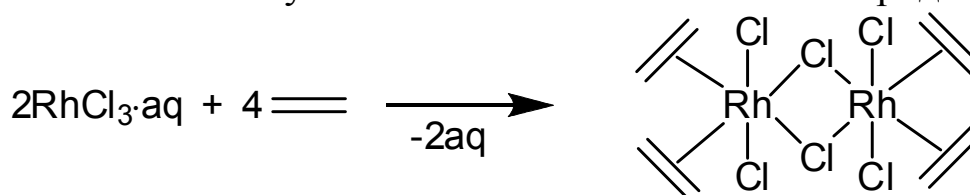
1. Замещение растворителя олефином

Взаимодействие олефинов с солями переходных металлов в твердом состоянии или в растворе часто приводит к гладкому присоединению олефина к комплексу переходного металла.

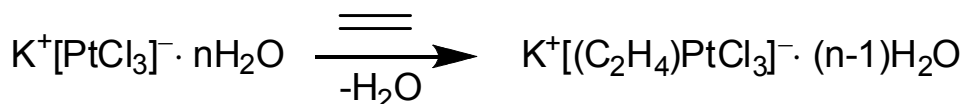
а) При взаимодействии безводной соли палладия с этиленом:



б) Аналогично получают бис-этиленовый комплекс родия:

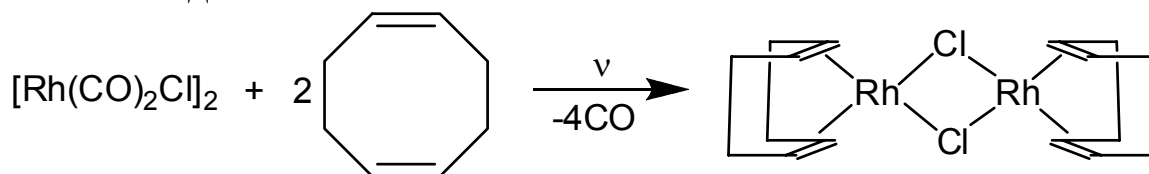


в) Соль Цейзе (1827 г.):

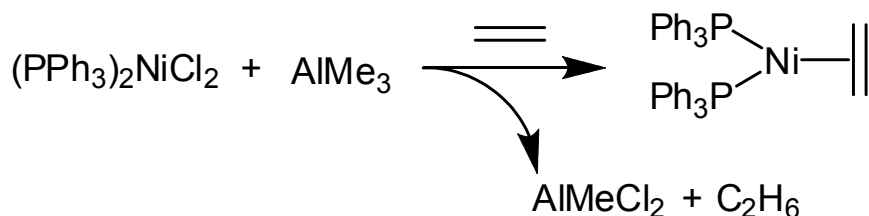


2. Получение из карбониллов металлов

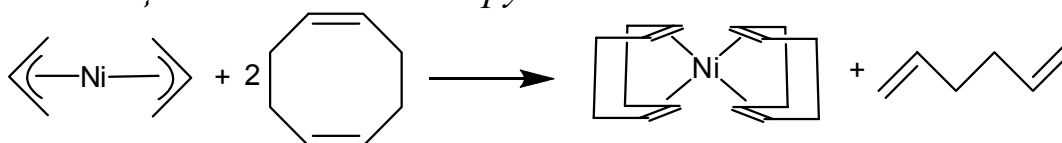
Облучение растворов карбониллов металлов в присутствии олефина является эффективным методом замещения карбонильных лигандов:



3. Взаимодействие олефинов с продуктами восстановления солей переходных металлов металлоорганическими восстановителями



4. Замещение π -аллильных групп



π -Комплексы олефинов с переходными металлами можно рассматривать как модели интермедиатов каталитических циклов большого ряда каталитических реакций превращения олефинов, в том числе таких, как полимеризация, ди- и олигомеризация, изомеризация, гидрирование, окисление, гидроформилирование и т. д.

В условиях каталитического процесса не удастся наблюдать π -комплексы олефинов из-за их высокой лабильности, так как при этом в координационной сфере переходного металла могут находиться одновременно и другие лабильные лиганды, например алкильные. Поэтому устойчивые π -комплексы олефинов, не содержащие алкильных лигандов, являются удобной моделью для исследования факторов, влияющих на прочность связи олефина с переходным металлом, реакцию способность и химические свойства координированного олефина.

Строение π -комплексов переходных металлов

Представления о строении π -комплексов переходных металлов, основанные на теории молекулярных орбиталей, впервые были разработаны Дьюаром, Чэттом и Дункансоном. В соответствии с этой теорией олефин и атомы переходного металла могут быть соединены формально двойной связью благодаря донорно-дативному взаимодействию. При этом в связывании олефина и переходного металла могут принимать участие s-, p- и d-орбитали переходного металла и π -орбитали олефина (связывающая и разрыхляющая). Принцип связывания олефина с переходным металлом можно представить в виде схемы (рис. 4).

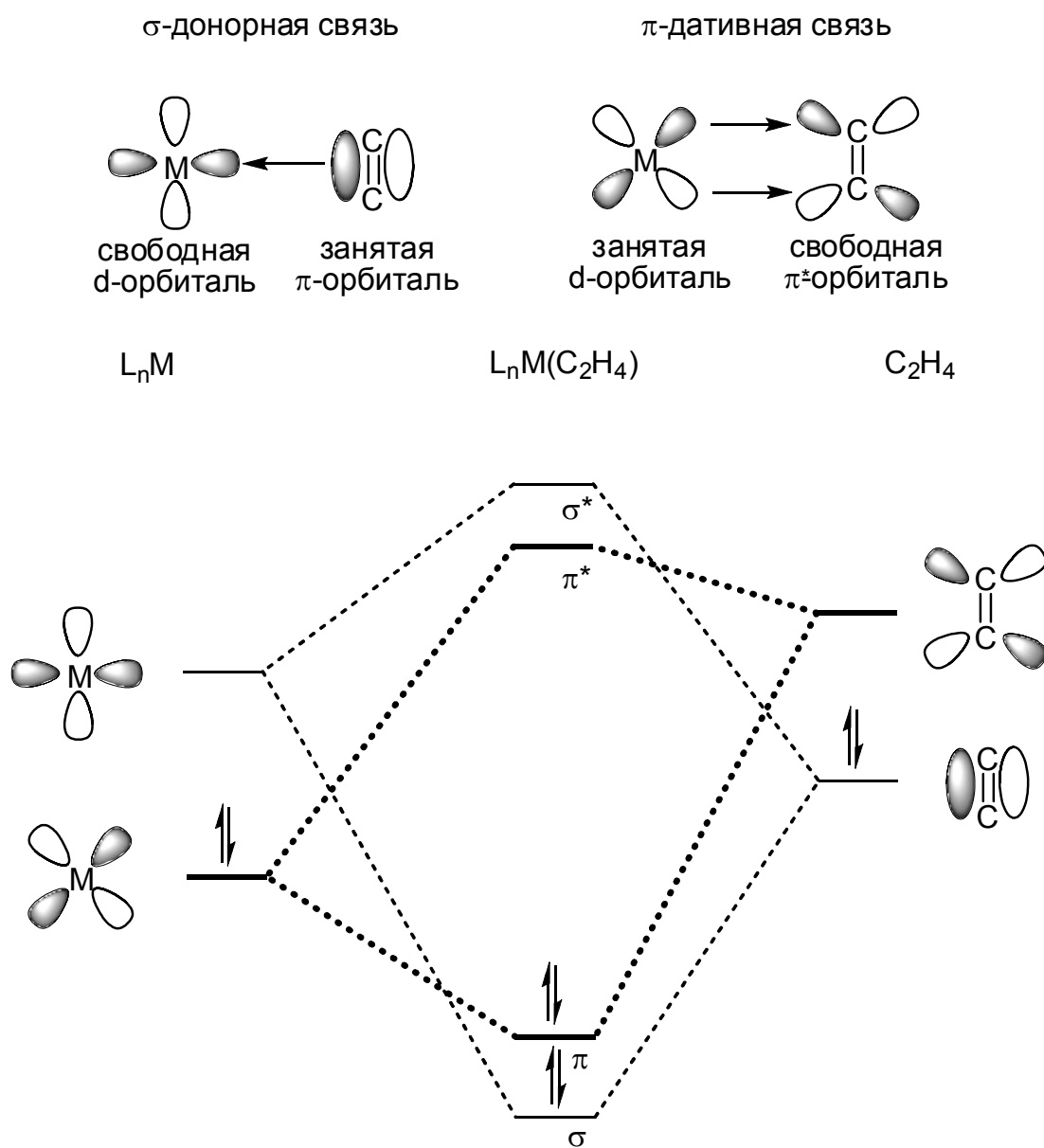


Рис. 4. Принцип связывания олефина с переходным металлом

Перекрытие заполненной π -орбитали олефина и вакантной d -орбитали металла приводит к образованию донорно-акцепторной σ -связи, в которой олефин выступает в роли донора, а переходный металл — акцептора электронов.

При наличии у металла электронов на других d -орбиталях возможным оказывается образование π -связи за счёт их перекрытия с разрыхляющими (антисвязывающими) π^* -орбиталями олефина. При образовании этой связи электроны переносятся на олефин. Здесь в роли донора выступает уже металл, в роли акцептора — олефин. Смещение электронов по такому механизму называется обратным донированием, а образующаяся связь — дативной связью.

Образование дативной связи существенно увеличивает устойчивость π -комплексов. Поэтому π -комплексы металлов конца переходного ряда являются наиболее устойчивыми (конфигурация d^6-d^{10}).

При координации олефина к переходному металлу благодаря донорно-дативному взаимодействию исключается свободное вращение субстрата вдоль σ -связи. При этом для несимметричных олефинов создается возможность проявления стереоспецифических эффектов при координации и образовании конечных продуктов (при полимеризации пропилена в присутствии катализаторов на основе Ti^{3+} или Ti^{4+} можно получать стереорегулярный полипропилен при соответствующем подборе лигандов).

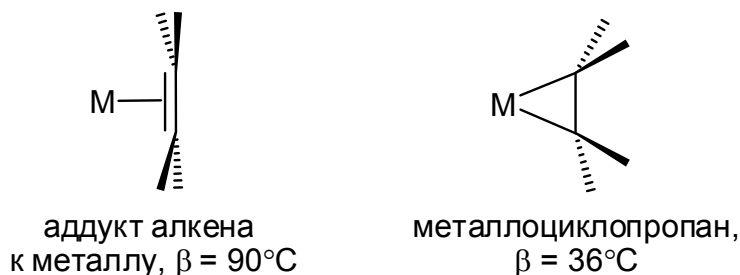
Донорно-дативное взаимодействие при образовании π -комплексов олефинов с переходным металлом приводит к разрыхлению и активации связи $C=C$. Изменяя природу переходного металла (степень заполнения электронами d -орбиталей), степень окисления переходного металла, природу лигандов и природу олефина (эффект сопряжения $C=C$ связей и заместителей) можно существенно влиять на соотношение вкладов донорно-дативного взаимодействия. При этом можно целенаправленно влиять на величину эффективного заряда на кратной связи $C=C$, а, следовательно, и на химические свойства этой функциональной группы, связанной с эффективностью нуклеофильной или электрофильной атаки.

Чувствительной характеристикой связи олефин-металл может служить степень смещения частот валентных колебаний группы $C=C$. Поскольку при донорно-дативном взаимодействии электронная плотность в связывающих молекулярных орбиталях $C=C$ связи уменьшается, то это приводит к ослаблению связи

C=C и её удлинению (уменьшается степень sp^2 -гибридизации и увеличивается вклад sp^3 -гибридизации). Например, для платино-олефиновых комплексов степень кратности связи для C=C уменьшается с 2 до 5/3. В ИК-спектрах это проявляется уменьшением частоты валентных колебаний связи C=C и смещением соответствующих полос в область более низких волновых чисел на 145 см^{-1} по сравнению со свободным олефином. Для олефиновых комплексов серебра аналогичное смещение волновых чисел составляет $50\text{--}70\text{ см}^{-1}$, что говорит о меньшем удлинении связи C=C.

Для примера рассмотрим две предельные структуры: с одной стороны, планарный аддукт олефина с металлом, с другой — металлоциклопропан. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что длина связи C=C возрастает и плоскость группы CH_2 искажается относительно идеальной плоской геометрии этилена (рис. 5).

Структурные изменения координированного алкена также можно детектировать по данным ЯМР: константа спин-спинового взаимодействия J_{CH} sp^2 углеродов при двойной связи обычно имеют значение около 160 Гц, в свою очередь J_{CH} для sp^3 углеродов около 120 Гц.



	$d_{C=C}$, А	β
$C_2H_4^*$	1.337	90°
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	1.375	74°
$Cr_2Ti(C_2H_4)$	1.438	55°
$(PPh_3)_2Pt(C_2F_4)$	1.44	50°
$C_2H_6^*$	1.54	36°



✦ ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ: НЕКООРДИНИРОВАННЫЙ ЭТИЛЕН И ЭТАН

Рис. 5. Изменение геометрии олефина при координации

к переходному металлу

Устойчивость π -олефиновых комплексов возрастает от моно- к ди- и олигоолефинам благодаря увеличению обратного донорирования. Введение электроотрицательных лигандов при переходном металле также упрочняет связь металл-олефин благодаря увеличению донорного вклада. Среди формально электронейтральных лигандов наиболее эффективными являются соединения трехвалентного фосфора, так как они тоже могут образовывать связи с переходным металлом донорно-дативного типа, выравнивая при этом электронную плотность на ионе переходного металла.

Стабильность олефиновых комплексов также зависит от стерических факторов. Эмпирический ряд стабильности следующий: тетразамещенный < тризамещенный < транс-дизамещенный < цис-дизамещенный < монозамещенный < этилен.

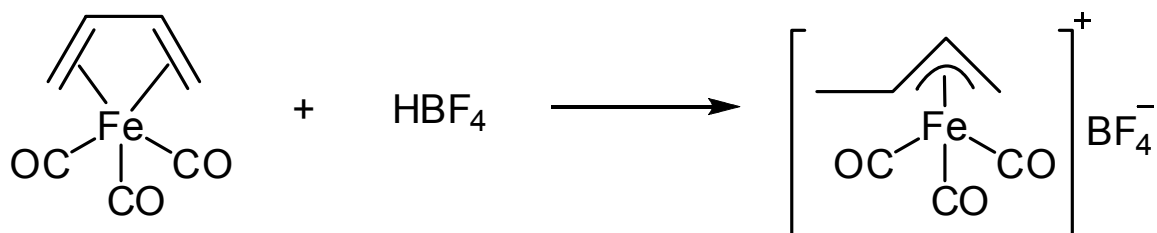
Химические свойства π -комплексов переходных металлов

В π -комплексах связь $C=C$ является более реакционноспособной (как при окислении, так и при восстановлении), чем в свободном олефине, например этилене.

Благодаря донорно-дативному взаимодействию могут образовываться 2 типа π -комплексов склонных к *нуклеофильной* или *электрофильной* атаке по связи $C=C$. Это зависит от преимущественного вклада в связь олефин-металл донорного или дативного взаимодействия (табл. 5).

Пример 14

Электрофильная атака:



Нуклеофильная атака:

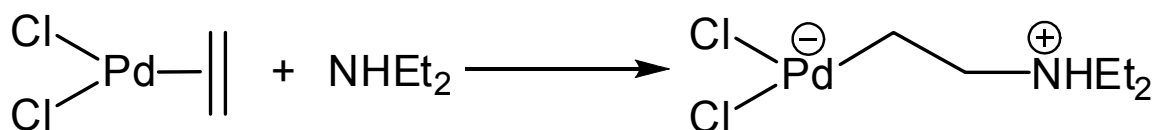


Таблица 5

Характеристика	Тип I	Тип II
Электронная конфигурация переходного металла в комплексе	$d^0 — d^5, d^{10}$	$d^6 — d^8$
Составляющая связи металл-олефин, определяющая устойчивость комплекса	σ -донорная связь	дативная связь
Факторы, влияющие на устойчивость комплекса:		
1. Электронооттягивающие заместители в олефине	понижает	повышает
2. Электроноподающие заместители в олефине	повышает	понижает
3. Положительный заряд на ионе металла в комплексе	повышает	понижает

2.5. Требования к структуре активных комплексов в металлокомплексном катализе

Характеризуя общее состояние знаний в области теории гомогенного катализа комплексами переходных металлов на рубеже 1968/1969 гг. Уго выделил в качестве основных 4 положения, определяющих активность металлокомплексного катализатора. В обобщенном виде их можно представить следующим образом:

1. Координационная ненасыщенность атома переходного металла по отношению к молекулам субстрата.

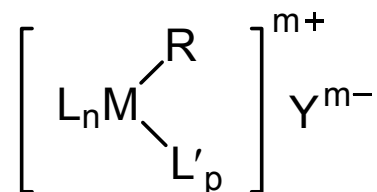
2. Необходимый уровень активации молекул субстрата в результате координации к переходному металлу, обусловленный природой переходного металла, степенью его окисления, природой и взаимным соотношением лигандов при переходном металле.

3. Наличие связей металл–углерод или металл–водород, по которым происходит внедрение молекулы субстрата, предварительно активированного координацией к переходному металлу.

4. Матричный эффект, обусловленный благоприятным взаимным расположением в активном комплексе как связей М–Н или М–С так и молекул координированного субстрата.

Реализация этих положений сводится к образованию комплексов переходных металлов с молекулами субстратов, обеспечивающих энергетически и стерически благоприятные условия для осуществления элементарных стадий каталитического процесса.

В приближенном виде эту концепцию иллюстрирует модельная структура — металлоорганический комплекс, рассматриваемый как однокомпонентный прекурсор:



где M-R – M-C или M-H; L – «управляющий» лиганд; L' – слабокоординированный лиганд, стабилизирующий каталитический прекурсор; $m = 0$, нейтральный центр, $m > 0$, катионный центр; Y^{m-} – некоординированный анион.

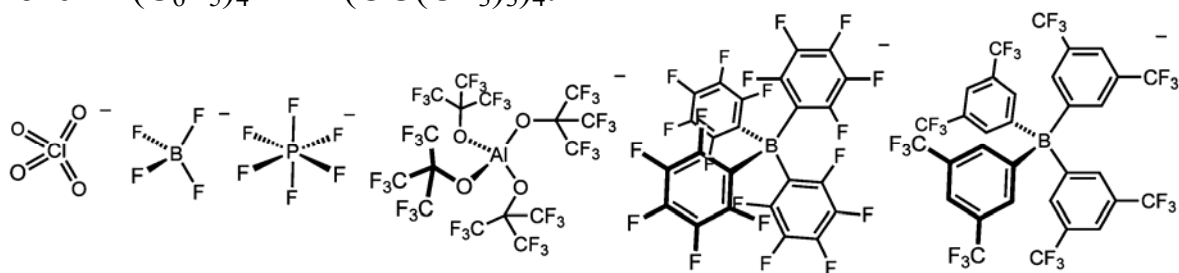
Наиболее часто применяются катализаторы с донорами V и VI групп в качестве «управляющих» лигандов, которые координируются не только в каталитическом прекурсоре, но и в активной форме катализатора. Такие лиганды контролируют каталитическую активность и селективность через стерические и электронные взаимодействия.

Напротив лабильные, «стабилизирующие» лиганды L' предназначены для стабилизации прекурсора. Они представляют собой в большинстве случаев такие нейтральные лиганды, которые легко замещаются субстратом (олефином), либо легко отщепляются в растворе, способствуя образованию координационно-ненасыщенных частиц с вакантным местом в цис-положении по отношению к активной связи M–R.

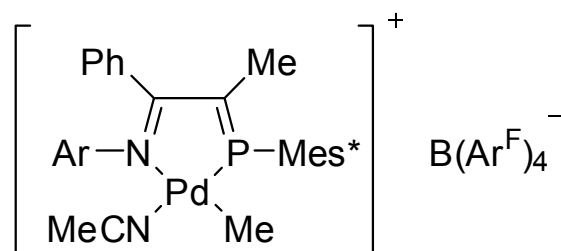
Кроме управляющих лигандов L и стабилизирующих лигандов L', присутствует лиганд R, соединенный с металлом через атом углерода или водорода, что делает возможным легкий вход в каталитический цикл молекул субстрата.

В зависимости от формального заряда лигандов и степени окисления центрального атома активные комплексы могут быть нейтральными или катионными. В катионных комплексах противоион Y^- очевидно, должен быть очень слабо координирован или не координирован вообще, чтобы предотвратить нежелательное взаимодействие аниона с металлическим центром, приводящее, например, к замещению лабильных лигандов L', или к блокированию соответствующих координационных мест. Анионы, такие

как SbF_6^- , PF_6^- и BF_4^- , обычно рассматриваются как очень слабо- или некоординированные. С начала 90-х гг. XX в. в координационной химии широко стал использоваться новый борорганический анион формулы $[\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4]^-$, обычно в литературе обозначаемый как $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Этот анион координируется гораздо слабее, чем широко распространенные BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- и, следовательно, позволяет получать более электрофильные стабильные комплексные катионы. Родственными этому аниону также являются $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ и $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4^-$:



В качестве примера каталитического прекурсора можно привести комплекс палладия, который является катализатором олигомеризации этилена:

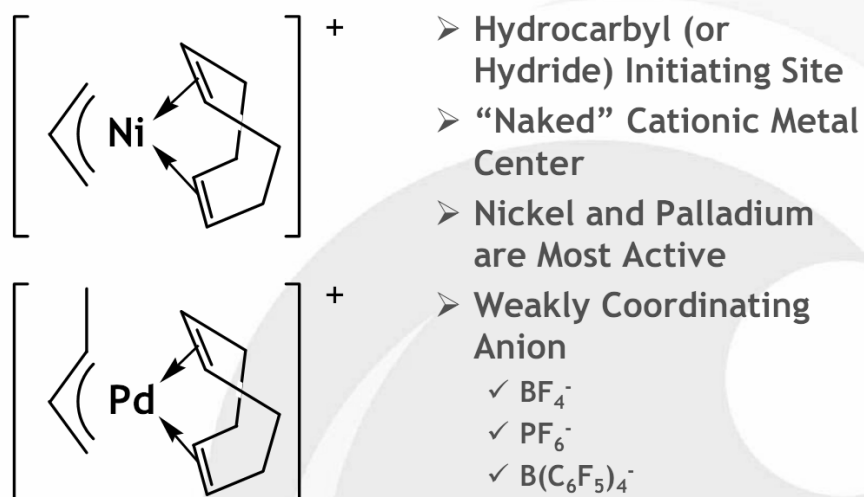


где $\text{Mes}^* = 2,4,6$ -три-tert-бутилфенил.

«Управляющий» лиганд в этом комплексе – это нейтральный P,N-хелат, стабилизирующий лиганд – ацетонитрил, который легко замещается олефином.

Наличие «управляющего» лиганда не является обязательным для ряда процессов превращения ненасыщенных углеводородов. Например, катализаторы, содержащие только «слабокоординированные» лиганды, отображенные структурой прекурсора $[\text{RM}(\text{L}')_n]^+$ ($\text{R} =$ углеводородный лиганд; $\text{L}' =$ слабокоординированный «стабилизирующий» лиганд), были также исследованы. В частности, подобные катализаторы были использованы для полимеризации циклоолефинов. Яркий пример катализаторов такого типа представлен в брошюре компании Promerus LLC (рис. 6), занимающейся производством полимеров норборнена и его производных.

Some of our Catalysts are Well-defined Initiator Cationic Species



 PROMERUS®
Subsidiary of Sumitomo Bakelite Co. Ltd.

Рис. 6. Фрагмент брошюры компании Promerus LLC

2.6. Характеристика основных элементарных стадий каталитических циклов с участием металлокомплексных катализаторов

Элементарные стадии каталитических циклов, протекающих при участии комплексов переходных металлов, представляют набор химических реакций между активным комплексом переходного металла и субстратами, в результате которых образуются продукты реакций и восстанавливается исходная структура активного комплекса переходного металла.

Набор элементарных стадий каталитических циклов для многочисленных реакций, протекающих при участии комплексов переходных металлов, относительно невелик. Основные элементарные стадии представлены ниже.

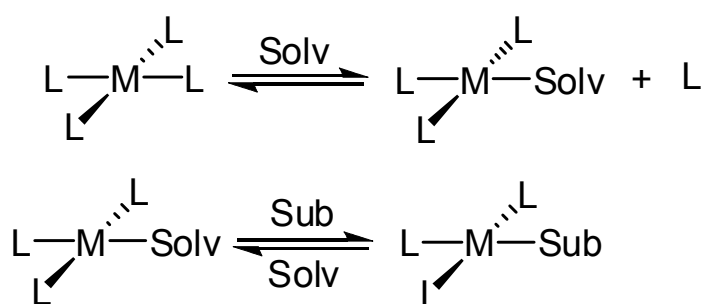
Создание «свободного» координационного места, координация и диссоциация субстрата

Координация

Катализ комплексами переходных металлов часто называют координационным катализом. Нет координации исходного субстрата к переходному металлу в активном комплексе, нет и ката-

лиза. Комплексы переходных металлов, выполняющие роль активных комплексов, должны характеризоваться необходимой степенью координационной ненасыщенности по отношению к субстрату. В конденсированной фазе к металлу всегда координированы лиганды. Таким образом, на этой стадии реализуется конкуренция между молекулой субстрата и другими потенциальными лигандами в растворе. В этом случае обычно рассматривают два граничных механизма лигандного обмена между субстратом и лигандом: диссоциативный лигандный обмен и ассоциативный лигандный обмен. Их содержание проиллюстрировано на рис. 7.

Диссоциативный лигандный обмен:



Ассоциативный лигандный обмен:

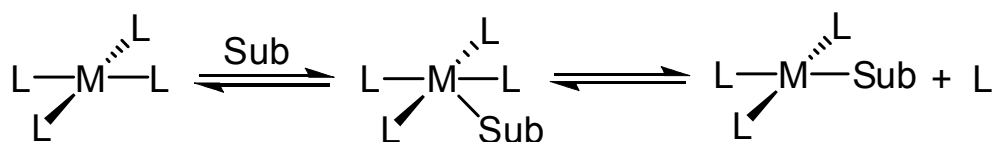
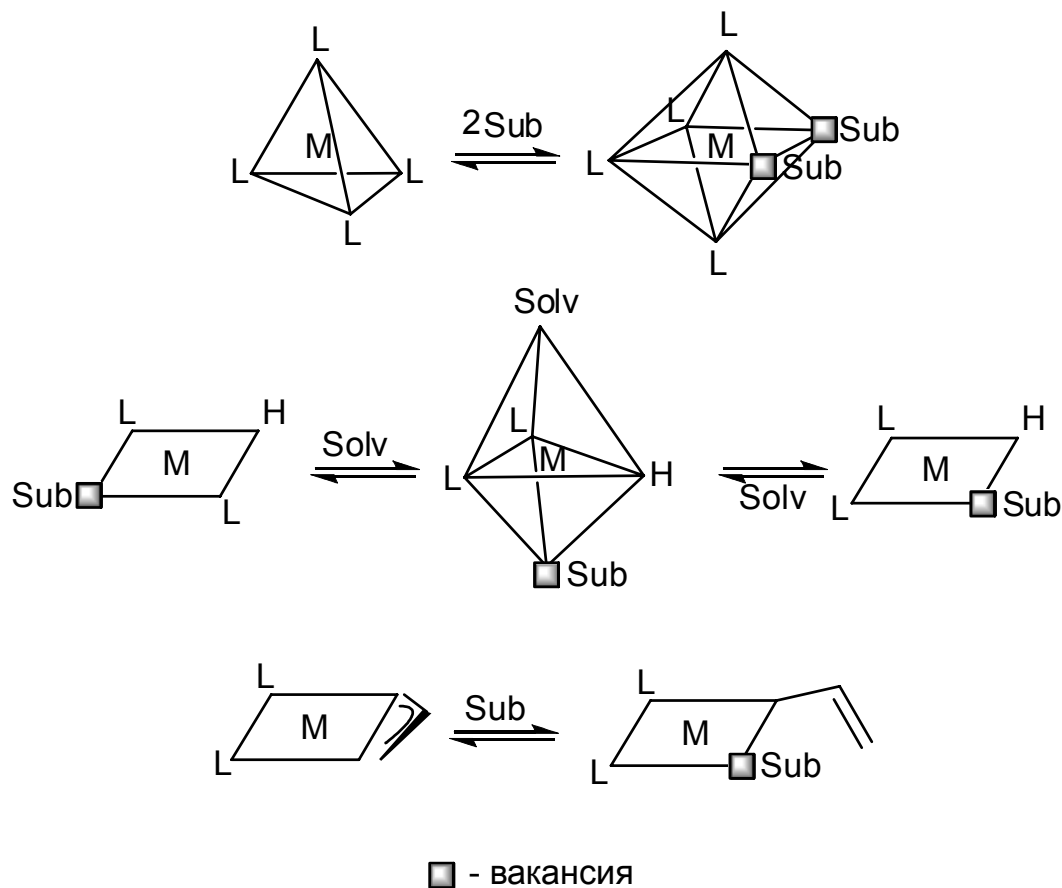


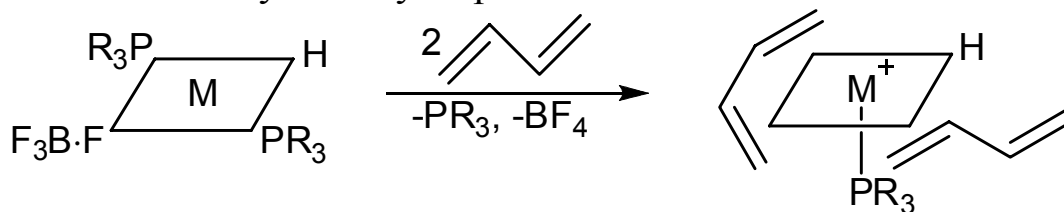
Рис. 7. Механизмы лигандного обмена

Методы обеспечения координационной ненасыщенности

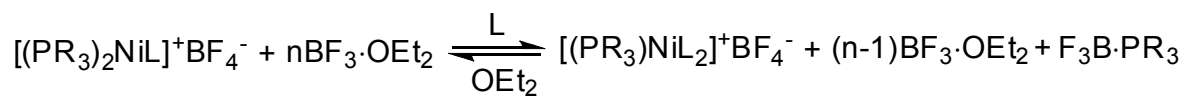
1. Структурная перестройка и внутрикоординационная перегруппировка:



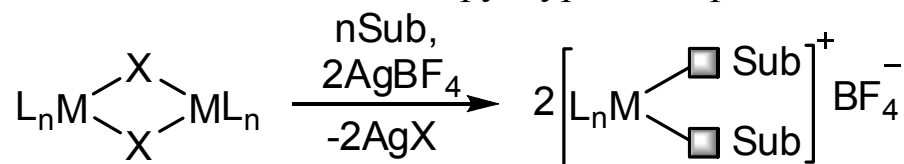
2. Вытеснение лиганда из координационной сферы переходного металла молекулами субстрата:



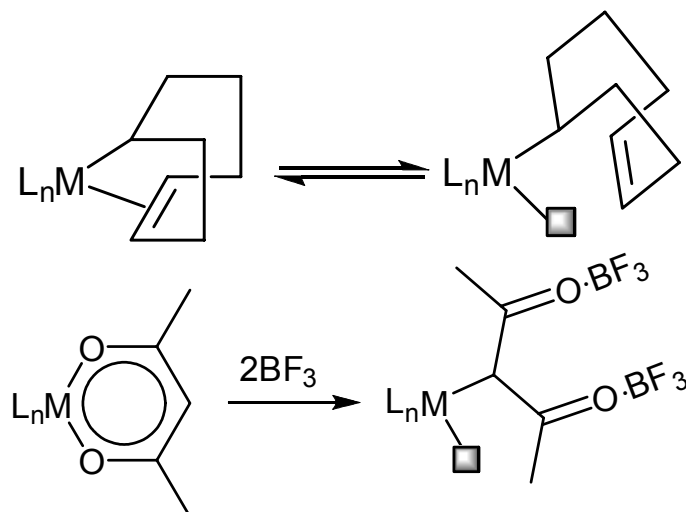
3. Элиминирование лигандов из координационной сферы переходного металла в комплексах переходных металлов с помощью комплексообразователей:



4. Расщепление мостиковых структур в димерных комплексах:



5. Перегруппировка бидентатных лигандов при комплексах переходных металлов в монодентатные



Диссоциация

Данная стадия является обратной стадией координации и особых пояснений не требует.

Вытеснение

Данная стадия представляет комбинацию стадий диссоциации и координации на последнем этапе каталитических циклов.

Внедрение и миграция

Под внедрением и миграцией понимают процесс, в котором молекула ненасыщенного углеводорода внедряется по связи металл-элемент, в подавляющем большинстве случаев по связи М-С. Два пути, описывающие эту стадию, представлены на рис. 8 и 9.

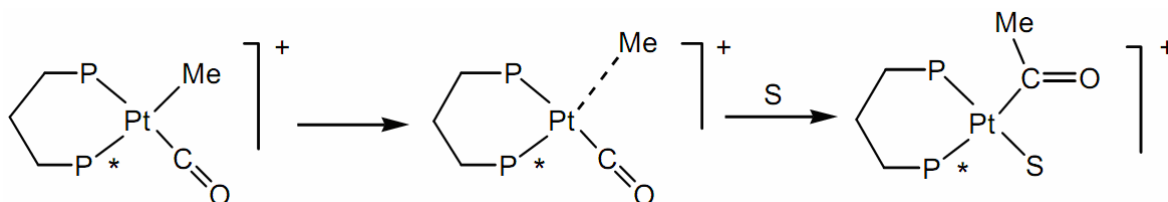


Рис. 8. Механизм внедрения: S — растворитель или субстрат

В рассмотренном примере на платиновом комплексе образуется ацетильный фрагмент из координированной молекулы СО и метильной группы, связанной с платиной. Важное различие между механизмами внедрения и миграции заключается в следующем. По механизму внедрения монооксид углерода внедряется по связи металл-метил и ацильная группа занимает место метильной группы, т. е. σ -связанный фрагмент сохраняет своё транс-положение по отношению к P^* .

По механизму миграции метильная группа мигрирует к координированному монооксиду углерода и получившаяся ацильная группа занимает цис-положение по отношению к атому P*. Механизм, показанный на рис. 9, был доказан методом ЯМР при использовании различных фосфиновых групп в дифосфиновом лиганде. Таким образом, можно было различить положение ацильной и метильной группы в комплексе. В частности, на примере родиевых комплексов была установлена возможность процесса обратной миграции (рис. 9). Теоретические расчеты также подтверждают возможность механизма миграции: отрицательно заряженная метильная группа передвигается к положительно заряженному атому углерода. Следовательно, термин «миграция» наиболее точно описывает процесс. Тем не менее, в литературе часто можно встретить термин «внедрение» и для такого типа механизмов. В связи с такими тонкостями в различении механизмов использовать термин «миграционное внедрение» возможно предпочтительнее.

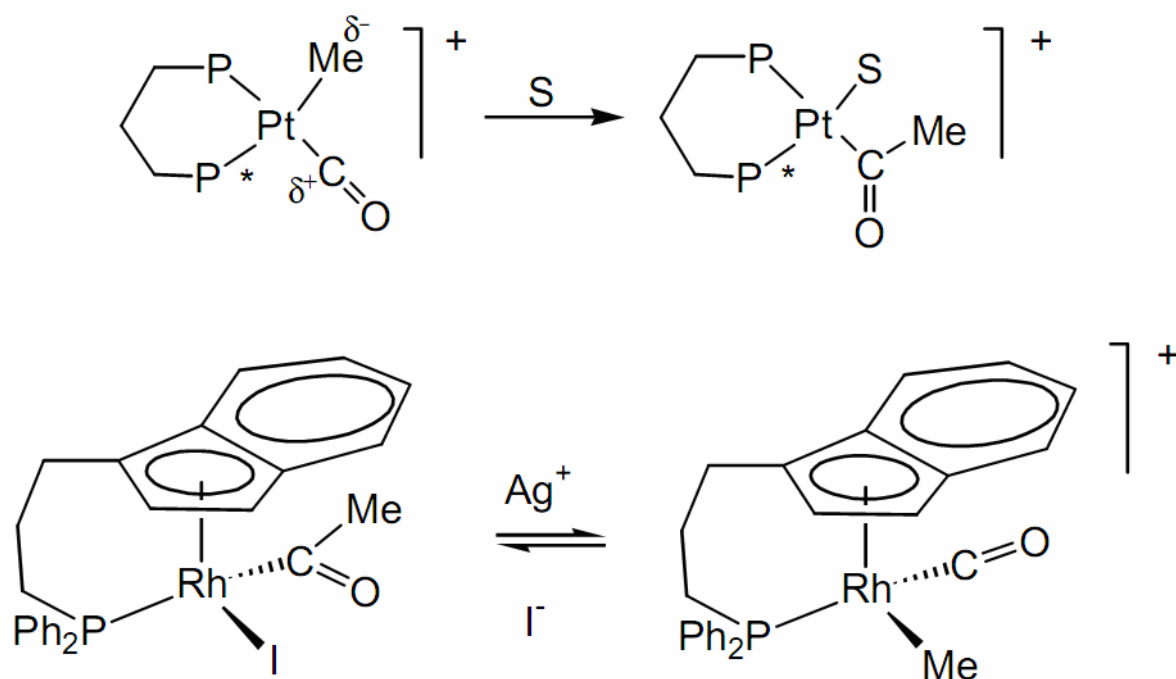


Рис. 9. Миграционный механизм

В то же время существует множество литературных данных, которые подтверждают механизм внедрения CO, в особенности для комплексов на основе Mn и Fe.

Миграционное внедрение ненасыщенного углеводорода по связи металл–водород представлено на рис. 10.

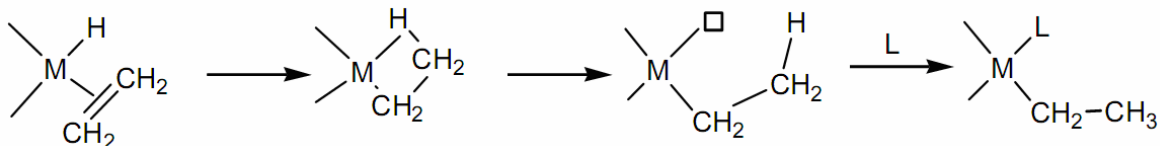


Рис. 10. Миграция гидрода к этилену

На рис. 10 показано, что миграция водорода к этилену освобождает свободное для координации место. Координационная ненасыщенность может быть заполнена в данном случае двумя путями:

1. Агостическим взаимодействием β -водородов в алкене, что подтверждается теоретическими исследованиями и экспериментом.
2. Это место может быть занято лигандом, в качестве лиганда может выступать и субстрат.

Термодинамически внедрение алкена по связи металл–алкил более предпочтительно, чем внедрение СО. При этом внедрение алкенов по связи металл–углерод не только энергетически предпочтительнее, но обычно и необратимо. Энергетический выигрыш составляет порядка 80 кДж/моль при внедрении ненасыщенного углеводорода по связи металл–алкил. Энергия комплексообразования имеет примерно такие же порядки или даже больше для некоторых лигандов. Связь металл–водород сильнее, чем металл–углерод, при этом внедрение молекулы СО во многих случаях становится термодинамически затруднительно. Внедрение алкена по связи металл–водород термодинамически разрешено и часто обратимо.

Степень агостического взаимодействия металла и этильной группы, которое можно оценить по константе спин-спинового взаимодействия ЯМР, зависит от стерических параметров лигандов (рис. 11). Стерически наиболее затрудненный комплекс является β -агостическим ($J = 5220$). Стерически менее затрудненный комплекс является этилен-гидридным комплексом (2980 Гц).

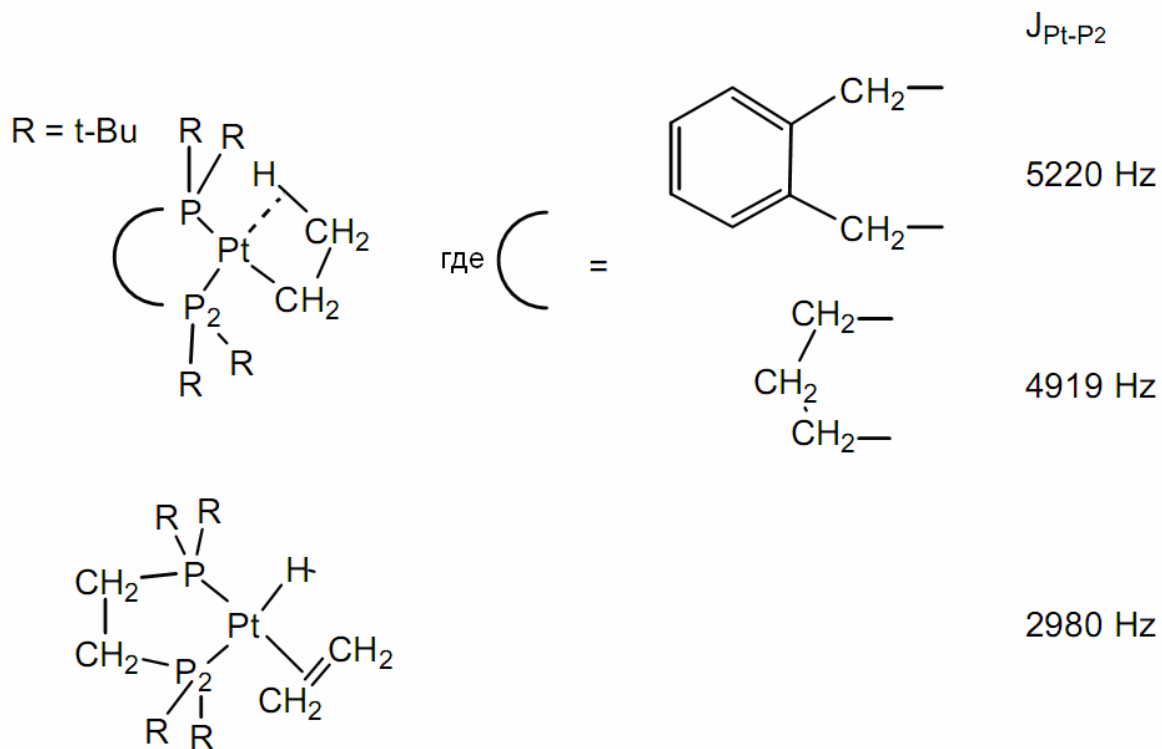
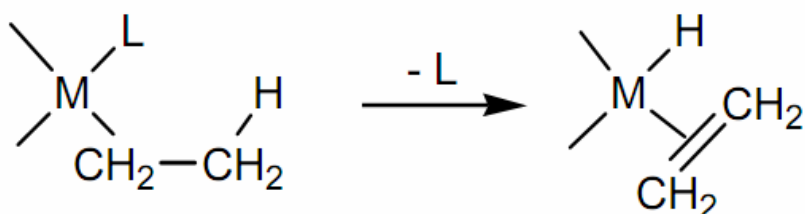


Рис. 11. Миграция гидрода к этилену

β -Гидридный сдвиг

Реакция, обратная миграционному внедрению, называется β -гидридный сдвиг:



Реакция миграции формально создает свободное координационное место при переходном металле. При β -гидридном сдвиге происходит обратный процесс. При этом процесс β -элиминирования требует наличия вакантного места в цис положении по отношению к связи металл–углерод.

Подавление β -гидридного сдвига может быть достигнут несколькими путями:

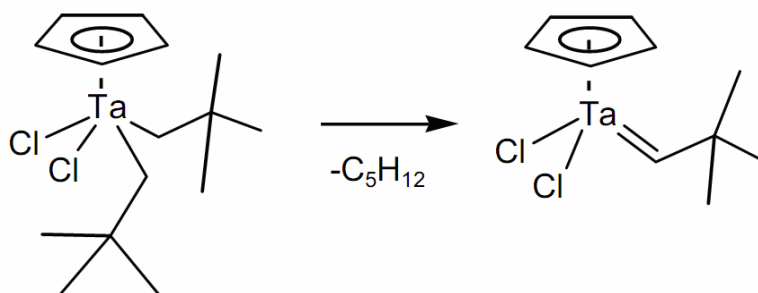
1. Сохранение координационной насыщенности. При катализе это является непродуктивным, так как следующая стадия каталитического цикла требует свободного координационного места.

2. Выбор таких металлов, для которых комплексы металл–алкил стабильны. Эти металлы находятся в левой части периодической системы: алкильные комплексы переходных металлов начала переходного ряда и лантаноиды обычно стабильны. Таким образом не удивительно, что лучшие катализаторы полимеризации находятся среди этих металлов.

3. Объемные лиганды также могут стабилизировать связь металл–алкил, создавая стерические затруднения для агостического взаимодействия. Современные катализаторы полимеризации алкенов используют эту особенность.

α -Гидридный сдвиг

Реакция α -гидридного сдвига была предметом обширных исследований после пионерских работ Шрока. Эта реакция характерна для металлов начала переходного ряда, хотя существует ряд примеров и для металлов середины и конца переходного ряда. Классический пример такой реакции представлен ниже:



Например, при реакции разложения диметильных комплексов палладия и никеля обнаруживается образование метана, что также относят к реакции α -гидридного сдвига.

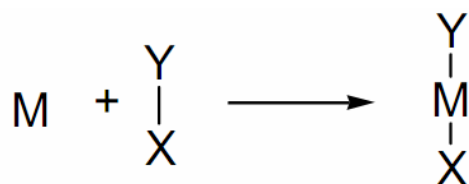
Металлалкилиденные комплексы находят широкое применение при метатезисе алкенов. В некоторых комплексах α -гидридный сдвиг может протекать дважды с образованием алкилидиновых комплексов, которые можно использовать для метатезиса алкинов:



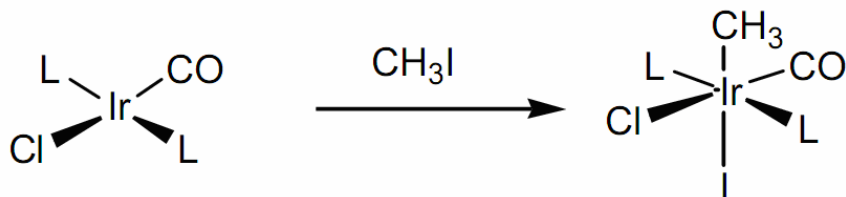
Окислительное присоединение

При окислительном присоединении молекула XY присоединяется к металлу таким образом, что связь XY разрывается и

формируются две новые связи: MX и MY. Формальная степень окисления металла возрастает в результате этой реакции на две единицы:

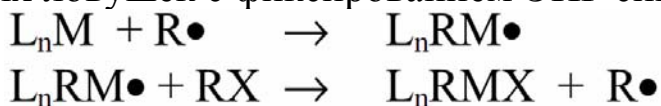


Координационное число при этом также может возрастать, например окислительное присоединение йодистого метила к комплексу Вaska (L – фосфиновый лиганд):



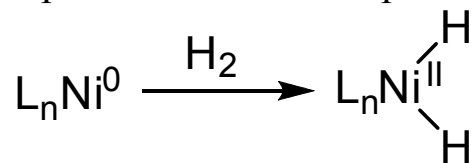
Лиганды при переходном металле влияют на возможность протекания реакции окислительного присоединения. При этом σ-донорные лиганды стабилизируют более высокие степени окисления и, соответственно, реакцию окислительного присоединения. Например, такими лигандами являются алкилфосфины. Фосфиты и монооксид углерода, наоборот, уменьшают электронную плотность на металле. В этом случае окислительное присоединение замедляется или не протекает вообще.

Окислительное присоединение алкилгалогенидов может протекать по разным механизмам, с образованием одного и того же продукта транс-присоединения. По первому механизму, наиболее распространенному, богатый электронами металл атакует положительно заряженный атом углерода алкилгалогенида. Вторым механизмом является радикальным, это было доказано добавлением радикальных ловушек с фиксированием ЭПР сигнала:

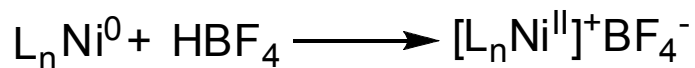


Следующие примеры иллюстрируют наиболее характерные реакции окислительного присоединения:

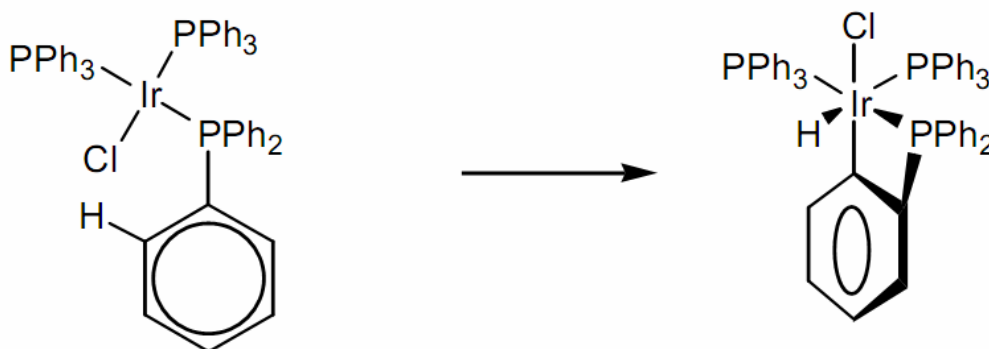
1. Окислительное присоединение водорода



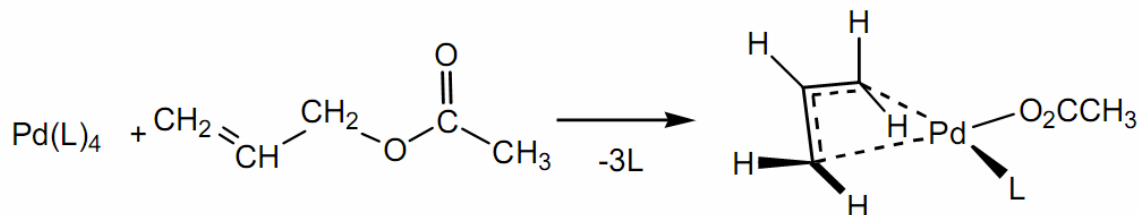
2. Окислительное присоединение кислот:



3. Окислительное присоединение связи C–H

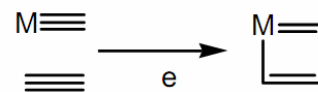
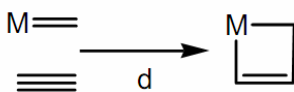
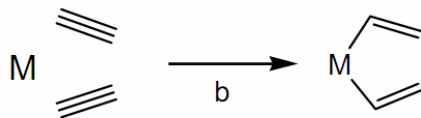
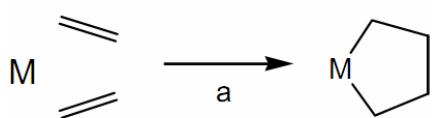


4. Окислительное присоединение связи C–O



Циклоприсоединение с участием металла

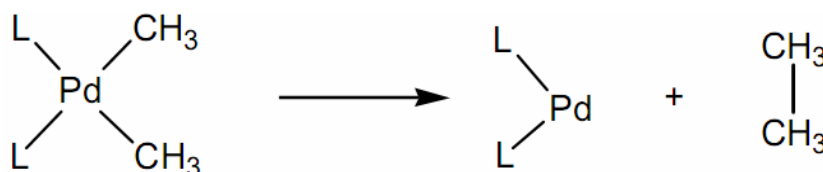
Под циклоприсоединением понимаются реакции, при которых ненасыщенные углеводороды образуют металлоциклы. Формально циклоприсоединение является частным случаем окислительного присоединения. Примеры таких процессов представлены ниже:

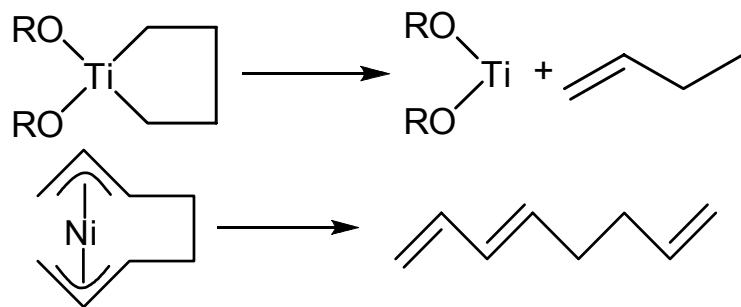


M = L₂Ni (a), M = Cp₂Ti (b) и (c), M = Ta (d), M = (RO)₃W (e).

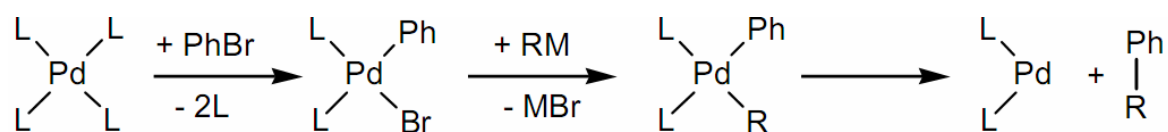
Восстановительное элиминирование

Эта стадия представляет стадию, обратную окислительному присоединению, например:





Реакции окислительного присоединения/восстановительного элиминирования целенаправленно и широко используются в каталитическом органическом синтезе, например, в реакции кросс-сочетания:



M – щелочной металл

2.7. Базовый принцип классификации металлокомплексных катализаторов

Все металлокомплексные катализаторы, независимо от природы переходного металла, степени его окисления, природы и состава лигандов, природы молекул субстратов и модифицирующих добавок можно разделить на два типа:

Тип I. Степень окисления переходного металла в каталитическом цикле остается постоянной. Сопутствующие признаки:

- Требуется предварительное формирование связи M–C или M–H.

- Переходный металл находится в относительно высокой степени окисления. Имеется возможность воздействия в широком диапазоне на электродинамические характеристики валентной оболочки переходного металла при варьировании природы и соотношения лигандов.

- Активный комплекс характеризуется относительно небольшой степенью координационной ненасыщенности к молекулам субстратов (вплоть до 1).

Тип II. Степень окисления переходного металла в каталитическом цикле изменяется на $\pm 2(\pm 1)$ единицы. Сопутствующие признаки:

– Не требуется предварительного формирования связи М–С или М–Н.

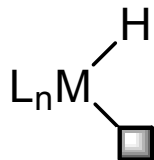
– Переходный металл находится в относительно низких (вплоть до нулевой) степенях окисления. При этом существенно уменьшается возможность воздействия в широком диапазоне на электронодинамические характеристики валентной оболочки переходного металла за счет электроотрицательных лигандов.

– Активный комплекс характеризуется относительно большей степенью координационной ненасыщенности к молекулам субстратов (от 2 и выше).

Одной из центральных задач металлокомплексного катализа, связанной с уровнем наших знаний о природе действия металлокомплексных катализаторов, была, есть и останется задача целенаправленного конструирования активных комплексов заданного состава и строения, желательно *in situ*. При этом отнесение активных комплексов к типу I или II является определяющим фактором при конструировании каталитического цикла и при подборе соответствующего перечня элементарных стадий.

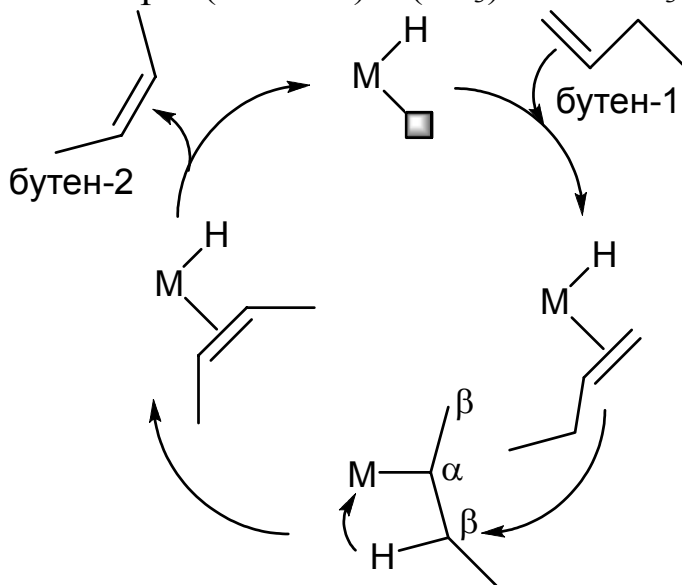
Примеры каталитических циклов для процессов, протекающих под действием катализаторов типа I

Катализаторы типа I в общем виде можно представить как:



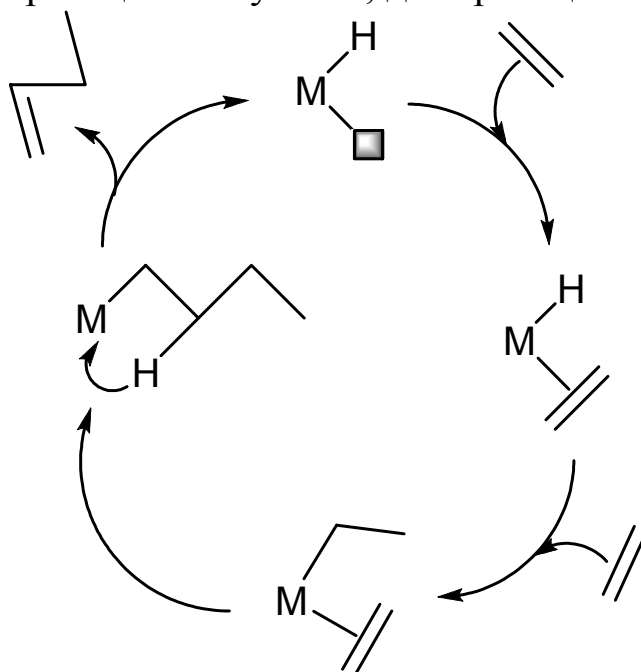
Позиционная изомеризация бутена-1 в бутен-2

Пример катализатора: $(\pi\text{-аллил})Ni(PR_3)Cl + AlCl_3$.

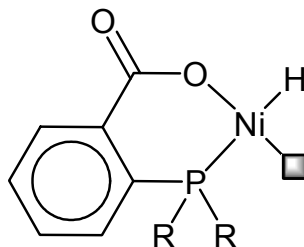


Ди- и олигомеризация этилена

Обычно димеризация этилена в бутен-1 сопровождается дальнейшей изомеризацией в бутен-2; димеризация этилена:



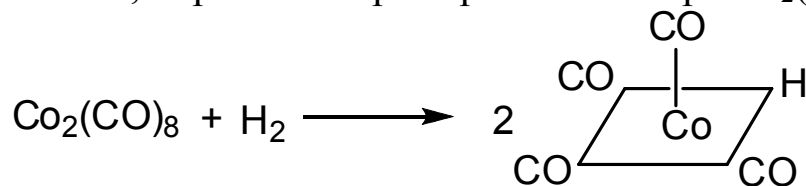
Ди- и олигомеризация этилена в присутствии катализаторов типа I представляет процесс вырожденной полимеризации. При этом могут получаться олигомеры большего молекулярного веса. Примером может служить процесс олигомеризации этилена на никелевых катализаторах типа:



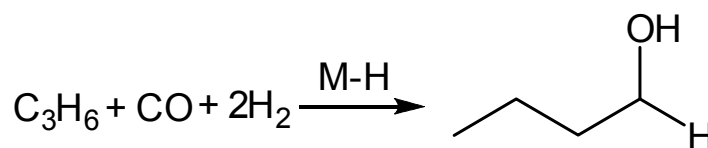
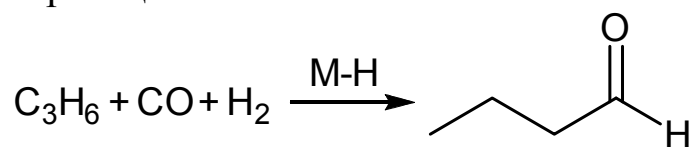
При этом образуются α -олефины ($C_{12}-C_{16}$), которые, в частности, используют в производстве моющих средств (В. Кайм, Германия, промышленный SHOP-процесс: SHOP — Shell Higher Olefin Process)

Гидроформилирование α -олефинов

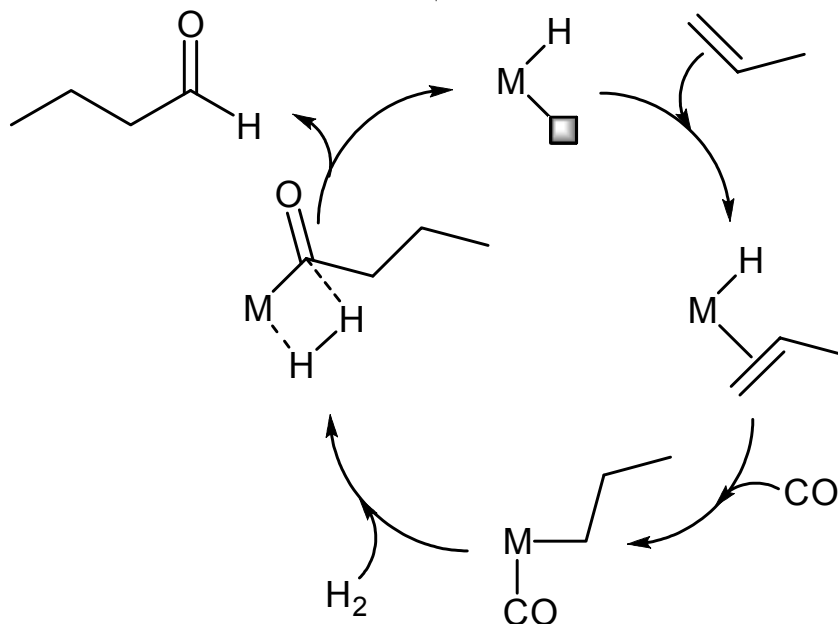
1939 г., Роелен, Германия. Пример катализатора $Co_2(CO)_8$:



Общая схема реакции:



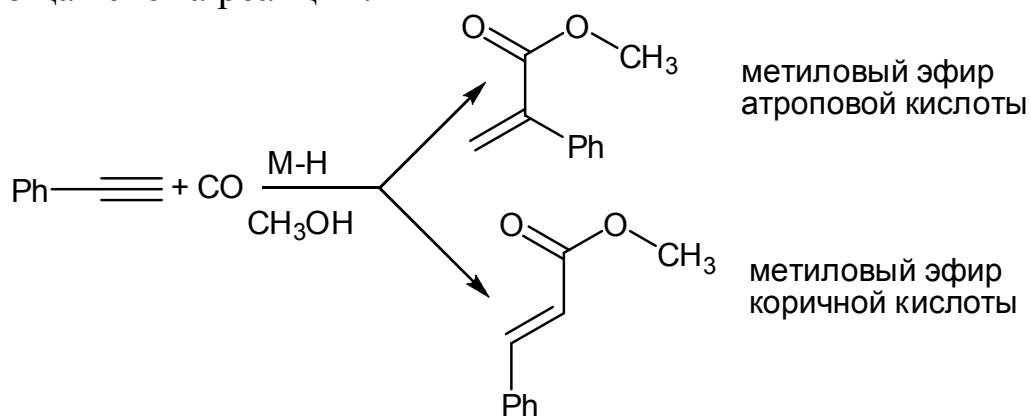
Формальный каталитический цикл:



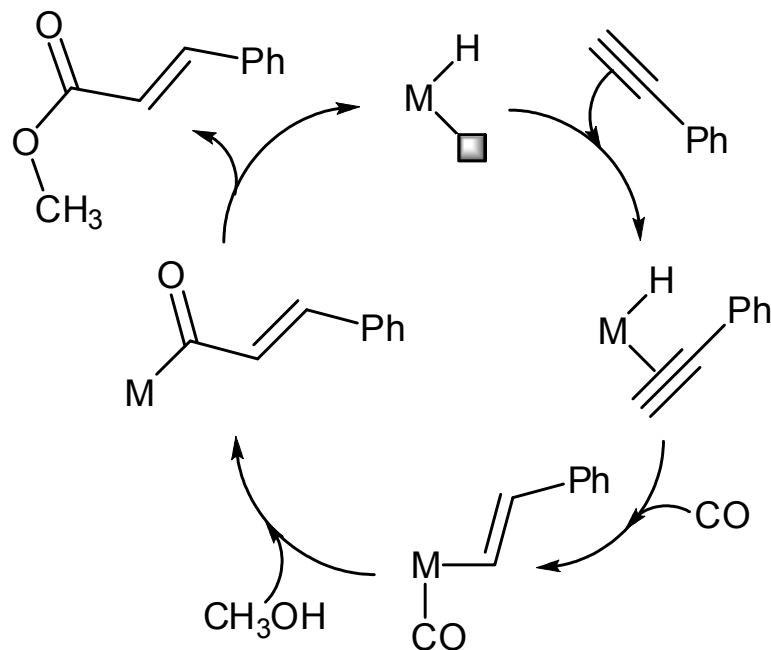
Карбонилирование фенилацетилена

Пример катализатора: комплекс Pd(0) + HCl.

Общая схема реакции:



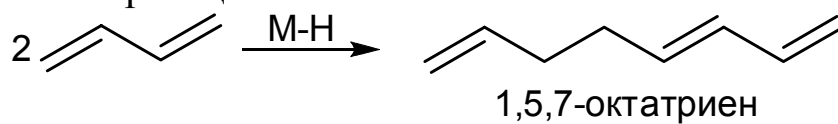
Формальный каталитический цикл:



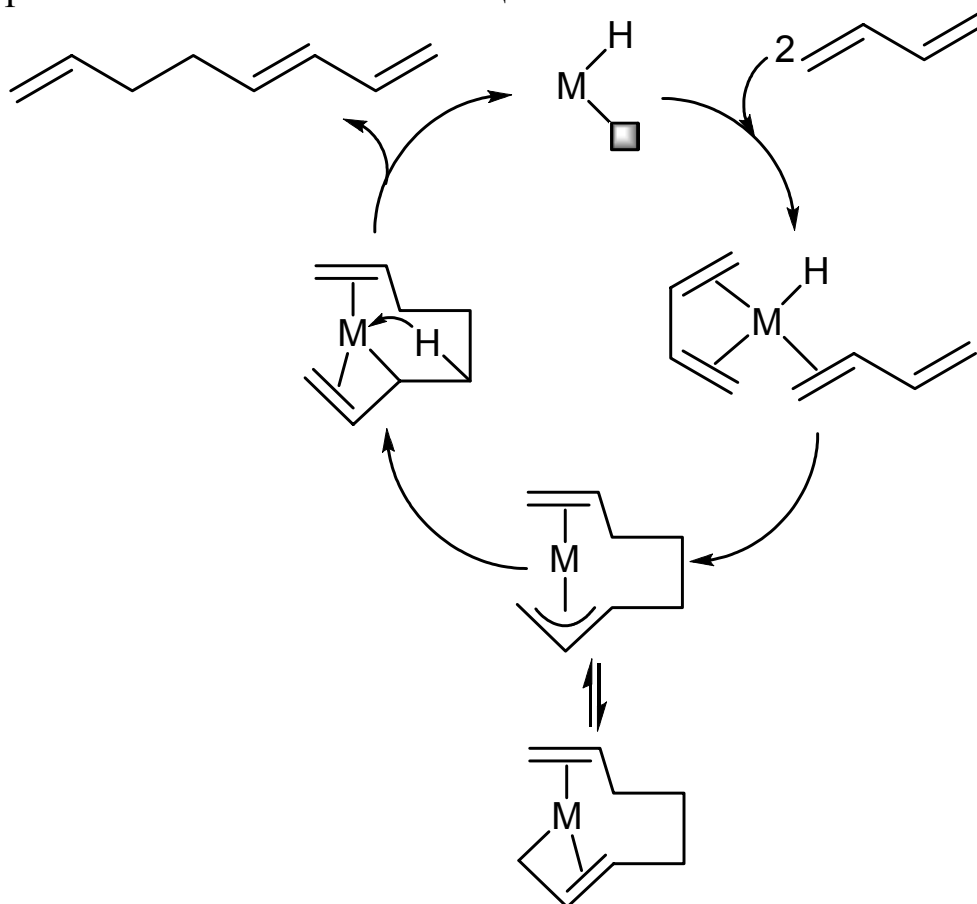
Линейная димеризация бутадиена

Пример катализатора: Pd(acac)₂ + BF₃OEt₂.

Общая схема реакции:



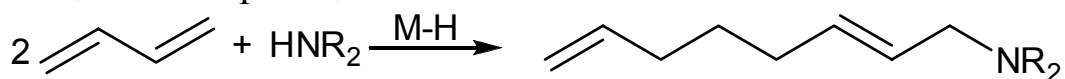
Формальный каталитический цикл:



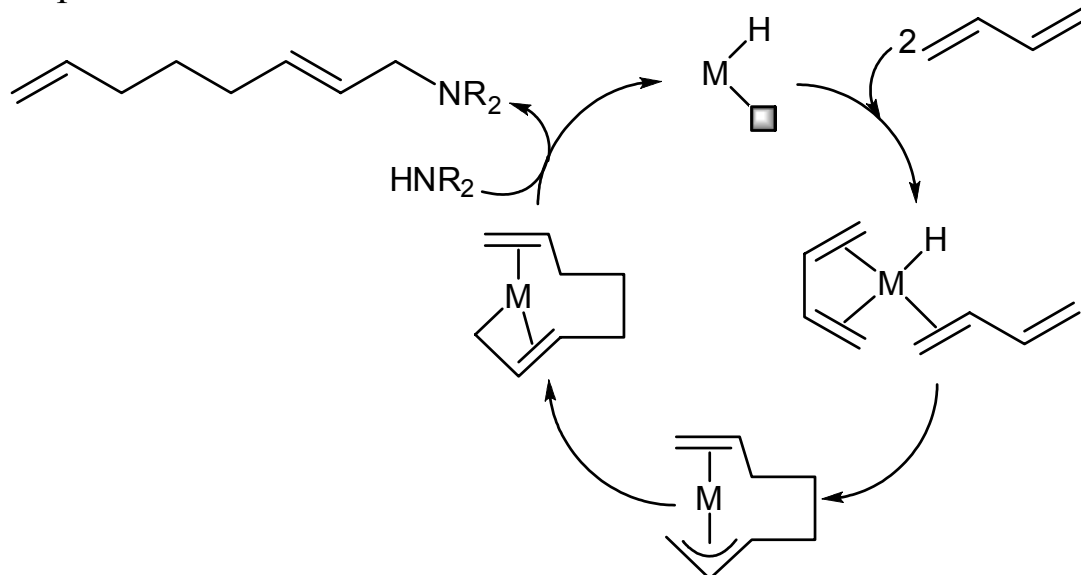
Теломеризация бутадиена со вторичными аминами

Пример катализатора: $\text{Pd}(\text{acac})_2 + \text{BF}_3\text{OEt}_2$.

Общая схема реакции:

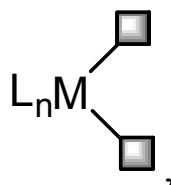


Формальный каталитический цикл:



Примеры процессов протекающих под действием катализаторов типа II

В общем виде катализаторы этого типа можно представить следующим образом:

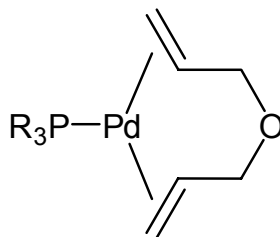


где L, как правило, электронейтральные лиганды.

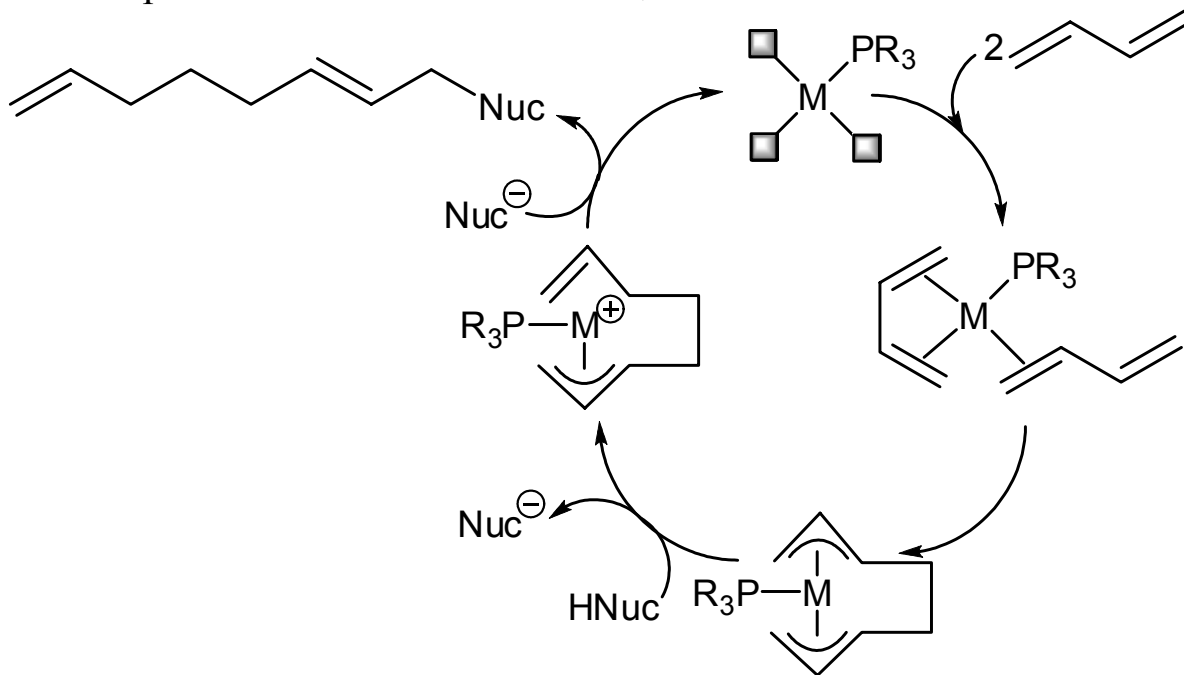
Активные комплексы катализаторов типа II требуют относительно высокой степени координационной ненасыщенности центрального иона (M). Для подобных комплексов существует меньше возможностей при варьировании природы и числа лигандов при переходном металле.

Теломеризация бутадиена с различными нуклеофилами

Пример катализатора:



Формальный каталитический цикл:

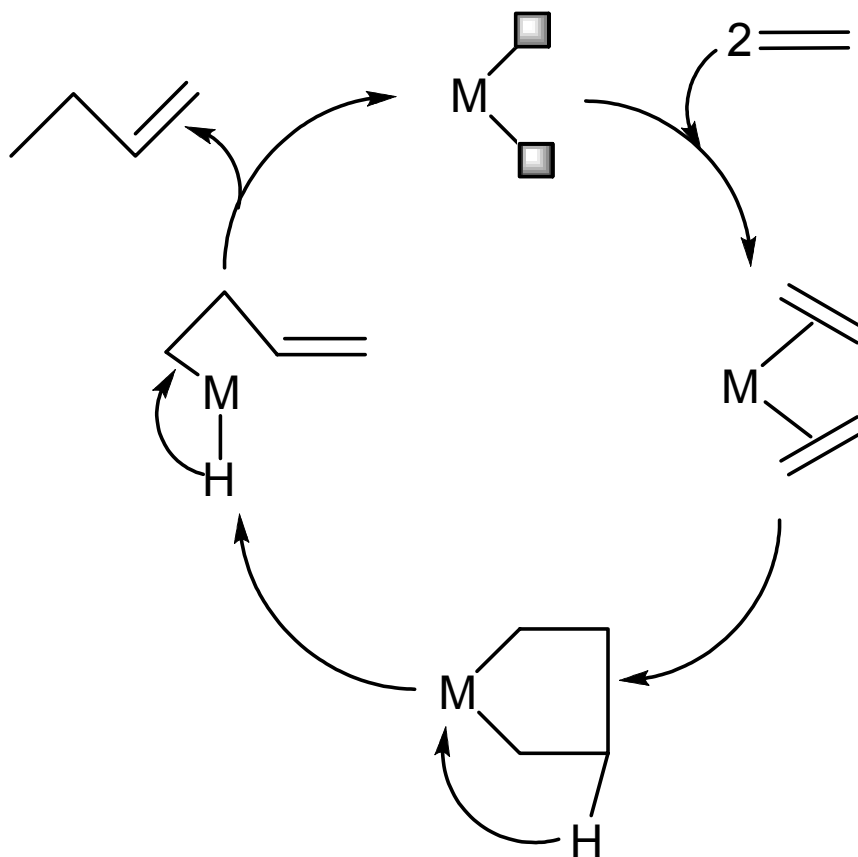


где Nuc — OH, OR, CH₃COO и т. д.

Димеризация этилена в бутен-1

Пример катализатора: Ti(OR)₄ + 2AlEt₃.

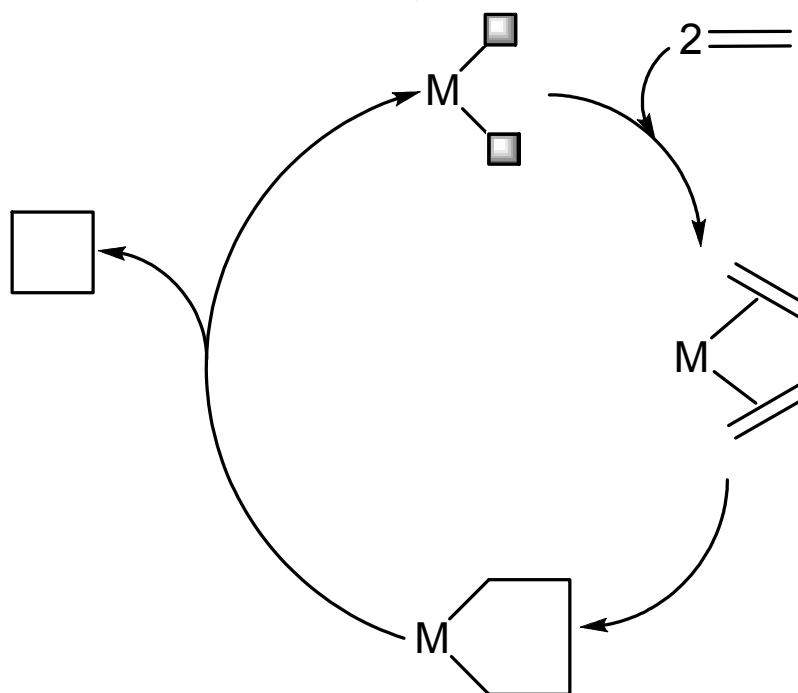
Формальный каталитический цикл:



Циклодимеризация этилена

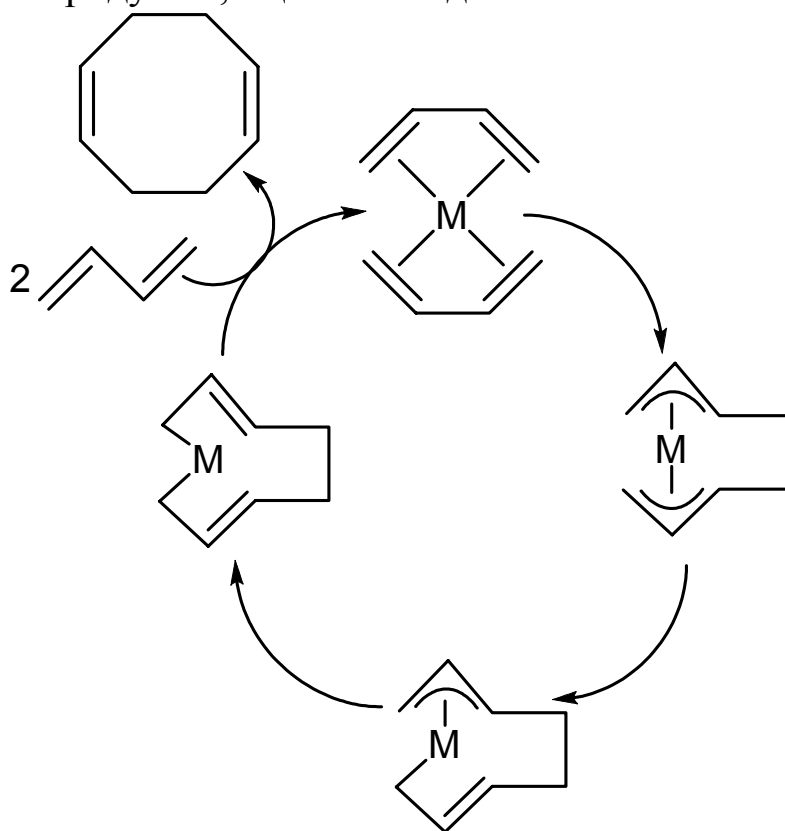
Пример катализатора: $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$.

Формальный каталитический цикл:

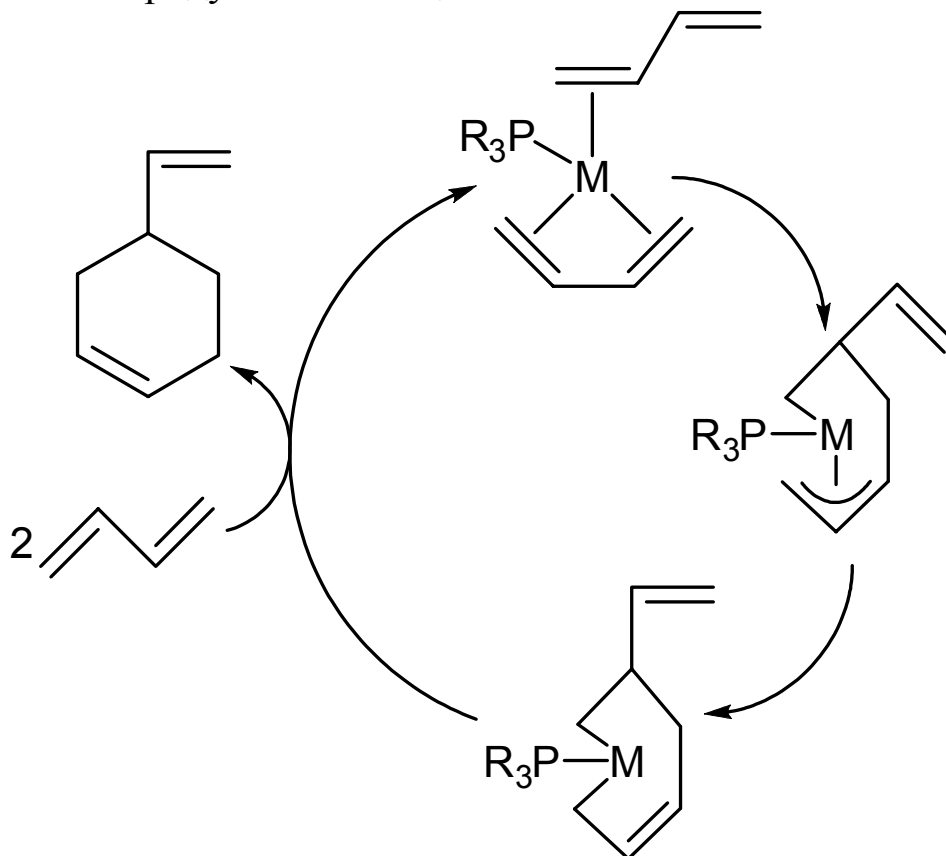


Циклодимеризация бутадиена

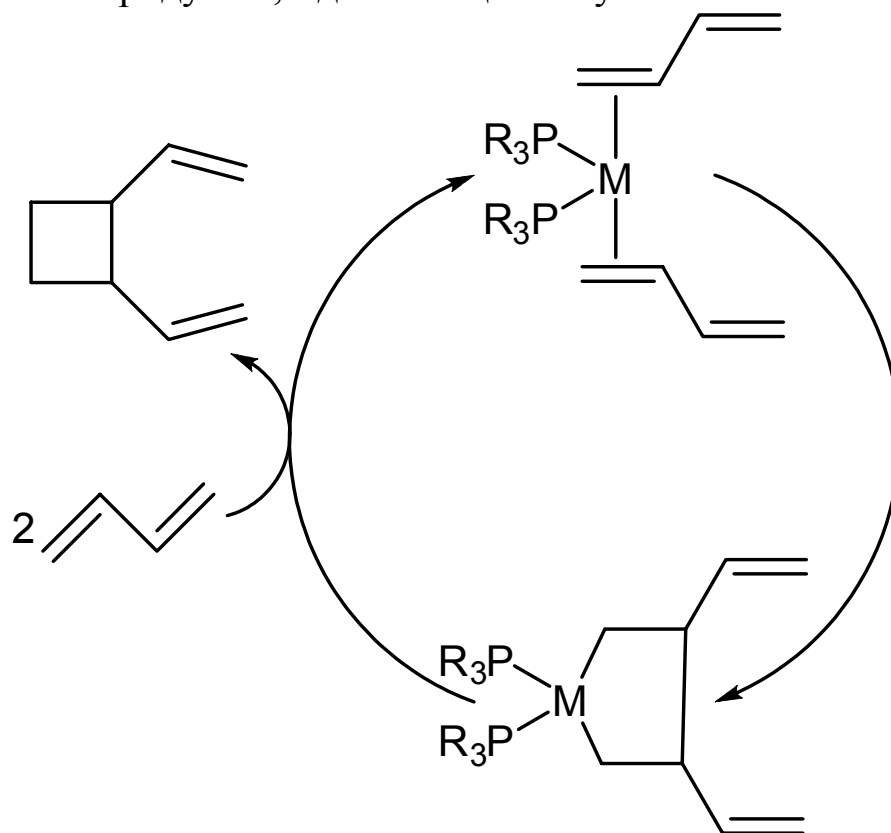
Основной продукт 1,5-циклооктадиен:



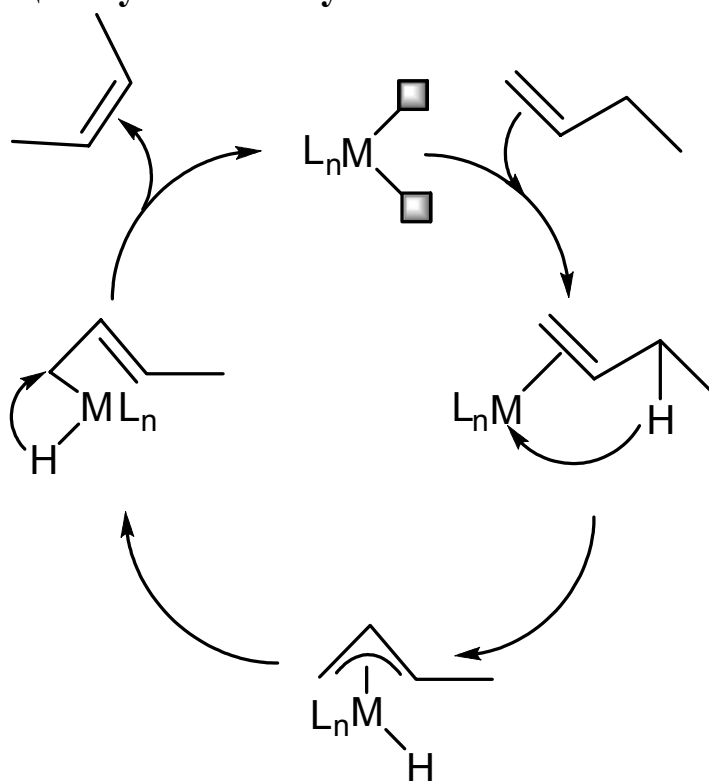
Основной продукт 4-винилциклогексен-1:



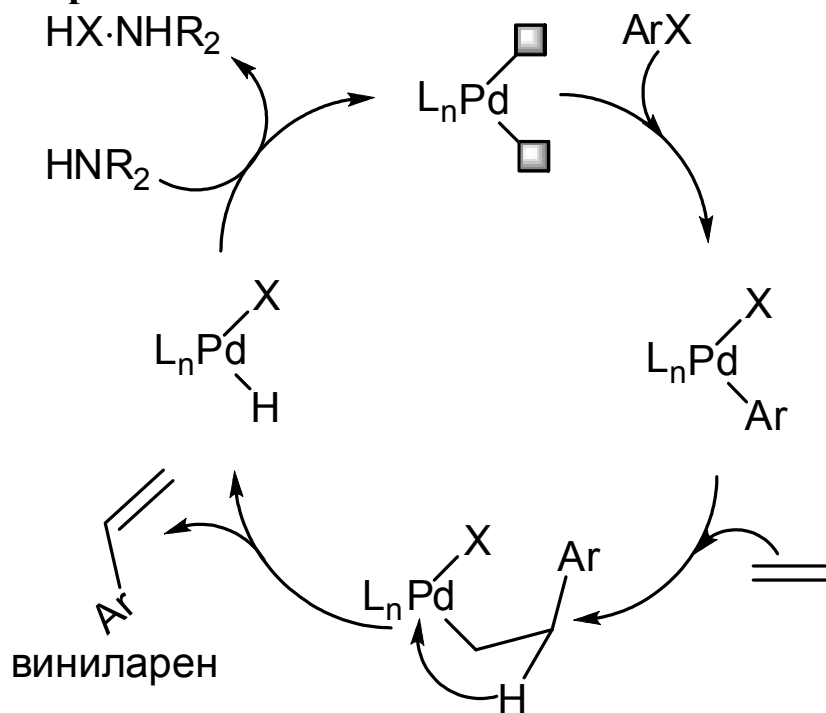
Основной продукт 1,2-дивинилциклобутан:



Изомеризация бутена-1 в бутен-2



Реакция кросс-сочетания



Использованная и рекомендуемая литература

1. Аспекты гомогенного катализа / ред. Р. Уго. – М. : Мир, 1973. – 283 с.
2. Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа / А. А. Баландин. – М. : Наука, 1968. – 201 с.
3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность / П. Бончев. – М. : Мир, 1975. – 272 с.
4. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков. – М. : Наука, 1986 – 303 с.
5. Гидриды переходных металлов / ред. Э. Мюттертиза. – М. : Мир, 1975. – 311 с.
6. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов / М. Грин. – М. : Мир, 1972. – 456 с.
7. Долгопоск Б. А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации / Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. – М. : Наука, 1982. – 511 с.
8. Ермаков Ю. И. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе / Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Б. Н. Кузнецов. – Новосибирск : Наука, 1980. – 245 с.
9. Жермен Д. Каталитические превращения углеводородов / Д. Жермен. – М. : Мир, 1972. – 308 с.
10. Катализ: стереохимия и механизмы органических реакций / ред. Д. Д. Элей, Х. Пайнс, П. Б. Вайсц. – М. : Мир, 1968. – 291 с.
11. Кендлин Д. Реакции координационных соединений переходных металлов / Д. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон. – М. : Мир, 1970. – 392 с.
12. Мазурек В. В. Полимеризация под действием соединений переходных металлов / В. В. Мазурек. – Л. : Наука, 1974. – 253 с.
13. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами / К. Мастерс. – М. : Мир, 1983. – 300 с.
14. Металлоорганическая химия переходных металлов / Д. Коллмен, Л. Хигедас, Д. Нортон, Р. Финке. – М. : Мир, 1989. – 2 т.
15. Накамура А. Принципы и применение гомогенного катализа / А. Накамура, М. Цуцуй. – М. : Мир, 1983. – 231 с.
16. Помогайло А. Д. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе / А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов. – М. : Химия, 1988. – 384 с.
17. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы / А. Д. Помогайло. – М. : Наука, 1988. – 303 с.
18. Ройтер В. А. Введение в теорию кинетики и катализа / В. А. Ройтер, Г. И. Голодец. – Киев : Наукова думка, 1971. – 183 с.
19. Сокольский Д. В. Введение в теорию гетерогенного катализа / Д. В. Сокольский, В. А. Друздь. – М. : Высш. шк., 1981. – 215 с.

20. Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов / В. Ш. Фельдблюм. – М. : Химия, 1978. – 207 с.
21. Фишер Э. π -Комплексы металлов / Э. Фишер, Г. Вернер. – М. : Мир, 1968. – 264 с.
22. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 421 с.
23. Херберхольд М. π -Комплексы металлов / М. Херберхольд. – М. : Мир, 1975. – 449 с.
24. Чирков Н. М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах / Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский. – М. : Химия, 1976. – 415 с.
25. Шмидт Ф. К. Физико-химические основы катализа / Ф. К. Шмидт. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2004. – 401 с.
26. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds / ed. B. Cornils, W. A. Herrmann. – Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – 3 v.
27. Mechanisms in Homogeneous Catalysis. A Spectroscopic Approach / ed. B. Heaton. – Weinheim : WILEY-VCH, 2005. – 388 p.
28. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts New Perspectives for the 21st Century / J. Tsuji. – Chichester : John Wiley & Sons, 2004. – 656 p.
29. Tsuji J. Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis / J. Tsuji. – Chichester : John Wiley&Sons, 2000. – 477 p.
30. van Leeuwen P. W. N. M. Homogeneous Catalysis Understanding the Art / P.W.N.M. van Leeuwen. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – 407 p.
31. Wilke G. Fifty years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention / G. Wilke // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – Vol. 42. – P. 5000–5008.

3. КООРДИНАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИРОДЫ ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni (II, I, 0) В ПРЕВРАЩЕНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Каталитические системы Циглера – Натта на основе комплексов Ni (II) и алюминийорганических соединений

Для металлокомплексных катализаторов, формируемых на основе переходных металлов, первые выводы о координационно-химических аспектах природы их действия в превращении ненасыщенных углеводородов были сформулированы при изучении процессов полимеризации α -олефинов в присутствии каталитических систем Циглера – Натта на основе галогенидов титана. В частности, при исследовании относительной реакционной способности производных стирола в реакции стереоспецифической полимеризации под действием системы $TiCl_3/AlEt_3$, выполненном Натта с сотрудниками, было сделано предположение о двухстадийности реакции роста цепи. В соответствии с этим предположением реакция роста цепи должна была включать стадию координации мономера ионом переходного металла в активном комплексе и стадию внедрения мономера в реакцию цепь.

Реакция полимеризации стирола и его производных следует первому порядку по мономеру и катализатору:

$$-\frac{dM}{dt} = k_s[I][M],$$

где k_s – суммарная константа скорости полимеризации; $[I]$ и $[M]$ – концентрация катализатора и мономера, соответственно.

Для сопоставления реакционной способности мономеров в стадии роста цепи авторы определяли константы сополимериза-

ции стирола и его производных ($r_n = k_{22}/k_{21}$), которые удовлетворяли условию идеальной сополимеризации.

Было установлено, что значения констант сополимеризации r_n для большого числа мономерных пар практически совпадают со значениями величины α , где α – относительная реакционная способность мономеров, равна отношению суммарных констант скоростей полимеризации данного мономера и стирола, взятого в качестве стандарта, т. е.:

$$\alpha = \frac{k_s}{k_s^0}.$$

При этом:

$$\alpha = r_n = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_s}{k_s^0}.$$

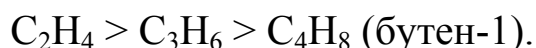
На основании этой зависимости можно рассматривать k_s / k_s^0 как отношение констант скоростей соответствующих реакций роста:

$$\frac{k_s}{k_s^0} = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \text{ тогда } k_{21} = k_{11}.$$

Физический смысл последнего равенства заключается в том, что скорость реакции роста зависит только от природы мономера, входящего в реакционную цепь, и не зависит от природы концевого звена цепи.

Для объяснения этой, на первый взгляд удивительной зависимости, Натта с сотрудниками предположили, что реакция роста цепи протекает в две стадии. При этом суммарная скорость определяется скоростью первой из них.

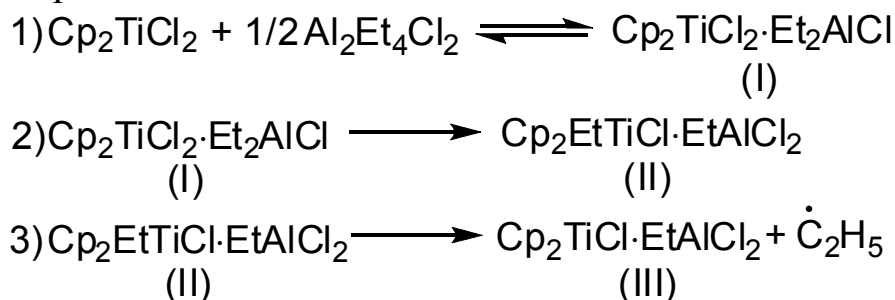
С координационным механизмом полимеризации хорошо согласовалась и чувствительность процесса к стерическим факторам в ряду:



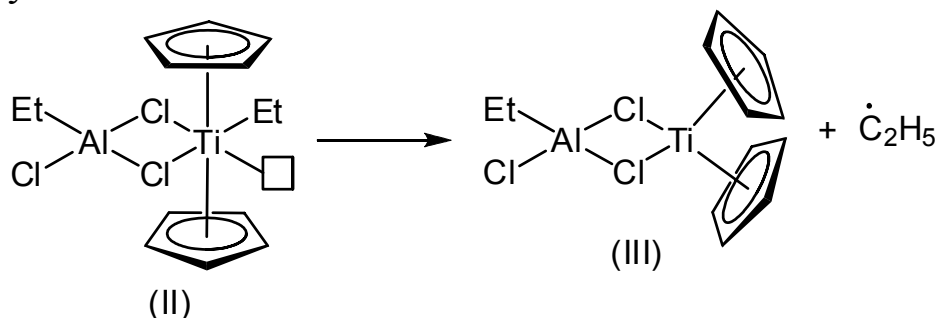
Согласно двухстадийному механизму, на стадии внедрения координированный мономер с поляризованной в результате координации двойной связью подвергается нуклеофильной атаке со стороны отрицательно заряженного углеродного атома конца растущей цепи. Поэтому данный тип полимеризации был назван координационно-анионным.

На основании работ Натта и Бреслоу были сделаны также экспериментально обоснованные выводы о структуре комплек-

сов, активных в полимеризации этилена и ряда других α -олефинов. В частности, для гомогенной каталитической системы типа Циглера – Натта состава $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, по данным Натта и Бреслоу, реакция взаимодействия компонентов этой системы протекает в три этапа:



Первые две стадии протекают быстро, третья стадия — медленно. Комплекс III был выделен и исследован методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс III обладает относительно невысокой активностью. Каталитическую активность приписывают комплексу II:



В комплексе II в экваториальной плоскости есть фрагмент, где ион переходного металла — Ti^{IV} , имеет активную связь $\text{Ti}-\text{C}$ и вакантное для координации субстрата место, расположенное в цис-положении к активной связи. В этом примере, по существу, выполняются все основные требования к структуре активного комплекса, позднее сформулированные Уго, в том числе наличие активной связи $\text{M}-\text{C}$, место, свободное для координации молекулы субстрата к переходному металлу, и матричный эффект.

Первые сообщения о ди- и олигомеризации алкенов в присутствии никелевых систем Циглера – Натта были опубликованы в 1966–1967 гг. в ФРГ, СССР, Франции. В этих работах описаны системы на основе алюминийалкилгалогенидов и ряда соединений никеля (II). К настоящему времени опубликованы сведения о широком наборе никелевых и палладиевых катализаторов олигомеризации алкенов на основе комплексов переходных металлов. Большая часть этих систем охарактеризована в ряде обзоров и монографий.

Ориентиром при анализе многочисленных растворимых каталитических систем ди- и олигомеризации алкенов на основе комплексов никеля может служить классификация, предложенная Богдановичем и включающая:

1. Катализаторы, получаемые по методу Циглера. Формирование каталитически активных комплексов происходит при взаимодействии соединений никеля(II) и органометаллических соединений, прежде всего, на основе алюминия.

2. Катализаторы, которые формируются при взаимодействии органо- или гидридопроизводных никеля(II) с кислотами Льюиса, в том числе, и с алюминийалкилгалогенидами.

3. Катализаторы на основе органо- или гидридопроизводных никеля(II), содержащие лиганды, способные при формировании каталитически активных комплексов обмениваться на анион сильной кислоты Бренстеда.

4. Катализаторы, формируемые при взаимодействии комплексов никеля(0) с кислотами Льюиса. Последние могут быть и алюминийалкилгалогенидами.

5. Катализаторы, формируемые при взаимодействии комплексов никеля(I) и кислот Льюиса.

6. Катализаторы, формируемые при взаимодействии комплексов никеля(0) с кислотами Бренстеда.

В основе приведенной классификации лежит принцип, объединяющий каталитические системы ди- и олигомеризации алкенов по признаку общности метода формирования каталитически активных комплексов. Такой принцип классификации может быть полезным при разработке новых каталитических композиций в результате тотального варьирования их компонентного состава в рамках, ограниченных конкретным методом.

Подобная классификация в определенной степени может быть полезна и для характеристики катализаторов олигомеризации алкенов на основе комплексов палладия.

Необходимо отметить, что рассмотренная классификация имеет ограниченный характер, поскольку она даже к моменту опубликования (1979 г.) не охватывала всех возможных вариантов формирования каталитически активных комплексов, например, варианта, включающего взаимодействие галогенидов никеля(II) с кислотами Льюиса, прежде всего, галогенидами алюминия и бора, или варианта, включающего взаимодействие комплексов никеля(0) одновременно с кислотами Бренстеда и Льюи-

са. Ограниченный характер классификации, предлагаемый Богдановичем, обусловлен тем, что в ней не учитывается наиболее фундаментальный признак катализа — природа каталитического действия. Поэтому обсуждаемая классификация не может служить надежным ориентиром при разработке принципиально новых методов формирования комплексов заданного состава и строения, каталитически активных в олигомеризации алкенов, или при целенаправленной модификации уже известных каталитических систем.

Природа каталитического действия металлокомплексных катализаторов олигомеризации алкенов на основе никеля зависит от конкретной структуры и состава каталитически активных комплексов и проявляется, в конечном итоге, в механизме процесса превращения исходных субстратов. Для более целенаправленного планирования усилий по созданию новых типов катализаторов, в общем плане, всегда необходим системный анализ взаимосвязи между основными положениями теории катализа комплексами переходных металлов и природой каталитического действия металлокомплексных катализаторов, в том числе и для никелевых катализаторов в олигомеризации алкенов, как частный случай.

Уже в первых работах по олигомеризации алкенов в присутствии катализаторов Циглера – Натта на основе комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов были сформулированы две совершенно разные точки зрения на природу каталитического действия подобных систем. Ж. Эверс впервые предположил, что каталитически активные в олигомеризации алкенов комплексы, формирующиеся при взаимодействии соединений никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, содержат переходный металл в нулевой степени окисления. Этот вывод был обоснован рядом следующих единичных косвенных данных. При обработке каталитических систем $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ в процессе димеризации пропилена окисью углерода были выделены почти количественно комплексы никеля(0) состава $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$. По мнению Ж. Эверса, никель(0) в каталитически активных комплексах стабилизирован субстратом, фосфином или алюминийалкилгалогенидом. При этом олигомеризация алкенов на таких комплексах протекает в результате переноса водорода от одной молекулы к другой в координационной сфере переходного металла.

Точка зрения Ж. Эверса, сформулированная на основании немногочисленных косвенных данных, заслуживает внимания как одна из рабочих гипотез. При анализе этих данных нельзя отрицать, что восстановленные формы никеля могут играть существенную роль в образовании каталитически активных структур в системах Циглера – Натта на базе соединений никеля(II).

В защиту этого предположения можно привести следующие рассуждения. Так, для исходных систем, описанных Ж. Эверсом: $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, оптимальная концентрация алюминийалкилгалогенида значительно превышает концентрацию соединения никеля(II) $\text{Al}/\text{Ni} > 90$. Поэтому комплексы никеля(0), формирующиеся в подобных системах, в сочетании с избыточным количеством алюминийалкилгалогенида могут представлять основу новых композиций для получения каталитически активных в олигомеризации алкенов структур, аналогично системам типа $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3 + \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

Другая точка зрения на природу каталитического действия систем на основе комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов была сформулирована В. Ш. Фельдблюмом в конце 60-х гг. XX в. Было предположено, что каталитически активные комплексы содержат связь Ni–H и переходный металл в этих комплексах находится в степени окисления +2. В последующие годы такие представления о структуре каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов для различных систем на основе соединений никеля(II) стали общепринятыми. В работах В. Ш. Фельдблюма представления о природе каталитического действия систем на основе комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов обосновываются результатами, полученными при изучении продуктов взаимодействия олеата никеля с этилалюминийсесквихлоридом методами ИК-спектроскопии и электропроводности, а также при анализе газообразных продуктов и состава осадков. Для систем на основе карбоксилатов никеля и алюминийалкилгалогенидов автор предлагает схему формирования каталитически активных комплексов и их распад, которая включает следующие этапы:

1. Взаимную координацию компонентов и замещение карбоксилатных лигандов при атоме никеля ионами галогена.

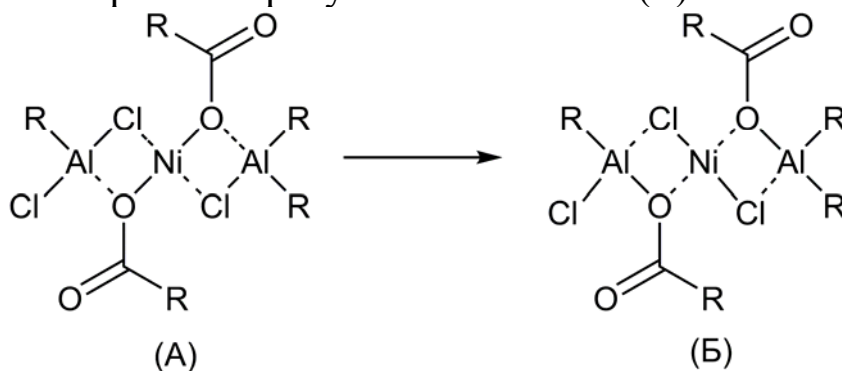
2. Алкилирование полученных комплексов и образование комплексных алкилпроизводных никеля. Этот этап может быть

первым, если никель содержит заместители типа галогенидов, например, $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$.

3. Отщепление алкена в результате β -гидридного сдвига и образование координационно-ненасыщенных комплексных гидридов никеля(II), которым и приписывается каталитическая активность в олигомеризации алкенов.

4. Распад промежуточных продуктов до металлического никеля.

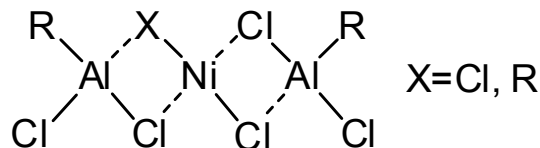
В схеме, предлагаемой В. Ш. Фельдблюмом, экспериментально наиболее доказана стадия внутрикоординационного обмена карбоксилатных лигандов при никеле на ион галогена от алюминия. Так при изучении взаимодействия олеата никеля с этилалюминийсесквихлоридом в бензоле при 293 К и невысоком соотношении Al/Ni (2–5) был выделен осадок, отвечающий формуле $\text{Ni}(\text{RCOO})_2 \cdot \text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Этот продукт является комплексом (А), который затем быстро изомеризуется в комплекс (Б):



Здесь, по-существу, отражен этап I процесса, который характеризуется образованием комплекса исходного карбоксилата никеля с алюминийалкилгалогенидом и последующим внутрикоординационным обменом карбоксилатной группы на хлор между никелем и алюминием. Этот процесс, очевидно, является общим для широкого круга комплексов никеля(II) и других металлов VIII группы, например, кобальта(III), при их взаимодействии с алюминийадкилгалогенидами и даже с VF_3 .

Таким образом, было установлено, что при взаимодействии различных по составу соединений никеля(II) с алюминийалкилгалогенидами процесс протекает по идентичной схеме уже с первых этапов, независимо от природы лигандов в исходном соединении никеля(II).

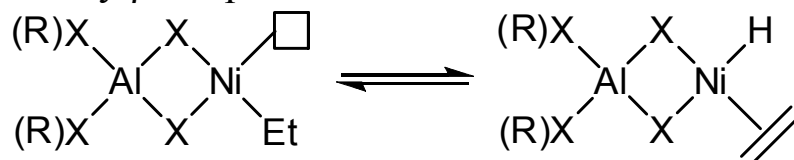
В дальнейшем при изучении взаимодействия карбоксилата никеля с этилалюминийсесквихлоридом в бензоле, были получены доказательства образования планарно-квадратного комплекса никеля(II) состава:



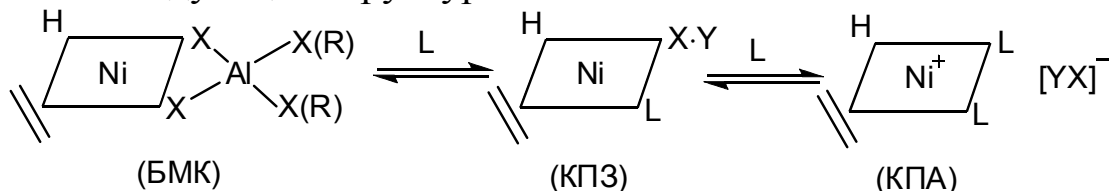
При этом было отмечено, что комплекс в растворе медленно восстанавливается до металла. Формирование подобного интермедиата обусловлено вытеснением из координационной сферы никеля продукта обмена — $\text{AlCl}(\text{R}'\text{COO})\text{R}$, более сильной кислотой Льюиса — AlCl_2R . Этот процесс можно рассматривать как подготовку следующего этапа, связанного с алкилированием дигалогенида никеля.

Стадия алкилирования дигалогенида переходного металла наглядно иллюстрируется данными, при взаимодействии бисацетилацетоната никеля с диэтилалюминийхлоридом в присутствии трифенилфосфина в диэтиловом эфире. Из продуктов был выделен ряд индивидуальных соединений, в том числе, и комплекс $\text{EtNi}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, который можно рассматривать как модель интермедиата, образуемого в процессе взаимодействия исходных комплексов никеля(II) с алюминийалкилгалогенидами на стадии алкилирования промежуточных дигалогенидов никеля.

Предполагается, что в условиях реального процесса алкилгалогенид никеля(II) связан в комплексе с алюминийалкилгалогенидом. При этом завершающий этап формирования каталитически активных структур должен сопровождаться распадом связи Ni–C по механизму β -гидридного сдвига:



Для каталитически активных комплексов, формируемых при взаимодействии компонентов систем Циглера – Натта на основе соединений никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, рассматриваются следующие структуры:



где $\text{X} = \text{Hal}$, $\text{Y} = \text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$; L – лиганд типа алкена, PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$ и т. д.

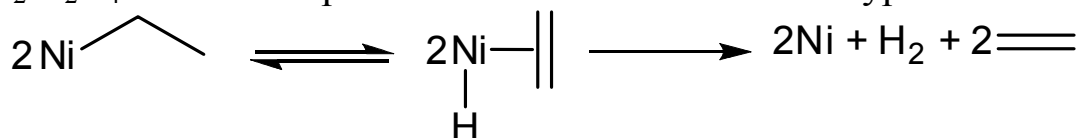
Приведенные структуры комплексов отвечают основным требованиям теории катализа комплексами переходных металлов,

предъявляемым к комплексам, каталитически активным в олигомеризации алкенов. Нередко процесс олигомеризации алкенов в присутствии никелевых систем Циглера – Натта рассматривают как вырожденную полимеризацию, протекающую при участии каталитически активных комплексов, содержащих связь Ni–H. Обоснованность взаимосвязи процессов полимеризации и олигомеризации алкенов формально подтверждается предполагаемой аналогией основных стадий формирования комплексов никеля, каталитически активных в олигомеризации алкенов, и комплексов титана, каталитически активных в полимеризации алкенов, на примере никелевых и титановых систем типа Циглера – Натта. Однако необходимо отметить, что для систем Циглера – Натта на основе соединений никеля(II) ответственность за катализ в олигомеризации алкенов координационно-ненасыщенных гидридных комплексов никеля принимается в форме постулата. Косвенные данные по электропроводности жидких продуктов и данные по составу газообразных продуктов взаимодействия олеата никеля и сесквиэтилалюминий хлорида, на основании которых и формировалось это предположение, требуют критического анализа.

Прежде всего необходимо отметить, что состав газообразных продуктов взаимодействия олеата никеля и сесквиэтилалюминийхлорида при атомарном отношении Al/Ni=9/1 представлен до 88 % и 11 %, соответственно, этаном и водородом. Содержание этилена при этом не превышает 1,5 %, а общий выход газообразных продуктов составляет 40 % от теоретически возможного в расчете на этилалюминийсесквихлорид.

Таким образом, количество газообразных продуктов, представленных в основном этаном, составляет около 6 моль в расчете на 1 моль соединения никеля. С другой стороны, при взаимодействии олеата никеля с этилалюминийсесквихлоридом по схеме, включающей в качестве основных этапов образование и последующее алкилирование дигалогенидов никеля, а также распад промежуточных продуктов до металлического никеля, количество газообразных продуктов не должно превышать в среднем 2 молей. На основании приведенных фактов можно сделать вывод о том, что механизм взаимодействия компонентов обсуждаемой системы более сложен. Кроме этого, в рамках общепринятых взглядов на механизм превращения алкилпроизводных переходных металлов трудно объяснить относительно высокое содержание водорода в газообразных продуктах по сравнению с этиленом

($H_2/C_2H_4=7$). Вероятные механизмы превращения этилпроизводных никеля – продуктов алкилирования галогенидов никеля – могут включать гомолитический распад связи Ni–C и образование этильных радикалов в качестве первичных газообразных продуктов или распад связи Ni–C по механизму β - и α -гидридного сдвига. При этом первичные газообразные продукты могут содержать и водород. Для никеля вероятность распада его алкилпроизводных по механизму α -гидридного сдвига невысока. При реализации подобного механизма распада этилпроизводных никеля газообразные продукты должны содержать пропилен, пропан, циклопропан, которые отсутствуют в газообразных продуктах взаимодействия олеата никеля и этилалюминийсесквихлорида. Более вероятным для этилпроизводных никеля является распад по механизму β -гидридного сдвига. При реализации подобного механизма распада алкилпроизводных никеля соотношение H_2/C_2H_4 не может превышать 1/2 в соответствии с уравнением:



Обычно соотношение бывает значительно меньшим, так как водород способен частично расходоваться на гидрирование этилена. Дополнительным источником этилена в газообразных продуктах могут служить бимолекулярный распад этилпроизводных никеля: $2Ni \text{---} C_2H_5 \longrightarrow 2Ni + C_2H_4 + C_2H_6$ и другие процессы.

Подводя итог анализу различных представлений о механизме формирования и структуре каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов в системах Циглера – Натта на основе соединений никеля(II), необходимо отметить следующее. Уже на первых этапах изучения механизма формирования каталитически активных комплексов для обсуждаемых систем были получены экспериментальные результаты, которые позволили выявить ряд общих функций сокатализатора — алюминийалкилгалогенида:

1. Формирование дигалогенидов никеля путем обмена соответствующих лигандов на ионы галоида от алюминия.
2. Образование комплексов алюминийалкилгалогенидов с соединениями никеля(II) через атомы галоида при переходном металле.

3. Алкилирование галогенидов переходного металла. Распад нестабильных алкилпроизводных никеля может сопровождаться восстановлением переходного металла до никеля(0).

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренные точки зрения на природу каталитического действия систем Циглера – Натта на основе соединений никеля(II), в соответствии с которыми в качестве каталитически активных комплексов предполагаются соответственно координационно-ненасыщенные гидриды никеля(II) или комплексы никеля(0), базировались на единичных косвенных данных. Эти данные характеризовали, по существу, только начальный и конечный этапы взаимодействия компонентов обсуждаемых систем. При этом можно сформулировать ряд вопросов, на которые найти аргументированные ответы в рамках обсуждавшихся представлений о природе каталитического действия систем Циглера – Натта на основе соединений никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов затруднительно:

1. Почему системы на основе комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов проявляют максимальную активность при значительном избытке алюминийалкилгалогенида, когда $Al/Ni \geq 100$?

2. В чем проявляется роль восстановленных форм никеля в системах Циглера – Натта на основе соединений никеля(0) и алюминийалкилгалогенидов при формировании каталитически активных структур?

3. Каковы различия и общие черты природы каталитического действия систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля(II) и никеля(0) в сочетании с алюминий алкилгалогенидами?

4. Какова природа каталитического действия систем на основе комплексов никеля(0) и безалкильных кислот Льюиса?

5. Почему индивидуальные комплексы никеля, содержащие связь Ni–H или Ni–C часто вообще не проявляют каталитическую активность?

Ответы на поставленные вопросы будут даны в следующих разделах.

Использованная литература

1. Активность закрепленного на Al_2O_3 Ni-карбонилтрифенилфосфинового комплекса в содимеризации этилена со сжиженным пропиленом и структура катализатора / Н. В. Волчков, Д. В. Фурман, Л. И. Лафер, С. А. Чернов, А. В. Кудряшов, В. И. Якерсон, О. В. Брагин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 3. – С. 507–511.

2. Аллильные системы переходных металлов / К. Уилки [и др.] // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – С. 1056–1083.

3. Ван Фо-Сун. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 1. Взаимодействие магнийбромэтила с галогенидами титана и кобальта / Ван Фо-Сун, Б. Л. Ерусалимский, Б. А. Долгопоск // Изв. АН СССР ОХН. – 1960. – № 3. – С. 469–473.

4. Волчков Н. В. Исследование олигомеризации низших алифатических и C_3 -циклических олефинов в присутствии гетерогенизированных комплексов переходных металлов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. В. Волчков. – М., 1983. – 22 с.

5. Джемилев У. М. Исследование взаимодействия комплексов никеля с триалкилатами алюминия / У. М. Джемилев, А. Г. Куковинец, Г. А. Толстикова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 6. – С. 1379–1385.

6. Димеризация пропилена в присутствии комплекса $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, активированного кислотами Льюиса и Бренстеда / Ф. К. Шмидт, Л. В. Миронова, В. С. Ткач, А. В. Калабина // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16. – С. 270–271.

7. Димеризация пропилена на металлокомплексных катализаторах типа $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-AlEt}_3\text{-BF}_3\text{OEt}_2\text{-PR}_3$ / В. С. Ткач, Л. В. Миронова, Н. Д. Малахова, Н. А. Чуйкова, Ф. К. Шмидт // Основной органический синтез и нефтехимия : межвуз. сб. научн. тр. – Ярославль, 1976. – Вып. 6. – С. 6–11.

8. Димеризация этилена в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных комплексобразованием на поверхности носителя / Д. В. Фурман, Н. В. Волчков, Л. А. Махлис, П. Е. Матковский, Г. П. Белов, В. Э. Вассерберг, О. В. Брагин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 3. – С. 573–578.

9. Долгопоск Б.А. Механизм разложения металлоорганических соединений переходных металлов и роль промежуточных частиц в катализе // Успехи химии. – 1983. – Вып. 7. – С. 1086–1107.

10. Долгопоск Б. А. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов / Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. – М. : Наука, 1972. – 240 с.

11. Исследование димеризации пропилена в присутствии каталитических систем на основе фосфиновых комплексов нуль- и одновалентного никеля / Л. В. Миронова, В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, А. В. Кала-

- бина, М. И. Целютина // Каталитические превращения углеводов : межвуз. сб. науч. тр. – Иркутск. – 1976. – 180–190.
12. Исследование механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев, А. В. Калабина // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – С. 617–624.
13. Исследование роли фосфиновых комплексов никеля различных степеней окисления в каталитической димеризации олефинов / Ф. К. Шмидт, Л. В. Миронова, В. В. Сараев, В. С. Ткач, А. В. Калабина // React. Kinet. Catal. Lett. – 1976. – Vol. 4. – P. 73–79.
14. Кабанов В. А. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы / В. А. Кабанов, В. И. Сметанюк // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ / ред. М. Е. Вольпин, Е. А. Мионов. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 147–212.
15. Кашин А. Н. Окисление металлоорганических соединений солями переходных металлов / А. Н. Кашин, И. П. Белецкая // Успехи химии. – 1982. – Т. 52. – С. 881–924.
16. Кершенбаум И. Л. Взаимодействие нульвалентных кобальта и никеля с этилбромидом / И. Л. Кершенбаум, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгопоск // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – № 5. – С. 1170–1172.
17. Кренцель Б. А. Олигомеризация этилена и пропилена на бис- π -алкенилникельгалогенидах / Б. А. Кренцель, Е. А. Мушина, Н. А. Борисова // Олигомеризация непредельных углеводородов / ред. Б. А. Кренцель. – М. : Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, 1988. – С. 14–34.
18. Кудрашев А. В. Каталитическая ди- и олигомеризация низших линейных и C_3 -циклических олефинов в присутствии комплексов никеля : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1987. – 21 с.
19. Куковинец А. Г. Исследование механизма циклической и линейной олигомеризации бутадиена под действием низковалентных комплексов Ni, Co и Fe : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1982. – 25 с.
20. Курапова А. И. Исследование механизма действия каталитических систем димеризации олефинов с использованием гидридных и олефиновых комплексов никеля в качестве модельных соединений : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ярославль, 1975. – 25 с.
21. Лефебр Ж. Димеризация и содимеризация олефинов в присутствии комплексов переходных металлов / Ж. Лефебр, И. Шовэн // Аспекты гомогенного катализа / под ред. Р. Уго. – М. : Мир. – 1973. – С. 158–251.
22. Мазурек В. В. Полимеризация под действием соединений переходных металлов / В. В. Мазурек. – Л. : Наука, 1974. – 253 с.
23. Марданов В. Г. Синтез π -комплексов никеля методом низкотемпературной соконденсации паров никеля с различными лигандами и исследование их каталитических свойств : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. Г. Марданов. – Баку, 1982. – 24 с.

24. Миронова Л. В. Димеризация пропилена под действием комплексов никеля, активированных кислотами Льюиса и Бренстеда / Л. В. Миронова, Ф. К. Шмидт, В. С. Ткач, Б. И. Дмитриев // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – С. 205–211.

25. Моисеев И. И. Катализ комплексами со связью палладий-палладий / И. И. Моисеев // // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ / ред. М. Е. Вольпин, Е. А. Мионов. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 213–255.

26. Носкова Н. Ф. Гидрирование в присутствии комплексных катализаторов. V. Катализаторы $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 4. – С. 21–28.

27. Обещалова Н. В. Димеризация олефинов под влиянием комплексных катализаторов. Исследование катализатора и механизма реакции / Н. В. Обещалова, В. Ш. Фельдблюм, Н. М. Пашенко // Журн. орг. химии. – 1968. – Т. 4. – С. 1011–1017.

28. Петрушанская Н. В. Димеризация олефинов в присутствии комплексных гидридов никеля / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, Н. М. Радионова, В. Ш. Фельдблюм // Журн. орг. химии. – 1974. – Т. 0. – С. 1402–1408.

29. Петрушанская Н. В. Димеризация олефинов под влиянием бис(этилен)триизопропилфосфинникеля(0) и этилен-бис(триизопропилфосфин) никеля(0) в сочетании с кислотами Льюиса / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, В. Ш. Фельдблюм // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 211. – С. 606–607.

30. Петрушанская Н. В. Катализаторы димеризации на основе трис(этилен)никеля / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, В. Ш. Фельдблюм // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – С. 58–61.

31. Петрушанская Н. В. Парамагнитные аддукты никеля с трехфтористым бором – катализаторы димеризации олефинов / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, Н. М. Радионова, В. Ш. Фельдблюм // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – С. 262–263.

32. Петрушанская Н. В. Этиленовые комплексы никеля катализаторы димеризации олефинов / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, В. Ш. Фельдблюм // Ж. орг. химии. – 1973. – Т. 9. – С. 2620–2621.

33. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы / О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артемкина, А. Н. Кашин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.

34. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 2. Взаимодействие литийэтила с галогенидами кобальта и титана / В. А. Кропачев, Б. А. Долгопоск, Н. М. Геллер, М. Н. Зеленика // Изв. АН СССР. – 1960. – № 6. – С. 1044–1048.

35. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 4. Взаимодействие литийэтила с треххлористым

титаном / В. Н. Сгонник, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Б. А. Долгопоск // Изв. АН СССР. – 1960. – № 12. – С. 2157–2161.

36. Ткач В. С. Изучение превращений этилена и пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля и кобальта : дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 1973. – 213 с.

37. Ткач В. С. Изучение природы активности комплексных металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля в процессе димеризации пропилена / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев // Каталитические превращения углеводородов : межвуз. сб. науч. тр. – Иркутск. – 1976. – 141–159.

38. Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов / В. Ш. Фельдблюм. – М. : Химия, 1978. – 208 с.

39. Фельдблюм В. Ш. Димеризация олефинов / В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – С. 1835–1851.

40. Фельдблюм В. Ш. Димеризация олефинов и ее использование в органическом синтезе / В. Ш. Фельдблюм // Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии : VII мир. нефтяной конгр. / ред. И. В. Калечиц. – М. : Химия, 1970. С. 273–298.

41. Фельдблюм В. Ш. О механизме димеризации олефинов под влиянием каталитических систем $R_2AlCl + (R'COO)_2Ni$ / В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова // Докл. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – Т. 172. – С. 368–370.

42. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 421 с.

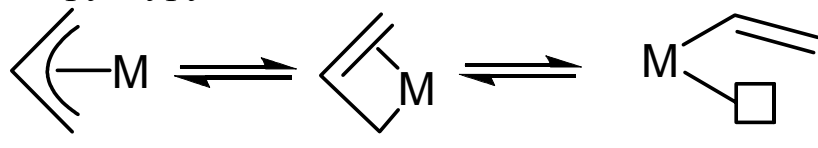
43. Шмидт Ф. К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации / Ф. К. Шмидт. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 1986. – С. 3–157.

44. Электропроводность комплексных катализаторов Циглера и их активность в реакциях олефинов // Журн. общ. химии. – 1970. – Т. 40. – С. 270–275.

3.2. Примеры альтернативного решения проблемы формирования активных в олигомеризации алкенов комплексов Ni(II)

Наряду с первыми сообщениями по олигомеризации алкенов в присутствии каталитических систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов почти одновременно появились публикации, в которых для проведения аналогичных процессов были использованы катализаторы на основе π -аллильных комплексов никеля(II).

π -Аллильные комплексы переходных металлов характеризуются тем, что содержат потенциально активную связь М–С в аллильной форме. При определенных условиях аллильная группа может трансформироваться в динамичную аллильную, а затем и в σ -аллильную структуру.



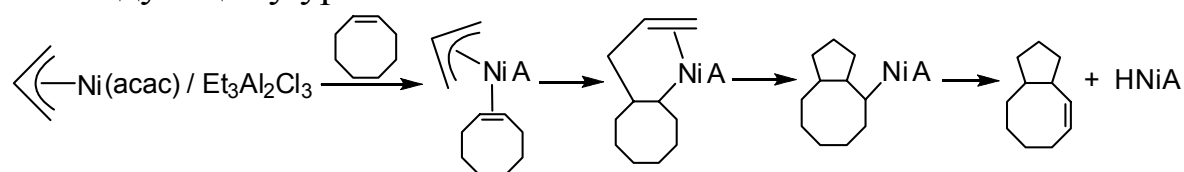
где η^3 -C₃H₅M — фрагмент реального комплекса.

Формально π -аллильная группа занимает два места в координационной сфере переходного металла. Трансформация η^3 -аллильной группы в η^1 -аллильную сопровождается образованием не только связи М–С, но и вакантного места в цис-положении к этой связи. При этом создается ситуация, при которой субстрат (алкен, алкадаен) может занимать свободные координационные места в цис-положении к связи М–С. Это является принципиально важным для протекания последующих элементарных стадий процесса превращения ненасыщенного углеводорода с общих позиций теории катализа комплексами переходных металлов. Например, процесс превращения π -аллильной группы в σ -аллильную часто рассматривают в качестве ключевой стадии, предшествующей процессу внедрения мономера, при полимеризации диеновых углеводородов на π -аллильных комплексах переходных металлов.

Для олигомеризации алкенов обычно используют π -аллилгалогениды никеля. Эти соединения и сами проявляют некоторую каталитическую активность при повышенных температурах и давлениях. Добавление кислоты Льюиса: AlHal₃, AlHal₃·Ar, AlRCl₂, TiCl₄, MoCl₅, — к π -аллилгалогенидам никеля повышает их активность на несколько порядков. При этом каталитические системы становятся способными олигомеризовать алкены, например, этилен и пропилен, с большой скоростью даже при пониженных температурах (243...233 К) и давлениях ниже атмосферного.

Предполагается, что при олигомеризации алкенов в присутствии систем на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса, формирование каталитически активных координационно-ненасыщенных гидридов переходного металла может происходить при внедрении координированного к никелю ненасыщен-

ного углеводорода по связи Ni–C η^1 -аллильного лиганда и при последующем распаде вновь образованной связи Ni–C по механизму β -гидридного сдвига. Последний этап сопровождается выделением продукта сдвигания в реакционный объем, например, по следующему уравнению:



где А — комплексный анион типа $[\text{AlCl}_3\text{Et}]^-$.

Механизм формирования координационно-ненасыщенных гидридов никеля при взаимодействии компонентов каталитических систем на основе аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса в общем виде можно представить схемой (рис. 12).

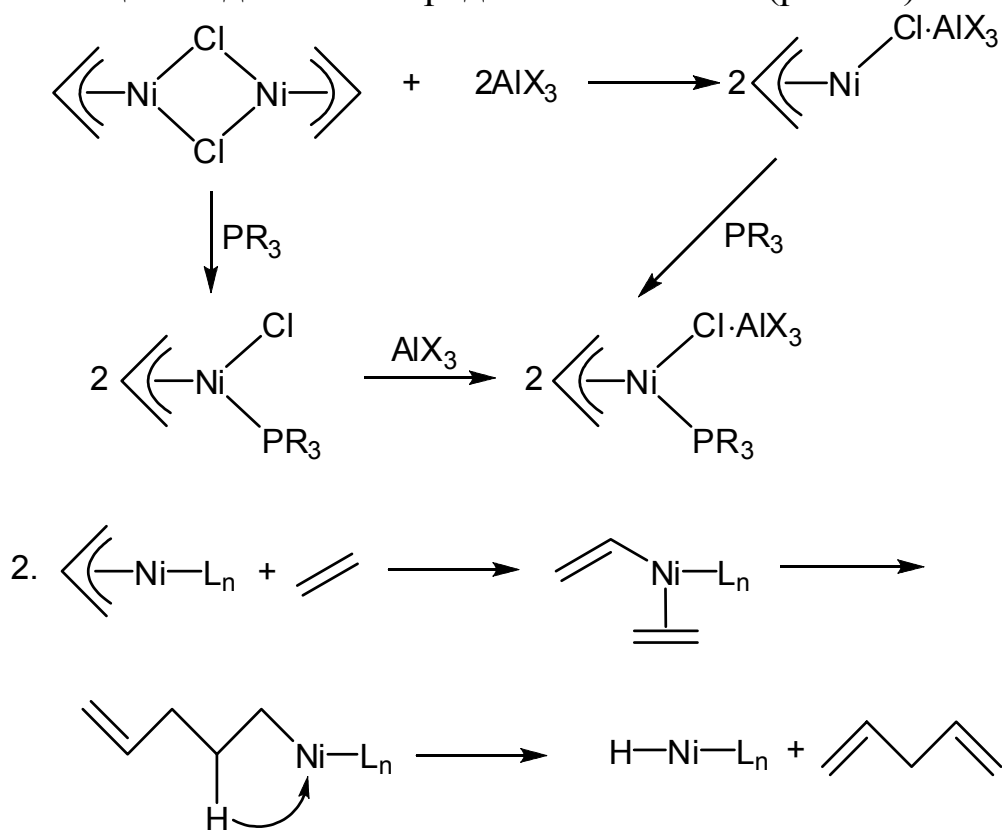
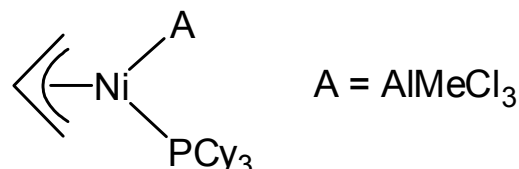


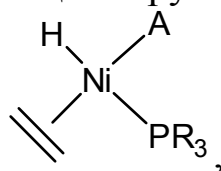
Рис. 12. Взаимодействие компонентов каталитических систем на основе аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса

π -Аллилгалогениды никеля являются мостиковыми димерами. Полагают, что при добавлении кислоты Льюиса к аллилгалогениду никеля после раскрытия мостиковых связей одна из электронных пар галогенида переходит в общее владение с алюминиевым компонентом. При этом у никеля образуются свободные

координационные места. Было показано, что если вакансии занимают лиганды L типа CO, PR₃, то система уже при соотношении L/Pd = 2 становится неактивной. Если молекула фосфина занимает только одно место, то система остается активной и течение каталитической реакции можно даже контролировать, изменяя природу фосфина. При взаимодействии компонентов системы (η³-аллил)NiCl+PCy₃+AlMeCl₂ был выделен и идентифицирован ключевой интермедиат состава:



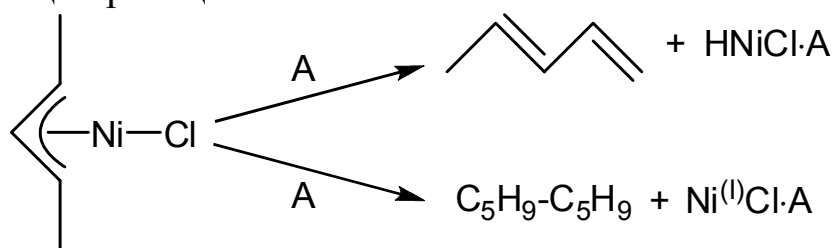
В этом комплексе молекула фосфина координационно связана с центральным ионом — никелем, а молекула кислоты Льюиса с ионом галогена в π-аллилгалогениде никеля. Необходимо отметить, что формирование координационно-ненасыщенных гидридов никеля взаимодействием комплекса с алкеном (рис. 12, п. 2) предполагается только на основании косвенных данных, а именно продуктов сдвигания алкена с π-аллильной группой, попытки идентификации гидридов никеля в подобных системах оказались неудачными. Тем не менее, для координационно-ненасыщенных по отношению к субстрату каталитически активных комплексов никеля предполагается следующая структура:



где A⁻ — комплексный анион, образованный при координации кислоты Льюиса к противоиону при никеле, а сам комплекс имеет структуру плоского квадрата и валентную оболочку центрального иона, отвечающую формально «правилу 18 электронов» с учетом исключений для металлов конца первого переходного ряда. Такая структура комплекса, с одной стороны, находится в соответствии с общими требованиями теории катализа комплексами переходных металлов, предъявляемыми к структуре каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов никеля, с другой стороны, по существу, идентична структуре комплексов, рассматриваемых в качестве каталитически активных для систем Циглера – Натта на основе соединений никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов. Это является следствием близкой природы каталитического действия сравниваемых систем и позволяет предпола-

гать значительное сходство в проявлении химических свойств компонентов подобных систем при их взаимодействии как на стадии предварительного формирования каталитически активных структур, так и непосредственно в процессе олигомеризации алкенов.

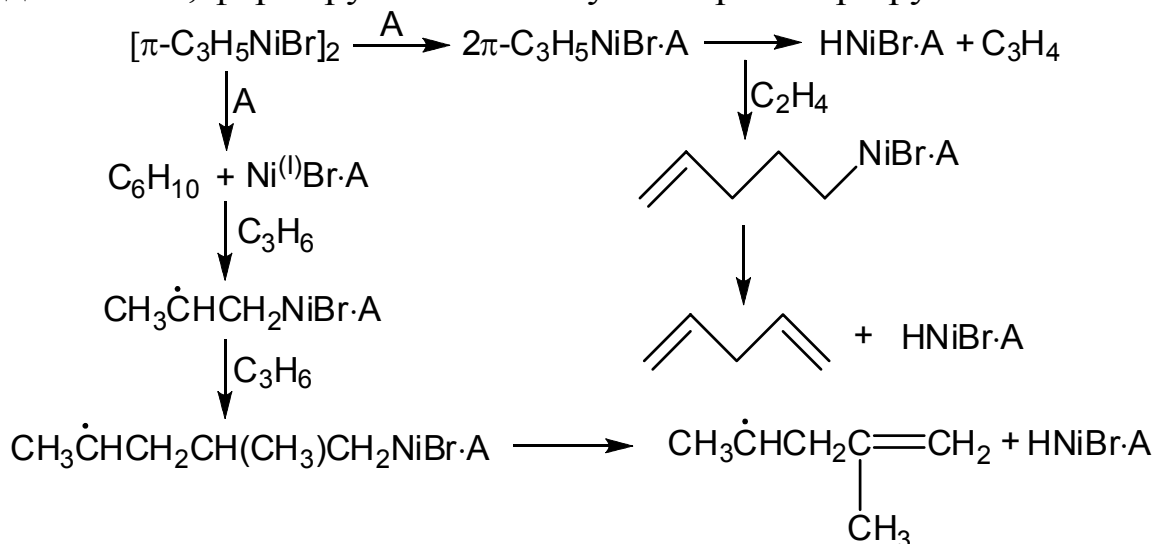
Механизм формирования каталитически активных структур для систем на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса (рис. 12) представляется достаточно обоснованным. Тем не менее, для подобных систем возможны, очевидно, и другие маршруты формирования каталитически активных комплексов. В частности, известно, что; при взаимодействии бис- π -алкенилникельгалогенидов (аллил-, пентенил-) с электроноакцепторными соединениями (TiCl_4 , AlBr_3 , AlCl_3 и др.) и фосфинами наблюдается сброс алкенильных лигандов. Выделяющиеся диаллил и дикротил способны изомеризоваться в присутствии подобных катализаторов в сопряженные диены, которые затем полимеризуются. Кроме этого в работах Долгопоска и др. было показано, что при взаимодействии π -пентенилникельхлорида с кислотой Льюиса образуются пентадиен и дипентенил. На основании этого было сделано предположение, что при отщеплении пентадиена образуется комплексный гидрид никеля. Аналогичные превращения π -пентенилникельхлорида при комплексообразовании с акцептором электронов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Ar}$ наблюдали Кренцель с соавторами. При этом количество выделившегося дипентенила — продукта рекомбинации алкенильных групп, достигало 50 % от исходного π -пентенилникельхлорида. Предполагается, что при взаимодействии π -пентенилникельхлорида с кислотами Льюиса протекают следующие реакции:



где А — кислота Льюиса.

На основании данных по исследованию продуктов взаимодействия компонентов каталитических систем $[(\pi\text{-аллил})\text{NiBr}]_2 + \text{A} + \text{PPh}_3$ методами хроматографии, ИК- и ЭПР-спектроскопии, анализа состава газообразных продуктов, выделяющихся в процессе олигомеризации алкенов, а также кинетических параметров было выдвинуто представление о механизме реакции олигомеризации олефинов, где в качестве каталитически активных ком-

плексов предполагаются координационно-ненасыщенные гидриды никеля, формируемые минимум по трем маршрутам:

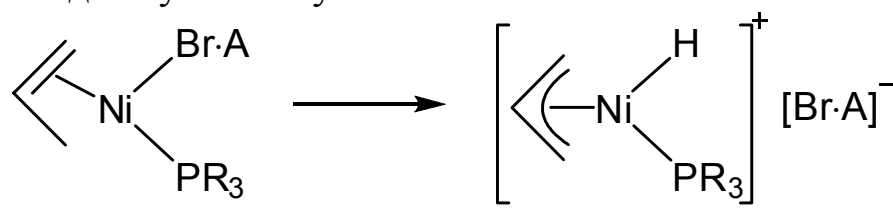


Впервые предположение о возможности формирования гидридов Ni(II) при взаимодействии алкенов с Ni(I), представленным поверхностными субгалогенидами никеля типа NiCl, было сформулировано в работах К. Л. Маковецкого с соавторами. Однако отсутствие даже косвенных данных, подтверждающих подобную точку зрения для рассматриваемого случая делает её весьма дискуссионной. С другой стороны, необходимо отметить, что при изучении продуктов взаимодействия компонентов каталитической системы $[(\pi\text{-аллил})\text{NiBr}]_2 + \text{AlBr}_3\cdot\text{Ar} + \text{PPh}_3$ Кренцелем Б. А. с сотр. методом ЭПР было установлено образование комплексов Ni(I) в количестве 60 % от исходной концентрации никеля. Более того, удалось установить непосредственную зависимость между содержанием комплексов Ni(I) в реакционной среде, и активностью системы в олигомеризации алкенов. В частности, при добавлении в реакционную среду бензохинона наблюдалось исчезновение сигнала ЭПР Ni(I) и появление сигнала семихиноидного радикала с $g = 2,002$. При этом существенно снижалась активность каталитической системы. Таким образом, взаимосвязь между комплексами Ni(I), формируемыми в обсуждаемой каталитической системе, и каталитически активными в олигомеризации алкенов структурами не вызывает сомнений.

В работах Б. А. Кренцеля с сотр. отмечается, что сигнал ЭПР Ni(I) по окончании процесса димеризации алкенов (этилена и пропилена) трансформируется в одиночную широкую линию с $g = 2,2$, обусловленную образованием коллоидного никеля, который и выпадает затем в гетерогенную фазу.

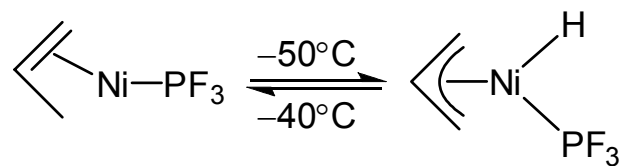
Учитывая приведенные факты для каталитических систем типа $[(\pi\text{-аллил})\text{NiBr}]_2 + \text{PPh}_3 + \text{AlBr}_3 \cdot \text{Ar}$, можно аргументировано обосновать, по крайней мере, еще два маршрута формирования каталитически активных структур, в образовании которых могут участвовать комплексы Ni(I).

В качестве каталитически активных комплексов могут выступать и непосредственно соединения никеля(I). В этом случае элементарная стадия олигомеризации алкена, например, пропилена, следующая за стадией координации алкена к никелю(I), должна включать реакцию диссоциативного присоединения алкена к переходному металлу:

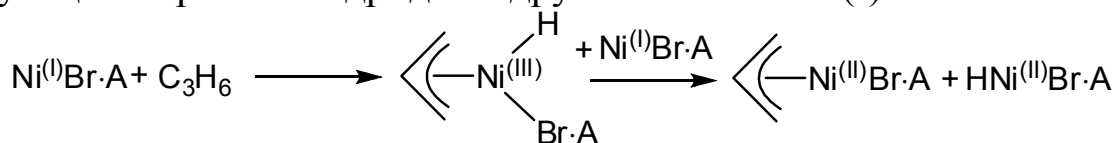


где A — кислота Льюиса.

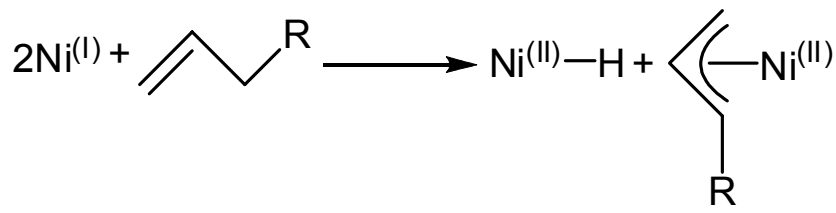
Диссоциативное присоединение пропилена к Ni(0) впервые описано в работе Г. Бонемана:



Координационно-ненасыщенные гидридные комплексы никеля(II) и комплексы, предшествующие образованию координационно-ненасыщенных гидридов никеля, могут формироваться при диссоциативном присоединении пропилена к Ni(I) и последующем переносе гидрида на другой ион никеля(I):



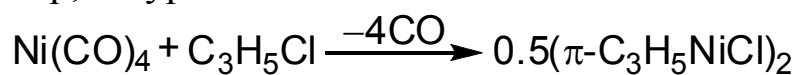
Принципиальная возможность протекания подобных процессов находится в соответствии с данными, приведенными в работе М. Ж. Д'Аниэло, в которой при изучении механизма изомеризации алкенов в присутствии комплексов Ni(I) типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiX}$ пришли к выводу, что каталитически активными являются комплексы гидридов, образующиеся по реакции:



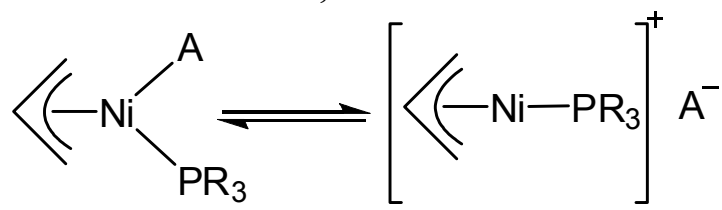
где Ni(I) — фрагмент реального комплекса.

Охарактеризованные процессы могут в принципе протекать и на поверхности коллоидных частиц никеля. При этом частица коллоидного никеля должна выполнять роль специфического макролиганда.

π -Аллилникельгалогениды, применяемые в качестве компонентов каталитических систем олигомеризации алкенов, характеризуется относительно низкой стабильностью и высокой чувствительностью к кислороду воздуха. Для преодоления этого недостатка может быть использован прием синтеза π -аллилникельгалогенидов непосредственно в реакционном объеме *in situ*, например, по уравнению:



Химические свойства π -аллильных комплексов никеля могут быть использованы для целенаправленного синтеза комплексов, представленных структурами, которые непосредственно предшествуют каталитически активным, типа:



где A — комплекс кислоты Льюиса с противоионом при никеле.

В присутствии ненасыщенных углеводородов: алкенов, винилароматических и полярных винильных мономеров, подобные комплексы могут превращаться а координационно-ненасыщенные гидриды никеля по маршруту, отраженному схемой (см. п. 2 на рис. 12). На практике для синтеза катализаторов используют два разных подхода.

Первый подход связан с синтезом катионных комплексов никеля (II), содержащих π -аллильную группу или органическую группу, способную в присутствии алкена трансформироваться в связь Ni—C аналогично π -аллильной группе: $[\text{LNi}(\text{PR}_3)_n]^+ \text{A}^-$, где L

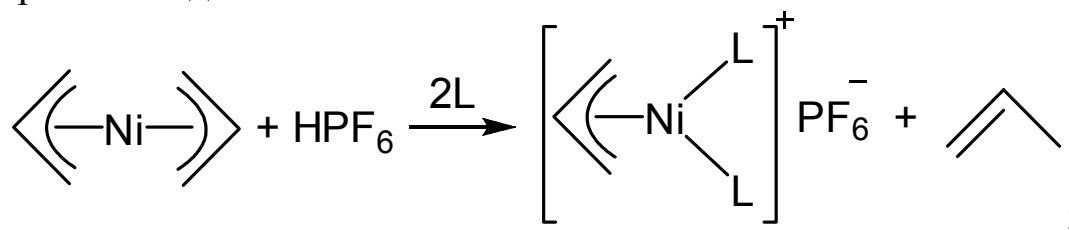
– π -алкенил или органическая группа, содержащая связь Ni–C; $n = 1, 2$; A – комплексный анион типа BF_4^- , PF_6^- и т. д.

Типичные методы синтеза катионных комплексов никеля, каталитически активных в олигомеризации алкенов, основаны на использовании ряда хорошо известных химических свойств органопроизводных никеля. Эти методы могут включать реакцию обмена соответствующих анионов между реагирующими молекулами:

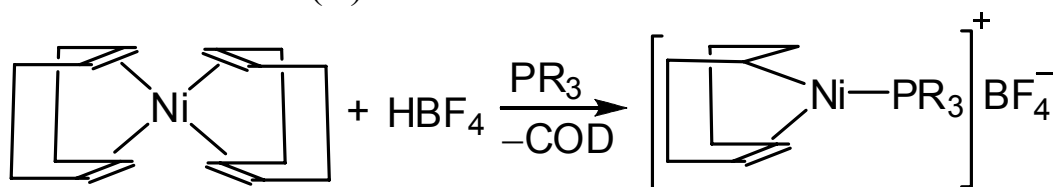


где L — PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$;

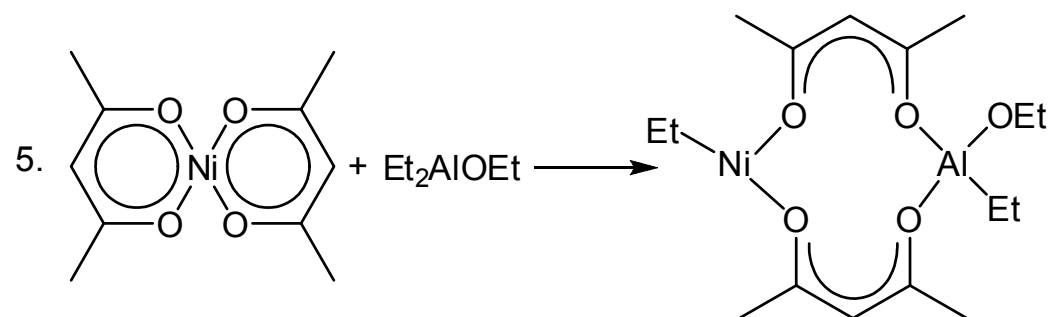
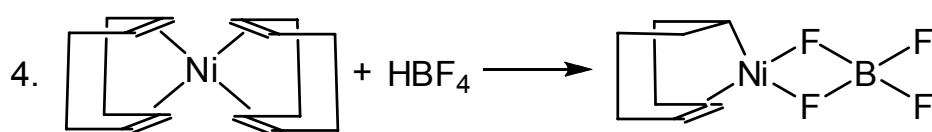
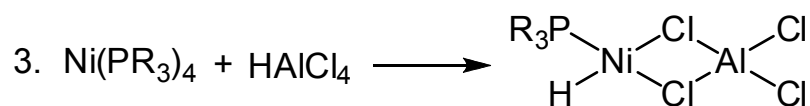
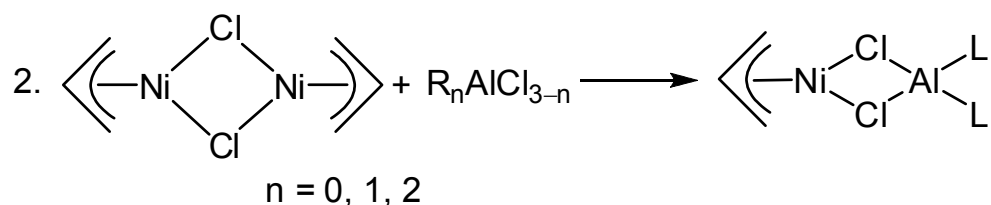
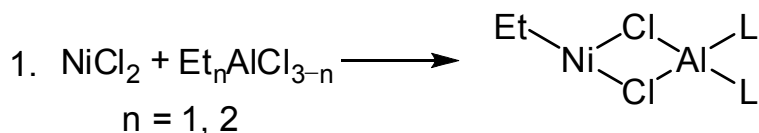
протолиз одной из связей Ni–C:



реакцию окислительного присоединения протона к комплексу никеля(0), которая предшествует образованию катионного комплекса никеля(II):

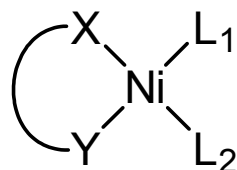


В основе второго подхода для синтеза мономерных комплексов никеля(II), каталитически активных в олигомеризации алкенов, лежат представления о структуре таких комплексов как о координационно-ненасыщенных гидридах никеля, имеющих геометрию плоского квадрата и хелатирующий бифункциональный лиганд в координационной сфере центрального иона. Эти представления предварительно формировались в постулативной форме на основании ряда, часто избирательно выбранных, косвенных данных, полученных при изучении различных каталитических композиций, и прежде всего, систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов, а также систем на основе π -аллильных комплексов никеля(II) и кислот Льюиса, обсуждавшихся выше:

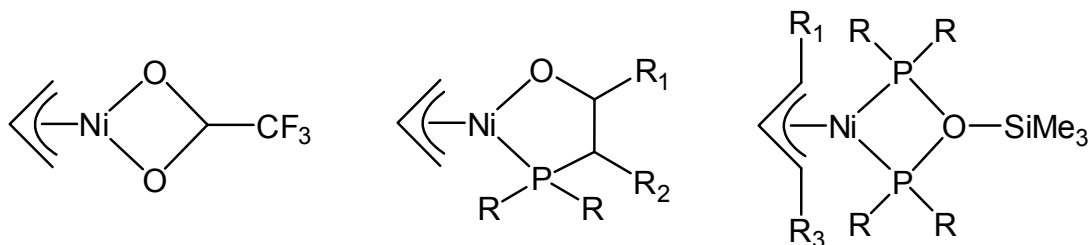


где L — галоген, алкил.

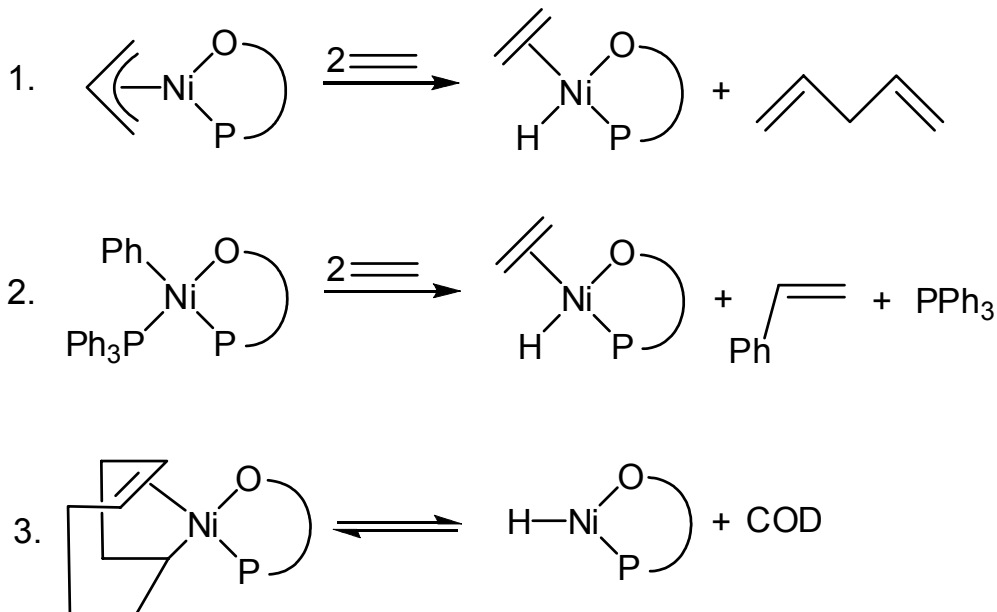
Для рассматриваемого случая целенаправленный синтез мономерных комплексов, предшествующих каталитически активным, сводится к формированию стабильных структур типа:



Для подобных комплексов хелатирующий бифункциональный лиганд имеет донорную (Y) и акцепторную (X) группы. При этом хелатный узел может быть представлен одинаковыми или различными гетероатомами. Обычно это O^O, O^P, P^P, например:

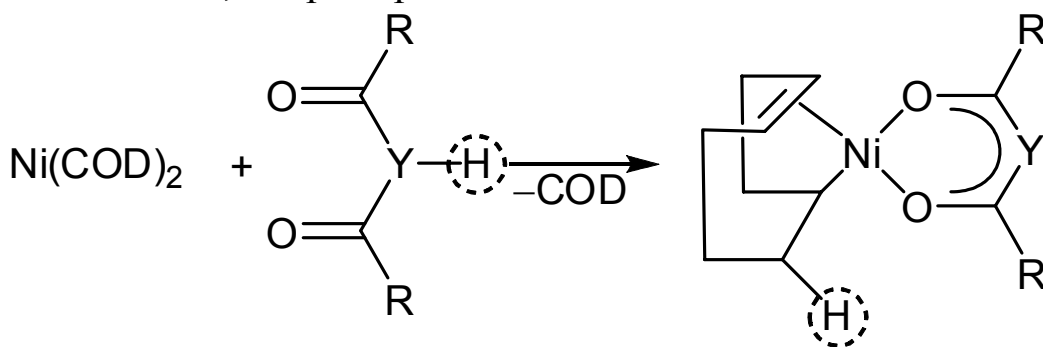


Под L понимают лиганды, способные покинуть координационную сферу центрального иона, а также участвовать в формировании связи Ni–H:



Рассматриваемые комплексы характеризуются высокой стабильностью. Поэтому в процессе олигомеризации алкенов начальная температура инициирования процесса, связанная с формированием связи может достигать 313...503 К.

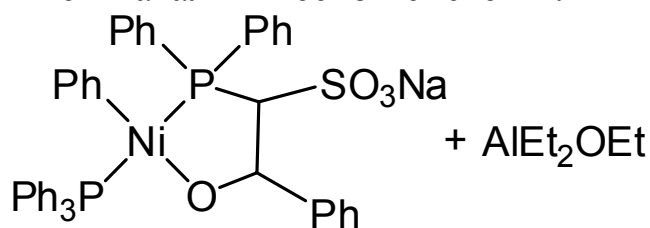
Для введения в координационную сферу никеля хелатирующего бифункционального лиганда требуемого состава могут быть использованы общие методы синтеза, основанные на обмене анионных частей реагирующих молекул или реакциях окислительно-присоединения, например:



где Y — CH, N; R — CF₃, R'.

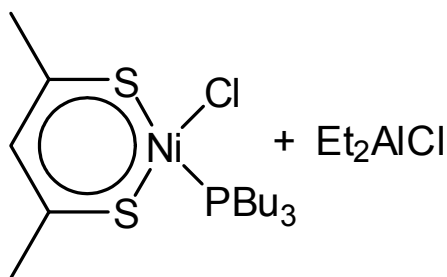
При введении бифункциональных хелатирующих лигандов в координационную сферу никеля существенно возрастают стабильность и время работы каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов, от 3 до 12 часов. При исследовании различными физическими методами подобных комплексов, в том числе и в процессе олигомеризации алкенов, было установлено, что стабилизирующие бифункциональные лиганды обеспечивают сохранение плоско-квадратной структуры каталитических комплексов в течение всего времени протекания процесса.

С учетом изложенного можно предполагать, что стабилизирующий эффект хелатирующих лигандов, сохраняемых в координационной сфере никеля при трансформации исходного комплекса в каталитически активный под действием сокатализатора, и обеспечивает высокую производительность растворимых систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля(II) и алюминийорганических соединений. В частности при олигомеризации этилена под действием каталитической системы:



при $\text{Al/Ni} = 200$, $T = 333 \text{ K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,5 \text{ МПа}$ за 3 часа конверсия субстрата в олигомеры $\text{C}_6\text{--C}_{30}$ составила $5,2 \cdot 10^5 \text{ моль}_{\text{C}_2\text{H}_4}/\text{г-ат}_{\text{Ni}}$.

А. Ф. Мастерс с сотр. при димеризации пропилена под действием каталитической системы



$\text{Al/Ni} = 45$; $T = 273 \text{ K}$; $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,1 \text{ МПа}$ наблюдали весьма высокую активность каталитической системы, достигавшую на начальном этапе процесса около $300\,000 \text{ моль}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г-ат}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч}$. При этом конверсия пропилена в олигомеры, состоявшие преимущественно из димеров, достигала за 3 часа, примерно, $450\,000 \text{ моль}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г-ат}_{\text{Ni}}$ при полной дезактивации катализатора в конце опыта. Такой показатель конверсии пропилена в олигомеры превосходит соответ-

ствующие данные для систем Циглера – Натта, описанные ранее, в 15–20 раз. Для систем на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса эта разница еще выше.

В заключение этой части необходимо отметить, что один из методов совершенствования металлокомплексных катализаторов олигомеризации алкенов на основе соединений никеля связан с закреплением исходных комплексов никеля на полимерном или минеральном носителе. При этом обычно наблюдается уменьшение активности катализатора и уменьшение влияния соединений трехвалентного фосфора на селективность процесса олигомеризации алкенов. Но, с другой стороны, при гетерогенизации переходного металла может существенно возрасти время стабильной работы каталитической системы. В частности, для гелимобилизованных каталитических систем, характеризующихся закреплением соединений никеля на полимерной матрице, время стабильной работы в олигомеризации алкенов может составлять сотни часов при периодической подпитке системы свежими порциями сокатализатора — алюминийалкилгалогенида.

Металлокомплексные катализаторы при гетерогенизации могут приобретать ряд положительных свойств, обусловленных не только многократным увеличением времени стабильной работы, но и повышением термической стабильности в более широком интервале температур и возможностью отделения переходного металла от продуктов реакции. Однако при сравнении гетерогенизованных систем на основе соединений никеля с высокоактивными гомогенными никелевыми системами олигомеризации алкенов типа Циглера – Натта эти преимущества становятся не столь очевидными. При конверсии пропилена в олигомеры до $4,0\text{--}4,5 \cdot 10^5$ моль $\text{C}_3\text{H}_6/\text{г-атNi}$, а для этилена до $5,8 \cdot 10^6$ моль $\text{C}_2\text{H}_4/\text{г-атNi}$ под действием гомогенных никелевых катализаторов проблема отделения переходного металла от продуктов реакции, как вредной примеси, теряет остроту из-за крайне низкой концентрации в продуктах реакции.

С другой стороны, при использовании высокоактивных катализаторов могут сокращаться расходы, связанные с эксплуатацией оборудования, потреблением энергии и другими затратами. В конечном итоге, вопрос о рентабельности использования катализаторов олигомеризации алкенов на основе соединений никеля в гомогенном или гетерогенном варианте должен решаться на

основании точного экономического расчета, а также на основании учета конкретных условий производства.

Исходя из анализа зарубежной практики, можно отметить, что к 2006 г. в ряде западных стран работало 35 заводов по димеризации пропилена с производительностью 3,5 мегатонн/год продуктов (Dimersol-процесс). На заводах в качестве катализаторов использовались гомогенные никелевые системы Циглера – Натта.

Использованные источники

1. Абасова С. Г. Исследование димеризации пропилена на π -аллильных комплексах никеля : автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. Г. Абасова. – Баку, 1974. – 22 с.

2. Аллильные системы переходных металлов / К. Уилки [и др.] // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – С. 1056–1083.

3. Борисова Н. А. Олигомеризация этилена и пропилена на бис- π -аллилникельгалогенидах : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Борисова. – М., 1983. – 24 с.

4. Димеризация олефинов под влиянием хлорида никеля (I) на носителях / В. Ш. Фельдблюм, Г. И. Баранова, Р. В. Свитич, Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, К. Л. Маковецкий // Журн. орг. химии. – 1972. – Т. 8. – С. 650–651.

5. Изотопный обмен водорода под влиянием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2 + \text{TiCl}_4$ / Н. А. Борисова, Е. А. Мушина, Р. С. Смирнова, Р. Л. Фридман, Б. А. Кренцель // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – № 6. – С. 1409–1411.

6. Изучение методом ЭПР каталитических систем димеризации олефинов на основе π -аллильных комплексов никеля / Н. А. Борисова, Г. П. Карпачева, Е. А. Машина, Б. А. Кренцель // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 9. – С. 2131–2133.

7. Изучение реакций разложения π -аллилникельхлоридов / Э. Н. Завадовская, Г. М. Черненко, С. И. Бейлин, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – С. 105–107.

8. Мазурек В. В. Полимеризация под действием соединений переходных металлов / В. В. Мазурек. – Л. : Наука, 1974. – 253 с.

9. О механизме превращения гекседиена-1,5 под действием π -аллилникельгалогенидов / И. Г. Жучихина, И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, И. А. Зевакин, Б. А. Долгопоск // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 200. – С. 1352–1357.

10. Олигомеризация этилена под действием бис(π -аллилникельбромида) с кислотами Льюиса / С. Г. Абасова, А. И. Леще-

ва, Е. А. Мушина, В. Ш. Фельдблюм, Е. А. Кренцель // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – № 3. – С. 644–646.

11. Особенности систем π -пентенилникельхлоридхлоранил при полимеризации бутадиена / С. К. Шараев, Э. Н. Завадовская, Э. И. Тинякова, Г. Н. Бондаренко // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214. – С. 123–125.

12. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов / Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шаров. – М. : Наука, 1968. – 158 с.

13. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена в присутствии галогенидов переходных металлов / И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 7. – С. 1632.

14. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 421 с.

15. 1,3-Diketones as active ligands in the nickel-catalyzed linear oligomerization of olefins / A. Behr, V. Taube, U. Frendenberg, W. Keim // Israel J. Chem. – 1986. – Vol. 27. – P. 277–279.

16. Beach D. L. Linear dimerization of propylene and 1-butene catalyzed by (η^3 -4-cyclooctene-1-yl)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato) nickel / D. L. Beach, J. R. Bozick // J. Mol. Catal. – 1986. – Vol. 34. – 345–354.

17. Bogdanovic B. Propylenedimerisation – Wege und Bedeutung / B. Bogdanovic, G. Wilke // Brennst. Chem. – 1968. – Vol. 49. – S. 323–329.

18. Bonnemann H. π -Allylhydridonickel Verbindungen / H. Bonnemann // Angew. Chem. – 1970. – Bd. 82. – S. 699–700

19. Brunet J. J. Cationic (η^3 -allyl)metal complexes. Part XIV. Catalytic oligomerization of ethylene: A very selective dimerisation catalyst prepared from [η^3 -metallyl]Ni(cod)]PF₆ and a tris(3-sulphophenyl)phosphine salt / J. J. Brunet, A. Sivade, I. Tkatchenko // J. Mol. Catal. – 1989. – Vol. 50. – P. 291–302.

20. Catalysis of the oligomerization of ethylene by cationic allylbisligand-nickel(II) hexafluorophosphate complexes / J. P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov, K. Kurtev // J. Organomet. Chem. – 1986. – Vol. 304. – С. 4–6.

21. D'Aniello M. J. Mechanistic studies on the Catalysis of Isomerization of Olefins by (Ph₃P)₃NiX / M. J. D'Aniello, E. K. Barefield // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100. – P. 1474–1481.

22. Dawans F. Stereospecific dimerization of styrene in the presence of bis(π -allylnickel trifluoroacetate) / F. Dawans // Tetrahedron Lett. – 1971. – Vol. 22. – P. 1943–1946.

23. ESCA and K-edge X-ray absorption spectroscopy applied to nickel one-component catalyst : a correlation between spectral data and the kinetics of linear olefin / M. Penekert, W. Keim, S. Storp., R.S. Weber // J. Mol. Catal. – 1983. – Vol. 20. – P. 115–127.

24. Kationische Allylbis(ligand)nickel(II)hexafluorophosphate [C₃H₅NiL₂]PF₆ und die Kombination [C₃H₅Ni(Br)P(*o*-Thym)₃]/Et₂AlCl als

Katalysatoren für die Propendimerisation / E. Balbolov, M. Mitkova, K. Kurtev, J. P. Gehrke, R. Taube // J. Organomet. Chem. – 1988. – Vol. 352. – P. 247–256.

25. Keim W. Mechanistic considerations for the linear carbon-carbon linkage of monoolefins // New. J. Chem. – 1987. – Vol. 11. – P. 531–534.

26. Klabunde U. Nickel catalysis for ethylene homo- and copolymerization / U. Klabunde, S. D. Ittel // J. Mol. Catal. – 1987. – Vol. 41. – P. 123–134.

27. Kuhn N. Synthese und Reaktivität von Dienylmetall-Verbindungen. XXI. Cyclopentadienyl nickel komplexe mit sterischen anspruchsvollen / N. Kuhl, N. Heuser, M. Winter // J. Organomet. Chem. – 1984. – Vol. 267. – P. 221–227.

28. Kurosawa K. Molecular basis of catalytic reactions involving η^3 -allyl complex of group 10 metals as key intermediates / K. Kurosawa // J. Organomet. Chem. – 1987. – N 334. – P. 243–253.

29. Pardy R. B. A. Synthesis of $(\eta^3\text{-allyl})(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})$ nickel cations: valuable catalysts for the oligomerization of alkenes / R. B. A. Pardy, I. Tkatchenko // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1981. – P. 49–50.

30. The dimerization reaction of propylene by nickel acetylacetonate, triethylaluminium sesquichloride, tertiary phosphine catalyst. Electronic and steric effect of phosphorus ligands / Y. Sakakibara, T. Tagano, M. Sakai, N. Uchino // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. – 1972. – Vol. 50. – P. 375–382.

31. Tkac A. Microheterogeneous catalytic system Ni(0)col–Ni(I)–Ni(II) for low-pressure polymerization of butadiene. I. Redox equilibria as studied by electron paramagnetic resonance in system $\text{Ni}(\text{Acac})_2 + \text{BF}_3\text{OEt}_2 + \text{AlR}_3$ / A. Tkac, A. Stasko // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1972. – Vol. 37. – P. 573–578.

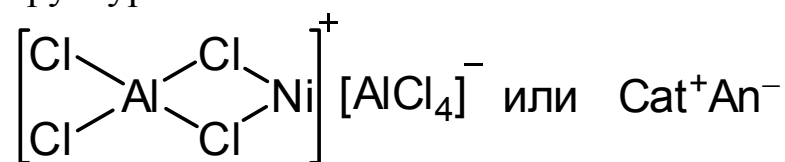
3.3. Возможные механизмы ди- и олигомеризации алкенов, протекающих под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля

Определенное представление о механизмах олигомеризации алкенов под действием металлокомплексных катализаторов можно составить, принимая стехиометрические реакции комплексов переходных металлов с субстратами в качестве модельных для характеристики элементарных стадий соответствующего каталитического цикла. Сведения о подобных реакциях для процессов олигомеризации алкенов комплексами никеля, наряду с данными

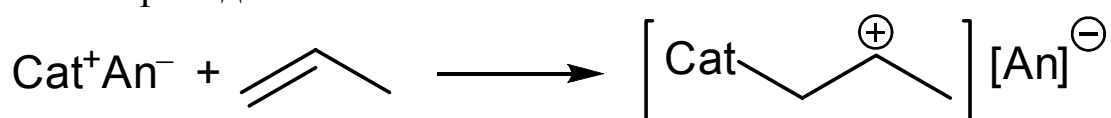
о составе продуктов олигомеризации алкенов являются: существенной составной частью информации, на основании которой можно достаточно обоснованно формировать представления о природе действия металлокомплексных катализаторов.

На практике для металлокомплексных никелевых катализаторов обсуждаются три принципиально разных взгляда на механизмы олигомеризации алкенов.

Так, для катализаторов на основе дигалогенидов никеля и безалкильных кислот Льюиса типа $AlCl_3$ предполагается катионный механизм процесса, для которого в качестве активных рассматривают структуры типа



Процесс олигомеризации алкенов в присутствии подобных каталитически активных комплексов протекает, по существу, в результате образования карбокатиона на первой стадии активации алкена переходным металлом:

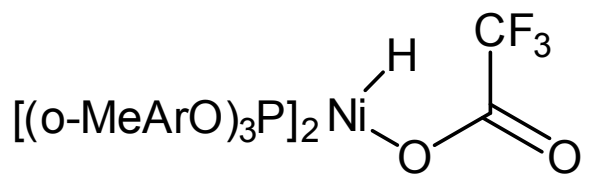


Катализаторы подобного типа, обладая значительной активностью в олигомеризации алкенов, крайне неселективны. Например, в присутствии каталитической системы $NiCl_2 + AlCl_3$ было превращено $6,2 \cdot 10^4$ моль C_3H_6 /г-ат $_{Ni}$. Однако димеров, в основном метилпентенов, было получено только 16 % от суммы олигомеров.

При взаимодействии компонентов металлокомплексных катализаторов Циглера – Натта на основе соединений никеля и алюминийалкилгалогенидов или на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса в принципе могут формироваться каталитически активные структуры, в присутствии которых олигомеризация алкенов будет протекать по катионному механизму. Однако влияние катионных процессов на общий состав продуктов олигомеризации алкенов, очевидно, невелико. С этим выводом согласуются данные о высокой селективности металлокомплексных никелевых катализаторов в димеризации пропилена, достигающей > 90 %. При этом 5–7 % продуктов представлено тримерами, но, отнюдь, не олигомерами.

Для металлокомплексных катализаторов олигомеризации алкенов на основе соединений никеля наиболее часто обсуждают-

ся гидридный механизм процесса. При этом гидридный механизм олигомеризации алкенов предполагает регенерацию связи Ni–H в каталитически активном комплексе в конце каждого каталитического цикла. Условия образования связи Ni–H, как основного фрагмента каталитически активных комплексов для различных систем на основе соединений никеля(II), были рассмотрены в параграфе 3.2. В качестве косвенных доказательств существования гидридов никеля в системах типа Циглера – Натта или в системах на основе аллильных комплексов никеля приводятся данные кинетических исследований, дейтерообмена, данные по содержанию этилена в газообразных продуктах взаимодействия компонентов систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля(II) и этилалюминийгалогенидов, а также данные по активности в олигомеризации алкенов индивидуальных комплексов никеля, содержащих связь Ni–C, легко трансформирующуюся в Ni–H. С гидридной структурой каталитически активных комплексов обсуждаемых каталитических систем хорошо согласуются данные об образовании несопряженных диеновых углеводородов на первых этапах взаимодействия аллильных комплексов никеля(II) с алкенами в условиях каталитической олигомеризации алкенов (рис. 12), а также данные, полученные с помощью ЯМР-спектроскопии, о прямом внедрении алкена по связи Ni–H в гидридных комплексах активных в олигомеризации алкенов типа:



Каталитический цикл олигомеризации алкенов на примере димеризации этилена в присутствии гидридных комплексов никеля можно представить в виде схемы (рис. 13).

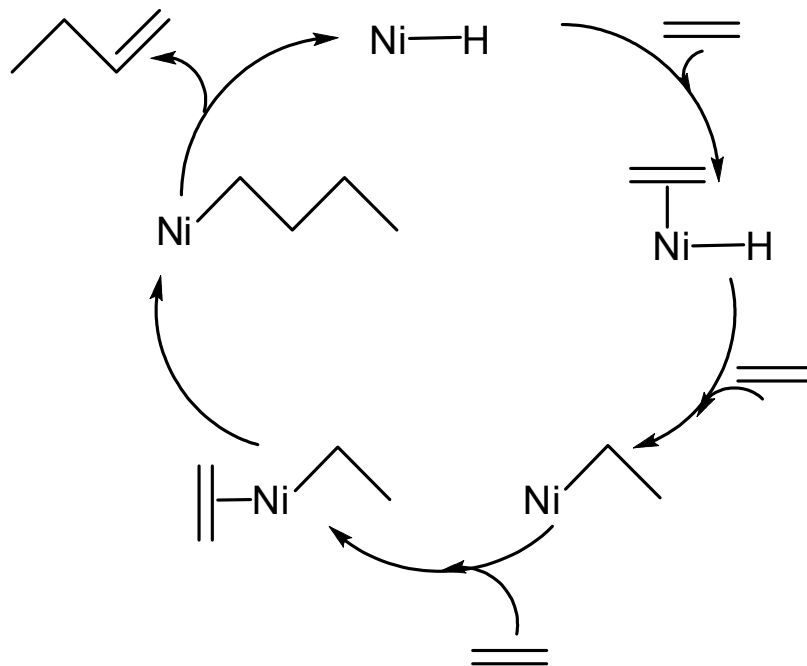
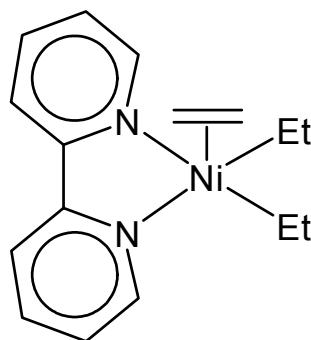


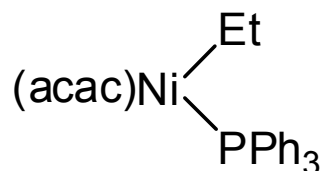
Рис. 13. Каталитический цикл олигомеризации алкенов на примере димеризации этилена в присутствии гидридных комплексов никеля: Ni-H — фрагмент каталитически активного комплекса

В соответствии со схемой на рис. 13 в качестве основных элементарных стадий образования олигомера обычно выделяют стадии миграционного внедрения координированного алкена по связи Ni-H или Ni-C и стадию переноса атома водорода от β -углеродного атома углеводородного заместителя при никеле в результате распада вновь образованной связи Ni-C-C по механизму β -гидридного сдвига. Эти же стадии являются основными и в процессах полимеризации алкенов в присутствии систем Циглера – Натта на основе, например, Ti, V, Cr. В качестве иллюстрации существования алкильных комплексов никеля, содержащих в координационной сфере одновременно и алкен, можно привести данные Т. Яомото с сотр., которые описали получение и исследование термической стабильности комплекса типа:

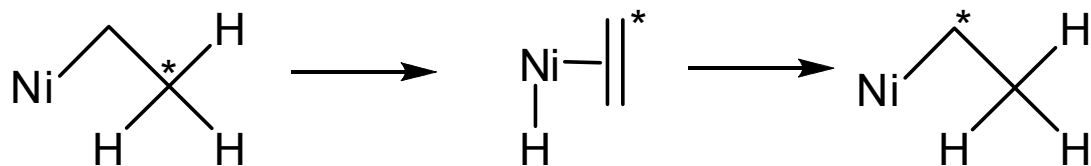


который начинает распадаться уже при температуре выше 143 К.

В работах этих же авторов на основании данных ЯМР ^1H для комплекса

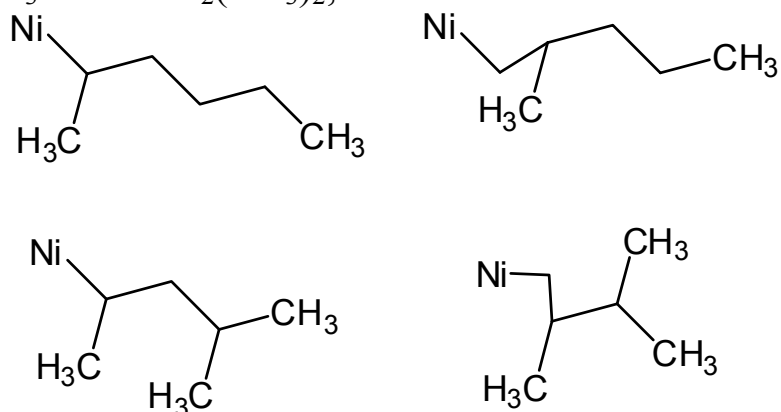


приводятся доказательства протекания следующего процесса



который, по существу, моделирует стадию внедрения алкена по связи Ni–H и стадию β -гидридного сдвига.

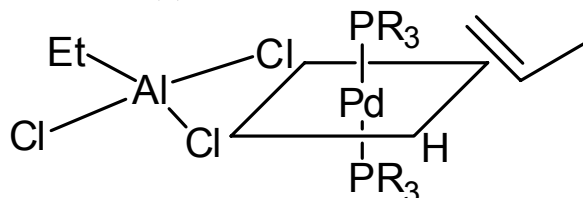
При использовании симметричного алкена, например, этилена, направление присоединения водорода или алкильной группы к субстрату в отсутствие изомеризации не имеет значения для строения образующегося продукта. Напротив, если субстратом является несимметричный алкен, например, пропилен, то направление присоединения водорода к субстрату становится важным фактором в распределении олигомерных продуктов. При димеризации пропилена, в соответствии с основными стадиями гидридного механизма олигомеризации алкена в зависимости от характера внедрения алкена по связи Ni–H на отдельных этапах каталитического цикла должны получаться следующие структуры: Ni–CH₂CH₂CH₃ и Ni–CH₂(CH₃)₂, а также:



которые в результате β -гидридного сдвига образуют в качестве первичных продуктов в основном н-гексен-2 (цис+транс), 2-метилпентен-1, 4-метилпентен-2 (цис+транс) и 2,3-диметилбутен-1. В настоящее время существуют металлокомплексные катализаторы, позволяющие получать димеризацией пропилена гексены желаемого строения с высокой селективностью. Например, гидридный комплекс кобальта $\text{H}(\text{N}_2)\text{Co}(\text{PPh}_3)_3$ димеризует пропилен

практически только в 2-метилпентен-1 с конверсией, равной 100 моль_{C₃H₆}/Г-ат_{Co}.

Системы Циглера – Натта на основе комплексов палладия типа $\text{Pd}(\text{acac})_2 + 2\text{PR}_3 + 10\text{AlEtCl}_2$ димеризуют пропилен преимущественно в линейные гексены (80 %), но также с низкой производительностью, около 8 моль_{C₃H₆}/Г-ат_{Pd}. Для данной системы предлагается следующая структура каталитически активного гидридного комплекса палладия



по аналогии с системами Циглера – Натта на основе соединений титана.

Димеры линейного строения можно получить при олигомеризации пропилена и под действием катализаторов на основе β-дикетонатных комплексов никеля и алюминийорганических соединений типа AlR_3 или $\text{Al}(\text{OR})\text{R}_2$. Необходимо отметить, что при взаимодействии компонентов подобных систем в присутствии стабилизирующих лигандов типа $\text{P}(\text{OEt})_3$, например, $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{OEt})_3 + \text{AlEt}_3$, были выделены координационно-насыщенные комплексы состава $\{\text{EtNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_3\}^+(\text{AlEt}_4)^-$, близкие по структуре каталитически активным комплексам, формируемым при взаимодействии компонентов систем на основе никеля (II) и алюминийалкилгалогенидов. Можно предположить, что при взаимодействии компонентов систем на основе β-дикетонатов никеля и соединений типа AlR_3 или $\text{Al}(\text{OR})\text{R}_2$ в отсутствие стабилизирующих лигандов будут формироваться подобные, но координационно-ненасыщенные комплексы никеля, которые и выполняют роль каталитически активных структур. Однако производительность и этих катализаторов в димеризации пропилена также невысока вследствие низкой концентрации, обусловленной низкой стабильностью. Напротив, системы Циглера – Натта на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов позволяют димеризовать пропилен с высокой производительностью и селективностью в метилпентены или 2,3-диметилбутены при модифицировании в последнем случае каталитических систем соответствующими фосфинами.

Третья точка зрения на возможные механизмы олигомеризации алкенов под действием металлокомплексных никелевых катализаторов предполагает протекание в каталитическом цикле окислительно-восстановительных стадий, в результате которых степень окисления центрального иона соответствующего интермедиата может изменяться на +2 единицы по сравнению со степенью окисления центрального иона исходного каталитически активного комплекса. При этом рассматриваются варианты, по которым степень окисления центрального иона исходного каталитически активного комплекса может принимать значения 0, +1, +2.

В работе Ж. Эверса впервые было сформулировано предположение о том, что каталитически активные комплексы, образуемые в системах Циглера – Натта на основе соединений никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, содержат переходный металл в нулевой степени окисления. Учитывая модельные реакции превращения алкенов в присутствии комплексов никеля(0), можно представить два наиболее вероятных механизма олигомеризации алкенов, которые включают:

1. Окислительное присоединение алкена к восстановленной форме никеля в соответствии со схемой на рис. 14.

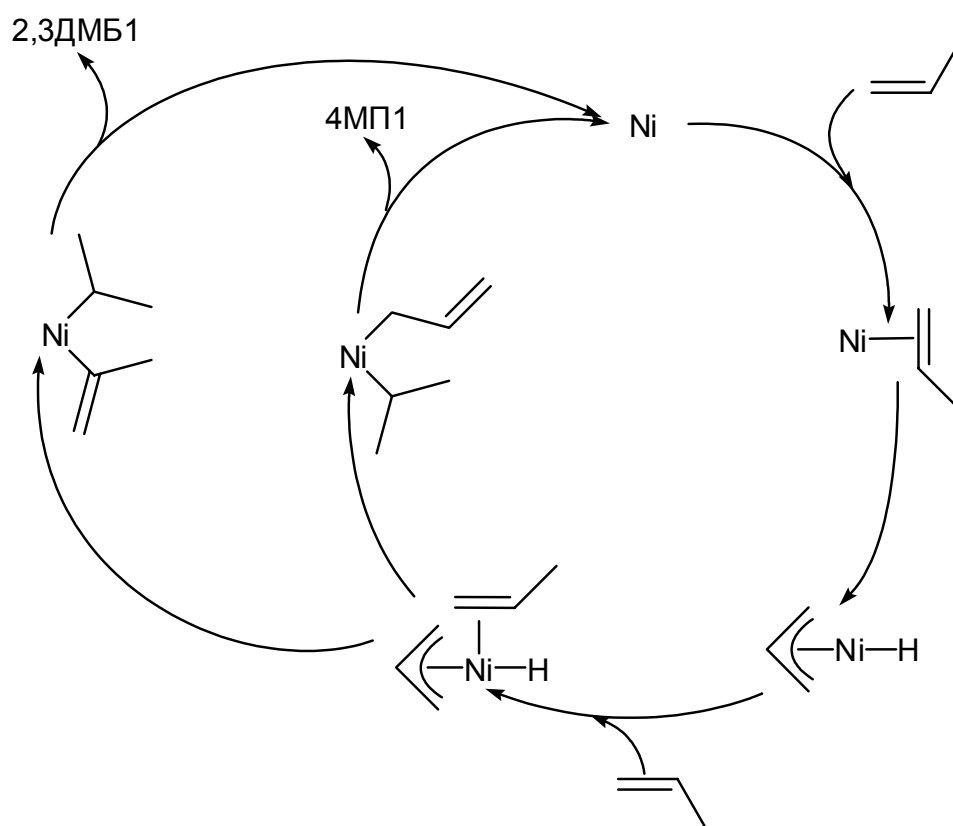


Рис. 14. Окислительное присоединение алкена к восстановленной форме никеля: 4МП1 — 4-метилпентен-1; 2,3ДМБ1 — 2,3-диметилбутен-1

В схеме на рис. 14 Ni — фрагмент реального комплекса, в котором переходный металл может находиться в степени окисления 0 или +1. Схема на рисунке 14 отражает только два из четырех возможных маршрутов димеризации пропилена. При димеризации пропилена под действием каталитически активных комплексов, содержащих переходный металл в восстановленной форме, в качестве основных первичных продуктов наряду с 4МП1 и 2,3ДМБ1 образуются 2-метилпентен-1 (2МП1) и гексен-1 (Г1).

2. Образование металлциклопентановых структур в качестве промежуточных при сдвигании молекул алкена в координационной сфере Ni(0) в соответствии со схемой на рис. 15.

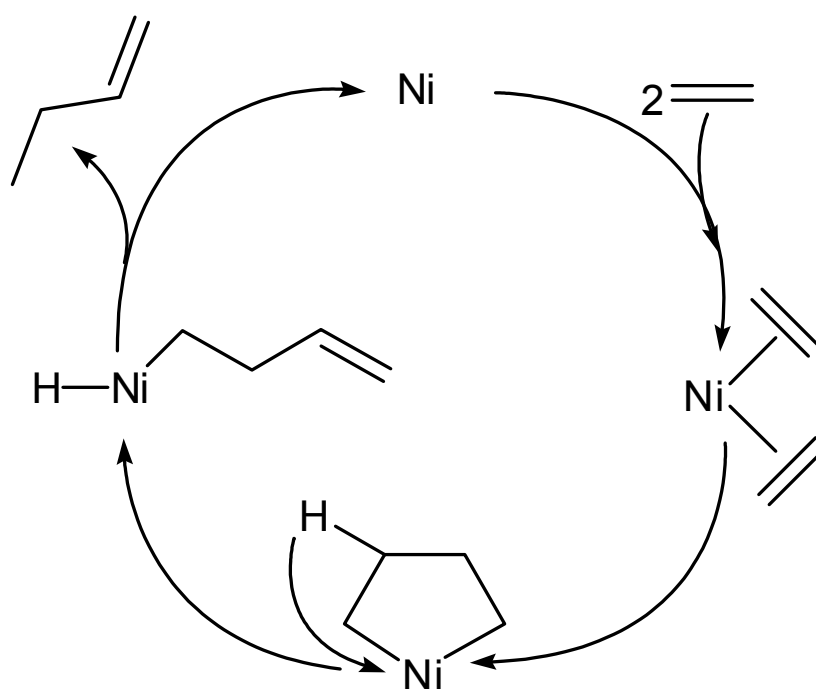
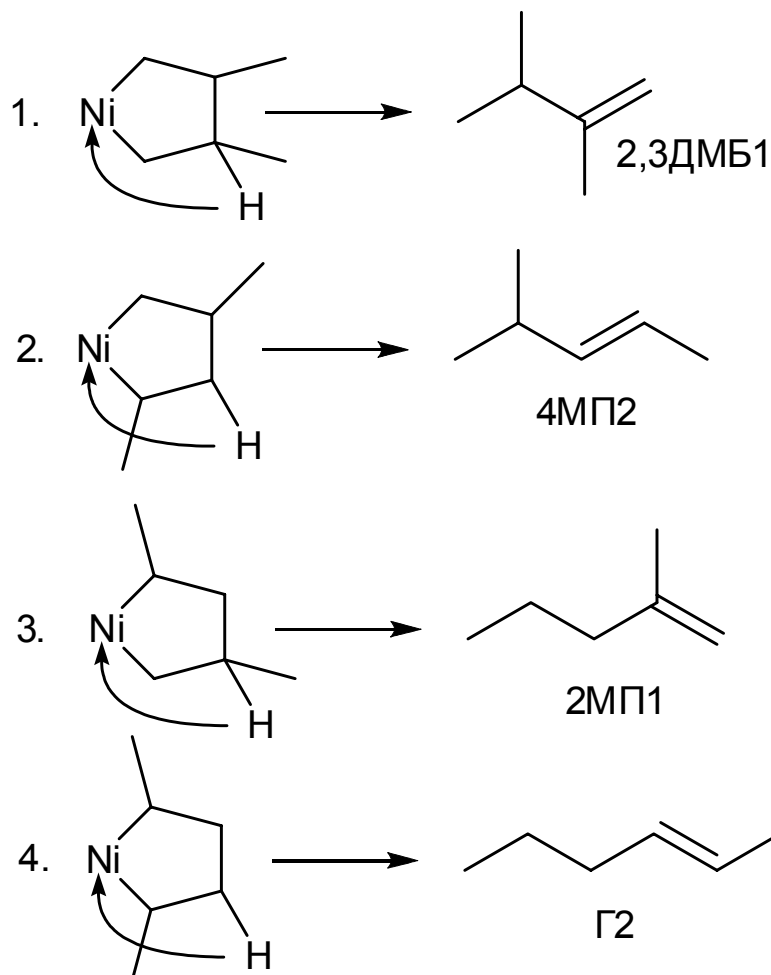
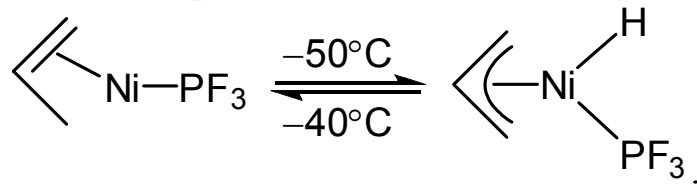


Рис. 15. Образование металлциклопентановых структур в качестве промежуточных при сдвигании молекул алкена

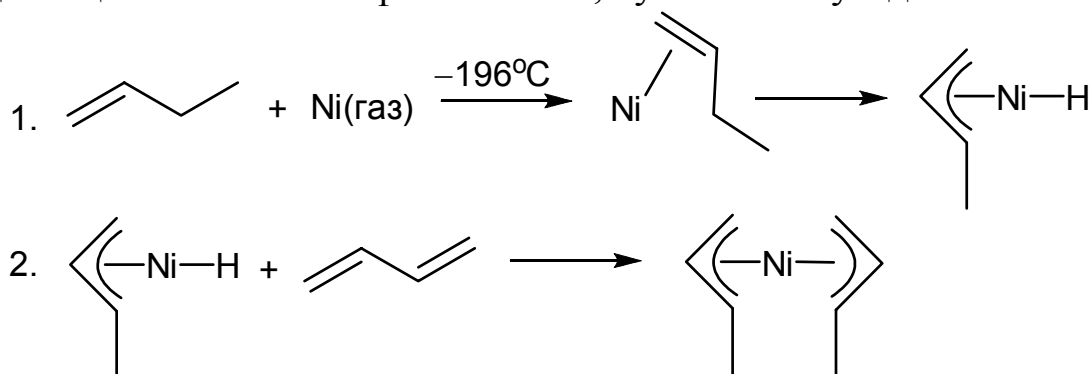
При распаде соответствующих металлциклопентановых структур в процессе димеризации пропилена в качестве первичных продуктов должны получаться прежде всего 2,3ДМБ1, 2МП1, 4МП2 и Г2:



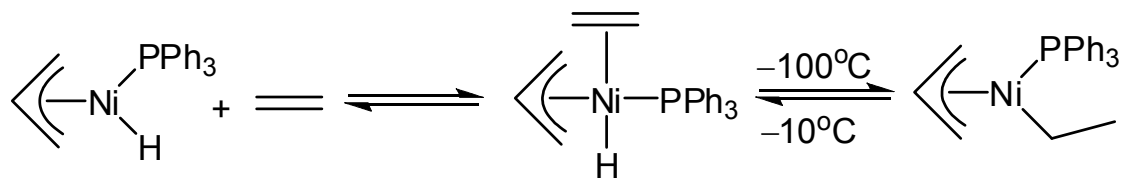
Модельная реакция, иллюстрирующая возможность окислительного присоединения пропилена к никелю по уравнению



была рассмотрена ранее. Промежуточная стадия, характеризующаяся аналогичным процессом, предполагается на основании исследований по получению бис- π -кротил-никеля совместной со-конденсацией из газовой фазы никеля, бутена-1 и бутадиена:



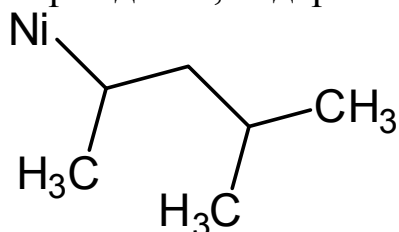
Экспериментально установленные взаимопревращения π -аллильных комплексов никеля типа:



по существу, характеризуют последовательный набор элементарных стадий олигомеризации алкенов, соответствующих элементарным стадиям, приведенным в схеме на рис. 14.

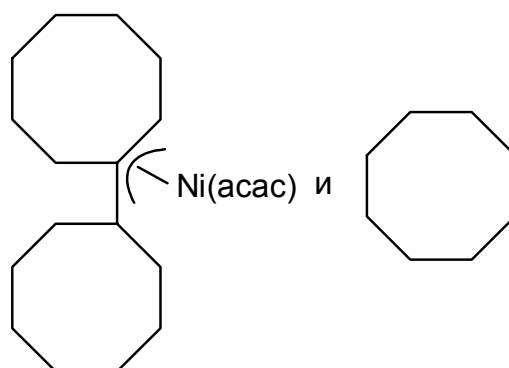
О возможности димеризации пропилена по механизму, включающему стадию окислительного присоединения субстрата к переходному металлу (рис. 14), могут свидетельствовать и такие факты. При изучении димеризации пропилена под действием ряда систем на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов и систем на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса в продуктах превращения субстрата наблюдалось относительно высокое содержание 4-метилпентена-1, достигавшее 25 % от суммы гексенов. Это количество 4-метилпентена-1 в смеси димеров пропилена превышает более чем на два порядка термодинамически равновесное количество.

Объяснить образование сверхравновесного количества 4-метилпентена-1 в рамках гидридного механизма димеризации пропилена не представляется возможным, так как 4-метилпентены в качестве первичных продуктов образуются при β -гидридном сдвиге в интермедиате, содержащем фрагмент:



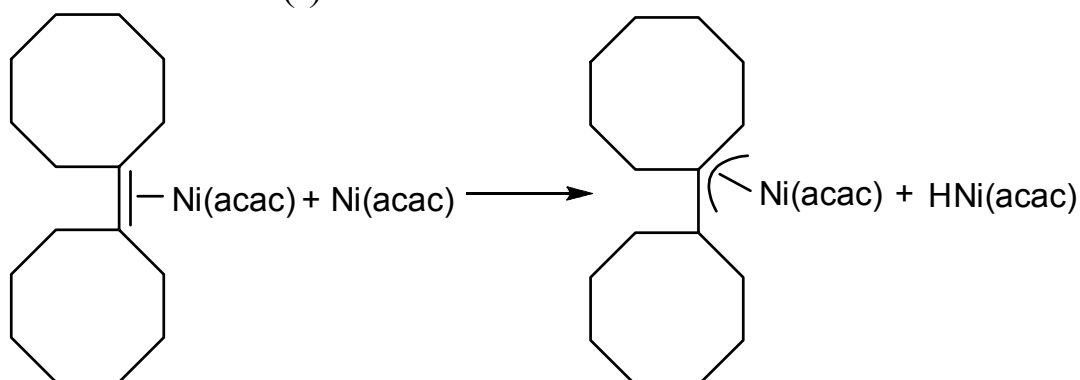
Поскольку энергия связи C–H (вторичный) меньше энергии связи C–H (первичный), соотношение 4МП1/4МП2 должно быть близким к термодинамически равновесному. Аналогичные доводы можно привести и для обоснования преимущественного образования 4-метилпентена-2 по сравнению с 4-метилпентеном-1 при превращении соответствующих металлциклопентановых структур. Реакция окислительного присоединения алкенов к никелю, сопровождающаяся образованием π -алкенильных структур, является достаточно распространенной и может, очевидно, протекать при участии комплексов, в которых никель находится в степени окисления 0, +1 и даже +2. В частности описаны опыты,

в которых при димеризации циклооктена в присутствии каталитической системы $(\pi\text{-аллил})\text{Ni}(\text{асас})/5\text{Et}_3\text{AlCl}_3$ были получены продукты:

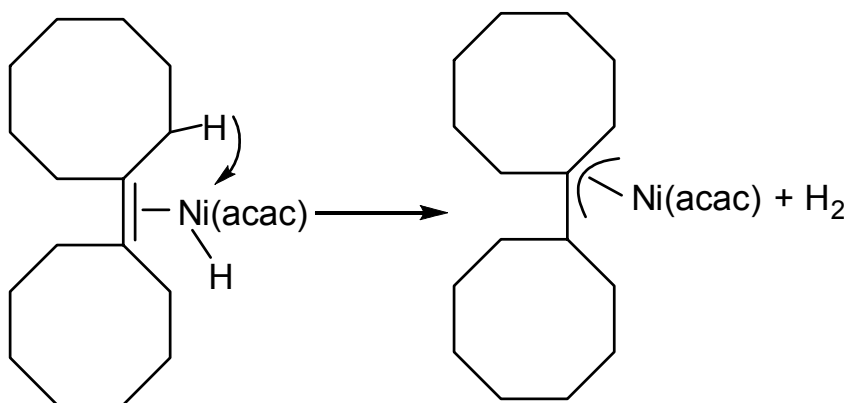


наряду с димерами циклооктена. Образование подобных продуктов требует переноса атома водорода от димера циклооктена на исходный субстрат. Это фактически соответствует гидрированию циклооктена до циклооктана.

Можно представить два маршрута образования продуктов, при осуществлении которых должно происходить окислительное присоединение димера циклооктена к комплексам, в которых никель находится в степени окисления +1 по аналогии с данными, приведенными в работе М. Ж. Д'Аниело, по изомеризации алкенов комплексами Ni (I):



или к комплексам, в которых никель находится в степени окисления +2:



Образование комплексов Ni(I) типа Ni(асас) может происходить при распаде исходных алкенильных комплексов никеля типа $(\pi\text{-аллил})\text{Ni}(\text{асас})$ под действием кислоты Льюиса, аналогично данным, отраженным в схеме на с. 77.

Окислительное присоединение алкена (пропилена) к Ni(II) рассматривается в работе Б. А. Кренцеля с соавт. в качестве элементарной стадии селективной содимеризации пропилена с этиленом в пентены, до 72 % по массе в соответствии со схемой на рис. 16:

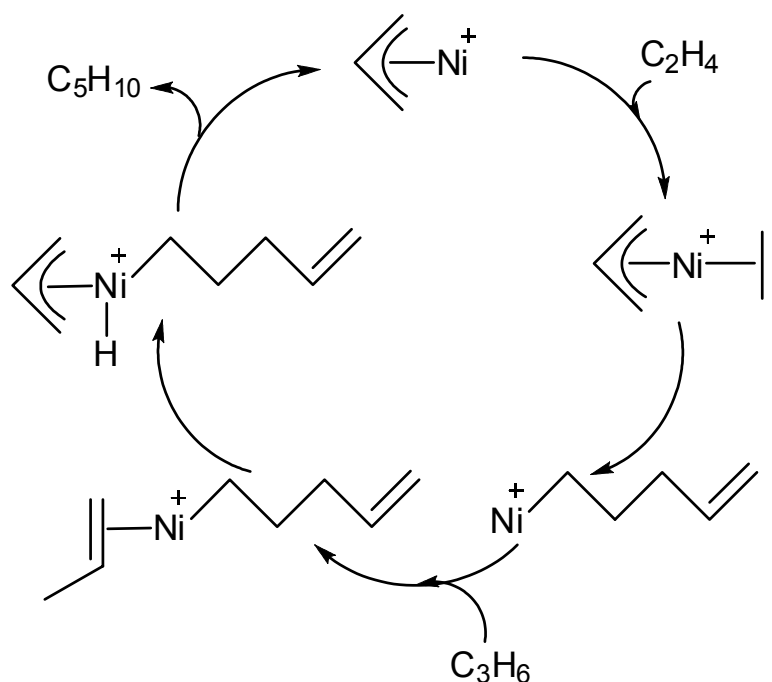


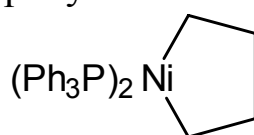
Рис. 16. Окислительное присоединение алкена (пропилена) к Ni(II)

Аналогичную ключевую стадию димеризации этилена под действием системы типа $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Ph})\text{Br} + \text{BF}_3\text{OEt}_2$ предлагают Долгопоск с соавторами на основании данных по дейтерообмену между C_2H_4 и C_2D_2 , а также между C_2D_2 и компонентами каталитической системы.

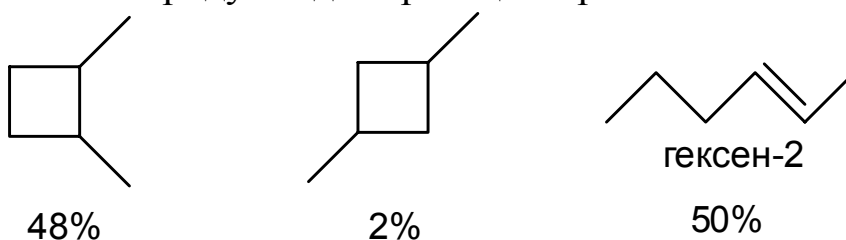
В рассмотренных примерах сдвигание молекул субстратов происходит в результате образования промежуточных гидридов никеля в каталитическом цикле олигомеризации алкенов при обратимом изменении степени окисления никеля между значениями, +2 и +4.

Возможность олигомеризации алкенов через стадию образования промежуточных металлоциклопентановых структур в литературе рассматривается не только при использовании комплексов никеля, но и комплексов других переходных металлов, в том числе Pd, Cr, Ti.

Для металлов VIII группы (Ni, Pd) возможность олигомеризации алкенов по схеме (см. на рис. 15) обосновывается составом продуктов термического распада и продуктов, образуемых в результате фотолиза растворов комплексов переходных металлов, содержащих металлоциклопентановую структуру. В продуктах наряду с бутеном-1 был обнаружен в незначительных количествах циклобутан. Это указывает на потенциальную возможность координационно-ненасыщенных комплексов переходных металлов инициировать не только димеризацию алкенов, но и их циклодимеризацию. Это предположение в определенной степени было экспериментально подтверждено в опытах по олигомеризации этилена в присутствии комплекса никеля состава $(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2$. Превращение пропилена в присутствии комплекса



сопровождалось образованием новых замещенных металлоциклов, которые при окислительном разложении стехиометрически превращались в циклобутановые производные и гексен-2 в качестве первичного продукта димеризации пропилена:

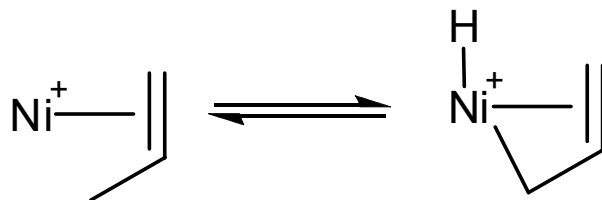


В присутствии соединений металлов группы VIII осуществлена циклодимеризация и ряда других ненасыщенных углеводородов, например, 1-метилциклопропилена, метиленициклопропана. Процессы ди- и циклодимеризации этилена в присутствии комплексов типа $(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2$ протекают более интенсивно при УФ-облучении реакционных смесей.

Относительно большую активность в димеризации этилена и пропилена проявляют комплексы никеля-I, специально сконструированные на минеральной матрице — SiO_2 . Гетерогенизованные никелевые системы, описанные в работах Д. Оливэ с сотр., уступали по активности гомогенным высокоактивным системам на основе π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса, но, с другой стороны, позволяли проводить процессы олигомеризации алкенов в течение 24 ч и более без существенного снижения ак-

тивности в конце опытов. Исследованные образцы катализаторов Ni^+/SiO_2 были приготовлены с использованием метода конкурентного катионного обмена. Восстановление нанесенных ионов Ni^{2+} до Ni^{1+} проводили при 300 К с использованием алкилфосфина как восстановителя. При этом был приготовлен и охарактеризован ряд комплексов Ni^+L_n ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PMe}_3$): $\text{Ni}^+\text{L}_4(\text{OS}^{2-})$, $\text{Ni}^+\text{L}_2(\text{OS}^{2-})_2$, $\text{Ni}^+\text{L}(\text{OS}^{2-})$. Было показано, что пентакоординированные соединения неактивны в реакции димеризации этилена и пропилена. Напротив, комплекс $\text{Ni}^+\text{L}_2(\text{OS}^{2-})_2$, имеющий конфигурацию плоского квадрата, и ненасыщенный комплекс $\text{Ni}^+\text{L}(\text{OS}^{2-})_2$ активны и селективны в реакции димеризации этилена в бутен-1. Комплекс $\text{Ni}^+\text{L}(\text{OS}^{2-})_2$, в свою очередь, является активным и селективным катализатором димеризации пропилена.

Присутствие фосфиновых лигандов, по мнению авторов, увеличивает электронную плотность на закрепленных ионах Ni^+ , увеличивая, таким образом, подвижность координационной сферы и обеспечивая более легкую десорбцию продуктов реакции. Следствием этого является увеличение селективности в реакции димеризации алкенов и стабильности каталитических центров, отравляемых тяжелыми олигомерами в катализаторах, не содержащих фосфиновых лигандов. При сравнении активности нанесенных Ni^{2+} комплексов с активностью образцов Ni^+ и $\text{Ni}^+(\text{PEt}_3)_2$ наблюдается, индукционный период в случае невозстановленного катализатора. Это соответствует восстановлению комплексов Ni^{2+} в Ni^+ . Восстановление Ni^{2+} в Ni^+ было доказано методом ЭПР после проведения реакции, что и подтверждает активность ионов Ni^+ в процессах олигомеризации алкенов. На основании этих данных авторы приходят к выводу, что олигомеризация этилена протекает по механизму, включающему на первой стадии координацию двух молекул субстрата к переходному металлу и последующее окислительное присоединение с образованием металлциклопентановых структур, т. е. по механизму, представленному схемой на рис. 15. Димеризация пропилена, после координации субстрата к переходному металлу, сопровождается последующей стадией окислительного присоединения субстрата и образованием η^1 -аллильных структур типа:



т. е. протекает по механизму, отвечающему, по существу, схеме на рис. 14.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что сведения о химических свойствах соединений никеля и представления о возможных структурах каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов, формируемых на их основе, являются хорошей практической и теоретической базой для разработки новых, эффективных методов целенаправленного конструирования каталитически активных структур. При этом путеводной нитью для решения подобных задачи может служить установленная для систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II,I,0) и алюминийалкилгалогенидов совокупность элементов их самоорганизации, реализуемых, в том числе, при участии молекул субстратов (см. разд. 3.4).

Использованные источники

1. Абасова С. Г. Исследование димеризации пропилена на π-аллильных комплексах никеля : автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. Г. Абасова. – Баку, 1974. – 22 с.

2. Активация С–С-связей алкильных производных переходных металлов / Н. С. Ениколопян, П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, А. Т. Парсян, Д. Б. Фурман, Ф. С. Дьячковский // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266. – С. 1142–1144.

3. Борисова Н. А. Олигомеризация этилена и пропилена на бис-π-аллилникельгалогенидах : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Борисова. – М., 1983. – 24 с.

4. Димеризация этилена и пропилена на специально сконструированных никелевых комплексах, нанесенных на силикагель / Ф. Кэ, С. Лепети, М. Кармарек, Д. Оливье // V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом : сб. докл. – Новосибирск, 1986. – Т. 2, ч. 1. – С. 104–117.

5. Изучение реакций разложения π-аллилникельхлоридов / Э. Н. Завадовская, Г. М. Черненко, С. И. Бейлин, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – С. 105–107.

6. Исследование механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев, А. В. Калабина // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – С. 617–624.

7. Исследование природы активности катализаторов на основе комплексов Ni(0) и кислот Бренстеда в процессе димеризации пропилена / А. Н. Несмеянов, Ф. К. Шмидт, Л. В. Миронова, Л. С. Исаева, Л. Н. Лоренс, А. Г. Пройдаков // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233. – С. 378–382.

8. Кабанов В. А. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы / В. А. Кабанов, В. И. Сметанюк // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ / ред. М. Е. Вольпин, Е. А. Миронов. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 147–212.

9. Кинетика и механизм содимеризации винилароматических соединений с этиленом в присутствии каталитической системы на основе бис-ацетилацетоната никеля и эфирата трехфтористого бора / А. Г. Азизов, Т. А. Мамедалиев, С. М. Алиев, В. С. Алиев // Азерб. хим. журн. – 1979. – № 5. – С. 3–9.

10. Кренцель Б. А. Олигомеризация этилена и пропилена на бис-π-алкенилникельгалогенидах / Б. А. Кренцель, Е. А. Мушина, Н. А. Борисова // Олигомеризация непредельных углеводородов / ред. Б. А. Кренцель. – М. : Ин-т нефтехимич. синтеза АН СССР, 1988. – С. 14–34.

11. Лефебр Ж. Димеризация и содимеризация олефинов в присутствии комплексов переходных металлов / Ж. Лефебр, И. Шовэн // Аспекты гомогенного катализа / под ред. Р. Уго. – М. : Мир, 1973. – С. 158–251.

12. Марданов В. Г. Синтез π-комплексов никеля методом низкотемпературной соконденсации паров никеля с различными лигандами и исследование их каталитических свойств : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. Г. Марданов. – Баку, 1982. – 24 с.

13. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами / К. Мастерс. – М. : Мир, 1983. – 300 с.

14. Моисеев И. И. Катализ комплексами со связью палладий-палладий // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ / ред. М. Е. Вольпин, Е. А. Миронов. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 213–255.

15. Накамура А. Принципы и применение гомогенного катализа / А. Накамура, М. Цуцуй. – М. : Мир, 1983. – 231 с.

16. Особенности систем π-пентенилникельхлоридхлоранил при полимеризации бутадиена / С. К. Шараев, Э. Н. Завадовская, Э. И. Тинякова, Г. Н. Бондаренко // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214. – С. 123–125.

17. Петрушанская Н. В. Димеризация олефинов в присутствии комплексных гидридов никеля / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, Н. М. Радионова, В. Ш. Фельдблом // Ж. орг. химии. – 1974. – Т. 0 – С. 1402–1408.

18. Петрушанская Н. В. Катализаторы димеризации на основе трис(этилен)никеля / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, В. Ш. Фельдблюм // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – С. 58–61.

19. Петрушанская Н. В. Парамагнитные аддукты никеля с трехфтористым бором – катализаторы димеризации олефинов / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, Н. М. Радионова, В. Ш. Фельдблюм // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – С. 262–263.

20. Петрушанская Н. В. Этиленовые комплексы никеля катализаторы димеризации олефинов / Н. В. Петрушанская, А. И. Курапова, В. Ш. Фельдблюм // Ж. орг. химии. – 1973. – Т. 9. – С. 2620–2621.

21. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы / А. Д. Помогайло. – М. : Наука, 1988. – 303 с.

22. Ткач В. С. Изучение превращений этилена и пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля и кобальта : дис. ... канд. хим. наук / В. С. Ткач. – Иркутск, 1973. – 213 с.

23. Фельдблюм В. Ш. Димеризация олефинов и ее использование в органическом синтезе // Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. VII Мировой нефтяной конгресс / ред. Калечиц И. В. – М. : Химия, 1970. С. 273–298.

24. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 421 с.

25. Чирков Н. М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах / Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский. – М. : Химия, 1976. – 415 с.

26. Шмидт Ф. К. Влияние фосфорорганических дигандов на каталитические свойства систем $Ni(i-C_4H_9)_2Cl-NiL_2$ / Ф. К. Шмидт, В. С. Ткач, А. В. Калабина // Нефтехимия. – 1972. – Т. 12. – С. 76–81.

27. Шмидт Ф. К. Димеризация пропилена. Термодинамический анализ процесса и влияние природы катализатора на состав / Ф. К. Шмидт, В. С. Ткач, А. В. Калабина // Тр. Иркут. политехн. ин-та. – 1971. – Вып. 69. – С. 182–187.

28. Шмидт Ф. К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации / Ф. К. Шмидт. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 1986. – С. 158–227.

29. Binger P. Cyclodimerization von methylen cyclopropen an einem Ni(0)-Katalysator // Angew. Chem. – 1972. – J. 84, h. 8. – S. 352–353.

30. Bochmann M. Homogeneous Catalysis by Transition Metal Complexes // Organomet. Chem. – 1987. – Vol. 15. – P. 382–421.

31. Bogdanovic B. Propylendimerisation – Wege und Bedeutung / B. Bogdanovic, G. Wilke // Brennst. Chem. – 1968. – Vol. 49. – S. 323–329.

32. Bogdanović B. Selectivity Control in Nickel-Catalyzed Olefin Oligomerization // Adv. Organomet. Chem. – 1979. – Vol. 17. – P. 105–140.

33. Bonnemann H. π -Allylhydridonickel Verbindungen // *Angew. Chem.* – 1970. – Bd. 82. – S. 699–700
34. Chauvin J. Le procede alphabutol / J. Chauvin, J. Gaillard, L. Leonard // *Informations Chimie.* – 1987. – N 281. – P. 149–151.
35. Chemistry of square planar organometallic complexes of the nickel group relevant to catalysis / A. Yamamoto, T. Yamamoto, S. Komiya, F. Ozawa // *Pure and App. Chem.* – 1984. – V. 56. – P. 1621–1634.
36. D’Aniello M. J. Mechanistic studies on the Catalysis of Isomerization of Olefins by $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiX}$ / M. J. D’Aniello, E. K. Barefield // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 1474–1481.
37. Dinamic Behavior of Acetylacetonato , Triphenylphosphine and Alkyl Ligands in $\text{NiR}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_n$ in Solution and Disproportionation of the Alkylnickel Complexes in Pyridine / T. Yamomoto, T. Saruyama, J. Nakamura, A. Yamamoto // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1976. – Vol. 49. – P. 589–594.
38. Grabes R. H. Metallacyclopentanes as catalysts for the linear and cyclodimerization of olefins / R. H. Grabes, A. Miyashima // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 7416–7418.
39. Jones J. R. Dimerization of propene catalyzed by transition metal compounds and complexes // *J. Chem. Soc. (C).* – 1971. – N 6. – P. 1117–1123.
40. Jones J. R. Linear dimerization of 1-olefins catalysed by complexes of nickel β -diketonates and aluminium alkyls / J. R. Jones, T. J. Symes // *J. Chem. (C).* – 1971. – P. 1124–1130.
41. Keim W. Mechanistic considerations for the linear carbon-carbon linkage of monoolefins // *New. J. Chem.* – 1987. – Vol. 11. – P. 531–534.
42. Lenmkuhl H. Olefin complexes of organylmetals as models for organometallic catalysts // *Pure and Appl. Chem.* – 1986. – Vol. 58. – P. 495–504.
43. Manyik R.M. A soluble chromium based catalyst for ethylene trimerization and polymerization / R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P Wilson // *J. Catalysis.* – 1977. – Vol. 47. – P. 197–200.
44. Miyashita A. Stereospecific photodimerization of unsaturated compounds induced by nickel complexes / A. Miyashita, S. Ikezu, H. Nohira // *Chem. Soc. Jap. Chem. Lett.* – 1985. – P. 1235–1238.
45. Muthukumar Pillai S. M. Dimerization of Ethylene and Propylene Catalyzed by Transition-Metal Complexes / S. M. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram // *Chem. Rev.* – 1986. – Vol. 86. – P. 353–399.
46. Preparation and Properties of Nonrigid Ethyl Nickel Complex, $\text{NiC}_2\text{H}_5(\text{acac})(\text{PPh}_3)$, and Its Methyl Analog $\text{NiCH}_3(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ / A. Yamamoto, T. Yamomoto, T. Saruyama, J. Nakamura // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – P. 4073–4074.
47. Preparation, caracterisation et reactivite d’ions complexes du Ni^1 supportes / D. Olivier, L. Benneviot, F.X. Cai, M. Che, P. Gihir, M. Karamarec, C. Lepetit, B. Morin // *Bulletin de la societe chimique de france.* – 1985. – N 3. – P. 372–380.

48. Pu L. S. Catalytic dimerization of ethylene and propylene by nitrogen(tripheylphosphino)cobalt hydride / L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. – P. 7170–7171.

49. Uchino M. Dimerisation du propylene par les complexes du nickel / M. Uchino, J. Chauvin, G. Lefebvre // C. R. Acad. Sc. Paris. – 1967. – Vol. 265. – P. 103–106.

50. Wilke G. Contribution to homogeneous catalysis 1955–1980 / G. Wilke // J. Organometall. Chem. – 1980. – Vol. 200. – P. 349–364.

51. Yamamoto T. Preparation of alkylnickel (II) phosphine complexes by reactions of $\text{Ni}(\text{acac})_2$ with alkylaluminiums in the presence of tertiary phosphine / T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1982. – Vol. 55. – P. 325–326.

52. Yamamoto T. Study of Organo(dipyridyl)nickel Complexes. II. Stabilities of Olefin-Nickel Bonds in Olefin-Coordinated Dipyridylnickel and Dialkyl(dipyridyl)nickel Complexes / T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda // J. Am. Chem Soc. – 1971. – Vol. 93. – P. 3360–3364.

3.4. Самоорганизация каталитических систем

Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I, 0) в превращении α -алкенов

3.4.1. Введение в проблему

Мотивацией для анализа подобной проблемы являются результаты исследований продуктов взаимодействия компонентов систем Циглера – Натта, активных в превращении α -алкенов, состава $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$; $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PR}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$. При этом в качестве основного субстрата был использован пропилен, как наиболее удобное модельное соединение, обладающее совокупностью ряда уникальных характеристик, в том числе:

1. Пропилен в ряду α -олефинов, за исключением этилена, обладает относительно большей реакционной способностью в процессах ди-, олиго- и полимеризации в присутствии классических каталитических систем Циглера – Натта

2. В присутствии никелевых систем Циглера – Натта пропилен селективно (> 90 %) образует димеры и частично тримеры (до 3–7 %), в отличие от этилена, с участием которого, наряду с димерами, могут формироваться не только три-, тетрамеры, но и

более тяжелые продукты с числом углеродных атомов более восьми, в том числе в результате протекания вторичных процессов типа содимеризации олигомеров.

3. Каталитические системы Циглера – Натта на основе комплексов никеля, как правило, характеризуются высокой активностью в позиционной изомеризации кратной связи С=С исходных α -алкенов. При этом реакционная способность алкенов с внутренней связью С=С резко снижается. Пропилен в этом случае всегда остается α -алкеном

4. Пропилен, в отличие от этилена, является несимметричным α -алкеном. Поэтому, изменяя состав каталитической системы, можно целенаправленно влиять на характер сдвигания молекул субстрата, получая линейные гексены, метилпентены или диметилбутены. В металлокомплексном катализе состав продуктов превращения ненасыщенных углеводородов нередко является ключом к пониманию природы действия активных комплексов.

5. Пропилен, как исходный субстрат, является газообразным веществом; продукты реакции – гексены, напротив, жидкие углеводороды состава C_6H_{12} . Это существенно упрощает процедуру контроля за скоростью процесса при кинетических исследованиях, с одной стороны, а также процедуру выделения продуктов и последующего экспресс-анализа их состава методом газожидкостной хроматографии, с другой стороны.

На первом этапе для определения общих закономерностей, проявляемых при взаимодействии компонентов систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля(II) и алюминийорганических соединений был проведен анализ состава и количества газообразных продуктов взаимодействия компонентных систем типа $Ni(acac)_2/AlEt_{3-n}Cl_n$, где $n = 0; 1$.

Этот этап исследований позволил сравнить полученные данные с немногочисленными результатами, описанными в научных публикациях для близких по природе систем состава $Ni(OCOR)_2/Al_2Et_3Cl_3$ (В. Ш. Фельдблюм) и $Co(acac)_3/AlEt_3$ (Н. Ф. Носкова).

Для систем состава $Ni(acac)_2/AlEt_{3-n}Cl_n$ ($n = 0; 1$) было установлено, что продукты взаимодействия компонентов распределяются в газовой, жидкой (толуол – растворитель) и твердой фазах. При этом выход и состав газообразных продуктов определяются в условиях эксперимента не природой алюминийорганического компонента, а отношением Al/Ni (рис. 17, табл. 6).

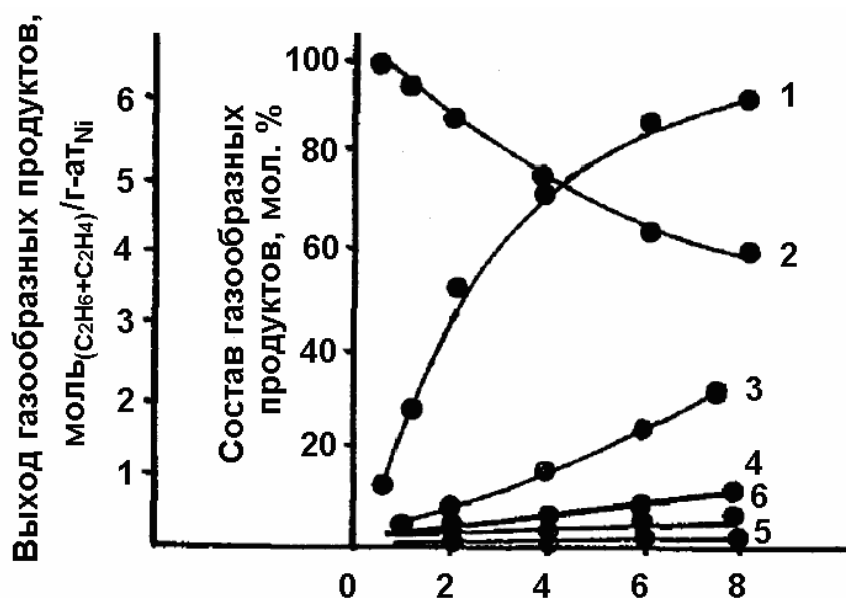


Рис. 17. Зависимость выхода и состава* газообразных продуктов взаимодействия триэтилалюминия с бис-ацетилацетонатом никеля в толуоле от атомарного отношения Al/Ni. (1) выход газообразных продуктов; состав газообразных продуктов: C₂H₆(2), C₄H₈(3), C₄H₁₀ (4), C₂H₄ (5), H₂(6). *Количество газообразных продуктов рассчитано на C₂H₆, C₄H₁₀, C₂H₄, H₂, являющихся первичными

Таблица 6

Количество и состав газообразных продуктов, выделяющихся при взаимодействии AlEt₂Cl с Ni(acac)₂ (C_{Ni} = 2,5·10⁻² моль/л, V = 50 мл, 293 К, растворитель — толуол)

Al/Ni, моль	Количество газа, моль/моль _{Ni}	Состав, об. %				
		H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
1	1,3	2,7	88,7	1,1	5,0	2,5
2	2,1	3,1	88,8	0,6	4,8	2,7
4	4,4	2,8	81,3	0,8	11,3	3,8
8	3,8	2,9	73,9	1,1	16,0	6,1
20	3,6	2,9	68,0	0,9	20,3	7,4

*Количество газообразных продуктов рассчитано на C₂H₆, C₄H₁₀, C₂H₄, H₂, являющихся первичными

Твердая фаза в своей основе представлена Ni(0), домены которого >100Å характеризуются ферромагнитным резонансом,

проявляемым в спектре ЭПР широким сигналом с $g = 2,2$ и $\Delta H = 60$ мТл.

Для $\text{Ni}(\text{acac})_2$ при восстановлении $\text{Ni}(\text{II})$ до $\text{Ni}(0)$ определяющим фактором при взаимодействии с алюминийорганическим компонентом состава $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0; 1$) является алкилирование переходного металла и последующий распад связей $\text{Ni}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. При этом количество газообразных продуктов, представленных органическими молекулами — C_2H_6 , C_2H_4 и C_4H_{10} , как первичными, не должно превышать, в расчете на C_2H_6 и C_2H_4 , двух молей на г-атом Ni , учитывая, что C_4H_{10} — это продукт рекомбинации двух $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ групп. Однако сопоставимость результатов, полученных при анализе, количества газообразных продуктов для систем $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0; 1$), достигающего 4,4–6,0 моль/г-атом Ni , с данными для близких по природе систем на основе карбоксилатов никеля(II) и ацетилацетоната кобальта(III), позволяет сделать вывод о том, что непосредственное восстановление $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ до нулевой степени окисления является только частью более сложных процессов.

3.4.2. Генерирование активных в димеризации пропилена комплексов в режиме самоорганизации никелевых систем типа Циглера – Натта

На рис. 18 и 19 проиллюстрированы экспериментальные данные, характеризующие изменение скорости димеризации пропилена и количества алкильных групп, расходуемых алюминий-алкилгалогенидом во времени при взаимодействии компонентов каталитических систем Циглера – Натта на основе комплексов $\text{Ni}(\text{II})$. Кинетические кривые димеризации пропилена имеют экстремальный характер, обусловленный совокупностью двух сопряженных процессов, включающих формирование и гибель каталитически активных комплексов. Кривые газовыделения отражают, по существу, динамику обмена алкильных групп между алюминием и никелем в процессе образования и гибели алкилпроизводных никеля, как прекурсоров каталитически активных комплексов. При сравнении кривых обращает внимание следующее. Максимумы кинетических кривых димеризации пропилена (кривая А, рис. 18 и 19) практически совпадают с перегибом на кривых динамики газовыделения (В). Выход кривых (В) на стационарный участок сопряжен с прекращением обмена алкиль-

ных групп между Al и Ni, т. е. с прекращением регенерации потенциально каталитически активных комплексов Ni. Следовательно, прекращение обмена алкильных групп между Al и Ni, сопряженное с уменьшением каталитической активности систем Циглера – Натта, связано с необратимой гибелью каталитически активных комплексов. Также обращает внимание и количество алкильных групп, расходуемое на генерирование алкилпроизводных Ni в процессе димеризации пропилена, достигающее 60–80 % от теоретического для AlEt_2Cl при атомарном отношении $\text{Al/Ni} = 30$. Это соответствует примерно 36–48 актам алкилирования галогенидов никеля в расчете на его исходное количество и предполагает трансформацию исходного AlEt_2Cl не только в AlEtCl_2 , но частично и в AlCl_3 .

Многочисленное генерирование алкилпроизводных Ni, как прекурсоров каталитически активных комплексов, и последующий их распад, сопровождающийся образованием восстановленных форм никеля, вплоть до $\text{Ni}(0)$, является наглядной иллюстрацией циклических процессов с участием никеля, многократно меняющего степень окисления между $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ni}(0)$.

Ряд ответов на вопрос о природе окислительно-восстановительных циклов, протекающих при непосредственном участии комплексов $\text{Ni}(0, \text{I}, \text{II})$ и алюминийорганических соединений состава $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0; 1; 2$) рассмотрен в пар. 3.4.3–3.4.5 данного учебного пособия.

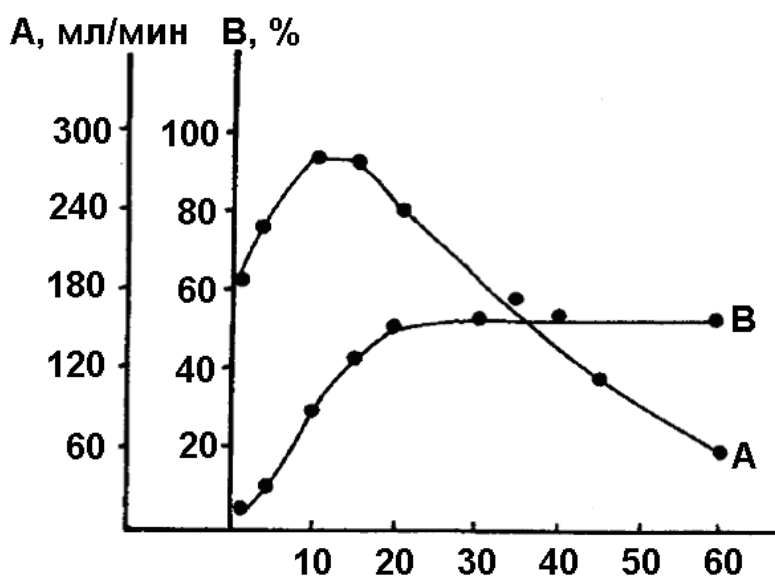


Рис. 18. Зависимость скорости димеризации пропилена (A) и выделения газообразных продуктов при взаимодействии $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ (B) от времени. ($C_{\text{Ni}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al/Ni} = 30$, $V_0 = 40$ мл, 280 К,

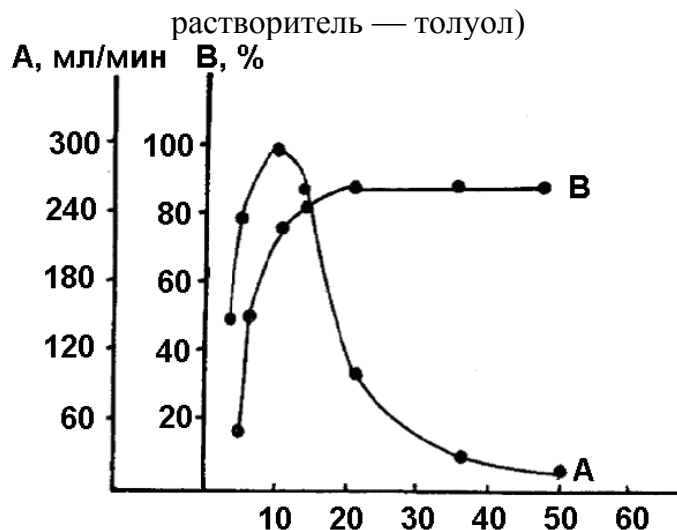


Рис. 19. Зависимость скорости димеризации пропилена (А) и выделения газообразных продуктов при взаимодействии $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ (В) от времени. ($C_{\text{Ni}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al/Ni} = 30$, $V_0 = 10$ мл, 283 К, растворитель — толуол)

3.4.3. Взаимодействие компонентов системы Циглера – Натта состава $\text{Ni}(\text{асас})_2/\text{PBU}_3/\text{AlEt}_3$

Скорость и глубину восстановления комплексов переходных металлов алюминийорганическими соединениями можно существенно регулировать при введении в реакционную среду в качестве стабилизирующих лигандов соединений трехвалентного фосфора. В частности, при взаимодействии компонентов систем состава $\text{Ni}(\text{асас})_2/\text{PR}'_3/\text{AlEt}_3$, при соответствующем подборе фосфорорганических лигандов, атомарного отношения P/Ni , растворителей и ряда других факторов, были синтезированы и описаны в научных публикациях алкил- и гидридпроизводные $\text{Ni}(\text{II})$, состава $\{\text{EtNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_3\}^+(\text{AlEt}_4)^-$; $\text{NiR}_2(\text{PR}'_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{PR}'_3 = \text{PEt}_3, \text{PBU}_3$); $(\text{асас})\text{Ni}(\text{R})\text{L}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCy}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_3$); $(\text{R}_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{H})\text{Br}$, а также комплексы $\text{Ni}(0)$ типа $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$.

В данном разделе рассмотрены результаты, полученные при изучении взаимодействия компонентов систем Циглера – Натта на основе комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и алюминийтриалкила на примере системы состава $\text{Ni}(\text{асас})_2/\text{PBU}_3/\text{AlEt}_3$, в условиях, близких условиям для проведения процессов олигомеризации алкенов, а именно, при относительно невысоких концентрациях порядка $C_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в среде ароматического растворителя — толуола и при комнатной температуре. В дальнейшем подобные композиции, для которых комплексы никеля различного состава

в нулевой степени окисления могут целенаправленно формироваться *in situ*, были использованы для конструирования катионных комплексов, активных в олигомеризации алкенов, где никель мог быть в степени окисления +1; +2 и +3.

Для каталитических систем состава $\text{Ni}(\text{acac})_2 + 4\text{PBU}_3 + n\text{AlEt}_3$ ($n = 3; 6$) маршруты формирования комплексов $\text{Ni}(0)$ состава $\text{Ni}(\text{PBU}_3)_4$ были представлены на основании данных УФ- и ЭПР-спектроскопии продуктов взаимодействия компонентов этих систем как последовательное превращение ряда интермедиатов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{I})$ и $\text{Ni}(0)$ (см. рис. 20)

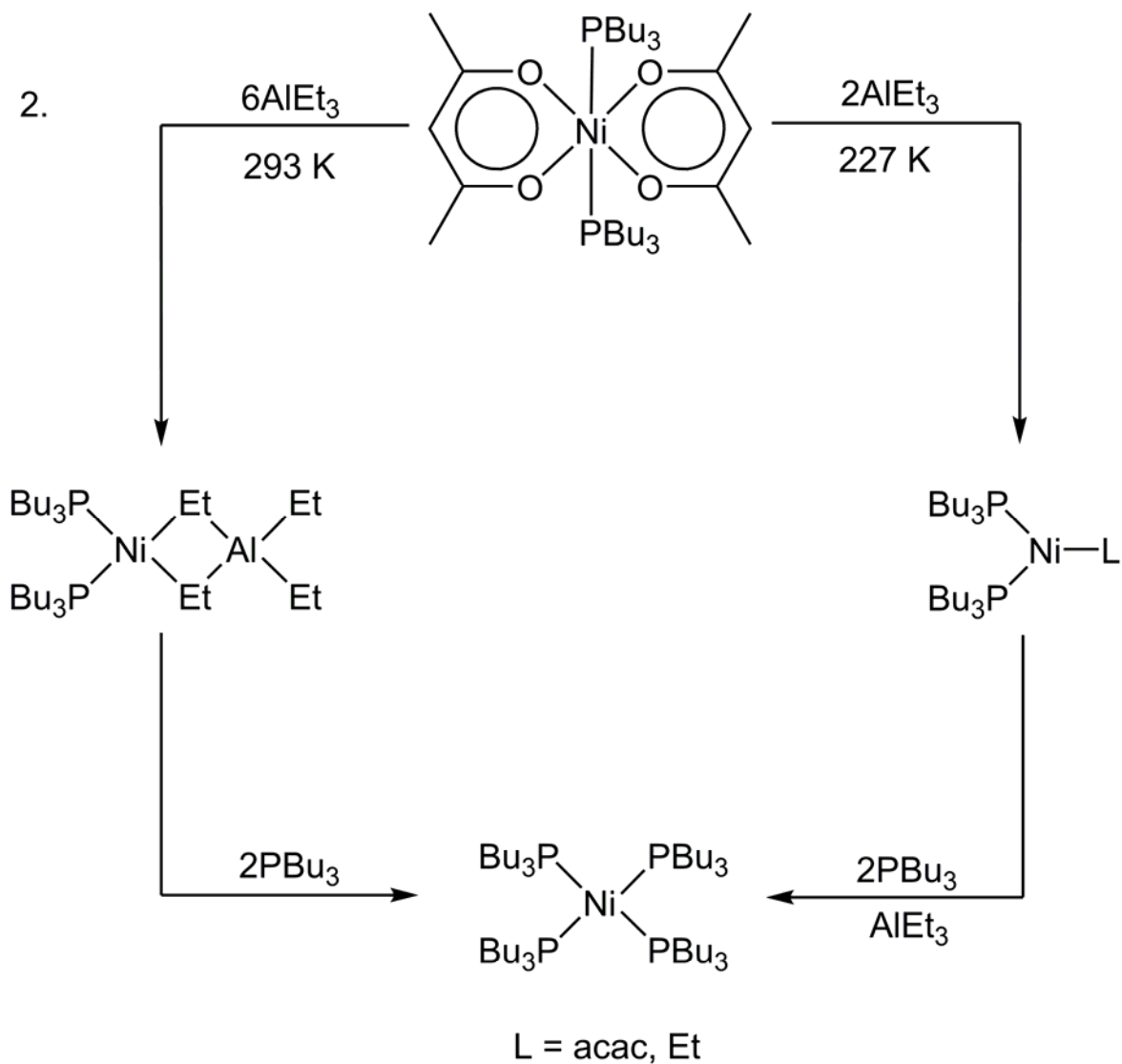
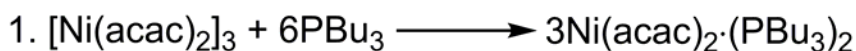


Рис. 20. Схема маршрутов формирования комплексов $\text{Ni}(0)$ состава $\text{Ni}(\text{PBU}_3)_4$

Образование крайне нестабильных гидридов никеля (I) в продуктах взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием было зафиксировано методом ЭПР в реакционной смеси $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}(\text{Bu})_3/\text{AlEt}_3$ ($\text{Ni}:\text{P}:\text{Al} = 1:2:5$) при смешивании компонентов при 243 К (рис. 21, а). Интенсивность сигнала была невелика, и он проявлялся на фоне более интенсивного широкого сигнала от ферромагнитного резонанса $\text{Ni}^{(0)}_{\text{колл.}}$.

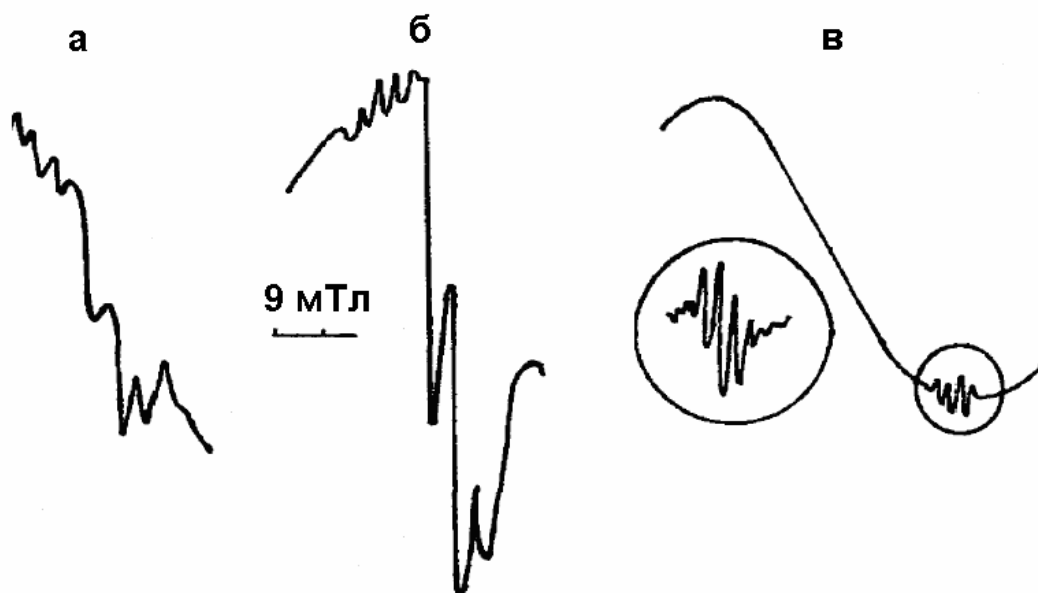
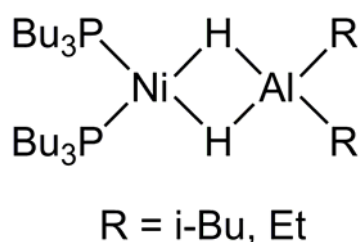


Рис. 21. Спектры ЭПР каталитических систем в толуоле при 77 К: а – $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{Bu})_3 + \text{AlEt}_3$, $\text{Ni}/\text{P}/\text{Al} = 1/2/5$; б – $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{Bu})_3 + (\text{i-Bu})_2\text{AlH}$, $\text{Ni}/\text{P}/\text{Al} = 1/2/6$; в – $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_3$, $\text{Ni}/\text{Al} = 1/5$, (298 К)

Аналогичный спектр, но значительно большей интенсивности, был получен при взаимодействии компонентов системы состава $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}(\text{Bu})_3/(\text{i-Bu})_2\text{AlH}$ ($\text{Ni}:\text{P}:\text{Al}=1:2:6$) (рис. 21, б). В спектре ЭПР комплексов $\text{Ni}(\text{I})$ при 77 К разрешается ДСТС от двух эквивалентных ядер ^{31}P и двух эквивалентных ядер ^1H . На основании этих данных была предложена структура дигидридного биметаллического комплекса $\text{Ni}(\text{I})$ типа:



При обработке продуктов взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием на первом этапе этиловым спиртом (для этанолиза непрореагировавшего алюминийорганического соединения), а затем 50 % раствором HCl в этаноле выделяется до 0,9 моль H₂ на 1 моль введенного в реакцию никеля при Al/Ni ≥ 2. Это является дополнительным подтверждением восстановления основной части никеля до Ni(0).

Таким образом, при взаимодействии бис-ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием, в том числе в присутствии соединений трехвалентного фосфора, происходит поэтапное восстановление Ni(II) до Ni(I) и Ni(0). Скорость восстановления Ni(II) до Ni(0) увеличивается при уменьшении атомарного отношения P/Ni от 4 до 0. При этом возрастает вероятность формирования на последнем этапе коллоидного никеля, характеризуемого ферромагнетизмом.

3.4.4. Взаимодействие компонентов систем Циглера – Натта на основе бис-ацетилацетоната никеля и алюминийалкилгалогенидов

В разделе 3.1 было отмечено, что на первом этапе взаимодействия компонентов системы типа Циглера – Натта состава Ni(OCOR)₂/Al₂R₃Cl₃ происходит обмен карбоксилатных лигандов на хлор. Затем протекает алкилирование дигалогенидов переходного металла, распад алкилпроизводных никеля(II), выделение Ni(0) в гетерогенную фазу. При этом формирование активных комплексов, по существу, завершается уже после первого акта алкилирования дигалогенида никеля(II) и стабилизации алкилгалогенида Ni(II) алюминийалкилгалогенидом.

Для процесса взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля с алюминийалкилгалогенидами была установлена аналогичная зависимость только для первого этапа. В частности, если реакцию между бис-ацетилацетонатом никеля и диэтилалюминийхлоридом проводить в присутствии соединения трехвалентного фосфора, например, трифенилфосфина, то УФ-спектр в видимой области продуктов взаимодействия Ni(acac)₂+4PPh₃+2AlEt₂Cl совпадает со спектром NiCl₂(PPh₃)₂, максимум поглощения при 540 нм. Аналогичные результаты были получены и для систем: Ni(acac)₂+4PCy₃+2AlEt₂Cl; NiCl₂(PCy₃)₂ максимум поглощения 530 нм, а также — Ni(acac)₂+4P(i-Pr)₃+2AlEt₂Cl; NiCl₂[P(i-Pr)₃]₂; максимум поглощения 490 нм (рис. 22).

В результате алкилирования галогенидов никеля(II) новыми порциями AlR_2Cl происходит поэтапное восстановление переходного металла до никеля(I), никеля(0) и коагуляция до $Ni^{(0)}_{колл.}$, аналогично процессу взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием. При этом относительная скорость восстановления никеля(II), стабильность интермедиатов, их состав и строение существенно зависят также от концентрации в каталитической системе алкилалюминийгалогенида и соединения трехвалентного фосфора, используемого в качестве стабилизирующего лиганда.

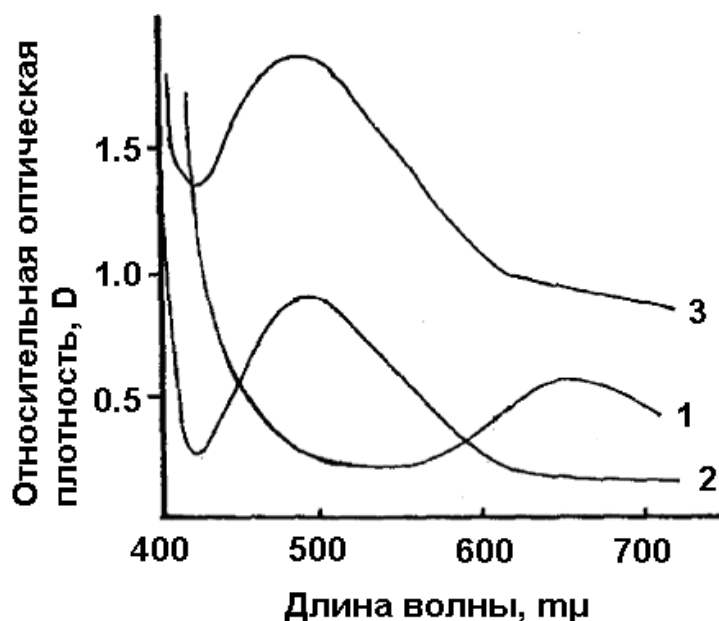
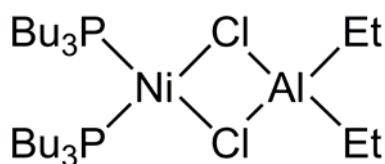


Рис. 22. Зависимость относительной оптической плотности от длины волны для: 1 – $Ni(acac)_2$, $\lambda_{max} = 600$ нм, $C_{Ni} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 – $NiCl_2[P(i-Pr)_3]_2$, $\lambda_{max} = 490$ нм, $C_{Ni} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $Ni(acac)_2 + 2P(i-Pr)_3 + 2AlEt_2Cl$, $\lambda_{max} = 490$ нм, $C_{Ni} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

В частности, при исследовании продуктов взаимодействия компонентов каталитических систем типа $Ni(acac)_2 + 4PBu_3 + 6AlEt_2Cl$ методом ЭПР впервые было установлено, что в результате восстановления переходного металла формируются относительно стабильные комплексы Ni(I) типа:



которые содержат в координационной сфере Ni(I) два фосфорорганических лиганда. Спектр ЭПР комплекса представлен на рис. 23, а.

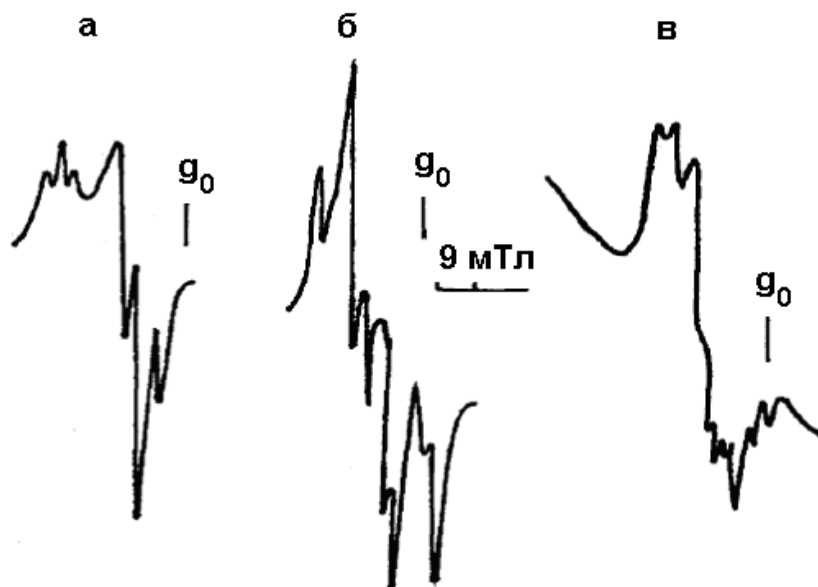


Рис. 23. Спектры ЭПР каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{PBu}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ в толуоле при $T = 77 \text{ К}$. $C_{\text{Ni}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 283 К;
 а – $\text{Ni/P/Al} = 1/4/6$; б – $1/4/20$; в – $1/4/50$

При увеличении атомарного отношения $\text{Al/Ni} > 20$ скорость восстановления Ni(II) до Ni(0) быстро возрастает. При этом в спектре ЭПР продуктов взаимодействия наблюдается новый анизотропный сигнал Ni(I) с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой за счет взаимодействия неспаренного электрона с одним ядром фосфора (рис. 23, б). Для системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PBu}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ при $\text{Ni:P:Al} = 1:4:50$ сигнал ЭПР слабой интенсивности для комплекса Ni(I) был также зафиксирован, но только в результате быстрого охлаждения продуктов реакции до температуры жидкого азота сразу после смешивания компонентов (рис. 23, в).

Небольшая интегральная интенсивность сигнала ЭПР Ni(I) обусловлена частичным восстановлением Ni(II) до Ni(0) и дальнейшей его коагуляцией. Об этом свидетельствует интенсивный широкий сигнал ферромагнитного резонанса от коллоидного никеля, на фоне которого регистрируется сигнал ЭПР Ni(I) . Аналогичный широкий сигнал большой интенсивности наблюдается для продуктов взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля с диэтилалюминийхлоридом, полученных без участия стабилизирующих фосфорорганических лигандов (рис. 24, а). Параметры этого сигнала ($g = 2,2$ и $\Delta H = 6 \cdot 10^{-2}$ Тл) соответствуют для сигнала от ферромагнитного резонанса коллоидного никеля. Комплексы Ni(I) для продуктов взаимодействия $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ в отсут-

ствии, фосфорорганических лигандов были зафиксированы при смешивании компонентов только при 223 К и быстром последующем замораживании реакционной смеси до 77 К. При этом концентрация комплексов Ni(I) равнялась $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и была ниже исходной концентрации бис-ацетилацетоната никеля ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) более, чем на три порядка. В высокопольной части спектра этого комплекса наблюдается (рис. 24, б) плохо разрешенная ДСТС от атома хлора.

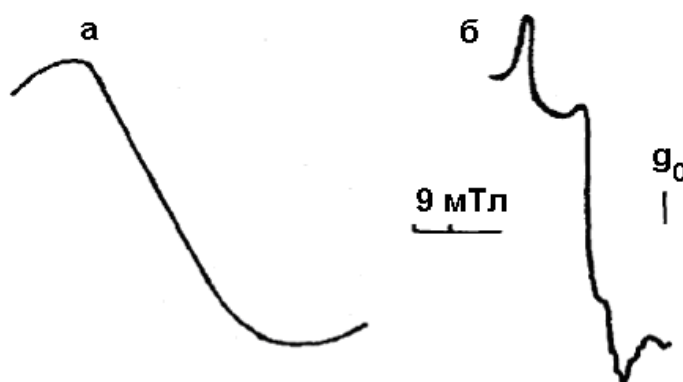


Рис. 24. Спектры ЭПР каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ в толуоле при $T = 77 \text{ К}$: а – $\text{Ni}/\text{Al} = 1/50$, система формировалась при комнатной температуре; б – $\text{Ni}/\text{Al} = 1/50$, система формировалась при 223 К

Таким образом, для систем Циглера – Натта на основе соединений Ni(II) и алюминийалкилгалогенидов, в том числе модифицированных соединениями трехвалентного фосфора, природу лигандов в координационной сфере интермедиатов, формируемых при взаимодействии компонентов данных систем, их координационные числа и геометрию можно в определенной степени регулировать, изменяя концентрацию фосфорорганических лигандов и алюминийалкилгалогенидов. Этот вывод можно проиллюстрировать схемой (рис. 25), суммирующей экспериментальные результаты по взаимодействию компонентов системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$, в том числе модифицированной соединениями трехвалентного фосфора. При этом на число фосфорорганических лигандов, координированных к переходному металлу, можно эффективно влиять, изменяя не только атомарное отношение Al/Ni , но и силу Льюисовской кислотности алюминийалкилгалогенидов. Фосфорорганические лиганды, в свою очередь, выводятся из координационной сферы никеля в присутствии алюминийалкилгалогенидов не только вследствие их комплексобразо-

вания с алюминийалкилгалогенидом, как кислотой Льюиса, но и благодаря конкуренции между PR_3 и $AlEt_{3-n}Cl_n$ ($n = 1; 2$) за свободные места в координационной сфере переходного металла. Элиминированию PR_3 из координационной сферы никеля способствуют также присутствующие в реакционной среде ненасыщенные углеводороды.

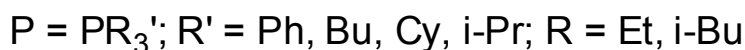
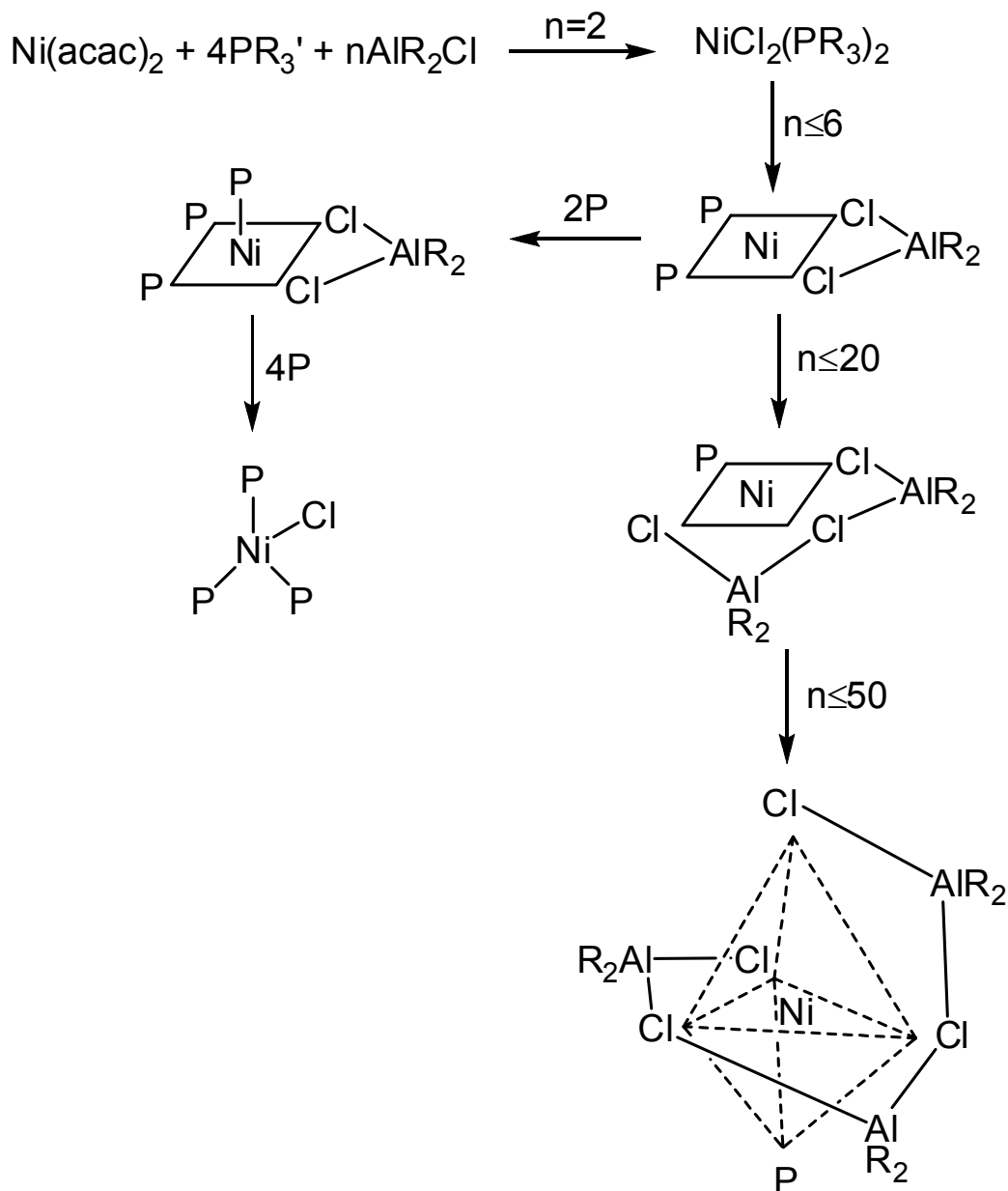
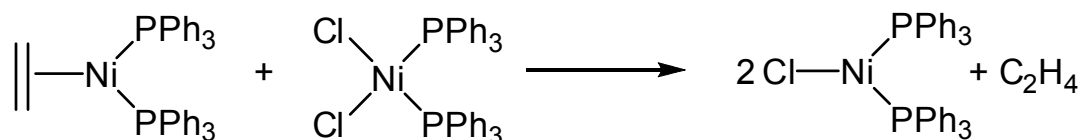


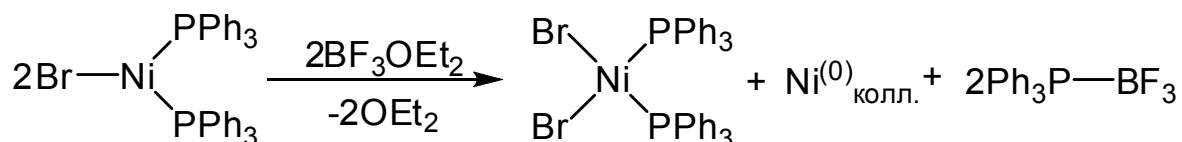
Рис. 25. Схема регулирования природы лигандов при Ni в координационной сфере интермедиатов, а также координационных чисел интермедиатов и геометрии для систем Циглера – Натта на основе соединений Ni(II) и алюминийалкилгалогенидов

При изучении взаимодействия алюминийалкилгалогенидов с фосфиновыми комплексами никеля, находящимися в различных степенях окисления, было установлено, что алюминийалкилгалогениды в каталитических системах типа Циглера – Натта могут выполнять функции не только восстановителей и стабилизирующих лигандов, но и окислителей комплексов Ni(0) до Ni(I), а также могут инициировать диспропорционирование комплексов Ni(I) до Ni(0) и Ni(II). В частности, при взаимодействии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + \text{AlEtCl}_2$ (Al:Ni = 3) наблюдалось почти количественное образование трехкоординационных комплексов Ni(I) типа $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}$. Спектр ЭПР этого комплекса полностью совпадает со спектром ЭПР индивидуального комплекса аналогичного состава, полученного реакцией контр-диспропорционирования по уравнению:



Общую картину взаимодействия компонентов каталитических систем Циглера – Натта состава $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PR}_3/\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1; 2$) дополняют результаты по самопроизвольному распаду комплексов Ni(I) типа $\text{NiX}(\text{PPh}_3)_2$ (где X = Cl; Br) в толуоле. При введении сильной кислоты Льюиса типа AlEtCl_2 или BF_3OEt_2 (B/Ni = 1) в раствор комплекса Ni(I) скорость распада исходного комплекса Ni(I) увеличивается от 60 ч до 3 мин.

В частности, при использовании в качестве исходного соединения Ni(I) комплекса $\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_2$, растворимость которого в толуоле значительно выше, чем у $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_2$, был выделен коллоидный Ni(0) и затем из раствора высажен комплекс $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ в количестве, близком к расчетному по реакции диспропорционирования:



На основании совокупности данных по взаимодействию бис-ацетилацетоната никеля, а также модельных соединений Ni(II, I и 0) с алюминийалкилгалогенидами можно все этапы процесса формально представить в виде цикла (рис. 26):

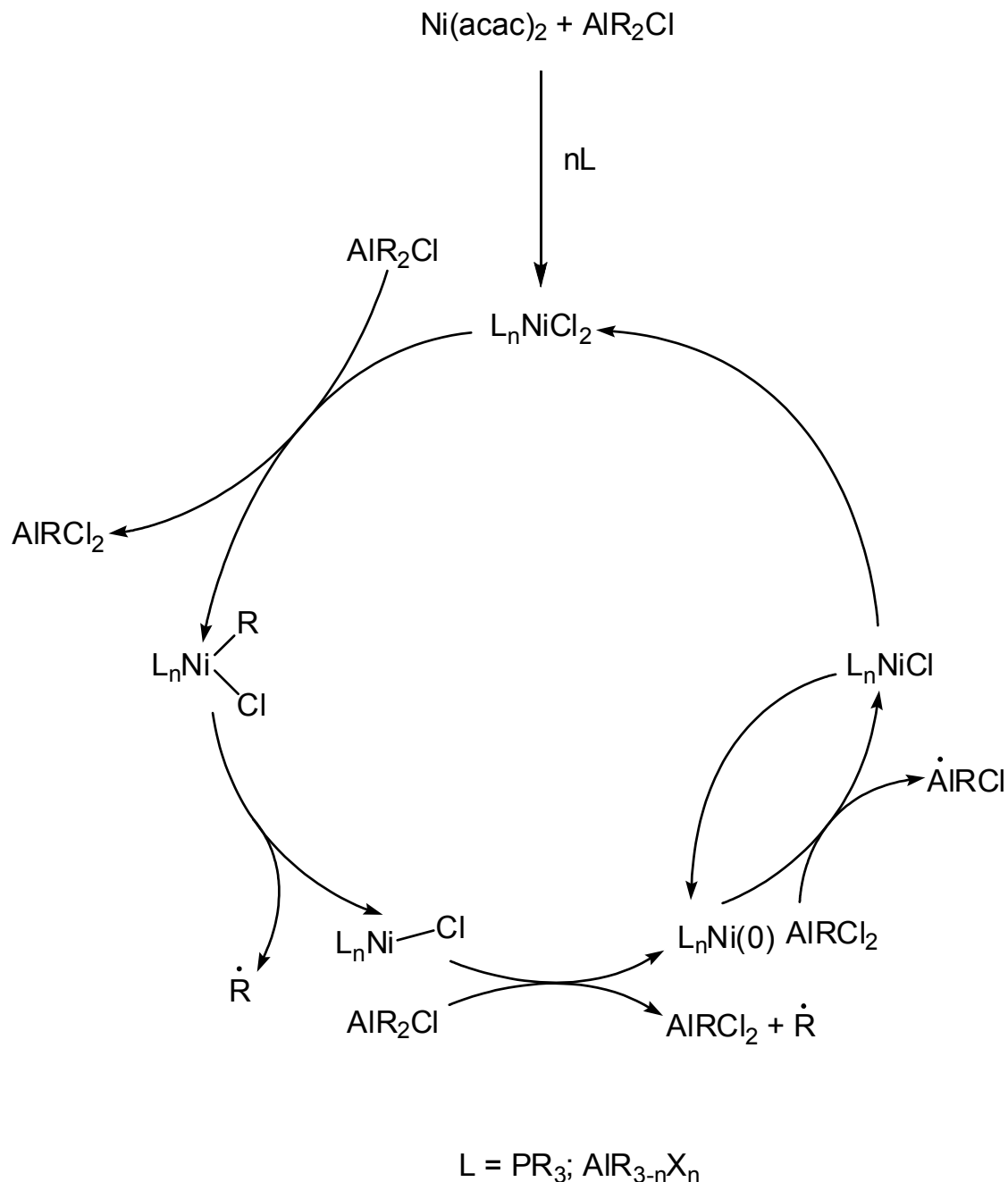


Рис. 26. Схема взаимодействия в системах на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и AlR_2Cl

При реализации окислительно-восстановительных циклов, представленных схемой (рис. 26), необходимо предполагать, на основании имеющихся литературных данных, возможность формирования в процессе олигомеризации алкенов близких по природе каталитически активных комплексов никеля на базе алюминийалкилгалогенидов и комплексов никеля, содержащих переходный металл в исходном состоянии в различных степенях окисления, а именно +2; +1; 0. При этом потенциально активные алкил- и гидридпроизводные никеля, должны многократно генерироваться на стадии алкилирования галогенидов никеля избытком алюминийалкилгалогенида.

Возможность формирования близких по своему каталитическому действию комплексов никеля, находящихся в исходном состоянии в различных степенях окисления, характеризуют данные, представленные на рис. 27. Эти данные отражают зависимость конверсии пропилена в димеры от атомарного отношения Al/Ni, а также от природы алюминийорганического соединения и степени окисления переходного металла.

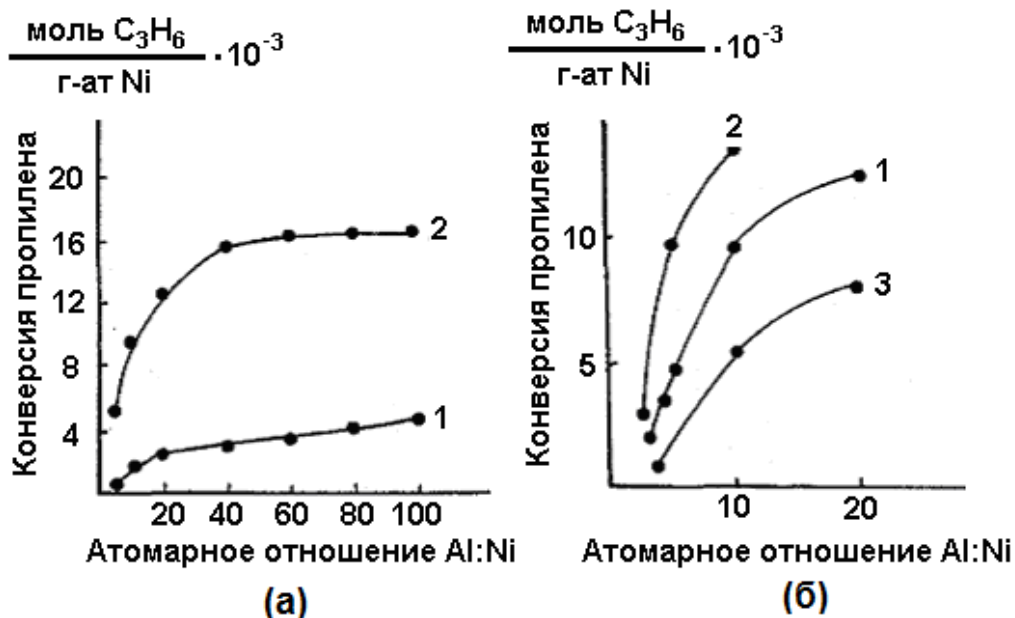


Рис. 27. Зависимость конверсии пропилена в димеры от атомарного отношения Al:Ni.

- (а) – 1. Ni(PPh₃)₄ + AlEt₂Cl; 2. Ni(PPh₃)₄ + AlEtCl₂;
 (б) – 1. Ni(PPh₃)₄ + AlEtCl₂; 2. Ni(PPh₃)₃Cl + PPh₃ + AlEtCl₂;
 3. Ni(PPh₃)₃Cl + 2PPh₃ + AlEtCl₂; C_{Ni} = 5 · 10⁻³ моль/л; P:Ni = 4, 283 К;
 растворитель — толуол; время опыта — 1 час

Для каталитических систем на основе комплексов никеля, находящихся в различных степенях окисления, и алюминийалкилгалогенидов характер изменения зависимости конверсии пропилена от атомарного отношения Al/Ni однотипен и имеет вид кривых насыщения. При этом конверсия пропилена в димеры определяется величинами, примерно, одного порядка и существенно зависит от сочетания степени окисления переходного металла и природы алюминийалкилгалогенида в исходной системе. Так, при сочетании комплекса Ni(II) с AlEt₂Cl – относительно сильным восстановителем, и комплекса Ni(0) с AlEtCl₂ – относительно более сильной кислотой Льюиса, формируются каталитические системы более активные, в 4–5 раз, чем композиции на основе Ni(II) и AlEtCl₂ (сильного окислителя), а также Ni(0) и AlEt₂Cl (сильного восстановителя).

Приведенные примеры наглядно иллюстрируют общий вывод о том, что при взаимодействии алюминийалкилгалогенидов с соединениями никеля, находящимися в различных степенях окисления, могут формироваться близкие по природе каталитически активные комплексы, многократно генерируемые в результате окислительно-восстановительных процессов, обобщенных в схеме на рис. 28.

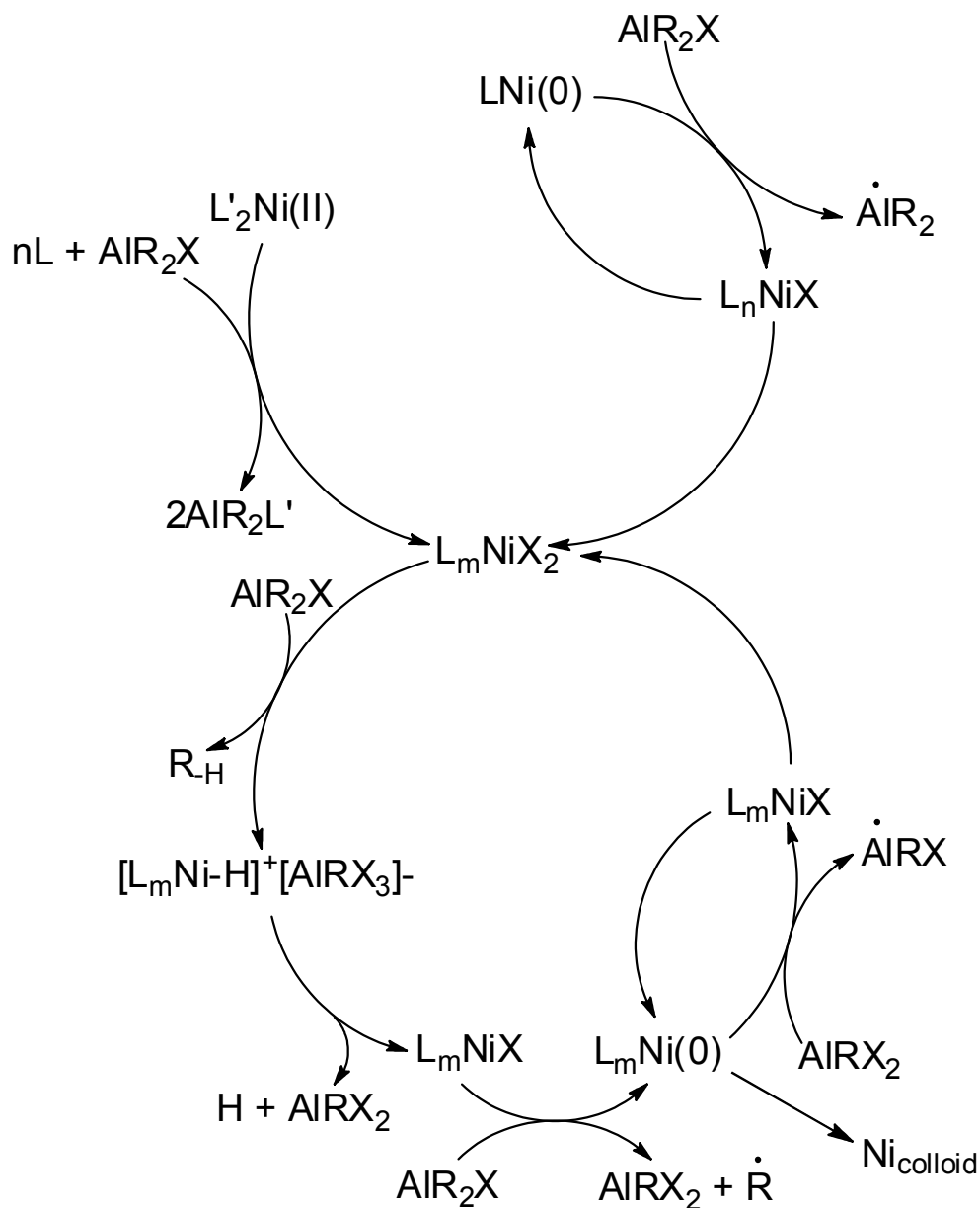


Рис. 28. Превращения в системах на основе комплексов Ni(II, I, 0) и алюминийалкилгалогенидов: $L' = \beta$ -дикетонаты, карбоксилаты и т. п.; $L = PR_3$; $n = 2, 3, 4$; $m = 0, 1, 2$; $X = Cl, Br, I$; AIR_2X взят как частный пример из ряда состава $AIR_{3-m}X_m$, $m = 1, 1,5, 2$.

Подводя итог анализу элементов самоорганизации, которые реализуются при взаимодействии компонентов систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I и 0) и алюминийалкилгалогенидов можно отметить следующее.

При взаимодействии компонентов систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I и 0) и алюминийалкилгалогенидов в условиях ди- и олигомеризации алкенов, на примере этилена и пропилена, когда оптимальные отношения Al/Ni могут достигать значений 100–150, сокатазатор — алюминийалкилгалогенид, по существу, подвергается, превращениям под действием комплексов никеля. В результате в реакционном объеме происходит накопление более сильных кислот Льюиса, как следствие последовательных превращений:



При этом алюминийалкилгалогениды могут выполнять ряд следующих функций:

1. Формирование галогенидов Ni(II) на первых этапах взаимодействия алюминийалкилгалогенидов с комплексами никеля, которые могут находиться в исходном состоянии в различных степенях окисления: +2; 1; 0.

2. Алкилирование галогенидов переходного металла, сопровождающееся поэтапным восстановлением Ni(II) → Ni(I) → Ni(0).

3. Стабилизацию интермедиатов, содержащих никель в различных степенях окисления, посредством комплексообразования.

4. Элиминирование фосфорорганических лигандов из координационной сферы переходного металла, что позволяет регулировать степень его координационной ненасыщенности.

5. Окисление комплексов Ni(0) до Ni(I).

6. Активацию процесса диспропорционирования комплексов Ni(I) до Ni(0) и Ni(II).

7. Участие в формировании коллоидных частиц Ni⁽⁰⁾_{колл.}

При взаимодействии компонентов каталитических систем состава Ni(acac)₂/AlR₂Cl и Ni(acac)₂/PR'₃/AlR₂Cl, активных в олигомеризации алкенов, коллоидообразование наблюдается и для систем, стабилизированных фосфорорганическими лигандами при сравнительно больших отношениях Al/Ni ≥ 50, отвечающих оптимальному для достижения высокой активности. В отсутствие фосфорорганических лигандов быстрое восстановление Ni(II) до Ni(0) и коллоидообразование протекают даже при низких температурах, до 223 К.

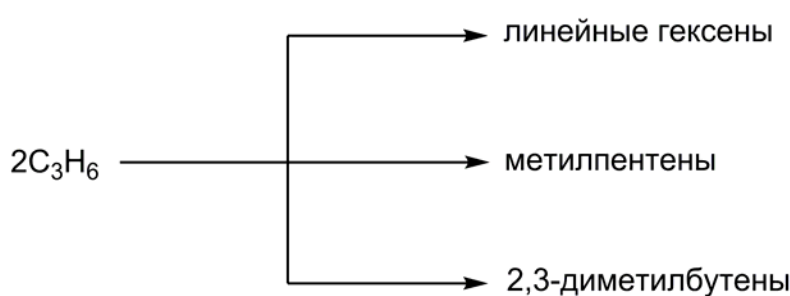
Для каталитических систем на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов процессы образования гетерогенной фазы при коагуляции Ni(0) рассматриваются как процессы необратимой дезактивации гомогенных каталитических систем, представленных мономерными каталитически активными комплексами. Опираясь на идею необходимости стабилизации мономерных каталитически активных структур в системах подобного типа, были разработаны методы конструирования систем Циглера – Натта на основе комплексов никеля и алюминийалкилгалогенидов путем их предварительной гетерогенизации, прежде всего связыванием исходных комплексов никеля с гетерогенной (полимерной или минеральной) матрицей, преимущественно координационными связями через атомы фосфора или азота путем предварительного химического модифицирования носителя.

3.4.5. Ключевая роль Ni(I) в превращении α -алкенов в присутствии каталитических систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I, 0)

Из общей совокупности механизмов димеризации α -алкенов на примере димеризации этилена и пропилена, рассмотренных в разд. 3.3, наиболее обоснованными являются механизмы, представленные схемами (см. рис. 14–16). При этом в качестве каталитически активных комплексов необходимо, прежде всего, рассматривать комплексы Ni(I).

Подобные выводы могут быть обоснованы рядом следующих аргументов.

Димеризация пропилена в присутствии катализаторов Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II) и алюминийалкилгалогенидов сопровождается образованием трех типов структурных изомеров:



На соотношение структурных изомеров существенно влияет состав каталитических систем. В частности, при димеризации пропилена в присутствии каталитической системы $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 / \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ($T = 298 \text{ K}$) гексены на 72,7 % состоят из метилпентенов (Uchino M., Chauvin Y., Lefebvre G.). При замене PPh_3 на PCy_3 увеличивается содержание 2,3-диметилбутенов от 5,5 % до 64,7 %. Однако при этом содержание 4-метилпентена-1 в смеси гексенов возрастает от 1,1 до 11,5 % (табл. 7)

Таблица 7

Содержание метилпентенов (в % от суммы димеров)

4-МП-1	4-МП-2(цис+транс)	2-МП-2	2-МП-1
11,5	8,3	0,3	13,7

МП – метилпентен, например, 4-МП-2 = 4-метилпентен-2

Содержание 4-МП-1 в смеси димеров пропилена в количестве 11,5 % от суммы гексенов превышает термодинамически равновесное количество, примерно, на два порядка.

В качестве иллюстрации можно привести также результаты изомеризации 4-МП-2 до равновесного состояния в присутствии каталитической системы Циглера – Натта состава $\text{Ni}(\text{COOR})_2 / (i\text{-Bu})_2\text{AlCl}$ ($\text{COOR} = \text{дитретбутилбензоат}$) (табл. 8).

Таблица 8

Сравнительный анализ состава метилпентенов

	4-МП-2 (цис+транс)	2-МП-2	2-МП-1	4-МП-1
Состав исходной смеси, %	76,5	4,8	14,7	4,0
Состав продуктов после изомеризации, %	9,7	78,0	12,0	0,3
Термодинамически равновесный состав, %	9,5	78,7	11,6	0,2

При димеризации пропилена ($T = 243 \text{ K}$) содержание 4-МП-1 в смеси гексенов также существенно возрастает относительно термодинамически равновесного количества, независимо от состава каталитической системы (табл. 9). Это обусловлено уменьшением скорости изомеризации первичных продуктов димеризации пропилена. Для метилпентенов — это 4-метилпентен-1.

Таблица 9

Влияние состава каталитической системы типа $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}/\text{PR}_3$ на содержание 4-МП-1 в смеси гексенов (243 К), %

4-МП-1	4-МП-2 (цис+транс)	2-МП-1	2-МП-2	н-Г	2,3-ДМБ	PR_3
11,1	67,1	2,6	1,0	13,2	4,8	нет
23,9	42,9	8,5	4,0	14,2	6,5	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
25,2	13,2	5,2	0,2	2,6	52,9	$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Br}$

Примечание: н-Г — линейные гексены; 2,3-ДМБ — 2,3-диметилбутены

Данные, представленные в табл. 7–9, необходимо рассматривать как экспериментальные доводы в пользу активности восстановленных форм никеля, формируемых при взаимодействии компонентов систем Циглера – Натта на основе $\text{Ni}(\text{II})$ в каталитических циклах. При этом элементарные стадии каталитического цикла должны включать стадии окислительного присоединения субстрата к переходному металлу и восстановительного элиминирования 4-МП-1 на завершающей стадии согласно схеме на рис. 29.

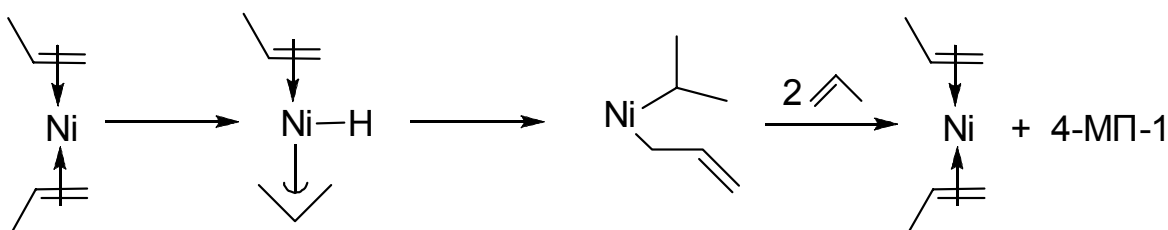
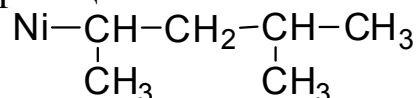


Рис. 29. Элементарные стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования пропилена к никелю при образовании 4-метилпентена-1

Напротив, димеризация пропилена на гидридных комплексах никеля, как альтернативный вариант, предполагает образование интермедиата, содержащего связь Ni -алкил:



Обрыв связи $\text{Ni}-\text{C}$ по механизму β -гидридного сдвига должен безусловно приводить к образованию смеси 4-МП-1 и 4-

МП-2(цис+транс) в соотношении, близкому к термодинамически равновесному (табл. 8).

Можно привести еще одно обстоятельство для никелевых каталитических систем Циглера – Натта, которое не находит объяснения в рамках гидридной теории активных комплексов. В данном случае имеются в виду опыты, в которых реакционная смесь продуктов взаимодействия компонентов каталитических систем состава $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ или $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ была обработана СО во время димеризации пропилена. При этом комплексы Ni(0) состава $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ были выделены почти количественно. В научной литературе экспериментальные доказательства о роли комплексов Ni(0) как структур высокоактивных в димеризации пропилена или этилена отсутствуют.

В разделе 3.5 данного учебного пособия будут проанализированы представления о природе каталитического действия в олигомеризации алкенов систем на основе комплексов Ni(0) и безалкильных кислот Льюиса. Результаты этого анализа позволяют более глубоко детализировать роль восстановленных форм никеля и в системах Циглера – Натта состава комплекс никеля/алюминийалкилазотид.

Использованные источники

1. Бузаченко А. Л. Водородная связь с радикалом с участием неспаренного электрона / А. Л. Бузаченко, О. П. Суханова // Журн. структур. химии. – 1965. – № 6. – С. 32.

2. Дмитриева Т. В. Спектральное изучение взаимодействия между компонентами каталитических систем на основе ацетилацетонатов переходных металлов : дис. ... канд. хим. наук / Т. В. Дмитриева. – Иркутск, 1983. – 220 с.

3. Долгопоск Б. А. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов / Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. – М. : Наука, 1972. – 240 с.

4. Изучение строения координационных соединений Ni(I) в каталитических системах циглеровского типа / В. В. Сараев, Ф. К. Шмидт, Г. М. Ларин, В. С. Ткач, В. Г. Липович // Координационная химия. – 1975. – Т. 1. – С. 1352–1356.

5. Исследование механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев, А. В. Калабина // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – С. 617–624.

6. Морозова Л. Г. σ -Алкенильные и гидридные соединения никеля с фосфиновыми лигандами : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1981. – 21 с.
7. Носкова Н. Ф. Гидрирование в присутствии комплексных катализаторов. V. Катализаторы $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ / Н. Ф. Носкова, Н. И. Марусич, Д. В. Сокольский / Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 4. – С. 21–28.
8. Обещалова Н. В. Димеризация олефинов под влиянием комплексных катализаторов. Исследование катализатора и механизма реакции / Н. В. Обещалова, В. Ш. Фельдблум, Н. М. Пащенко // Журн. орг. химии. – 1968. – Т. 4. – С. 1011–1017.
9. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы / О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артемкина, А. Н. Кашин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.
10. Ткач В. С. Изучение превращений этилена и пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля и кобальта : дис. ... канд. хим. наук / В. С. Ткач. – Иркутск, 1973. – 213 с.
11. Ткач В. С. Изучение природы активности комплексных металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля в процессе димеризации пропилена / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев // Каталитические превращения углеводородов : межвуз. сб. науч. тр. – Иркутск, 1976. – С. 141–159.
12. Beitrage zur Chemie der alkyilverbindungen von ubergangs metallen. XXIII. Phosphinstabilisirte benzylverbindungen des nickels, kobalts und eisens / K. Jacob, E. Pietzner, S. Vastag, K. Thiele // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1977. – V. 432. – P. 187–192.
13. Bullen G. J. Octahedral coordination of nickel in nickel (II) bisacetylacetonate / G. J. Bullen, R. Masson, P. Pauling // Nature. – 1961. – Vol. 189. – P. 291–292.
14. Bullen G. J. The crystal and molecular structure of bis(acetylacetonato)nickel(II) / G. J. Bullen, R. Masson, P. Pauling // Inorg. Chem. – 1965. – Vol. 4. – P. 456–462.
15. Creaves E. O. Metal-acetylene complexes. II. Acetylene complexes of nickel, palladium and platinum / E. O. Creaves, C. J. L. Lock, P. M. Maitlis // Can. J. Chem. – 1968. – Vol. 46. – P. 3879–3891.
16. Cundy C. S. Metal-boron compounds. IX. Complexes derived from reactions of bis(triphenylphosphine)(π -ethylene)nickel with alkyls and boron halides // J. Organomet. Chem. – 1971. – Vol. 30. – P. 135–143.
17. Interaction of triethylaluminium with acetylacetonates of transition metals / F. K. Schmidt, G. V. Ratovskii, T. V. Dmitrieva, L. N. Ivleva, Yu. G. Borod'ko // J. Organomet. Chem. – 1983. – Vol. 256. – P. 309–329.
18. Klein N. F. Trimethylphosphan-komplexe des nickels, kobalta und eisens-modellverbindungen fur die homogenkatalyse // Angew. Chem. – 1980. – Vol. 92. – P. 362–375.

19. Maruyama K. Phenyl(acetylacetonato)nickel (II) complexes with tertiary phosphine ligands / K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto // J. Organometal. Chem. – 1975. – Vol. 90. – P. 28–30.

20. Nesmeyanov A. N. Reaction of ethyl(acetylacetonato)(triphenylphosphine)nickel (II). A new hydride nickel complex, $(PPh_3)_3Ni(H)Br$ / A. N. Nesmeyanov, L. S. Isaeva, L. N. Morozova // J. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 29. – P. 421–427.

21. Preparation and Properties of Nonrigid Ethyl Nickel Complex, $NiC_2H_5(acac)(PPh_3)$, and Its Methyl Analog $NiCH_3(acac)(PPh_3)_2$ / A. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Saruyama, J. Nakamura // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – P. 4073–4074.

22. Pu L. S. Catalytic dimerization of ethylene and propylene by nitrogen(triphenylphosphino)cobalt hydride / L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 7170–7171.

23. Tkac A. Microheterogeneous catalytic system Ni(0)col–Ni(I)–Ni(II) for low-pressure polymerization of butadiene. I. Redox equilibria as studied by electron paramagnetic resonance in system $Ni(Acac)_2 + BF_3OEt_2 + AlR_3$ / A. Tkac, A. Stasko // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1972. – Vol. 37. – P. 573–578.

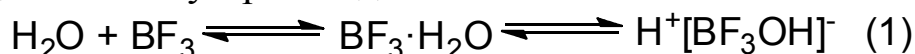
24. Yamamoto T. Preparation of alkylnickel (II) phosphine complexes by reactions of $Ni(acac)_2$ with alkylaluminiums in the presence of tertiary phosphine / T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1982. – Vol. 55. – P. 325–326.

3.5. Формирование катализаторов превращения алкенов на основе комплексов Ni(II, I, 0) и BF_3OEt_2

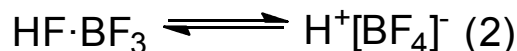
Результаты исследований природы действия каталитических систем Циглера – Натта на основе комплексов Ni(II, I, 0) и алюминийалкилгалогенидов в превращении алкенов, на примере, димеризации и олигомеризации пропилена и этилена, представленные в обобщенном виде схемой на рис. 28, были использованы для разработки новых подходов целенаправленного конструирования высокоэффективных катализаторов превращения алкенов.

Для выяснения потенциальных возможностей природы каталитического действия комплексов Ni(0) в превращении ненасыщенных углеводородов на примере олигомеризации алкенов (этилен, пропилен) наибольший интерес представляют модельные композиции, содержащие комплексы типа NiP_4 ($P = PR_3, P(OR)_3$) и эфират трифторида бора. Экспериментальные резуль-

таты, полученные в присутствии подобных систем, позволили сформулировать новые принципы конструирования каталитически активных в олигомеризации алкенов комплексов. В частности, на первом этапе было установлено, что активность систем $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n \leq 40$) в димеризации пропилена существенно зависит от времени предварительного контакта $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ с толуолом. Последний всегда содержит небольшие количества воды (до $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) после стандартного абсолютирования кипячением над металлическим натрием. Наблюдаемый эффект связан со следующими причинами. Взаимодействие H_2O и BF_3 в толуоле даёт кислоту Брэнстеда:



В спектре ^1H ЯМР наблюдается широкий сигнал при 12 ppm от кислого протона. После хранения раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в толуоле в течение 10–20 дней появляются новые сигналы в спектре ^1H ЯМР, м.д.: 10,92 (с.); 3,44 (кв.); 1,10 (т.). Первый относится к протону фтороводородной кислоты, которая может дать фтороборную кислоту:



В свою очередь, фтороводородная кислота получается в реакционной смеси при алкировании толуола этилфторидом, который образуется при разложении по уравнению:



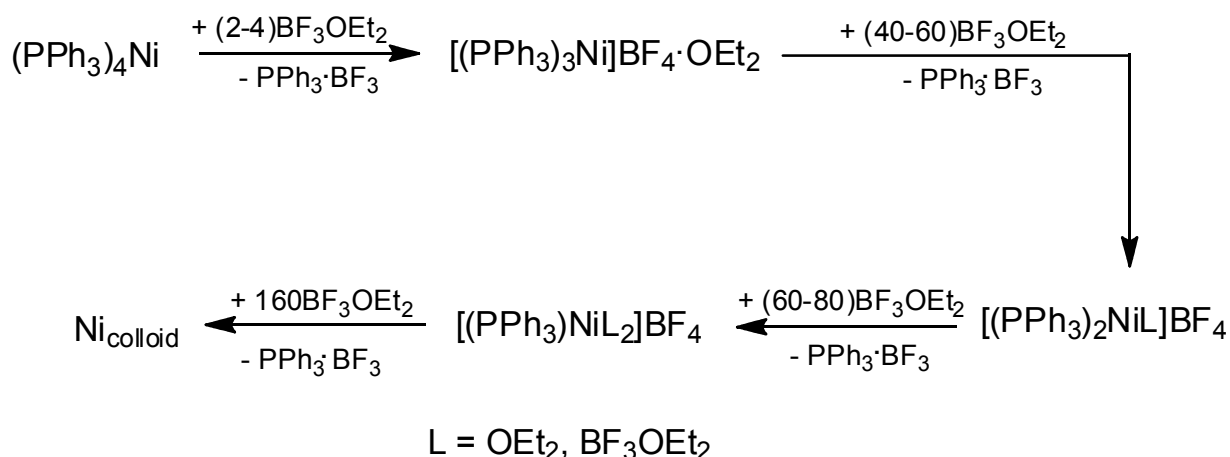
Другие сигналы в спектре характеризуют этильную группу в бензольном кольце: CH_2 (кв.), CH_3 (т.).

Окислительное присоединение HA ($\text{A}^- = [\text{BF}_3\text{OH}]^-, [\text{BF}_4]^-$) к комплексам $\text{Ni}(0)$ приводит к образованию координационно-ненасыщенных гидридных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ $[\text{L}_n\text{Ni}-\text{H}]^+\text{A}^-$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) активных в олигомеризации алкенов (этилен, пропилен). На примере димеризации пропилена было показано, что при формировании активных в олигомеризации алкенов гидридных комплексов никеля, кроме H_2O и HF , могут принимать участие и другие соединения типа HX , включая H_2SO_4 и ROH . В частности, в спектре ^1H ЯМР реакционной смеси $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + 4\text{EtOH} + 20\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ был идентифицирован четырехкоординационный гидридный комплекс никеля $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}-\text{H}][\text{BF}_3\text{OEt}]$. В спектре наблюдается дублет триплетов при $\delta = -13,04$ м.д. Мультиплетность обусловлена спин-спиновым взаимодействием гидридного протона с атомами фосфора плоско-квадратной структуры.

Для каталитических систем $P_nNi(0) + HX + A$ (P – соединение трехвалентного фосфора; HX – HF , H_2SO_4 , H_2O , ROH и др; A – кислота Льюиса) основная роль кислоты Льюиса заключается в управлении координационной ненасыщенностью гидридов никеля в результате комплексообразования с противоионами (X^-) и фосфорорганическими лигандами и их элиминирования из координационной сферы. Следующей стадией целенаправленной разработки координационно-ненасыщенных гидридов никеля (II) на основе комплексов $Ni(0)$, HX и кислот Льюиса был синтез комплексов $Ni(0)$ *in situ* взаимодействием $Ni(acac)_2 + PR_3 + AlEt_3$. В пятикомпонентных системах $Ni(acac)_2 + PR'_3 + AlR_3 + HX + VF_3 \cdot OEt_2$ алюминийорганические соединения могут быть использованы в минимальных количествах ($Al/Ni = 2-4$), необходимых для восстановления $Ni(II)$ до $Ni(0)$. Для примера, в никелевых системах типа Циглера – Натта на основе комплексов $Ni(II)$ и алюминийалкилгалогенидов оптимальное отношение Al/Ni достигает 100–150. Использование пятикомпонентных систем дает возможность эффективно влиять на состав димеров пропилена введением различных фосфорорганических лигандов. Увеличение основности фосфинов приводит к димеризации пропилена в 2,3-диметилбутены.

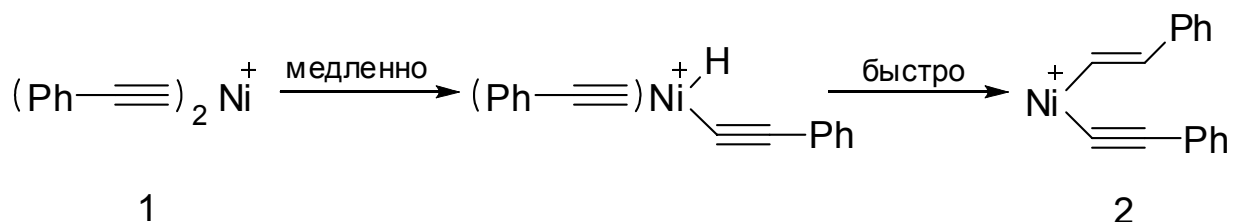
Изучение взаимодействия $Ni(acac)_2 + 4Pbu_3 + 6AlEt_3$ в толуоле методами УФ и ЭПР спектроскопии показало возможность формирования и последующего окисления комплексов $Ni(0)$ состава $Ni(PR_3)_4$ до $Ni(I)$ при введении в систему $VF_3 \cdot OEt_2$. Для получения более однозначных экспериментальных данных по влиянию отношения V/Ni на характер окисления $Ni(0)$ до $Ni(I)$, были изучены состав и структура комплексов $Ni(I)$ в модельной системе $Ni(PPh_3)_4 + nVF_3 \cdot OEt_2$ при $n = 2-160$ (схема 1). При отношении $V/Ni = 2-4$ из продуктов взаимодействия $Ni(PPh_3)_4$ с $VF_3 \cdot OEt_2$ в толуоле был выделен комплекс $Ni(I)$ состава $[(PPh_3)_3Ni(OEt_2)]^+VF_4^-$ (1991 г.). Этот комплекс является первым представителем нового класса катионных комплексов $Ni(I)$.

Схема 1



Комплексы Ni(I) состава $[(\text{PPh}_3)\text{NiL}_2]\text{BF}_4$, образуемые при взаимодействии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + 80\text{BF}_3\text{OEt}_2$, показали высокую активность ($\sim 3 \cdot 10^5$ моль $\text{C}_3\text{H}_6/\text{г-ат}_{\text{Ni}} \cdot \text{час}$) в димеризации пропилена. Активность Ni(I) в димеризации пропилена предполагает диссоциативное окислительное присоединение пропилена и образование комплексов Ni(III) на первой стадии каталитического цикла. Это предположение подтверждается модельной реакцией окислительного присоединения фенилацетилена к Ni(I) при мониторинге методом ЭПР, что привело к образованию комплексов Ni(III) (схема 2).

Схема 2



После добавления фенилацетилена (ФА/Ni=2) к реакционной смеси $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + 80\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ сигнал от комплекса $[(\text{PPh}_3)\text{NiL}_2]\text{BF}_4$ исчезает и появляется новый сигнал от π -комплекса $[(\text{PhC}\equiv\text{CH})_n\text{Ni}]\text{BF}_4$ (1) (рис. 30, а). Увеличение молярного отношения ФА/Ni до 30 приводит к новому сигналу (рис. 30, б) интерпретируемому как комплекс Ni(III).

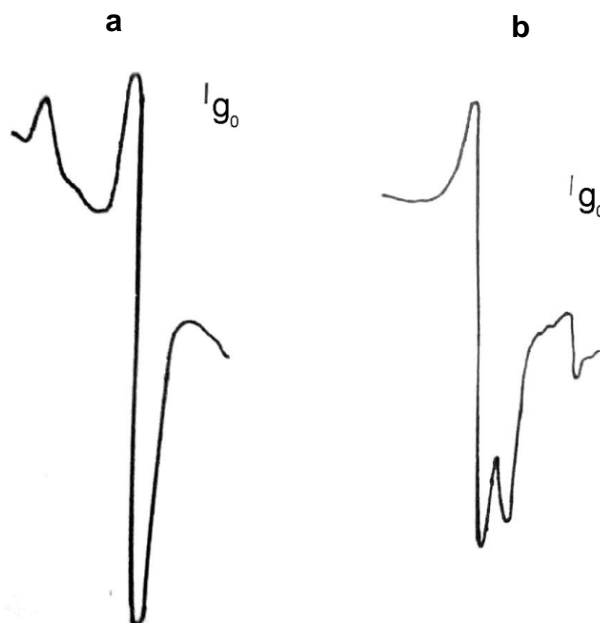


Рис. 30. ЭПР спектр реакционной смеси $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + 80\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + n\text{PhC} \equiv \text{CH}$: $n=2$ (a), $n=30$ (b); $T=77\text{ K}$

Каталитические системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($m = 5-120$) и $\text{Ni}(\text{acac})_2 + n\text{PR}_3 + 6\text{AlEt}_3 + m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 0-4$) проявляют высокую активность в димеризации пропилена только при использовании соотношений компонентов, благоприятных для образования комплекса Ni(I) состава $[(\text{PPh}_3)\text{NiL}_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} - \text{C}_3\text{H}_6$). В частности, наиболее благоприятными являются соотношения $\text{B}/\text{Ni} \geq 60$ в первом случае, $\text{P}/\text{Ni} \leq 1$ во втором случае (рис. 31). Приведенные данные позволяют сделать вывод, что активные комплексы Ni(I), формируемые в каталитических системах типа Циглера – Натта, также должны характеризоваться близким составом и структурой: $[\text{PNiL}_2]\text{A}$ ($\text{P} - \text{PR}_3$, $\text{L} -$ субстрат или растворитель, $\text{A} -$ анион $- \text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ ($n=2, 3$)).

При взаимодействии компонентов в системе $\text{Ni}(\text{acac})_2 + 4\text{PPh}_3 + 4\text{AlEt}_3 + m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (при $m < 60$) образуются комплексы Ni(I) $[(\text{PPh}_3)_n\text{NiL}]\text{BF}_4$ ($n = 2, 3$), содержащие более одного фосфинового лиганда в координационной сфере переходного металла (см. схему 1). При этом было установлено, что такие комплексы Ni(I) не проявляют активности в димеризации пропилена. Однако при введении в реакционную смесь $\text{Ni}(\text{acac})_2 + 4\text{PPh}_3 + 4\text{AlEt}_3 + 40\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, после образования комплексов Ni(I) состава $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiL}]\text{BF}_4$, этанола образуются комплексы активные в димеризации пропилена (до $127\ 000$ моль_{пропилена}/моль_{Ni} h).

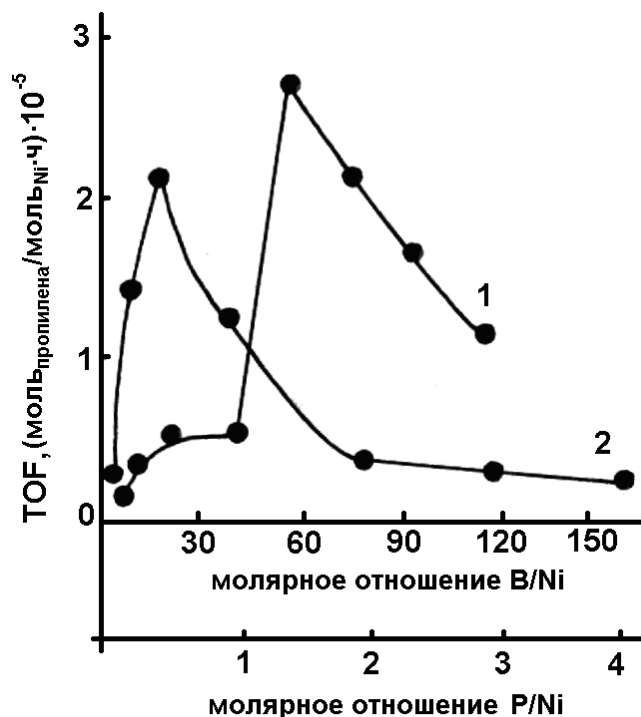
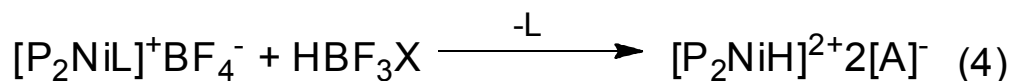


Рис. 31. Зависимость частоты оборотов (ТОФ) от молярного отношения V/Ni для систем Ni(PPh₃)₄ + nBF₃·OEt₂ (1) и от молярного отношения P/Ni для систем Ni(acac)₂ + nPPh₃ + 6AlEt₃ + mBF₃·OEt₂ (2)

Это в 7–8 раз выше по сравнению с активностью системы Ni(acac)₂ + 4PPh₃ + 4AlEt₃ + 6EtOH + 40BF₃·OEt₂. Существенное отличие для рассмотренных выше систем заключается только в порядке введения этанола в реакцию смесь (рис. 32). При введении EtOH в реакцию смесь Ni(acac)₂ + 4PPh₃ + 4AlEt₃ до кислоты Льюиса – BF₃·OEt₂, создаются благоприятные условия для формирования координационно-ненасыщенных гидридных комплексов никеля(II) в результате окислительного присоединения EtOH в форме молекулярного комплекса H⁺[BF₃·OEt]⁻ к комплексам Ni(0), которые были синтезированы *in situ*. Активация комплексов никеля(I) при добавлении этанола предполагает, по аналогии с активацией комплексов Ni(0), образование координационно-ненасыщенных гидридов никеля(III), в результате окислительного присоединения H⁺[BF₃·OEt]⁻ к комплексам Ni(I):



P – PPh₃; L – OEt₂; HBF₃X – продукт взаимодействия EtOH + BF₃; A – BF₄, BF₃X

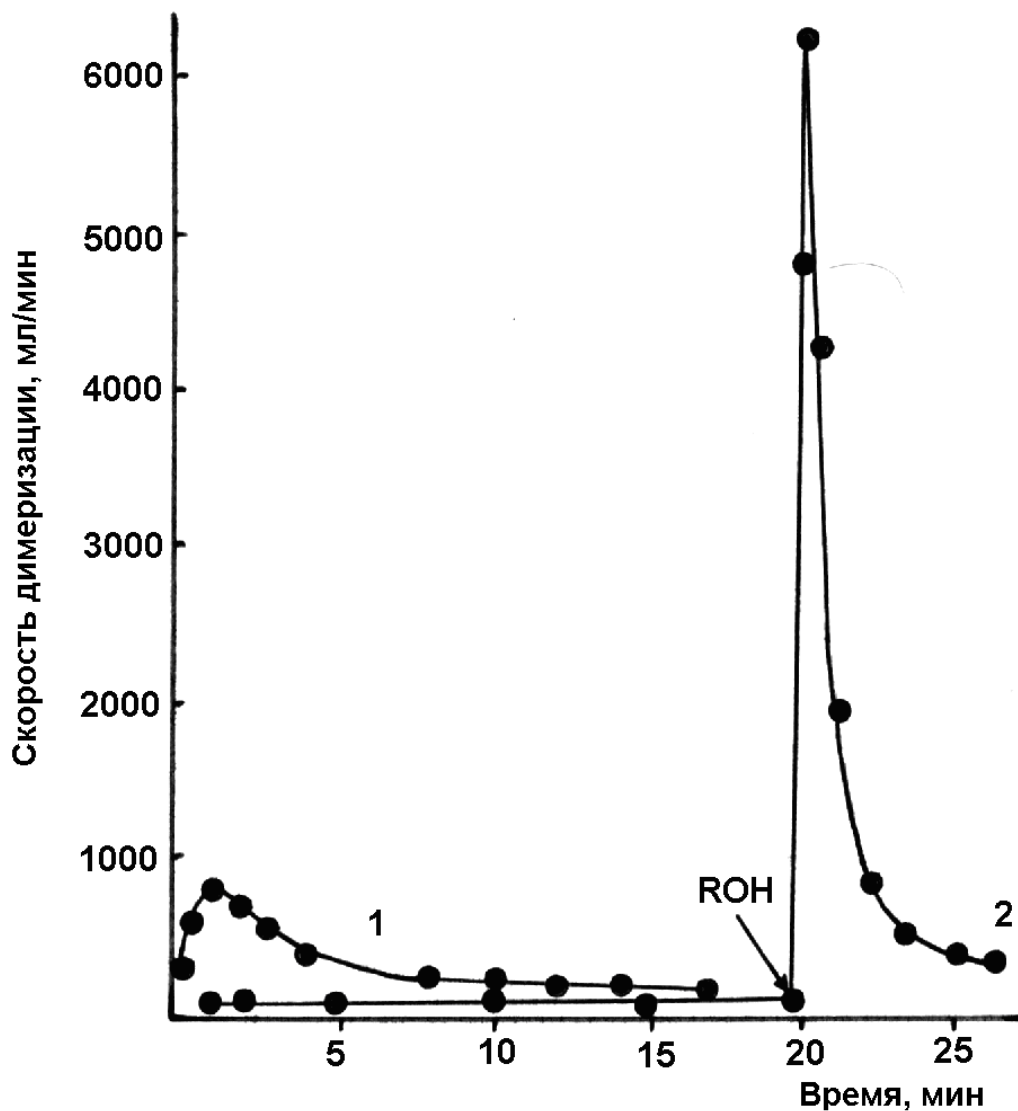
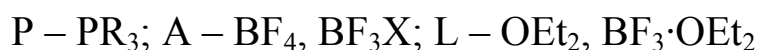
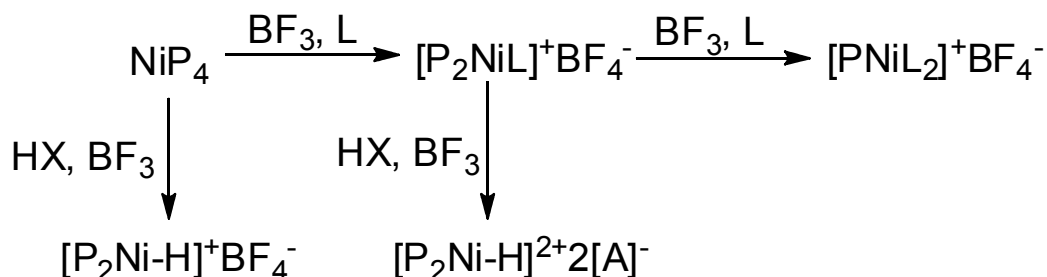


Рис. 32. Кинетические кривые димеризации пропилена ($\text{Ni}(\text{acac})_2 + 4\text{PPh}_3 + 4\text{AlEt}_3 + 40\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + 6\text{EtOH}$; $C_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 10°C ; растворитель – толуол; $v_0 = 25$ мл). Компоненты: $\text{Ni}(\text{acac})_2 + 4\text{PPh}_3 + 4\text{AlEt}_3$ были смешаны в реакторе в атмосфере аргона, после 10 мин реактор был заполнен пропиленом и добавлены следующие компоненты: $\text{EtOH} + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1); $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и через 10 мин EtOH (2)

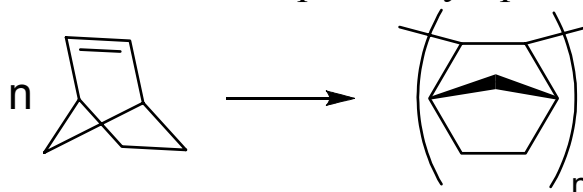
Экспериментальные данные в обобщенном виде представленные схемой 3, по существу, иллюстрируют новые принципы формирования каталитически активных комплексов для систем на основе комплексов $\text{Ni}(0)$ и эфирата трифторида бора. С одной стороны, эти принципы включают образование координационно-ненасыщенных гидридов никеля(II) окислительным присоединением HX ($\text{HX} - \text{HF}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}$ и др.) к комплексам $\text{Ni}(0)$ в присутствии кислоты Льюиса и образование координационно-ненасыщенных комплексов никеля(I) окислением комплексов $\text{Ni}(0)$ с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. С другой стороны, эти принципы

имеют более общий характер, так как гидриды никеля могут формироваться не только на основе Ni(0), но и на основе комплексов Ni(I) при окислительном присоединении HX (EtOH) в соответствующих условиях.

Схема 3

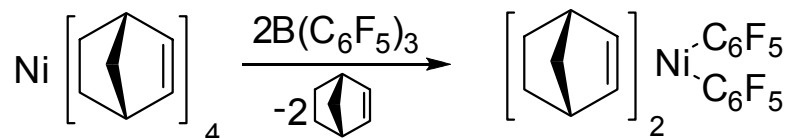


Для практической реализации этих принципов наиболее перспективными являются работы по аддитивной полимеризации норборнена и его производных в присутствии каталитических систем на основе комплексов Ni(0, I, II) и BF₃·OEt₂. Аддитивные полимеры норборнена (бицило[2.2.1]гепт-2-ен) проявляют комбинацию свойств, которые делают их исключительно эффективными для применения в электронике и оптике, в том числе в качестве телекоммуникационных оптоволоконных материалов, субстратов для дисплеев, фоторезистов, упаковочных материалов специального назначения для электронных устройств



Каталитические системы на основе комплексов никеля в различных степенях окисления проявляют высокую активность (10^5 – 10^7 г_{ПНБ}/моль_{металла}·ч) в аддитивной полимеризации норборнена (НБ). В частности, было показано, что комплексы Ni(0) в комбинации с V(C₆F₅)₃ являются эффективными катализаторами этого процесса. Для примера, полимеризация НБ на системе [Ni(COD)₂]/V(C₆F₅)₃ (COD = 1,5-циклооктадиен; V/Ni=5; NB/Ni=1000) в толуоле при 40 °С дает полинорборнен (ПНБ) с конверсией 96 % после 1 ч. При этом замещение COD лигандов в координационной сфере Ni(0) молекулами НБ и окисление Ni(0) до Ni(II) приводит к каталитически активным комплексам поли-

меризации НБ. Комплексы Ni(II) предполагаются в качестве интермедиатов в каталитическом цикле:



Для систем Ni(PPh₃)₄/BF₃·OR₂ (R=Et, B/Ni=400, NB/Ni=8500; условия эксперимента: растворитель — толуол, начальная температура — 25 °С, время реакции — 0,5 ч) конверсия НБ в полинорборнен (ПНБ) составляет 60,4 %. Было установлено, что активные центры, содержащие связь Ni-H, формируются при взаимодействии Ni(0) с протонодонорами. Взаимодействие между BF₃·OEt₂ и следовыми количествами воды в растворителе является источником протонов для инициирования каталитического цикла.

Концентрация воды, как примеси в толуоле и норборрене может достигать 5·10⁻³ моль/л. Было также установлено, что образование гидридов никеля (II) можно контролировать взаимодействием между Ni(PPh₃)₄ и BF₃·OEt₂ в присутствии контролируемых количеств воды. Взаимодействие между компонентами системы Ni(PPh₃)₄+6H₂O+80BF₃·OEt₂ в толуоле-d₈ дает группу сигналов в ¹H ЯМР, в том числе дублет триплетов δ = -12,8 м.д. (²J_{P-H} = 61,0 Гц, ²J_{P-H} = 92,8 Гц) (рис. 33). Наблюдаемый спектр можно отнести к плоско-квадратному гидридному комплексному катиону никеля [HNi(PPh₃)₃]⁺.

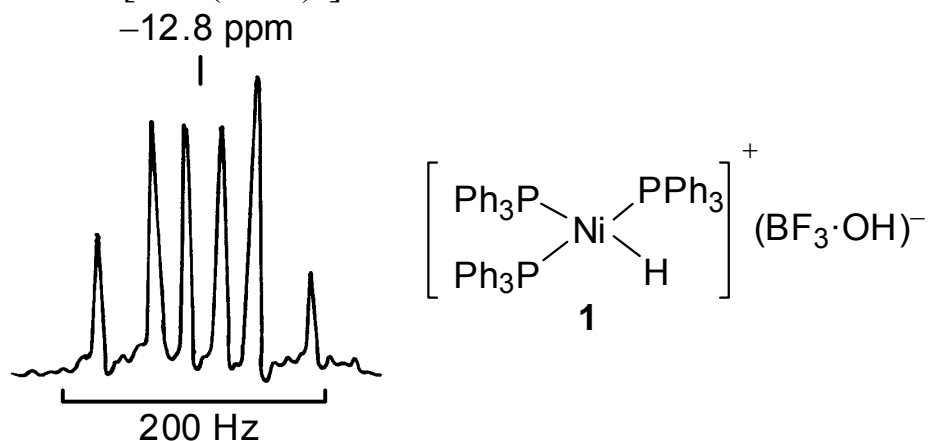


Рис. 33. ¹H ЯМР спектр системы Ni(PPh₃)₄+6H₂O+80BF₃·OEt₂ в толуоле-d₈, T = -25 °С

В ¹H ЯМР спектре реакционной смеси Ni(PPh₃)₄ + 3H₂O + 60BF₃OEt₂ в толуоле-d₈, наблюдается группа сигналов от гидридов никеля (II) (рис. 34 и 35), образованных окислительным присоединением H⁺[BF₃OH]⁻ к Ni(PPh₃)₄:

1. Дублет триплетов $\delta = -12,60$ м.д., ${}^2J_{P-H}=61,0$ Гц (триплет) и ${}^2J_{P-H}=92,8$ Hz (дублет), комплекс 2;
2. Дублет дублетов $\delta = -10,10$ м.д., ${}^2J_{P-H}=61,0$ Гц (дублет) и ${}^2J_{P-H}=92,8$ Гц (дублет) комплекс 3;
3. Триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1, $\delta = -7,15$ м.д., ${}^2J_{P-H}=55,0$ Гц, комплекс 4;
4. Два дублета $\delta = -4,20$ м.д. (${}^2J_{P-H}=91,0$ Гц, транс-комплекс 5) и $\delta = -4,00$ м.д. (${}^2J_{P-H}=55,0$ Hz, цис-комплекс 6).

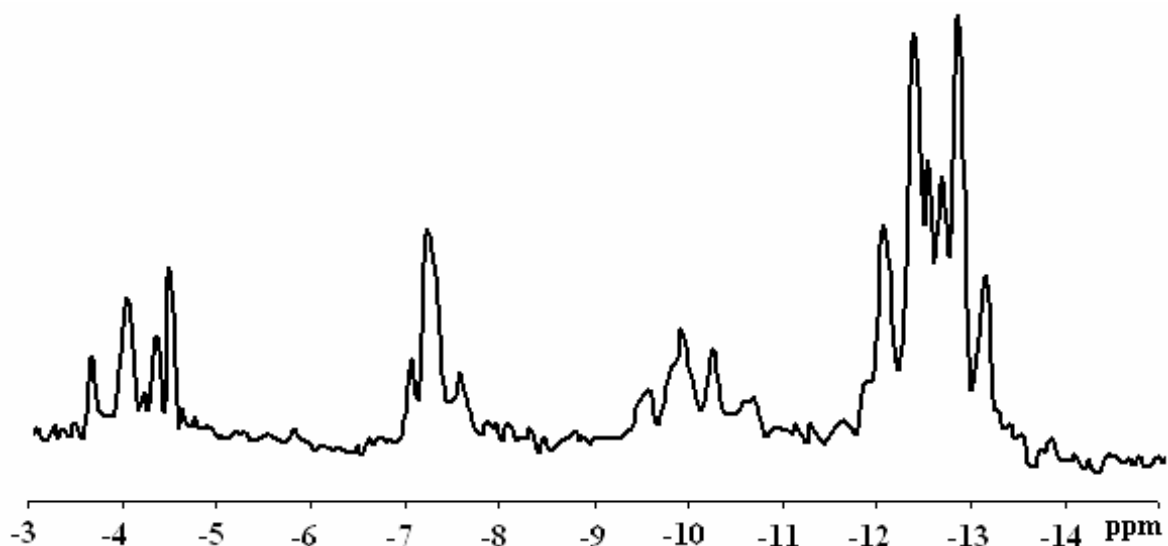


Рис. 34. 1H ЯМР спектр реакционной смеси $Ni(PPh_3)_4 + 3H_2O + 60BF_3OEt_2$ в толуоле $-d_8$, $T = -20$ °C

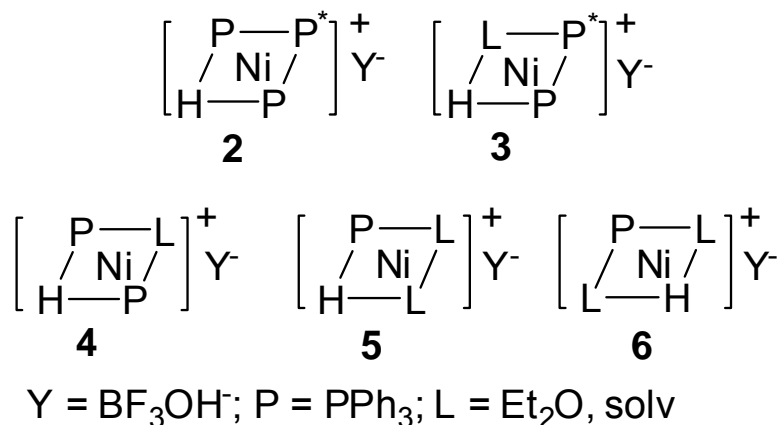


Рис. 35. Предполагаемые структуры комплексов, образуемых при взаимодействии в системе: $Ni(PPh_3)_4 + 3H_2O + BF_3OEt_2$

Несколько примеров по полимеризации норборнена в присутствии системы $Ni(PPh_3)_4/H_2O/BF_3 \cdot OEt_2$ представлено в табл. 10.

Таблица 10

Полимеризация НБ на каталитических системах на основе комплексов никеля и эфирата трифторида бора ($1 \cdot 10^{-5}$ моль Ni, НБ/Ni = 5000, растворитель — толуол, общий объем — 10 мл; время реакции — 30 мин; T=25 °C; молярное отношение H₂O/Ni соответствует общему содержанию: воды как примеси в смеси норборнена и толуола + количество воды введенное в реакционную смесь

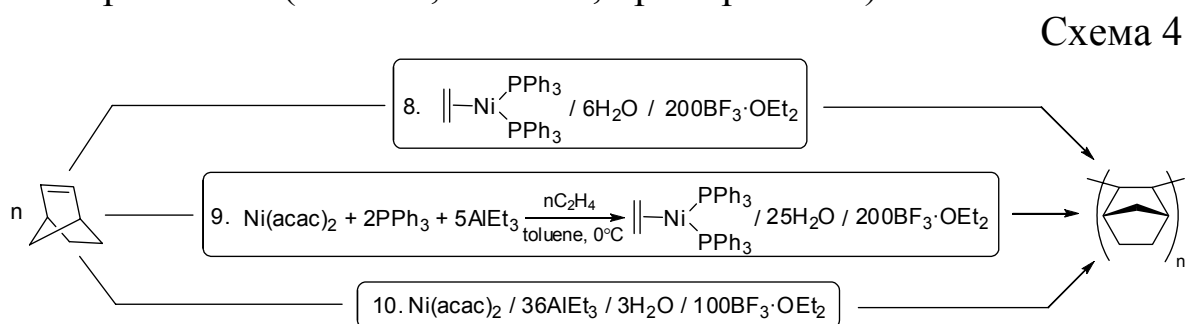
№	Каталитическая система	Выход, г	Конверсия, %	η , дл/г	Активность, Г _{ПНБ} /моль _{Ni} ·ч
1*	Ni(PPh ₃) ₄ /6H ₂ O/80BF ₃ ·OEt ₂	0,05	1,4	0,28	$2,24 \cdot 10^4$
2*	Ni(PPh ₃) ₄ /6H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	2,10	58	1,01	$9,23 \cdot 10^5$
3	Ni(PPh ₃) ₄ /2H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	0,15	3	—	$2,82 \cdot 10^4$
4	Ni(PPh ₃) ₄ /4H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	0,70	15	0,95	$1,41 \cdot 10^5$
5	Ni(PPh ₃) ₄ /9H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	3,00	64	0,59	$6,02 \cdot 10^5$
6	Ni(PPh ₃) ₄ /14H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	3,34	71	0,44	$6,67 \cdot 10^5$
7	Ni(PPh ₃) ₄ /19H ₂ O/400BF ₃ ·OEt ₂	3,85	82	0,42	$7,71 \cdot 10^5$
8†	(CH ₂ =CH ₂)Ni(PPh ₃) ₂ /6H ₂ O/200BF ₃ ·OEt ₂	3,00	64	0,41	$1,80 \cdot 10^6$
9	Ni(acac) ₂ /2PPh ₃ /5AlEt ₃ /nC ₂ H ₄ /25H ₂ O/200BF ₃ ·OEt ₂	3,90	83	0,19	$7,80 \cdot 10^5$
10	Ni(acac) ₂ /36AlEt ₃ /3H ₂ O/100BF ₃ ·OEt ₂	1,02	28	0,57	$2,63 \cdot 10^5$

* $4,5 \cdot 10^{-6}$ моль Ni, НБ/Ni = 8500, общий объем — 5,5 мл; † время реакции — 10 мин

Конверсия норборнена в полинорборнене существенно зависит от мольного отношения В/Ni (H₂O/Ni=6) (примеры 1 и 2). При варьировании мольного отношения от 80 до 400, конверсия норборнена в полимер увеличивается от 1,4 % до 58 %. Наблюдаемый эффект обусловлен диссоциацией фосфорорганических лигандов из координационной сферы гидридных комплексов никеля Ni(II) в форме Ph₃P·BF₃. При этом обеспечивается необходимая степень координационной ненасыщенности гидридных комплексов никеля(II) по отношению к норборнену.

Данные по влиянию отношения H₂O/Ni на процесс полимеризации НБ в присутствии системы Ni(PPh₃)₄/nH₂O/400BF₃OEt₂ также представлены в табл. 10 примерами 3–7. В этих экспериментах толуол и раствор норборнена в толуоле были дополни-

тельно обезвожены хранением в ампулах над натриевым зеркалом в течение трех месяцев. Даже в этом случае общее содержание воды как примеси в растворе норборнена в толуоле составило $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В исследованном интервале отношений H_2O/Ni от 2 до 19 наблюдается увеличение конверсии НБ в ПНБ примерно в 27 раз (от 3 до 82 %). При этом вязкость ПНБ напротив уменьшается в 2,2 раза. Уменьшение вязкости с увеличением отношения H_2O/Ni предположительно обусловлено увеличением концентрации активных комплексов в реакционной среде. На основании анализа данных по полимеризации НБ в присутствии каталитической системы $Ni(PPh_3)_4/H_2O/BF_3 \cdot OEt_2$ был выполнен ряд тестовых экспериментов (схема 4; табл. 10, примеры 8–10):



Пример 8 (таблица 10)

Полимеризация НБ при участии комплекса $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$, содержащего фосфорорганические лиганды в соотношении $P/Ni=2$, протекает с конверсией НБ 64 % при существенно меньшем отношении $V/Ni=200$.

Пример 9 (таблица 10)

Полимеризация НБ в присутствии каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/2\text{PPh}_3/5\text{AlEt}_3/n\text{C}_2\text{H}_4/25\text{H}_2\text{O}/200\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ протекает в условиях предварительного формирования *in situ* комплекса $\text{Ni}(0)$ состава $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ в атмосфере этилена при $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$ атм. Этот вариант позволяет в широком диапазоне изменять как природу лиганда — PR_3 , так и отношение P/Ni .

Пример 10 (таблица 10)

При анализе методом электронной микроскопии продуктов взаимодействия $\text{Ni}(\text{acac})_2/5\text{AlEt}_3/2\text{H}_2\text{O}$ было установлено образование коллоидных частиц $\text{Ni}(0)$, имеющих средний размер 3,5 нм. На основании этих данных можно предполагать, что АК формируемые при взаимодействии компонентов системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/36\text{AlEt}_3/3\text{H}_2\text{O}/100\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, представляют гидриды ни-

келя, иммобилизованные на поверхности коллоидных частиц Ni(0). Подобные системы представляют самостоятельный и перспективный объект исследования. Этот вывод также находится в согласии с результатами описанными проф. Гудолом с сотр. для каталитической системы очень похожего состава комплекс Ni(II) (Ni(O₂CR)₂)/BF₃·OEt₂/AlEt₃/протонодонор (HSbF₆). Эти каталитические системы показывают относительно высокую активность в гомо- и сополимеризации норборнена с 5-алкилнорборненами.

Использованные источники

1. Димеризация пропилена на металлокомплексных катализаторах типа Ni(C₅H₇O₂)₂-AlEt₃-BF₃OEt₂-PR₃ / В. С. Ткач, Л. В. Миронова, Н. Д. Малахова, Н. А. Чуйкова, Ф. К. Шмидт // Основной органический синтез и нефтехимия : межвуз. сб. науч. тр. – Ярославль, 1976. – Вып. 6. – С. 6–11.

2. Исследование механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев, А. В. Калабина // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – С. 617–624.

3. К вопросу о природе каталитической активности системы Ni(PPh₃)₄/BF₃OEt₂ в полимеризации норборнена / В. С. Ткач, Д. С. Суслов, Г. Мягмарсурэн, О. В. Губайдулина, М. В. Быков // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, вып. 2. – С. 334–335.

4. Ткач В. С. Изучение природы активности комплексных металлоорганических катализаторов на основе соединений никеля в процессах димеризации пропилена / В. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, В. В. Сараев // Каталитические превращения углеводородов : межвуз. сб. науч. тр. – Иркутск, 1976. – С. 141–159.

5. Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов / В. Ш. Фельдблюм. – М. : Химия, 1978. – 207 с.

6. Фельдблюм В. Ш. О механизме димеризации олефинов под влиянием каталитических систем R₂AlCl + (R'COO)₂Ni / В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова // Докл. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – Т. 172. – С. 368–370.

7. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 421 с.

8. Шмидт Ф. К. Влияние фосфорорганических дигандов на каталитические свойства систем Ni(i-C₄H₉)₂Cl-NiL₂ / Ф. К. Шмидт, В. С. Ткач, А. В. Калабина // Нефтехимия. – 1972. – Т. 12. – С. 76–81.

9. Effects of tris(pentafluorophenyl)borane on the activation of zerovalent-nickel complex in the addition polymerization of norbornene / Y. Jang, H.-K. Sung, S. Lee, C. Bae // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 11301–11310.
10. Ephritikhine M. Some η^1 and η^3 -allylic and metallocyclobutane derivatives of molybdenum and tungsten / M. Ephritikhine, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie // *Chem. Soc., Chem. Comm.* – 1976. – P. 619–621
11. Ewers J. Dimerisierung von niederen olefine // *Erdol und Kohle*. – 1968. – N 12. – S. 763–766.
12. Formation of nickel(I) complexes in Ziegler type catalyst systems / F. K. Shmidt, L. V. Mironova, V. V. Saraev, V. S. Tkach // *Koordinatsionnaya Khimiya*. – 1976. – Vol. 2. – P. 127.
13. Highly effective catalysts for the addition polymerization of norbornene: zerovalent-nickel complex/ $H_2O/BF_3 \cdot OEt_2$ / V. S. Tkach, D. S. Suslov, G. Myagmarsuren, O. V. Gubaydulina, M. V. Bykov, V. A. Umanets // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10. – P. 1813–1815.
14. Homogeneous and heterogeneous catalysis: proceedings of the Fifth International Symposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / F. X. Cai, C. Lepetit, M. Kermarec, D. Olivier ; eds.: Yermakov Yu., Likholobov V. – VNU Science Press : Utrecht, 1986. – P. 419.
15. Janiak C. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene / C. Janiak, P.G. Lassahn // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol. 166. – P. 193–209.
16. Janiak C. Metal Complexes for the Vinyl Addition Polymerization of Norbornene: New Compound Classes and Activation with $B(C_6F_6)_3/AlEt_3$ / C. Janiak, P.G. Lassahn, V. Lozan // *Macromol. Symp.* – 2006. – Vol. 236. – P. 88–99.
17. Janiak C. The Vinyl Polymerization of Norbornene / C. Janiak, P. G. Lassahn // *Macromol. Rapid. Comm.* – 2001. – N 22. – P. 479–492.
18. Late Transition Metal Polymerization Catalysis / eds.: B. Rieger, L. Saunders Baugh, S. Kacker, S. Striegler. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim, 2003. – P. 125–137.
19. Nature of catalytic effect of Ni(O) and BF_3OEt_2 -based systems in propene dimerization / V. S. Tkach, V. A. Gruznykh, N. A. Murasheva, G. Myagmarsuren, T. V. Dmitrieva, G. V. Ratovskii, F. K. Shmidt // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1991. – Vol. 43. – P. 431.
20. Novel boron trifluoride cocatalyst for norbornene polymerization: Tetrakis(triphenylphosphine)nickel/ boron trifluoride etherate system / G. Myagmarsuren, O.-Y. Jeong, S.-K. Ihm // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2003. – Vol. 255. – P. 203–209.
21. Paramagnetic cationic Ni(I) complexes in the $Ni(PPh_3)_4-BF_3 \cdot OEt_2$ catalytic system / V. S. Tkach, V. A. Gruznykh, G. Myagmarsuren, L. B. Belykh, V. V. Saraev, F. K. Shmidt // *Koordinatsionnaya Khimiya*. – 1994. – Vol. 20. – P. 618–621.

22. Paramagnetic complexes with nickel(I) in the reaction of tetrakis(triphenylphosphine)nickel with boron trifluoride monoetherate / V. S. Tkach, V. A. Gruznykh, N. A. Murasheva, F. K. Shmidt // *Koordinatsionnaya Khimiya*. – 1990. – Vol. 16. – P. 574.

23. Preparation, characterisation et reactivite d'ions complexes du Ni^I supportes / D. Olivier, L. Benneviot, F. X. Cai, M. Che, P. Gihl, M. Karamarec, C. Lepetit, B. Morin // *Bulletin de la societe chimique de france*. – 1985. – №. 3. – P. 372–380.

24. Siedle A. R. Protonation of phosphine complexes of zerovalent nickel, palladium, platinum and ruthenium with fluorocarbon acids / A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30. – P. 2005–2009.

25. Synthesis, Molecular Structure, and EPR Analysis of the Three-Coordinate Ni(I) Complex [Ni(PPh₃)₃][BF₄] / V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, I. Svoboda, A. S. Kuzakov, R. F. J. Jordan // *Phys. Chem. A*. – 2008. – V. 112. – P. 12449–12455.

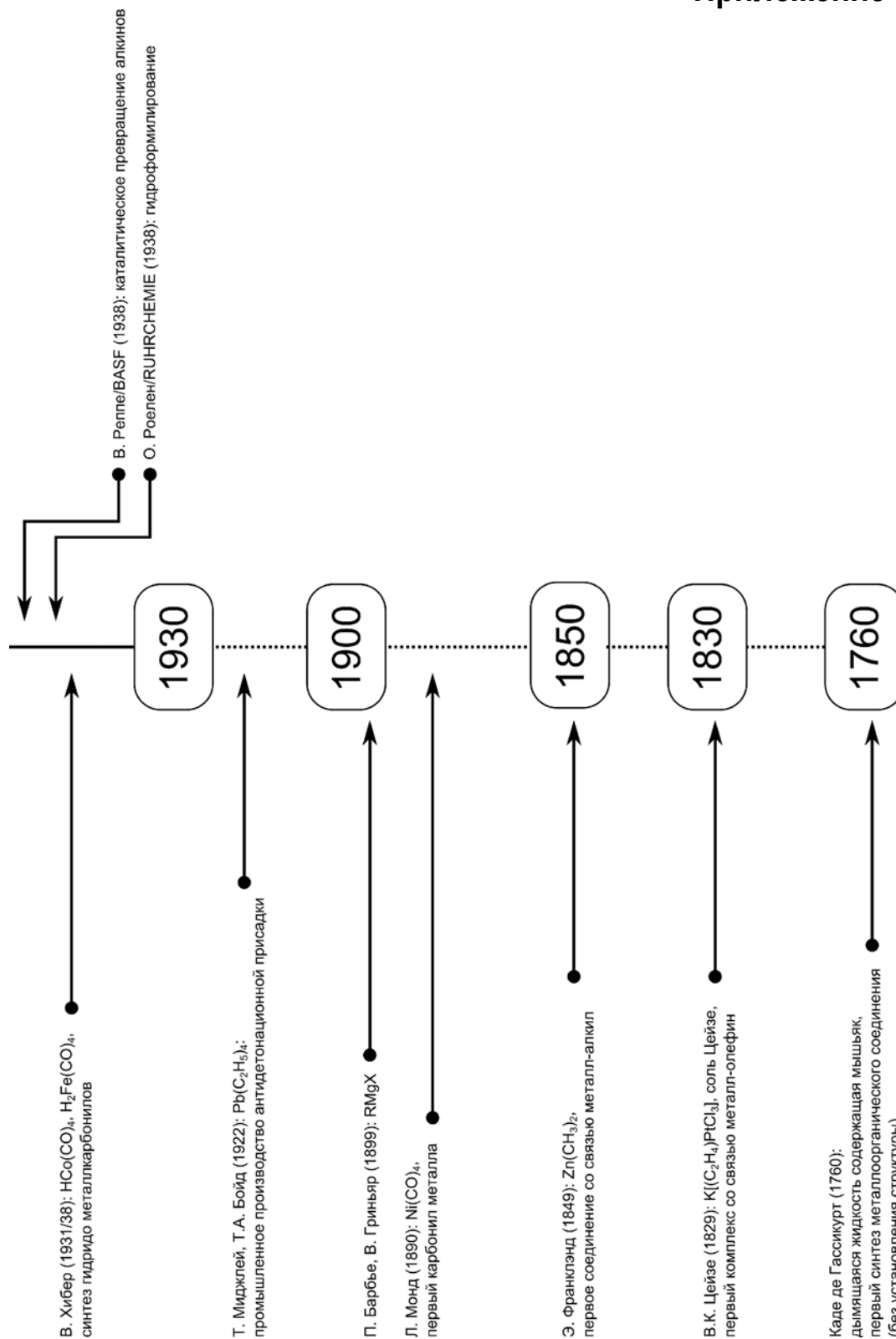
26. Tkach V. S. Application of BF₃·OEt₂ as Multifunctional Component of Active in the Transformation of Unsaturated Hydrocarbons Pd(II) and Ni(0,I,II) Based Catalytic Systems [Electronic resource] / V. S. Tkach, D. S. Suslov, G. Myagmarsuren. – N. Y. : Nova Science Publishers, 2011. – 64 p. – Электрон. версия печ. публ. – URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=21988 (дата обращения: 19.08.2011)

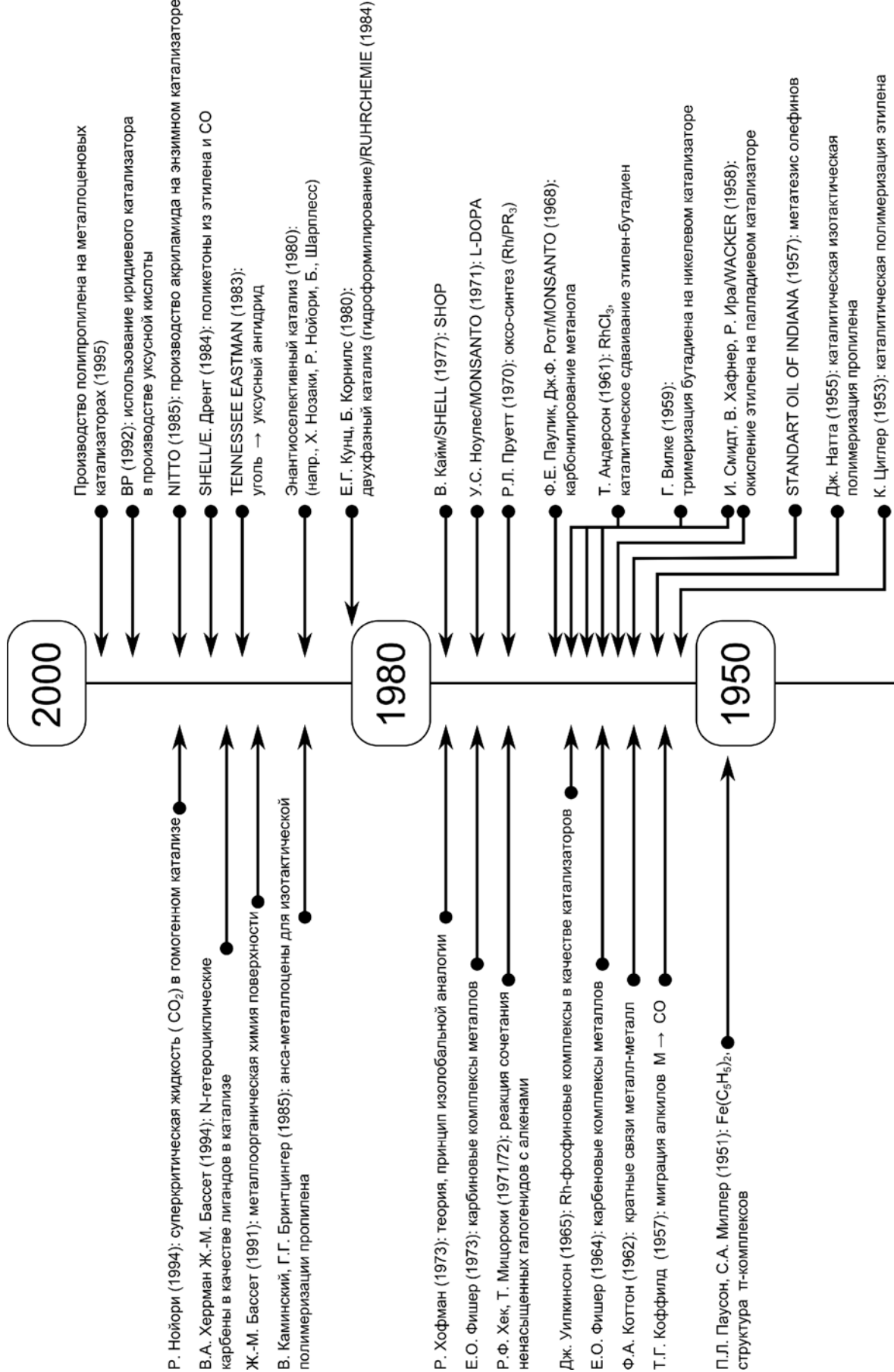
27. Uchino M. Dimerisation du propylene par les complexes du nickel / M. Uchino, J. Chauvin, G. Lefebvre // *C. R. Acad. Sc. Paris*. – 1967. – Vol. 265. – P. 103–106.

ПРИЛОЖЕНИЯ

В приложениях представлен краткий исторический комментарий о развитии металлоорганической химии как основы для зарождения, становления и дальнейшего прогресса в области металлокомплексного катализа в период 1760–2000 гг.

Приложение 1

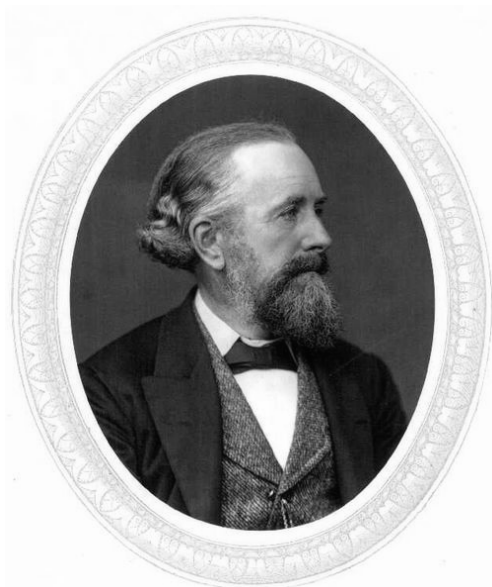






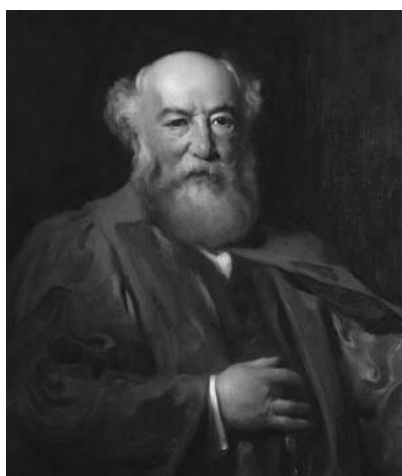
Вильям Кристофер Цейзе
(*William Christopher Zeise*)
(1789–1847)

Датский химик-органик. Родился в Слагельсе (Зеландия). Окончил Копенгагенский университет (доктор философии, 1817). С 1820 г. работал в Копенгагенском университете (с 1829 г. профессор). Синтезировал (1827) органическое комплексное соединение платины $K[C_2H_4PtCl_3]$ и его димер (соли Цейзе). π -Комплексообразование олефинов к переходным металлам является одной из ключевых стадий в гомогенном катализе.



Эдуард Франкленд
(*Edward Frankland*)
(1825–1899)

Франкленд впервые получил алкильные комплексы переходных металлов – этилцинк и этилцинк иодид. Ввёл в 1852 г. термин «металлоорганические соединения». Связь металл-алкил участвует практически во всех процессах с участием углеводородов.



Людвиг Монд
(*Ludwig Mond*)
(1839–1909)

Немецкий химик и промышленник. Открыл первый пример карбониллов металлов, бесцветную жидкость – $Ni(CO)_4$, на своем содовом заводе в Уиднесе, Великобритания. Это открытие имеет отношение к реакциям активации монооксида углерода переходными металлами. А также послужило исходной точкой для исследований никелевой химии этилена Полем Себастьяе, что привело к открытию реакции каталитического гидрирования связи $C=C$.



Виктор Франсуа Огюст Гриньяр

Victor A. F. Grignard

(1871–1935)

французский химик, лауреат нобелевской премии по химии, 1912 г. совместно с Полем Сабатье. Студент П. Барбье, в 1899 г. открыт реактив Гриньяра, RMgX , широко применяемый в органическом синтезе



Вальтер Юлиус Реппе

Walter Julius Reppe

(1892–1969)

Немецкий химик-органик. С 1921 г. работал в фирме BASF в Людвигсхафене. Открыл ряд реакций ацетиленов, катализируемых переходными металлами, называемых реакциями Реппе.



Вальтер Хибер

Walter Hieber

(1895–1976)

Немецкий химик. Являлся пионером в области химии карбониллов переходных металлов. Его имя ассоциируется с такими соединениями, как HCo(CO)_4 и $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$, которые имеют непосредственное отношение к каталитическим реакциям с переносом водорода (напр., гидроформилирование).

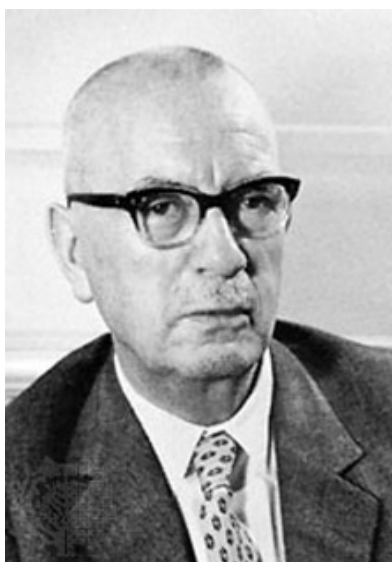


Отто Роелен

Otto Roelen

(1897–1993)

Работал химиком в компании Ruhrchemie AG. Был учеником Франца Фишера и Ханса Тропша. В 1938 г. открыл гидроформилирование олефинов на кобальтовых катализаторах («оксо-синтез», «реакция Роелена»).



Карл Циглер

Karl Ziegler

(1898–1973)

Возглавлял институт Макса Планка в Мюльхайме-на-Руре. Наиболее известен за открытие реакции полимеризации этилена на титановых катализаторах. В 1963 г. совместно с Дж. Натта получил Нобелевскую премию.

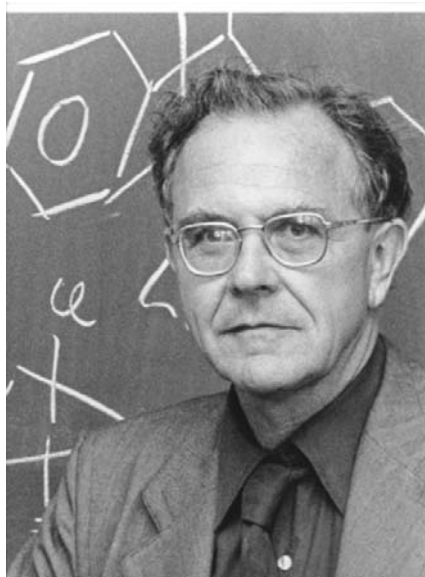


Джулио Натта

Giulio Natta

(1903–1979)

Первые научные работы Натты были посвящены изучению структур твёрдых тел, в том числе структур катализаторов и некоторых органических полимеров. В 1954 г. открыл метод стереоспецифической полимеризации с помощью катализаторов Циглера. Вклад Натты и его школы в химию полимеров состоит в открытии нового класса полимеров с упорядоченной структурой — стереорегулярных полимеров. Нобелевская премия по химии совместно с немецким химиком К. Циглером (1963)



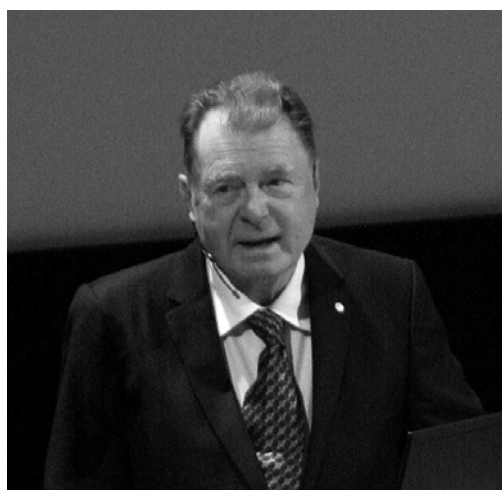
Джеффри Уилкинсон
Geoffrey Wilkinson
(1921–1996)

Уилкинсон — один из основоположников химии металлоорганических соединений переходных металлов; им с сотрудниками установлено (1952) строение («сэндвичевое») ферроцена. Среди других работ особенно выделяется открытие «катализатора Уилкинсона» — комплексного соединения $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, универсального катализатора гидрирования олефинов и ацетиленов, а также синтез гексаметилвольфрама и алкильных производных других переходных металлов. Лауреат Нобелевской премии по химии за 1973 год (совместно с Э. О. Фишером)



Гюнтер Вилке
Gunther Wilke
(род. 1925)

Разработал циклодимеризацию бутадиена на никелевом катализаторе (1956). Также одним из важнейших его вкладов в развитие металлокомплексного катализ является синтез бис- π -аллильного комплекса никеля (1961).



Ричард Хек
Richard F. Heck
(род. 1931)

Известен открытием реакции Хека. Лауреат Нобелевской премии по химии за 2010 г. Родился в Спрингфилде в 1931 г. Закончил в 1952 г. Калифорнийский университет в Лос-Анджелесе (UCLA), там же получил степень доктора философии в 1954 г. После защиты работал в Швейцарской высшей технической школе Цюриха, затем снова в UCLA. В 1957 г. получил позицию в компании Hercules со. Успешная работа в этой компании привела к тому, что в 1971 г. Хек был приглашён в Университет Делавэра (англ.), в котором работал до своего выхода на пенсию в 1989 г. Живёт в Кесон-Сити, Филиппины.

