

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ

о результатах НИР по гранту за 2022/23 год

Конкурс 2022 года на соискание грантов
для поддержки научно-исследовательской работы
аспирантов и молодых сотрудников ИГУ.

Направление: Химия и химические технологии

Шифр гранта: 091-22-314

1. Наименование НИР по гранту: Низкомолекулярная олигомеризация пропилена в присутствии никелевых катализаторов

2. Структурное подразделение (кафедра, лаборатория):
Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»

3. Исполнитель НИР: Сучкова Анастасия Вячеславовна

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы:

- Получение новых данных о методике синтеза дибромидных комплексов никеля общей формулы $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}, {}^i\text{Bu}$) и спектроскопических (ИК, УФ, масс-спектрометрия) данные для них;
- Получение данных о закономерностях, отражающих влияние природы лигандов в комплексе переходного металла, молярного отношения $\text{Al}:\text{Ni}$ и температуры процесса на число оборотов (TON) и интегральную селективность каталитических систем на основе $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]/n\text{Al}({}^i\text{Bu})_2\text{Cl}$ в процессах низкомолекулярной олигомеризации пропилена.

6. Основные полученные научные результаты:

- Разработаны методики синтеза новых дибромидных комплексов никеля с оксидитиаэфирными лигандами общей формулы $\text{Ni}(\text{SOS-R}_2)\text{Br}_2$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}, {}^i\text{Bu}$, а также спектроскопические данные (ИК-, УФ-, масс-спектрометрия) для них.

Нейтральные бромидные комплексы никеля(II) с оксидитиаэфирными лигандами (**1–6**) были получены по методу лигандного обмена при взаимодействии безводного NiBr_2 , растворенного в метаноле, с одним эквивалентом SOS-R_2 (**L1–L6**) в виде светло-коричневых порошков и с высокими выходами. Установлено, что в этом случае образуются комплексные соединения общей формулы $[\text{Ni}(\text{SOS-R}_2)\text{Br}_2]$, как представлено на рисунке 1. Новые комплексы были охарактеризованы с помощью ИК-, УФ- спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа.

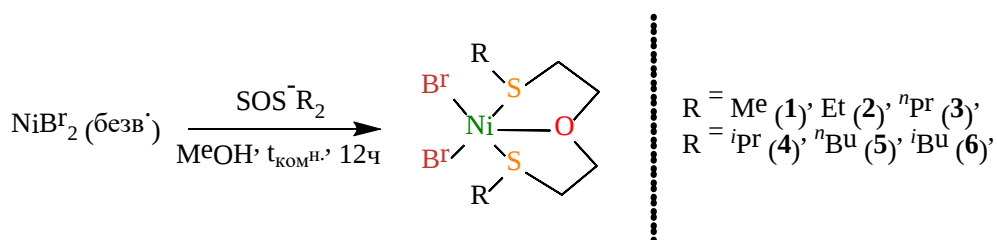


Рисунок 1 – Схема синтеза нейтральных дибромидных комплексов Ni(II) (**1–6**) с лигандами SOS-R₂, где R – это линейный радикал

Для всех синтезированных и выделенных в индивидуальном виде соединений **1–6** были получены данные УФ/видимой спектроскопии. Было показано, что все полученные соединения характеризуются одной широкой полосой поглощения (рисунок 2) и близкими значениями длин волн, соответствующих максимумам полос поглощения λ_{max} .

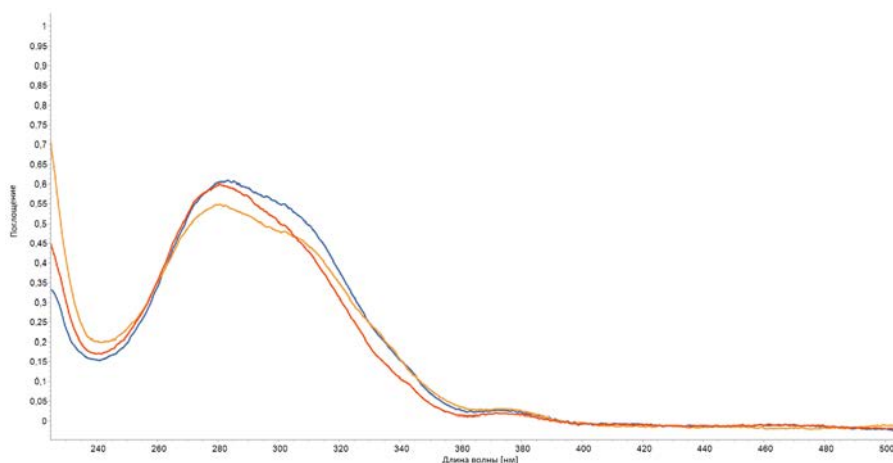


Рисунок 2 – УФ-спектры поглощения растворов комплексных соединений **1** (—), **4** (—), **6** (—) (растворитель — MeCN)

Анализ полученных комплексов методом ESI-MS показал наличие молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, которые могут быть отнесены к моноядерным комплексным катионам $[\text{Ni}(\text{SOS-R}_2)\text{Br}]^+$ в растворе, причем соотношение интенсивностей пиков соответствует природному соотношению изотопов Ni, что подтверждает его присутствие в полученных соединениях. Второй по интенсивности пик связан с наличием разных изотопов Br. Таким образом, данные ESI-MS подтверждают преимущественное образование моноядерных комплексов **1–6** в растворе.

Особенности строения синтезированных комплексов никеля были установлены методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что координация SOS лиганда однозначно подтверждается смещением полос валентных колебаний CO- и CS-связей. Самая интенсивная полоса при 1103 см^{-1} соответствует валентным антисимметричным колебаниям C-O-C фрагмента. Смещение этой полосы в спектре комплекса до 1092 см^{-1} вызвано координацией атома кислорода к никелю. Смещение полос валентных колебаний C-S-C фрагмента в область низких частот также вызвано координацией атомов серы лиганда к никелю. Отмеченные выше

изменения в спектрах характерны для всего ряда комплексов, что доказывает образование хелатных структур никеля с оксадитиаэфирными лигандами, триденратно координированными к атому Ni(II) через атомы S и O.

- Синтезированные нейтральные бромидные комплексы никеля **1–6** были исследованы в реакции олигомеризации пропилена.

В данной работе было показано, что каталитические системы Ni(SOS-R₂)Br₂/nAlⁱBu₂Cl являются активными не только в олигомеризации пропилена, но в геометрической и позиционной изомеризации первичных продуктов олигомеризации. Как следствие, димеры пропилена можно разделить на первичные продукты и их изомерные формы (рисунок 3).

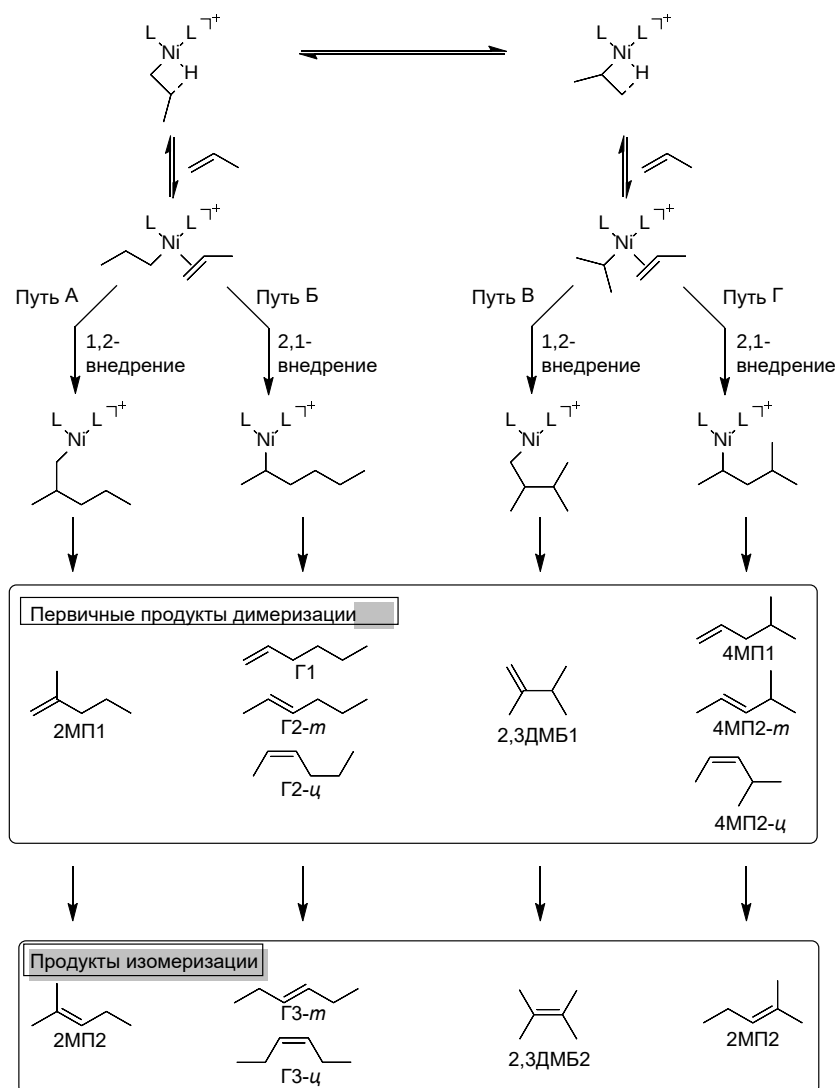


Рисунок 3 – Маршруты синтеза димеров пропилена в присутствии катионных никелевых катализаторов гидридного типа (анион для наглядности не представлен) и их сокращенные обозначения

Анализ продуктов реакции методом ГЖХ показал, что содержание димеров в составе продуктов реакции составляет от 75% до 83% и не зависит от природы лиганда. Интерпретация данных ГЖХ в комбинации с известными литературными

ми данными [1] позволяет предположить, что димеры пропилена представлены метилпентенами (в среднем до 70–80%) и линейными гексенами (до 20–30%). При этом природа лиганда при Ni не оказывает существенного влияния на механизм димеризации и состав димеров пропилена. Число оборотов каталитических систем изменяется в диапазоне от 51800 моль_{пропилен}/моль_{Ni} для Ni(SOS-ⁱPr₂)Br₂ до 192300 моль_{пропилен}/моль_{Ni} для Ni(SOS-ⁿBu₂)Br₂; при этом для комплексов со стерически затрудненными лигандами (Ni(SOS-ⁱPr₂)Br₂ и Ni(SOS-ⁱBu₂)Br₂) наблюдаются меньшие значения TON по сравнению с изомерными им комплексами Ni(SOS-ⁿPr₂)Br₂ и Ni(SOS-ⁿBu₂)Br₂.

Также в проекте исследована зависимость производительности каталитических систем состава Ni(SOS-ⁿBu₂)Br₂/nAl(ⁱBu)₂Cl в реакции димеризации пропилен от концентрации AlⁱBu₂Cl, температуры реакции и концентрации комплекса никеля. Зависимость числа оборотов катализатора от концентрации Ni при 25°C проходит через максимум; наибольшее значение TON = 365900 моль_{пропилен}/моль_{Ni} наблюдается для n₀(Ni) = 3 мкмоль, [Ni]/[Al] = 1 : 400. Зависимость от температуры была исследована для двух систем с разным содержанием Ni; в обоих случаях наблюдается понижение числа оборотов с повышением температуры. Наибольшее значение TON = 341700 моль_{пропилен}/моль_{Ni} наблюдается для T = 15°C, n₀(Ni) = 2 мкмоль, [Ni]/[Al] = 1 : 600. Зависимость производительности каталитической системы от концентрации AlⁱBu₂Cl при 25°C также исследовалась для двух систем с содержанием Ni 4 и 1 мкмоль. В первом случае она проходит через максимум (TON = 120800 моль_{пропилен}/моль_{Ni}) при V(AlⁱBu₂Cl, 1М раствор в гексане) = 1,2 мл и [Ni]/[Al] = 1 : 300. Для второй системы (n₀(Ni) = 1 мкмоль) TON повышается с увеличением концентрации AlⁱBu₂Cl, достигая 261900 моль_{пропилен}/моль_{Ni} для V(AlⁱBu₂Cl, 1М раствор в гексане) = 1,2 мл и [Ni]/[Al] = 1 : 1200.

7. Предполагаемое использование результатов, в том числе в учебном процессе:

Полученные результаты по разработке каталитических систем на основе бромидных комплексов никеля могут найти применение в качестве фундаментальной основы для разработки технологий переработки природного газа, попутного нефтяного газа, газообразных продуктов термической переработки нефти, получения аддитивных полимеров норборнена.

Результаты исследования могут быть использованы при модернизации курса «Катализ», читаемом на 1-м курсе магистратуры химического факультета ИГУ.

8. Перечень публикаций(**) по результатам работы (статьи, доклады) с приложением оттисков или рукописей, направленных в печать:

Синтез моно- и биядерных комплексов палладия и никеля (II), содержащих оксидитиоэфирные лиганды, и их каталитическая активность в полимеризации норборнена/ А. В. Сучкова, Д. С. Суслов, З. Д. Абрамов, М. В. Быков, М. В. Пахомова// VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ISCFM-2022; Новосибирск, 27–30 сентября 2022 г. — Новосибирск: Изд-во: «Институт неорганической химии им. Николаева» — С. 100.

Исполнитель НИР по гранту _____ / Сучкова А. В.

Литература

1. Nickel catalyzed dimerization of propene in chloroaluminate ionic liquids: Detailed kinetic studies in a batch reactor / M. Eichmann, W. Keim, M. Haumann, B.U. Melcher, P. Wasserscheid // J. Mol. Catal. A Chem. — 2009. — V. 314, N. 1–2. — P. 42–48.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

**VI Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2022**

Академгородок, г. Новосибирск

27 – 30 сентября 2022

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2022

УДК 546-3 + 54-1 + 620.22

Программа и тезисы докладов VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 / Ответственные за выпуск Е. С. Викулова, Э.А. Рихтер. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, 156 с.

ISBN 978-5-90168-850-2

В сборнике представлены тезисы докладов участников VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2022), проводимой 27 – 30 сентября 2022 года Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. В этом году Школа-конференция посвящена 65-летию ИНХ СО РАН.

Тематика конференции объединяет фундаментальные и прикладные проблемы, связанные с синтезом неорганических соединений различной природы, получением функциональных материалов и изучением их свойств.

В пленарных докладах ведущих учёных отражены недавние достижения в различных областях координационной химии (от особенностей лигандов и роли специфических взаимодействий к направленному управлению функциональными свойствами комплексов) и материаловедения (включая подходы к получению допированных и смешанных низкодефектных кристаллов, разработку высокоэффективных катализаторов на основе мезокристаллов, новые возможности обработки экспериментальных данных).

В докладах молодых учёных представлен широкий спектр актуальных исследовательских направлений научных школ университетов и институтов Новосибирска, Апатитов, Екатеринбурга, Иркутска, Красноярска, Москвы, Оренбурга, Орла, Самары, Севастополя, Томска, Тюмени и других городов Российской Федерации, а также Монгольской академии наук.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет

Председатель д. х. н., проф. РАН К. А. Брылев, директор ИНХ СО РАН

Заместители д. х. н., проф. С. В. Корнев, зам. директора ИНХ СО РАН
председателя к. х. н., доцент В. А. Емельянов, зам. декана ФЕН НГУ

Учёный секретарь к. х. н. В.Д. Григорьева, председатель СНМ ИНХ СО РАН

Заместитель к. х. н. К.А. Виноградова
учёного секретаря

Члены оргкомитета:	к. х. н. Е. С. Викулова	Ю. А. Малахова
	к. х. н. Д. Б. Кальный	Э. А. Рихтер
	к. х. н. В. С. Корнев	Г. С. Евсеев
	к. х. н. Н. А. Пушкарёвский	

Синтез моно- и биядерных комплексов палладия и никеля (II), содержащих оксадитиозфирные лиганды, и их каталитическая активность в полимеризации норборнена

А. В. Сучкова^а, Д. С. Суслов^а, З. Д. Абрамов^а, М. В. Быков^а, М. В. Пахомова^а

^аИГУ, ул. К. Маркса 1, Иркутск 664003
nasyaya27@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_080

Среди комплексов переходных металлов с тиозфирами в качестве лигандов особое внимание уделяется комплексам палладия(II). Сообщалось о применении данных комплексов палладия в качестве предшественников катализаторов для аллильного замещения, сочетания Судзуки-Мияуры и сополимеризации олефинов с монооксидом углерода. [1,2] Кроме того, в последние десятилетия соединения палладия (II) привлекают значительное внимание в качестве катализаторов (со)полимеризации олефинов. Среди различных олефинов полимеры норборнена (ПНБ) и его производных, полученные по аддитивному механизму, перспективны для применения в электронной промышленности и оптике, а также для мембранного газоразделения. Каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля в различных степенях окисления проявляют высокую активность при аддитивной полимеризации НБ. Однако о применении оксадитиозфир-хелатных комплексов палладия и никеля в этой реакции до сих пор не сообщалось.

Были получены новые дихлоридные комплексы палладия с оксадитиозфирными лигандами, имеющих состав: *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂, где L = R-C₂H₄SOC₂H₄S-R, R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr, ⁿBu, ⁱBu, *n*-гексил, бензил (рис. 1). В докладе представлены данные анализа структурных особенностей этих комплексов (элементный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, ESI-MS, расчеты методом DFT), а также результаты исследования их каталитической активности в реакции аддитивной полимеризации норборнена. Для комплекса *транс*-[PdCl₂(ⁱPr-C₂H₄SOC₂H₄S-ⁱPr)]₂ было подтверждено образование 16-членных биядерных структур. Спектроскопические исследования ЯМР при переменной температуре и расчеты DFT подтвердили динамическое связывание оксадитиозфирных лигандов, характеризующееся наличием различных диастереоизомеров в растворе. Было показано, что в присутствии сокатализатора AlⁱBu₂Cl комплексы состава *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂ активны в аддитивной полимеризации норборнена. Диапазон активности: 10⁵–10⁷ г_{ПНБ}·моль_{Рд}⁻¹·ч⁻¹. В докладе также обсуждаются результаты синтеза дибромидных комплексов никеля (II) состава [NiBr₂L] и результаты исследования их каталитических свойств в низкомолекулярной олигомеризации пропилена.

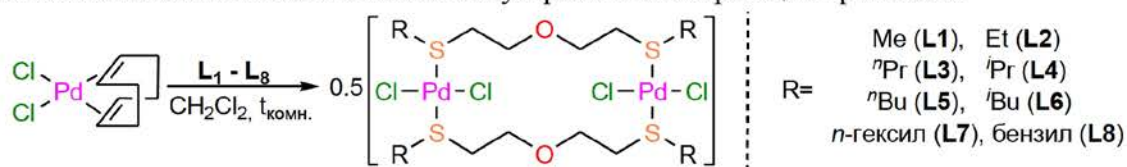


Рис. 1. Схема синтеза дихлоридных комплексов Pd (II) с оксадитиозфирными лигандами

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022). Сучкова А. В. выражает благодарность ИГУ за финансовую поддержку (Грант ИГУ для молодых ученых №091-22-314 «Низкомолекулярная олигомеризация пропилена в присутствии никелевых катализаторов»).

- [1] S. Kumar, G. K. Rao, A. Kumar, M. P. Singh, A. K. Singh, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16939.
 [2] A. Masdeu-Bulto, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 159.

Научное издание

**VI Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2022**

Академгородок, г. Новосибирск

27 – 30 сентября 2022

Новосибирск, 2022

Ответственные за выпуск
к.х.н. Е. С. Викулова, Э. А. Рихтер

Техническое редактирование и верстка
Г. Н. Миронова, Е. С. Викулова, Э. А. Рихтер

Подписано к печати и в свет 21.09.2022.
Формат 60x84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 20,1. Уч.-изд. л. 19,7.
Тираж 120 экз. Заказ № 145.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.