

*На правах рукописи*



**Кагилев Алексей Александрович**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И  
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОР- И  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛЬНЫХ ПИЩЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

**Научный руководитель:** **Яхваров Дмитрий Григорьевич**  
доктор химических наук, профессор РАН

**Официальные оппоненты:** **Постников Павел Сергеевич**  
доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

**Виль Вера Андреевна**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии промышленно полезных продуктов №7, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск

Защита диссертации состоится **26 февраля 2025 года в 14 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: [toropchina@iopc.ru](mailto:toropchina@iopc.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_ г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень её разработанности.**

Современное направление металлоорганической химии нацелено на разработку новых каталитических систем и материалов с заранее заданными полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов, приводит к значительным изменениям свойств металлокомплексов, включая их реакционную способность. Среди многочисленных полидентатных лигандов, созданных в последние десятилетия, особое значение приобретают лиганды пинцерного типа из-за их уникальных характеристик и способности регулировать электронные свойства образующихся комплексов. Такая настройка позволяет увеличить термодинамическую стабильность металлокомплексов и, в некоторых случаях, стабилизировать необычные и неустойчивые степени окисления металлического центра при создании хелатных металлоциклов, а также позволяет получать неинноцентные комплексы с уникальными окислительно-восстановительными свойствами.

Спектроэлектрохимия является важным методом исследования, особенно ценным для предоставления характеристики металлоорганических и координационных соединений. Данный метод особенно эффективен в анализе электронной структуры, поскольку большинство металлокомплексных соединений подвержены электрохимическим окислительным или восстановительным процессам, воздействующим как на металлический центр, так и на его лигандное окружение. Широкий спектр доступных спектроскопических методов, таких как: УФ-видимая/ближняя ИК, ЭПР и другие, играют значительную роль в анализе координационных соединений. Изменение степени окисления металлического центра (или изменение электронной структуры лиганда) влияет на реакционную способность комплекса в целом. Таким образом, спектроскопические изменения, происходящие в ходе электрохимического процесса, позволяют идентифицировать и охарактеризовать реакционноспособные электрогенерируемые частицы, что важно для выяснения механизмов реакции и прогнозирования каталитических процессов с органическими и неорганическими субстратами. Применение *in situ* спектроэлектрохимических методов анализа в металлоорганической и координационной химии, часто подкрепленных DFT расчетами, позволило определить механизм и структуру важных промежуточных продуктов в различных каталитических превращениях.

Пинцерные комплексы на основе металлов подгруппы никеля с несимметричными, металлоцентрированными системами зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы в многочисленных каталитических процессах, таких как: реакции кросс-сочетания, полимеризации олефинов, гидросилилирования и других. Высокая каталитическая активность данных комплексов обусловлена разными транс-эффектами донорных групп, что приводит к образованию активных координационных мест у атома-металла. Исследование спектроэлектрохимических свойств и механизмов окислительно-восстановительных процессов несимметричных пинцерных комплексов, содержащих N- и P-координационные центры, является актуальным направлением в координационной химии.

Понимание этих процессов может способствовать развитию методов прогнозирования каталитической активности таких комплексов, характеризующихся высокой реакционной способностью.

Пинцерные комплексы с неинноцентными лигандами на основе переходных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам, что предоставляет возможность использования таких систем в качестве медиаторов в каталитических процессах, таких как окисление органических спиртов, восстановление углекислого газа, окисление этаноламина до востребованных в промышленности органических и неорганических продуктов.

Таким образом, настоящая работа посвящена разработке *in situ* спектроскопических методов анализа фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля и исследованию их реакционной способности с органическими субстратами.

#### **Цель работы:**

Разработка электрохимических методов анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами по отношению к органическим субстратам.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработать *in situ* спектроскопические методы анализа электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN и диариламида/бис(фосфиновых) PNP лигандов;
2. Исследовать каталитическую активность и механизм каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена несимметричными пинцерными комплексами никеля (II) на основе бензотиазольных PCN лигандов;
3. Исследовать реакционную способность аминил-радикальных пинцерных комплексов Ni, Pd, Pt на основе симметричного диариламида/бис(фосфинового) PNP лиганда в медиаторных процессах электрохимического окисления.

#### **Научная новизна:**

- Впервые *in situ* спектроскопическими методами анализа охарактеризована электронная структура пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламида/бис(фосфинового) PNP лигандов.
- Методом квантовохимических расчетов исследован механизм активации пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда в процессе гомогенной олигомеризации этилена.
- Разработан метод демеаллирования радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе диариламида/бис(фосфинового) PNP лиганда.
- Установлена взаимосвязь между структурой пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда и его каталитической активностью в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

- При использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии предложено медиаторное окисление этаноламина радикальными пинцетными комплексами подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Полученные в данной работе результаты по исследованию электронной структуры фосфор- и азотсодержащих пинцетных комплексов подгруппы никеля при использовании *in situ* спектроскопических методов анализа и квантовохимических расчетов позволяют предсказывать реакционную способность высоко реакционноспособных радикальных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN и диариламино/бис(фосфиновых) PNP лигандов по отношению к органическим субстратам. Предложенный механизм каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена несимметричными пинцетными комплексами никеля (II) на основе бензотиазольного PCN лиганда позволяет детально рассмотреть все возможные пути протекания исследуемого процесса. Использование пинцетных комплексов подгруппы никеля на основе симметричного (PNP) лиганда в качестве медиаторов в электрохимическом окислении этаноламина открывает альтернативные пути для синтеза и модификации широкого спектра ценных химических соединений, включая фармацевтические и агрохимические препараты.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

- Разработка *in situ* спектроскопического метода анализа электронной структуры пинцетных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламино/бис(фосфинового) PNP лигандов.
- Исследование механизма каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена несимметричными пинцетными комплексами никеля (II) на основе бензотиазольного PCN лиганда.
- Исследование взаимосвязи между структурой пинцетного комплекса никеля (II) на основе бензотиазольного PCN лиганда и его каталитической активности в процессе гомогенной олигомеризации этилена.
- Разработка медиаторного процесса электрохимического окисления этаноламина пинцетными комплексами подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда.

#### **Личный вклад автора.**

Диссертантом выполнена работа, связанная с экспериментальной частью, с обработкой и анализом данных физико-химических методов исследования. По итогу проделанной работы соискателем сформулированы основные положения и выводы, выносимые на защиту. Диссертант принимал участие в подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

#### **Степень достоверности результатов.**

Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

### **Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались на кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии “Научные стратегии будущего” (2024, г. Казань), XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2024, г. Москва), III Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (2023, г. Москва), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg (2021, г. Санкт-Петербург).

### **Публикации.**

На основе полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК, и тезисы 4 докладов, представленных в материалах всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации.**

Работа изложена на 158 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 12 таблиц, 24 схемы и 45 рисунков. Библиографический список насчитывает 341 ссылку.

### **Соответствие специальности.**

Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температур и давлений», п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

**Работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 122011800132-5, гранта Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным

направлениям научно-технологического развития (№ 075-15-2024-646), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации № НШ-4078.2022.1.3, гранта РФФИ № 23-73-01215.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. В первой главе литературного обзора представлены спектроскопические методы анализа пинцерных комплексов с редокс-инноцентными и неинноцентными лигандами, а также их применение в каталитических системах. Во второй главе представлены экспериментальные данные и интерпретация полученных данных. В третьей главе описаны результаты полученных исследований фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля.

### Исследование структуры и спектроскопических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $BzTzPCN$ лигандов

Были получены и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные комплексы никеля  $(BzTzPCN)NiBr$  (**1**) и  $(BzTzPCN)NiF$  (**2**) в результате прямой реакции безводного  $NiBr_2$  с несимметричным пинцерным лигандом  $BzTz(H)PCN$  в толуоле при перемешивании в течение 24 ч и с дальнейшим добавлением  $AgF$  (схема 1).

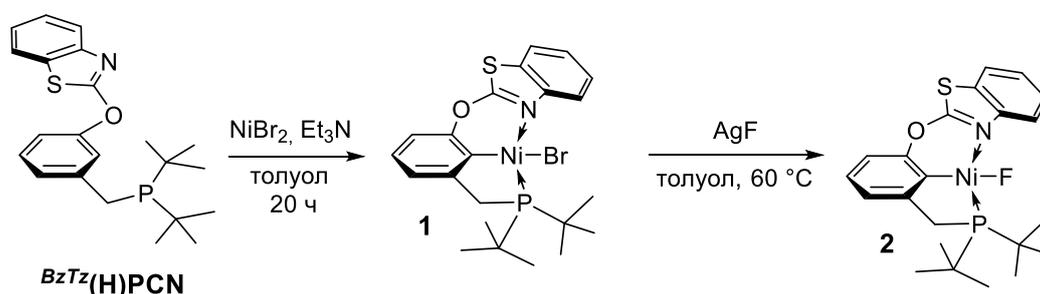


Схема 1. Получение пинцерных комплексов  $(BzTzPCN)NiBr$  (**1**) и  $(BzTzPCN)NiF$  (**2**).

Для обоих комплексов происходит искажение плоскоквадратной геометрии молекулы за счет наличия двух разных по размеру координационных металлоциклов, а также “гибкого” оксо-мостика. Таким образом, несимметричный лиганд не лежит в одной плоскости с металлическим центром у обоих комплексов **1–2**. Соответственно, двугранный угол между плоскостями, определяемыми атомами C–Ni–Br или –F и P–Ni–N, составляет  $27.9^\circ$  и  $19.2^\circ$  соответственно.

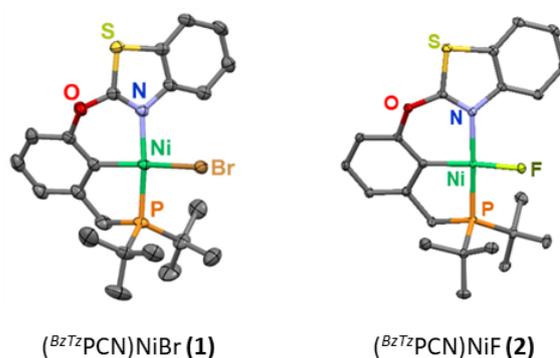


Рисунок 1. Структура соединений **1–2** в кристалле. Атомы водорода не приведены.

Электронные структуры комплексов **1** и **2** были охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и *in situ* ЭПР-спектроскопии. На ЦВА-кривой

для комплексов **1-2** (рисунок 2) в отрицательной области потенциалов оба комплекса демонстрируют необратимые пики восстановления ( $C_1$  и  $C_2$ ), которые приписываются к двухэлектронному процессу восстановления  $Ni^{II} \rightarrow Ni^I \rightarrow Ni^0$ . Однако из-за низкого значения  $\Delta V$  ( $C_1$ - $C_2$ ) зафиксировать парамагнитную форму  $Ni^I$  методом *in situ* ЭПР-спектроскопии оказалась невозможно.

Исследуемые комплексы **1** и **2** имеют различную морфологию в анодной области потенциалов. Так, для комплекса **1** наблюдаются квазиобратимые пики окисления ( $A_1$  и  $A_2$ ) (рисунок 2). Полученные процессы не относятся к окислению свободных бромид анионов и соответствуют образованию стабильных частиц никеля (III) в процессе электрохимического окисления. В случае комплекса **2** на ЦВА-кривой наблюдаются три необратимых пика окисления  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . Первый пик окисления  $A_2$  является необратимым и относится к образованию комплексов с металлическим центром  $Ni^{III}$ , тогда как пики  $A_3$  и  $A_4$  обратимы и могут быть объяснены последовательным окислением двух ионов металла  $Ni^{III} [Ni^{III} \dots Ni^{III}] \rightarrow [Ni^{IV} \dots Ni^{III}] \rightarrow [Ni^{IV} \dots Ni^{IV}]$  в составе димерных частиц, образующихся в процессе электрохимического окисления при потенциале, равном пику  $A_2$ .

Для получения дополнительной информации об образующихся частицах в процессе электроокисления для пинцерных комплексов **1** и **2** был использован метод *in situ* ЭПР-спектроскопии.

Электрохимическое окисление пинцерного комплекса **1** проводили при значениях потенциала  $A_1$ . Это привело к образованию парамагнитных частиц  $Ni^{III}$ , несущих координированный атом галогена в аксиальном положении в тетраэдрической геометрии комплекса с металлическим центром  $Ni^{III}$  ( $g$ -фактор 2.149, фиолетовый спектр на рисунке 3).

На ЭПР спектре (рисунок 3, фиолетовый спектр) наблюдали сверхтонкое взаимодействие (СТВ) неспаренного электрона с магнитным моментом ядер изотопов  $^{79}Br$  и

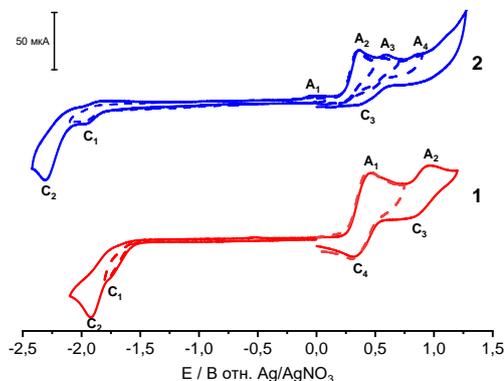


Рисунок 2. ЦВА-кривые исследуемых комплексов **1** (красный) и **2** (синий), полученные в ДМФА ( $C=5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии фонового электролита  $[nBu_4N][BF_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М) при постоянной скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$  на рабочем электроде СУ, относительно электрода сравнения  $Ag/AgNO_3$   $1 \times 10^{-2}$  М в  $CH_3CN$ ,  $T = 293$  К.

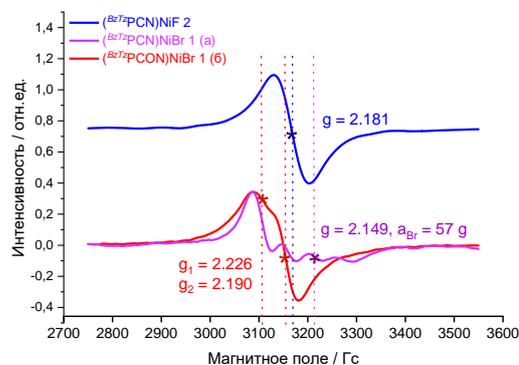


Рисунок 3. ЭПР спектры комплексов **1** и **2**, полученные в спектроэлектрохимической ячейке ЭПР с использованием в качестве растворителя ДМФА ( $5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии фонового электролита  $[nBu_4N][BF_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М) в процессе электрохимического окисления (0.5 В для **1**, 1.0 В для **2**) при 300 К.

$^{81}\text{Br}$  ( $I = 3/2$ ), ответственных за генерацию четырех линий со сверхтонким расщеплением 57 Гс. В том числе электроокисление пинцерного комплекса  $1 \text{ Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$  приводит к изменению геометрии структуры от плоскоквадратной до искаженного тетраэдра с  $g$ -факторами = 2.226 и 2.190 (рисунок 3, красный спектр). Для комплекса **2** при потенциалах равным пикам  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  парамагнитные частицы не были зафиксированы методом ЭПР, однако электроокисление в ЭПР ячейке при значении потенциала равному пика  $A_4$  (1.0 В) приводило к образованию бесфторидного окисленного комплекса  $\text{Ni}^{\text{III}}$  с  $g$ -фактором равным 2.181 (рисунок 3, синий спектр).

Образование свободных безгалогенидных комплексов никеля и процесс декоординации галогена с металлического центра представляет большой интерес, поскольку наличие вакантных координационных мест является необходимым условием для активных катализаторов в различных каталитических процессах, включая олигомеризацию и полимеризацию этилена. Метилалюмоксан (MAO), который часто используется в данных процессах, дорогой и легковоспламеняющийся материал, и обычно в этом катализе он используется в большом избытке. Таким образом, электрохимическое окисление может рассматриваться как новый и более экологичный инструмент для предварительной активации пинцерных комплексов.

### Каталитическая активность несимметричных фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов **1** и **2** в процессе гомогенной олигомеризации этилена

#### Исследование процесса активации пинцерного комплекса **1** и **2** метилалюмоксаном

Из литературных данных установлено, что металлокомплексные соединения хорошо зарекомендовали себя в процессах олиго- и полимеризации олефинов, в частности этилена, а также их сополимеризации с различными субстратами. Однако, такие комплексы нуждаются в предварительной активации, чаще всего алюминийорганическим сокатализатором – метилалюмоксаном.

Для установления механизма активации комплексов **1** и **2** был проведен сравнительный анализ данных соединений с ранее изученными аналогами пинцерных комплексов на основе пиразольного лиганда ( $^{Py^r}\text{PCN}$ )NiX ( $X = \text{Br}$  (**3**),  $\text{F}$  (**4**)), где  $^{Py^r}\text{PC}(\text{H})\text{N}$  1-[3-[(ди-*трет*-бутилфосфино)метил]фенил]-1H-пиразол (Схема 2).

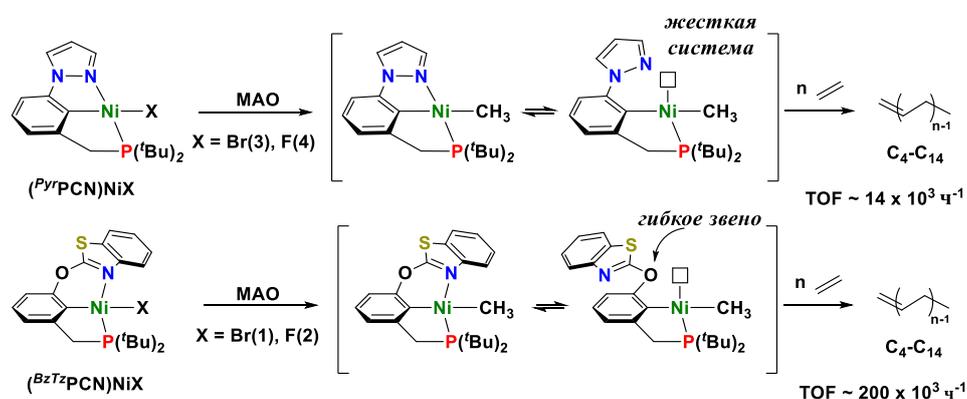


Схема 2. Процесс активации комплекса **1-4** при использовании MAO.

Для более точного понимания процесса образования активированных частиц  $(^{BzTz}PCN)NiF$  или  $(^{BzTz}PCN)NiBr$  с MAO был использован метод *in situ* УФ-видимой спектроскопии с возрастающим количеством активатора MAO. УФ-видимые спектры комплекса  $(^{BzTz}PCN)NiBr$  при различных мольных соотношениях Al/Ni показаны на рисунке 4.

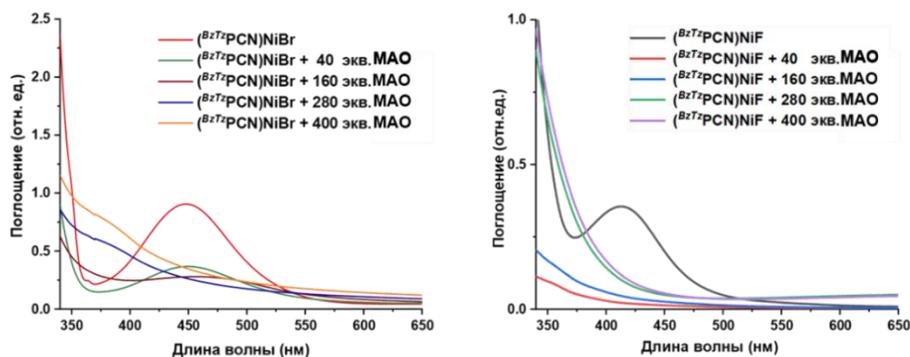


Рисунок 4. Изменение УФ-видимых спектров комплексов  $(^{BzTz}PCN)NiBr$  (слева) и  $(^{BzTz}PCN)NiF$  (справа) в присутствии возрастающего количества MAO.

Спектр поглощения бромидного комплекса в толуоле (красная линия) характеризуется одной широкой полосой при длине волны 448 нм. При увеличении относительного количества MAO до мольного соотношения Al/Ni = 40 (зеленая линия) и 160 (коричневая линия) наблюдали уменьшение основного спектра поглощения при 448 нм. При достижении мольного соотношения Al/Ni = 280 (синяя линия) в низковолновой области поглощения наблюдали появления нового сигнала при 400 нм. Наконец, при мольном отношении Al/Ni = 400 (оранжевая линия) полоса поглощения исходного пинцерного галогенидного комплекса никеля полностью исчезла, и наблюдали новый спектр поглощения при 380 нм, который относится к активированному комплексу никеля с метильной группой. При этом цвет раствора менялся от желтого (исходный комплекс в толуоле) до красно-фиолетового (молярное соотношение Al/Ni = 40 и 160), а затем до коричневого (молярное соотношение Al/Ni = 400). Дальнейшее увеличение количества MAO не влияло на интенсивность спектра поглощения при 380 нм и цвета раствора. Аналогичные результаты были получены для фторидного аналога  $(^{BzTz}PCN)NiF$  (рисунок 4, справа).

#### *Гомогенная олигомеризация этилена комплексами $(^{BzTz}PCN)NiX$ ( $X = F, Br$ )*

Исследование каталитической активности в процессе гомогенной олигомеризации этилена комплексов  $(^{BzTz}PCN)NiBr$  или  $(^{BzTz}PCN)NiF$  в присутствии алюминийорганического сокатализатора (400 экв. MAO) проводилась в автоклаве из нержавеющей стали при 25-30 °C при постоянном давлении этилена 14 бар. В этих условиях протекает процесс олигомеризации этилена с получением широкого спектра  $\alpha$ -олефинов ( $C_4$ - $C_{30}$ ) по принципу распределения Шульца-Флори, при этом твердый продукт (полиэтилен) не образуется. Результаты каталитических испытаний для комплекса **1** и **2** приведены в таблице 1, наряду с данными, полученными для аналогов  $(^{Py}PCN)NiX$  ( $X = Br$  (**3**),  $F$  (**4**)).

Таблица 1. Олигомеризация этилена в присутствии комплексов ( $^{Pyr}PCN$ )NiX и ( $^{BzTz}PCN$ )NiX (X = Br (1, 3), F (2, 4)) в качестве прекатализаторов<sup>a</sup>.

Номер	Комплекс	TOF <sup>b</sup> × 10 <sup>-3</sup>	$\alpha^b$	Содержание олигомеров (%)			Селективность по $\alpha$ -олефинам <sup>г</sup> (%)
				C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>22+</sub>	
1	( $^{BzTz}PCN$ )NiBr	200.9	0.41	92.7	7.2	0.1	31
2	( $^{BzTz}PCN$ )NiF	130.2	0.41	93.0	6.9	0.1	38
3	( $^{Pyr}PCN$ )NiBr	14.6	0.40	93.6	6.3	0.1	36
4	( $^{Pyr}PCN$ )NiF	13.9	0.43	88.8	10.8	0.4	59

<sup>a</sup>Условия реакции: количество прекатализатора 5 мкмоль; активатор – MAO, 400 экв.; давление этилена 14 бар; растворитель - толуол (30 мл); температура 25 °C; время 35 минут. <sup>b</sup>Отношение количества (ммоль) прореагировавшего этилена (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч). <sup>в</sup> $\alpha$  – показатель Шульца-Флори, вычисленный как среднее между мольными соотношениями (C<sub>n+2</sub>)/(C<sub>n</sub>). <sup>г</sup>Рассчитано по данным ГХ-МС.

Пинцерные комплексы ( $^{Pyr}PCN$ )NiBr и ( $^{Pyr}PCN$ )NiF показали умеренную каталитическую активность (TOF ~ 1.4×10<sup>4</sup> ч<sup>-1</sup>, комплексы 3 и 4 в таблице 1), однако аналоги на основе бензотиазола ( $^{BzTz}PCN$ )NiBr и ( $^{BzTz}PCN$ )NiF демонстрируют высокую каталитическую активность (TOF ~ 20 и 13×10<sup>4</sup> ч<sup>-1</sup>, комплексы 1 и 2). Хемоселективность всех катализаторов по отношению к продуктам олигомеризации остается практически неизменной: основными продуктами являются олефины фракций C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> (в основном бутены) с небольшим количеством высших олефинов. В процессе гомогенной олигомеризации этилена происходит изомеризация продуктов катализа, которая характерна для катализаторов с активным центром никеля (II), что в конечном итоге приводит к невысокой селективности по  $\alpha$ -олефинам (31-59%). Большое количество сокатализатора MAO (Al/Ni=400) приводит к образованию разветвленных олефинов, что также влияет на селективность в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

*Квантовохимические расчеты механизма олигомеризации этилена комплексами ( $^{Pyr}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) и ( $^{BzTz}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>)*

Для объяснения высокой разницы каталитической активности (комплексы на основе бензотиазола 1 и 2 на порядок активнее чем их производные на основе пиразола 3 и 4) были использованы квантовохимические расчеты механизма олигомеризации этилена комплексами ( $^{Pyr}PCN$ )NiX и ( $^{BzTz}PCN$ )NiX (X = Br (1, 3), F (2, 4)) в присутствии сокатализатора MAO.

Согласно результатам УФ-видимой и <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии, активация исходных комплексов ( $^{Pyr}PCN$ )NiX и ( $^{BzTz}PCN$ )NiX (X = Br (1, 3), F (2, 4)) MAO приводит к метильным производным ( $^{Pyr}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) и ( $^{BzTz}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) по реакции метил-галогенного обмена. Для

более детального понимания протекания механизма олигомеризации этилена активированными комплексами 1–4 на рисунке 5 представлены рассчитанные графики свободной энергии возможных реакционных направлений образования активных видов (катализаторов) из прекурсоров ( $P^{yr}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) и ( $BzTzPCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>).

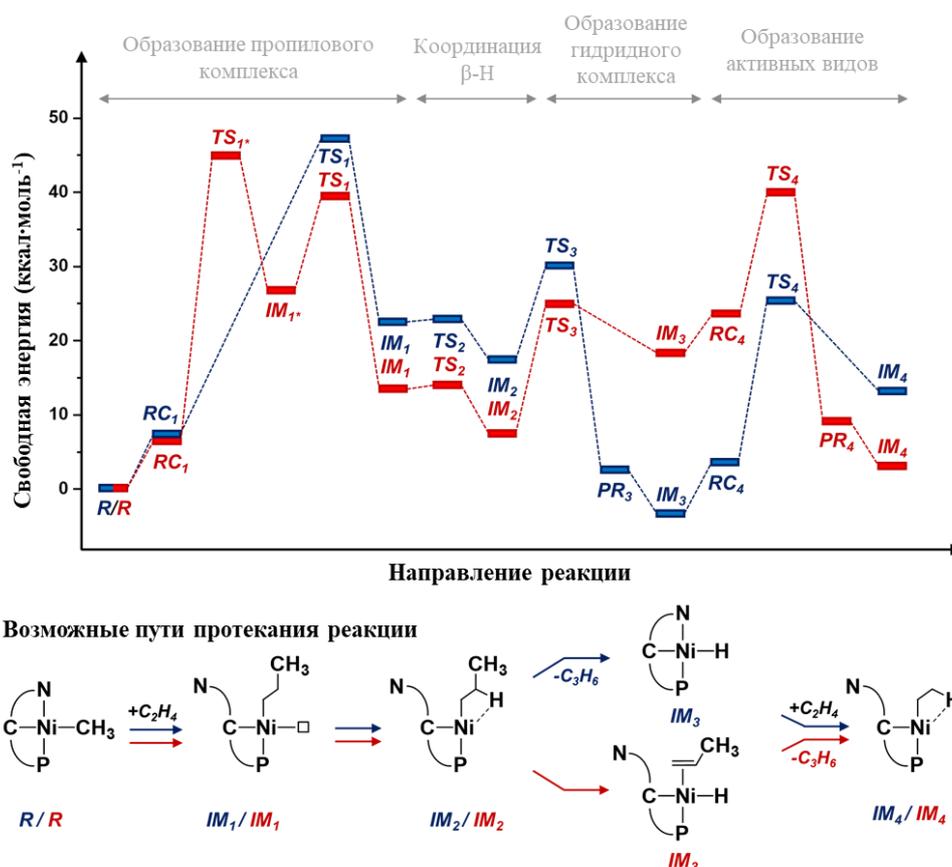


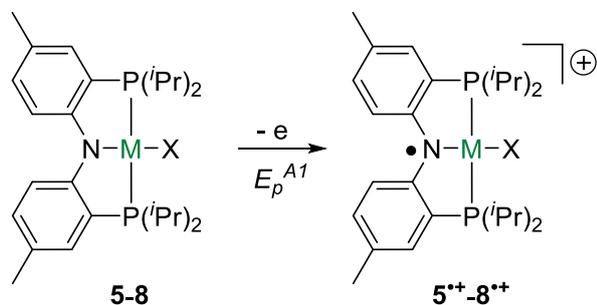
Рисунок 5. Образование активных видов в каталитическом цикле олигомеризации этилена для прекурсоров ( $P^{yr}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) (синий) и ( $BzTzPCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>) (красный): рассчитанные графики свободной энергии основных путей реакции.

Согласно результатам квантовохимических расчетов, образование активных форм для обоих прекурсоров состоит из четырех стадий (см. записи серым цветом на рисунке 5). На первом этапе молекула этилена координируется к никелю, что приводит к диссоциации азотсодержащей группы от металлического центра. Затем скоординированная молекула этилена связывается с метильной группой (через разрыв связи Ni–CH<sub>3</sub> с образованием связи C–CH<sub>3</sub>), в результате чего образуется пропильный комплекс (IM<sub>1</sub>) с одним вакантным координационным местом. Эти процессы аналогично протекают как для комплекса ( $P^{yr}PCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>), так и для комплекса ( $BzTzPCN$ )Ni(CH<sub>3</sub>). Пропильный комплекс быстро претерпевает β-агостическое взаимодействие (IM<sub>2</sub>) за счет вращения вокруг связи C–C, что в дальнейшем приводит к реакции β-Н-элиминирования с образованием комплекса гидрида никеля (IM<sub>3</sub>). В случае пинцерного комплекса с пиразольным (PCN) лигандом эта реакция протекает спонтанно, так как она сопровождается координацией пиразольного бокового звена, что заставляет молекулу пропилена покинуть координационную сферу. Последующая координация второй молекулы этилена сопровождается захватом атома водорода,

диссоциацией пиразольного бокового звена и образованием каталитически активного вида ( $^{Pyr}PCN$ )Ni(Et) (IM<sub>4</sub>), где пинцерный лиганд находится в бидентатном координационном состоянии по отношению к никелю. Примечательно, что такая трансформация сопровождается увеличением свободной энергии. В бензотиазолсодержащем IM<sub>3</sub>-комплексе N-боковое плечо остается декоординированным от металлического центра, и свободное координационное место по-прежнему занято молекулой пропилена.  $\alpha$ -олефин покидает координационную сферу только после присоединения второй молекулы этилена. Эта стадия характеризуется отрицательным изменением свободной энергии и поэтому является термодинамически предпочтительной. Таким образом, стадия инициирования протекает с меньшей затратой энергии в случае прекурсора на основе бензотиазола. Оба пути реакции содержат высокие активационные барьеры, поэтому для протекания реакции необходимо условие, такое как постоянное высокое давление поступающего газа этилена в автоклав высокой загрузки.

### Исследование спектроэлектрохимических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе неинноцентных PNP лигандов 5–8

Было проведено комплексное исследование окислительно-восстановительного поведения диариламидо/бис(фосфин) PNP-комплексов Ni, Pd, Pt **5–8** (схема 3) с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) в сочетании с *in situ* ЭПР- и УФ-видимой-спектроэлектрохимией. Полученные экспериментальные данные были подтверждены проведенными квантовохимическими расчетами.



X = Cl, M = Ni (**5**), Pd (**6**), Pt (**7**)

X = H, M = Pd (**8**)

Схема 3. Электрохимическое окисление пинцерных комплексов **5–8** с образованием катионных аминил-радикалов **5<sup>+</sup>–8<sup>+</sup>**.

Для исследования электронной структуры комплексов **5–7** был использован метод ЦВА (рисунок 6(a)). В анодной области потенциалов, все комплексы демонстрируют квазиобратимый процесс окисления при потенциале пика A<sub>1</sub>. Однако потенциал окисления разный и возрастает последовательно: **5** (–0.04 В) < **7** (+0.04 В) < **6** (+0.07 В), что отражает "электронную насыщенность"  $\pi$ -системы пинцерного лиганда и его способность донировать к металлическому центру, как это было отмечено для аналогичных систем. Для определения природы образующихся в ходе электрохимического окисления пинцерных комплексов на основе PNP лиганда **5–7** был использован *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимический метод анализа. Полученные данные свидетельствуют об образовании радикальных комплексов с g-факторами 2.024 (**5<sup>+</sup>**), 2.010 (**6<sup>+</sup>**) и 2.080 (**7<sup>+</sup>**) (рисунок 6(б)). Кроме того, на спектрах ЭПР наблюдается сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядер азота, двух атомов фосфора и восьми водородов с пинцерного лиганда, что позволяет утверждать о

преимущественной локализации неспаренного электрона на PNP лиганде. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованной работой Mindiola и др. для комплекса **5**, который был окислен с помощью  $[\text{Fc}][\text{OTf}]$ . Следует также отметить, что для платинового комплекса  $7^{+}$  наблюдается появление парамагнитных частиц другого типа, которые были приписаны комплексам с изотопом  $^{195}\text{Pt}$  с ядерным спином  $1/2$  и природным содержанием 33.775%. Образование аминил-радикальных комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$  также было подтверждено методом *in situ* УФ-видимой-спектроскопии (рисунок 6(в)).

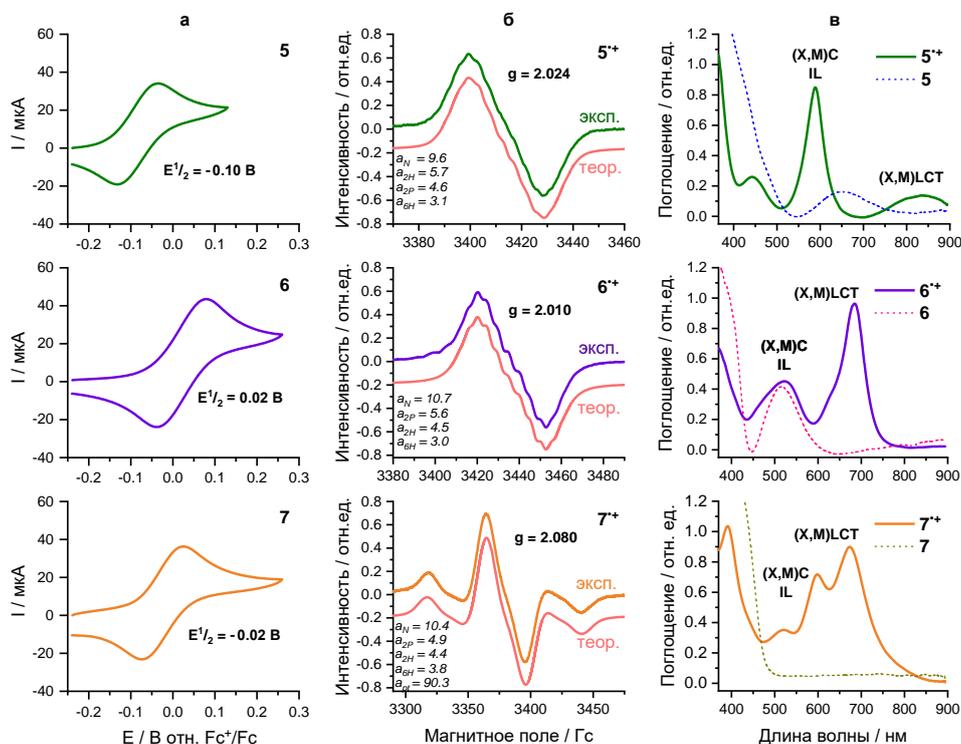


Рисунок 6. (а) ЦВА-кривые **5–7**, полученные в ДМФА ( $C = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в присутствии  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ М}$ ) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$  (рабочий электрод СУ,  $T = 293 \text{ К}$ , отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). (б) ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя ( $C = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в присутствии  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ М}$ ), записанные в ходе процессов электрохимического окисления комплексов **5–7** при  $293 \text{ К}$ . (в) УФ-видимые спектры, полученные в УФ-видимой спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя ( $C = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в присутствии  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ М}$ ) и записанные после процессов электрохимического окисления **5–7** при  $293 \text{ К}$ .

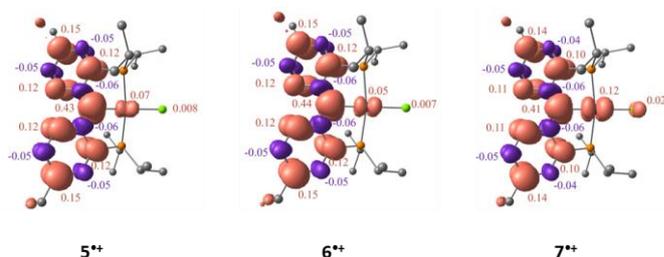


Рисунок 7. Рассчитанная спиновая плотность для комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$ .

смешенному переносу заряда с металла и галогена на лиганд. Согласно квантовохимическим расчетам (рисунок 7), спиновая плотность для комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$  в основном локализована

Для получения дополнительной информации о природе электронных переходов спектров поглощения для соединений  $5^{+}$ – $7^{+}$  было проведено исследование на основе квантовохимических расчетов, согласно которому полосы поглощения соответствуют

на атоме N и на атомах C в ароматическом кольце PNP лиганда. Рассчитанная спиновая плотность на металлическом центре возрастает в ряду Pd ( $6^+$ ) – Ni ( $5^+$ ) – Pt ( $7^+$ ), что согласуется с наблюдаемыми значениями g-факторов.

*Окисление комплексов 5–7 молекулярным йодом*

Хотя электрохимическое окисление комплексов **5–7** приводит к образованию желаемых аминил-радикальных комплексов  $5^{+\bullet}$ – $7^{+\bullet}$ , оно требует использования большого количества фонового электролита  $[nBu_4N][BF_4]$ , что препятствует эффективному выделению продуктов из реакционной смеси и их последующему использованию. Было обнаружено, что реакция комплексов **5–7** с избытком йода приводит к окислению в силу получения соединений  $5^{++}$ – $7^{++}$  с одновременным образованием трийодида  $I_3^-$  (схема 4).

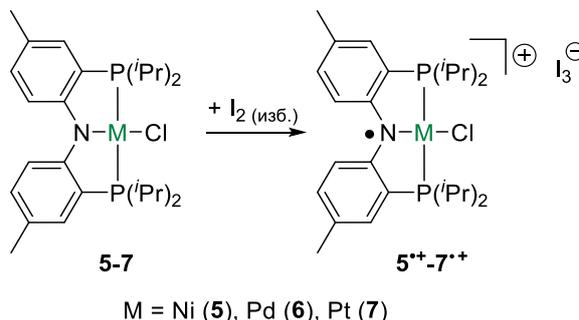


Схема 4. Окисление комплексов **5–7** йодом с образованием аминил-радикальных форм комплексов  $5^{++}$ – $7^{++}$ .

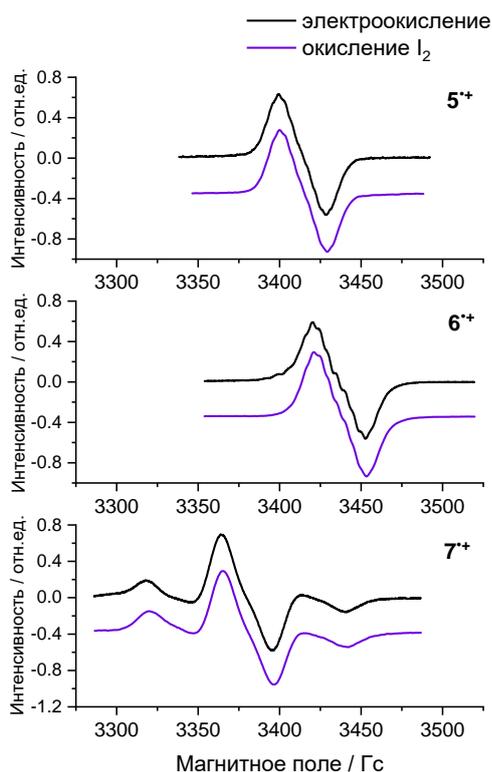


Рисунок 8. Экспериментальные ЭПР спектры для комплексов **5–7**, окисленных йодом в ДМФА.

Сравнение ЭПР спектров для комплексов  $5^{++}$ – $7^{++}$ , полученных окислением йодом и электрохимическим методом, приведено на рисунке 8. ЭПР спектры в обоих случаях идентичные, что говорит о возможности применения окисления исследуемых комплексов **5–7** элементарным йодом.

*Фотофизическое исследование комплексов  $5^{++}$ – $7^{++}$*

Изучение фотофизического поведения электрохимически генерируемых комплексов  $5^{++}$ – $7^{++}$  проводили с использованием метода ЭПР-спектроскопии (схема 5). Сначала регистрировали ЭПР спектр свежеприготовленного в ходе электрохимического окисления вещества. Затем включали лазер и снова регистрировали ЭПР спектры. Запись повторяли через равные промежутки времени, пока образец находился под непрерывным лазерным облучением.

Интересно отметить, что возбуждение на длинах волн, соответствующих пикам спектров поглощения (как в жидких, так и в замороженных растворах), например, для  $5^{+}$  это 869, 840 и 545 нм, не давало никакого результата. Однако облучение лазером при более высокоэнергетической длине волны 355 нм приводило к заметному уменьшению амплитуды основного сигнала в ЭПР спектре при комнатной температуре в растворе ДМФА, вплоть до его полного исчезновения.

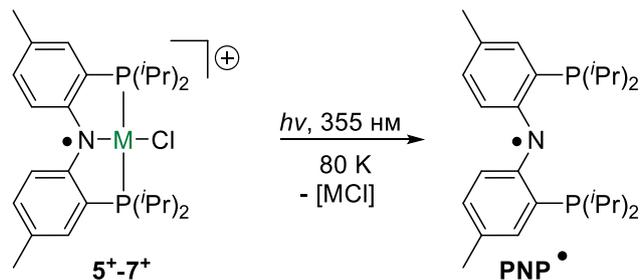


Схема 5. УФ-облучение электрохимически окисленных комплексов  $5-7$  при длине волны 355 нм при 80 К.

исчезновения.

На рисунке 9 представлены ЭПР спектры, полученные при облучении  $5^{+}-7^{+}$  при длине волны 355 нм при 80 К с учетом вычитания исходных ЭПР сигналов  $5^{+}-7^{+}$ . Полученные спектры относятся к свободному аминильному радикалу, который образуется в процессе деметаллирования с разрывом связей лиганд-металл. Облучение свободного лиганда PN(H)P проводили в ДМФА с несколькими каплями ацетона в качестве фотосенсибилизатора. Поскольку в спектре исходной формы для PN(H)P сигнал отсутствует, ЭПР спектр представлен без вычитания. ЭПР спектры  $5^{+}-7^{+}$  не зависят от типа металла в исследуемых комплексах и идентичны с ЭПР спектром PN(H)P после облучения, с той лишь разницей, что они менее разрешены. Таким образом, образовавшиеся соединения после фотооблучения приписываются к свободному аминильному радикалу PNP со значением g-фактора 2.003.

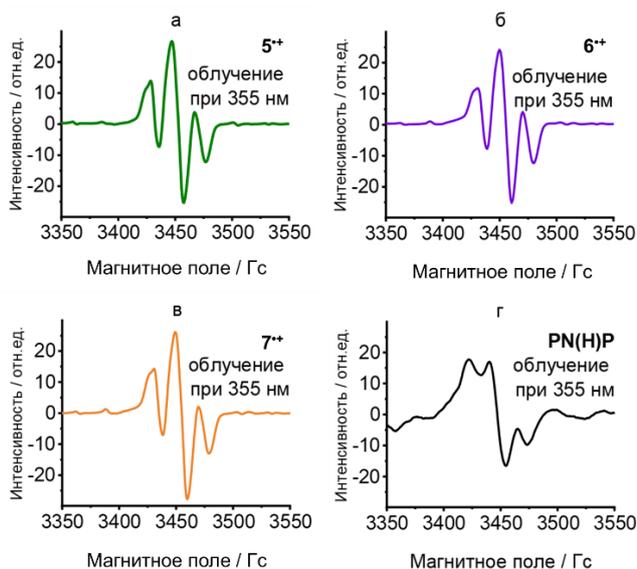


Рисунок 9. ЭПР спектры, полученные при облучении комплексов  $5^{+}-7^{+}$  при длине волны 355 нм при 80 К.

#### Электрохимическое генерирование и исследование электрохимических свойств гидридного комплекса (PNP)PdH (8)

Гидридные пинцерные комплексы M–H привлекают большое внимание в виду их электронной структуры и высокой реакционной способности. Сравнение спектроэлектрохимических свойств данного комплекса с его галогенсодержащими аналогами предоставит дополнительную информацию о возможностях реакционной способности комплексов подгруппы никеля с PNP лигандом.

Была рассмотрена электронная структура производного гидрида палладия (PNP)PdH **8** методами ЦВА, *in situ* ЭПР- и УФ-видимой- спектроскопии. Классический метод получения комплекса **8** основан на использовании хлор производных соединений с избытком борогидрида натрия. В качестве альтернативы соединение **8** может быть получено в результате реакции между лигандом PN(H)P и металлическим прекурсором в степени окисления (0). Однако предложенные методы базируются на использовании дорогостоящих реагентов и связаны с пожароопасными условиями, а также обусловлены многостадийным процессом получения желаемого продукта. Исходя из выше перечисленных недостатков был предложен альтернативный экологически чистый и безопасный электрохимический метод получения гидридного комплекса **8** (схема 6). Данный метод основан на электровосстановлении тетрафторбората палладия в присутствии PN(H)P лиганда, в результате которого, образуется промежуточный комплекс палладия (0), и последующее внутримолекулярное окислительное присоединение по N–H связи приводит к желаемому гидриднему производному **8**. Процесс протекает в мягких условиях в электрохимической ячейке с разделением катодного и анодного пространств в ДМФА в присутствии фонового электролита  $[nBu_4N][BF_4]$ . Строение полученного гидридного комплекса **8** подтверждено методом  $^1H$  и  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР-спектроскопии, значения  $\delta_H$  (–10.25 м.д.,  $J_{PH} = 6$  Гц) и  $\delta_P$  (–60.60 м.д.) согласуются с литературными данными. Данные ЯМР позволили также оценить конверсию полученного продукта, которая составила 68 %.

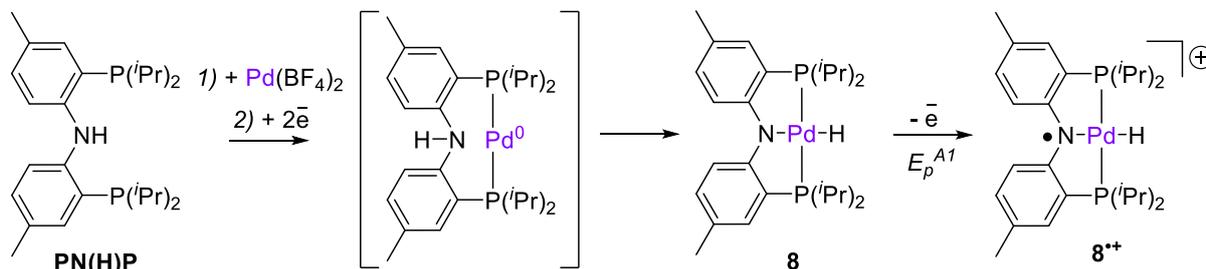


Схема 6. Электрохимическое генерирование гидридного комплекса **8**.

Для исследования электрохимических свойств комплекса **8** в первую очередь был использован метод ЦВА. Так, в анодной области потенциалов наблюдается пик обратимого окисления ( $E_p^{Ox} = -0.12$  В отн.  $Fc^+/Fc$ ) (рисунок 10(а)). Комплекс **8** окисляется при меньшем потенциале, чем его хлоридный аналог **7**. Этот процесс электроокисления был приписан к образованию аминил-радикального гидридного комплекса **8<sup>+</sup>** (схема 6).

В ходе электрохимического окисления гидридного комплекса **8** в ЭПР ячейке наблюдали образование частиц с  $g = 2.008$  (рисунок 10(б)). Обнаружено сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона в окисленной форме гидридного комплекса **8** с атомом водорода у металлического центра с константой  $a_H = 3.38$  (рисунок 10(б)). УФ-видимые спектры поглощения для комплекса **8<sup>+</sup>** получены в процессе *in situ* электроокисления комплекса **8** в электрохимической ячейке и представлены на рисунке 10(в). Для нейтрального комплекса **8** спектр поглощения наблюдали при длине волны 500 нм, который сдвинут в коротковолновую область по сравнению с галогенидным аналогом

комплекса **6**. УФ-видимые спектры для  $6^{+}$  и  $8^{+}$  демонстрируют схожие спектры поглощения при длине волны 700 и 500 нм.

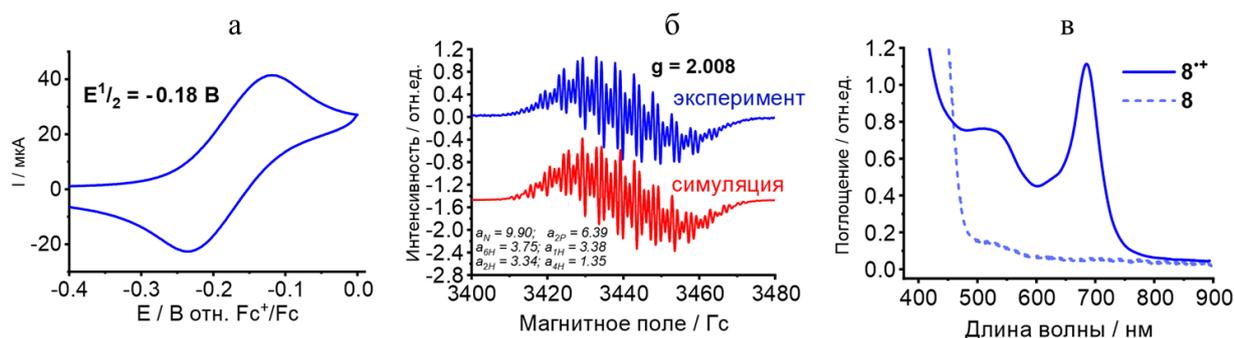


Рисунок 10. (а) ЦВА-кривая комплекса **8**, полученная в ДМФА ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$  (рабочий электрод СУ,  $T = 293$  К, отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). (б) ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М), записанные в ходе процессов электрохимического окисления комплекса **8** при 293 К. (в) УФ-видимые спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М) и записанные после процессов электрохимического окисления **8** при 293 К.

Также был использован химический метод окисления гидридного комплекса **8** до  $8^{+}$  в присутствии соли  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  в качестве окислителя. В ходе реакции цвет раствора изменился с коричневого на красный, что свидетельствует об образовании окисленной формы комплекса **8**. Окисленную форму  $8^{+}$  удалось закристаллизовать путем медленной диффузии пентана в раствор комплекса с ТГФ. К сожалению, не удалось получить кристаллы достаточно высокого качества для проведения структурного анализа с высоким разрешением. Однако разрешение рентгеновской кристаллической структуры (R-фактор 18 %) достаточно для оценки длин связей (рисунок 11). Интересно отметить, что одноэлектронное окисление комплекса **8** приводит к небольшому укорочению связи Pd–N и удлинению связей Pd–P.

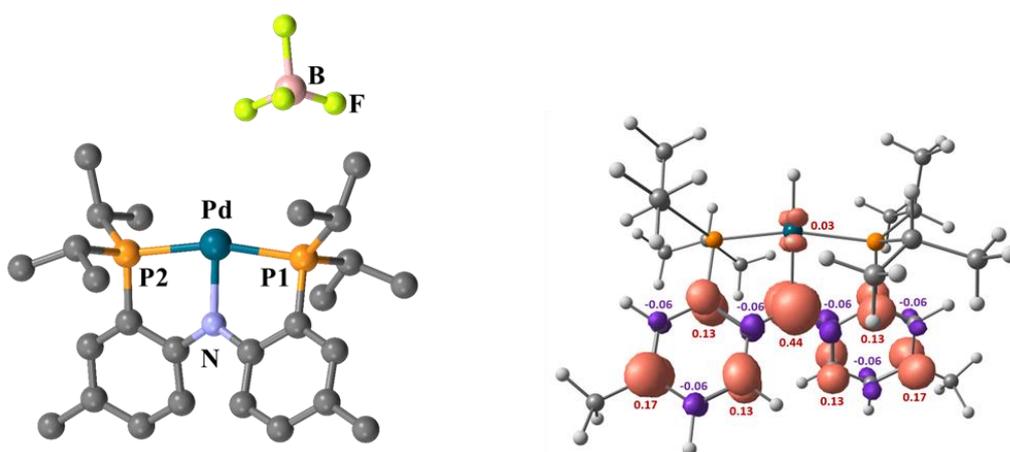


Рисунок 11. Кристаллическая структура окисленного комплекса  $8^{+}$  (слева) и рассчитанная спиновая плотность  $8^{+}$  (справа).

Распределение спиновой плотности в соединении  $8^{+}$ , рассчитанное по оптимизированной структуре (рисунок 11, справа), демонстрирует преобладающий аминил-радикальный характер. Спиновая плотность в основном сосредоточена на атоме азота и в

равной степени делокализована по двум фенильным группам лиганда. Стоит отметить, что спиновая плотность для  $8^{+}$  еще более лиганд-центрирована, чем в комплексе  $6^{+}$ .

### Медиаторные процессы окисления этаноламина пинцерными комплексами 5–7

Фосфор- или азотсодержащие пинцерные комплексы подгруппы никеля часто используются в качестве медиаторов во многих каталитических системах, и их реакционная способность доказана физико-химическими методами анализа, в том числе электрохимическими.

Для изучения взаимодействия между полученным аминил-радикальными комплексами 5–7 и этаноламином (ЭА) использовали метод ЭПР-спектроскопии. Платиновый комплекс  $7^{+}$  был выбран в качестве модельного соединения для данного исследования. При комнатной температуре интенсивность ЭПР сигнала комплекса  $7^{+}$  уменьшалась при добавлении возрастающего количества ЭА, что свидетельствует о восстановлении комплекса  $7^{+}$  (рисунок 12, желтые спектры). Сигнал полностью исчезает при добавлении 1 эквивалента ЭА. Добавление 0.1 эквивалента ЭА снижает интенсивность сигнала на 15 %, а 0.25 и 0.4 эквивалентов - на 44 % и 70 %, соответственно. Учитывая постепенное разбавление раствора с комплексом  $7^{+}$ , можно сделать вывод, что один эквивалент ЭА реагирует с одним эквивалентом  $7^{+}$ , что свидетельствует об одноэлектронном процессе окисления этаноламина. Полученные результаты согласуются с данными для аминильных радикальных комплексов  $5^{+}$  и  $6^{+}$  (рисунок 12, зеленые и фиолетовые спектры).

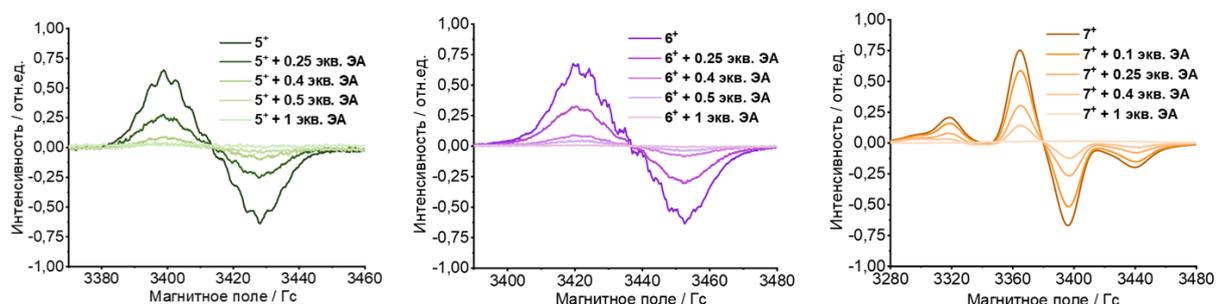


Рисунок 12. ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии фонового электролита  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М), записанные в ходе процесса электрохимического окисления комплекса 5–7 с возрастающим количеством этаноламина.

Для мониторинга медиаторного процесса окисления этаноламина комплексами 5–7 был использован метод  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. Так, на  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектре для комплекса 5 наблюдали сигнал при 34.62 м.д., 59.22 м.д. для комплекса 6 и 41.66 м.д. для комплекса 7 (рисунок 13(а)). Для комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$  сигналы на ЯМР спектрах не наблюдали. Добавление избытка этаноламина в ЯМР ампулу, содержащую раствор комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$ , приводит к регенерации исходных комплексов 5–7, о чем свидетельствует наличие соответствующих сигналов (рисунок 13(б)). Незначительное смещение сигнала в спектре можно объяснить присутствием в растворе ЭА и продуктов его окисления, которые могут участвовать во внутримолекулярных взаимодействиях с исходными соединениями 5–7.

Как показано на рисунке 13(б), на спектрах  $6^{+}$  и  $7^{+}$  в присутствии ЭА наблюдаются дополнительные резонансы, которые могут быть отнесены к комплексам **6** и **7**, не участвующим во внутримолекулярных взаимодействиях. Таким образом, комплексы **5–7** отвечают требованиям, которые обычно предъявляются к окислительно-восстановительным медиаторам.

Для оценки каталитической активности пинцерных комплексов **5–7** в процессе электрохимического окисления ЭА, был использован метод циклической вольтамперометрии, где концентрация ЭА постепенно увеличивалась до тех пор, пока соотношение  $i_{cat}/i_p$  не оставалось постоянным (рисунок 14).

Важно отметить, что ЭА электрохимически неактивен в той области (рисунок 14, черный спектр), где протекает электрохимическое окисление пинцерных комплексов **5–7**. В анодной области потенциалов на ЦВА-кривых представлены квазиобратимые пики окисления, отнесенные к образованию аминильных радикалов  $5^{+}$ – $7^{+}$  в отсутствие ЭА. Увеличение концентрации ЭА до 0.25 мМ приводит к исчезновению обратимости пика электрохимического окисления, и увеличению предельного тока при данном потенциале. Предельный ток окисления увеличивается с ростом концентрации ЭА.

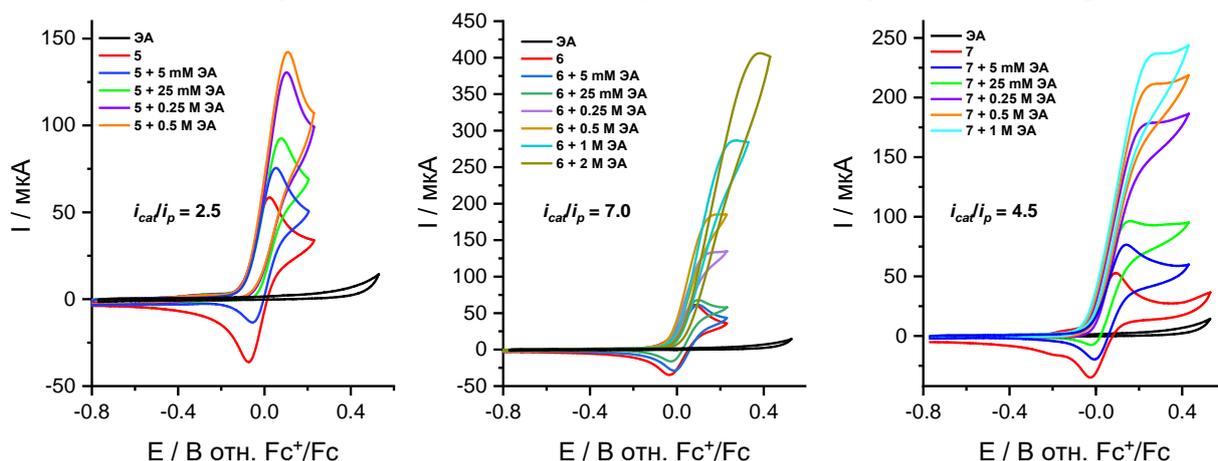


Рисунок 14. ЦВА-кривые комплексов **5–7** с возрастающим количеством этаноламина, полученные в ДМФА ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) в присутствии  $[nBu_4N][BF_4]$  ( $1 \times 10^{-1}$  М) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$  (рабочий электрод СУ,  $T = 293 \text{ К}$ , vs  $Fc^+/Fc$ ).

Эффективность электрокаталитического окисления ЭА можно оценить по соотношению максимального каталитического тока ( $i_{cat}$ ) к предельному току ( $i_p$ ) в присутствии и в отсутствие этаноламина. Опираясь на результаты, полученные методом ЦВА-кривых, можно сделать вывод, что наиболее эффективным катализатором

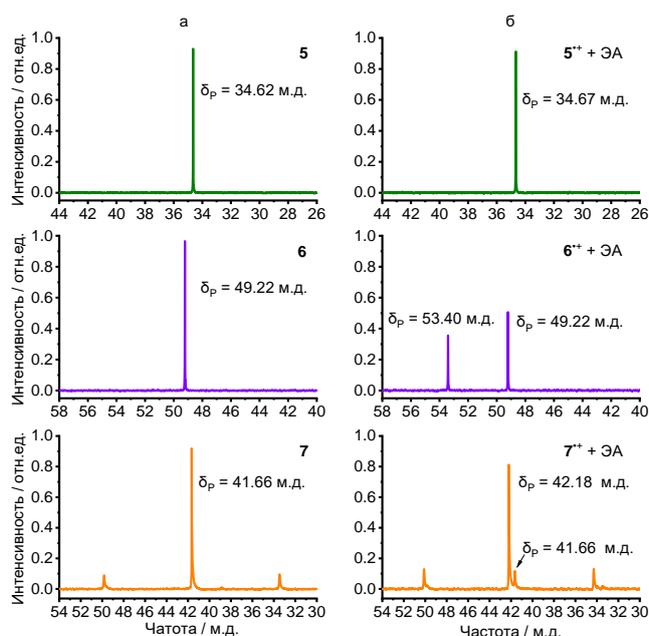


Рисунок 13. (а) Спектры ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  комплексов **5–7** в ДМФА и (б) комплексов  $5^{+}$ – $7^{+}$  в присутствии избытка этаноламина (ЭА).

электрохимического окисления ЭА из серии комплексов 5–7 является соединение 6 со значением  $i_{cat}/i_p = 7.0$ , который в полтора раза активнее, чем комплекс 7, и в три раза активнее комплекса 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны тандемные спектроскопические методы анализа электронной структуры и реакционной способности радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе бензотиазольного (2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол,  $BzTzPCN$ ) и диарил/бис(фосфинового) (бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид, PNP) лигандов:  $(BzTzPCN)NiBr$ ,  $(BzTzPCN)NiF$ ,  $(PNP)MCl$ , где  $M = Ni, Pd, Pt$ .

2. Методом ЭПР-спектроскопии установлено, что электроокисление пинцерного комплекса  $(BzTzPCN)NiBr$  приводит к изменению геометрии структуры от плоскоквадратной до искаженного тетраэдра с  $g$ -фактором 2.226. Для пинцерного комплекса  $(BzTzPCN)NiF$  электроокисление приводит к образованию бесфторидного окисленного комплекса Ni (III) с  $g$ -фактором равным 2.181.

3. Разработан метод демеаллирования радикальных пинцерных комплексов общей формулы  $(PNP)MCl$ , где (PNP) - бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид,  $M = Ni, Pd, Pt$ , основанный на фотоинициированном процессе элиминирования радикального PNP лиганда.

Lп-комплексов подгруппы никеля на основе бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амидного лиганда при использовании *in situ* ЭПР- и УФ-видимой-спектроскопии.

5. На примере пинцерных комплексов никеля  $(BzTzPCN)NiBr$  и  $(BzTzPCN)NiF$ , где  $(BzTzPCN)$  - 2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол, исследован механизм и определена каталитическая активная форма катализатора процесса гомогенной олигомеризации этилена. Установлено, что наличие “гибкого” оксо-мостика в структуре бензотиазольного комплекса обуславливает высокую каталитическую активность данных соединений ( $TOF \sim 2 \times 10^5 \text{ моль}_{C_2H_4} \times \text{моль}_{Ni}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$ ).

6. Методами ЭПР-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии исследован медиаторный процесс окисления этаноламина пинцерными комплексами металлов подгруппы никеля  $(PNP)MCl$ , где (PNP) - бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид,  $M = Ni, Pd, Pt$ . Экспериментально установлено, что окисление этаноламина является результатом его взаимодействия с электрохимически генерируемыми радикальными пинцерными комплексами  $(PNP)MCl^+$ , где наибольшую активность проявляет пинцерный комплекс палладия  $(PNP)PdCl$ .

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты, а именно разработанные электрохимические методы анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами по отношению к органическим

субстратам, открывают новые возможности для анализа электронной структуры и предсказания реакционной способности комплексов переходных металлов на основе пинцерных лигандов по отношению к органическим субстратам.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Kagilev A.A.** Electrochemical generation and in situ EPR- and UV–vis- observation of aminyl-radical diarylamido/bis(phosphine) pincer complexes of Ni, Pd and Pt / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, A.O. Kantyukov, R.B. Zaripov, E.M. Zueva, I.K. Mikhailov, A.B. Dobrynin, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N.V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *J. Electroanal. Chem.* — 2024. — V. 956. — P. 118084.
2. **Kagilev A.A.** The power of in situ spectroelectrochemistry for redox study of organometallic and coordination compounds / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, D.G. Yakhvarov // *J. Solid State Electrochem.* — 2024. — V. 28. — P. 897.
3. Mikhailov I.K. Electrocatalytic radical degradation of 2-aminoethanol by nickel, palladium and platinum complexes bearing non-innocent diarylamido/bis(phosphine) pincer ligand / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, **A.A. Kagilev**, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, G.R. Ganeev, K.R. Khayarov, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N.V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Appl. Magn. Reson.* — 2024. — V. 55. — P. 1323.
4. Gafurov Z.N. Electrochemical methods for synthesis and in situ generation of organometallic compounds / Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, **A.A. Kagilev**, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Coord. Chem. Rev.* — 2021. — V. 60. — P. 129.
5. Gafurov Z.N. Benzothiazole-vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel (II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization / Z.N. Gafurov, E.M. Zueva, G.E. Bekmukhamedov, **A.A. Kagilev**, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, K.R. Khayarov, M.M. Petrova, A.P. Dovzhenko, A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // *J. Organomet. Chem.* — 2021. — V. 949. — P. 121951.
6. Luconi L. Unsymmetrical nickel (PCN) pincer complexes with a benzothiazole side-arm: Synthesis, characterization and electrochemical properties / L. Luconi, G. Tuci, Z.N. Gafurov, G. Mercuri, **A.A. Kagilev**, C. Pettinari, V.I. Morozov, D.G. Yakhvarov, A. Rossin, G. Giambastiani // *Inorg. Chim. Acta* — 2021. — V. 517. — P. 120182.
7. **Кагилев А.А.** Фосфор- и азотсодержащие пинцерные комплексы металлов подгруппы никеля: синтез и применение в гомогенном катализе / А.А. Кагилев, З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов, Д.Г. Яхваров // Книга тезисов. Кластер конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии “Научные стратегии будущего”. Казань, 28 октября – 1 ноября 2024 г. – Казань. – 2024. – С. 115.
8. **Кагилев А.А.** Электрохимическое генерирование, спектральные свойства и реакционная способность радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля / А.А. Кагилев, З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов, В.И. Морозов, И.Ф. Сахапов, Е.И. Гуцул, Н.В. Белкова, Д.Г. Яхваров // Книга тезисов. XIV конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 9-10 апреля 2024 г. – Москва. – 2024. – С. 174.

9. **Кагилев А.А.** Электрохимическое генерирование и спектроскопические свойства комплексов металлов подгруппы никеля с аминил- и феноксил-радикальными пинцерными лигандами / А.А. Кагилев, З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов, В.И. Морозов, И.Ф. Сахапов, Д.Г. Яхваров // Книга тезисов. III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты". Москва, 13-15 ноября 2023 г. – Москва. – 2023. – С. 45.
10. Mikhailov I.K. Benzothiazole- vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, G.E. Bekmukhamedov, **A.A. Kagilev**, E.M. Zueva, A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // Книга тезисов. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg, 2021. Санкт-Петербург, 6-10 сентября 2021 г. – Санкт-Петербург. – 2021. – С. 288.