

УДК 547:546.98:541.128

# СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ОКСАДИТИОЭФИРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. Д. С. Суслов<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Сучкова<sup>b</sup>, М. В. Быкова<sup>a, b</sup>,З. Д. Абрамов<sup>b</sup>, М. В. Пахомова<sup>a, b</sup>, Т. С. Орлов<sup>b</sup>, Т. Н. Бородин<sup>c</sup>, В. И. Смирнов<sup>c</sup><sup>a</sup>ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, НИИ нефте- и углехимического синтеза,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003, Россия<sup>c</sup>ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: suslov@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 22.11.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Синтезированы комплексы никеля с оксидитиоэфирными лигандами состава  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  и  $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $n\text{-Pr}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$ ,  $i\text{-Bu}$ , бензил,  $n\text{-гексил}$ ). Комплексы изучены методами ЯМР и ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС, элементного анализа и квантовой химии в рамках DFT. Обнаружено, что сигналы в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР уширены и смещены вследствие парамагнетизма, обусловленного наличием иона  $\text{Ni}(\text{II})$ . Методом РСА определена кристаллическая структура  $[\text{Ni}(\text{Et}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{Et})(\text{MeCN})\text{Br}_2]$  (**I**). В I координационная сфера никеля характеризуется незначительным искажением октаэдрической геометрии центрального атома, при этом оксидитиоэфирный лиганд координирован тридентатно в меридиональной конфигурации. Установлено, что каталитические системы  $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  или  $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3\}/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  в присутствии добавок  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве промотора в интервале температур от 15 до 35°C обладают высокой каталитической активностью в олигомеризации пропилена. Показано, что при использовании каталитической системы  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ) производительность может достигать  $\text{TON} = 365900$  моль  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{моль Ni}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ , растворитель = 1,2-дихлорэтан) при  $\text{TOF} = 4840 \text{ мин}^{-1}$  и селективности по димерам = 78%. Обсуждены гипотезы маршрутов взаимодействия комплексов  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  и  $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  с алюминийорганическими соединениями в присутствии добавок воды, приводящие к каталитически активным комплексам.

**Ключевые слова:** никель, тиоэфиры, олигомеризация, пропилен, алюминийорганические соединения

DOI: 10.31857/S0453881124060075, EDN: QIZWUP

## ВВЕДЕНИЕ

Олигомеризация этилена и  $\alpha$ -олефинов, катализируемая переходными металлами, является важным классом реакций, который исполь-

зуется в синтезе интермедиатов для химической промышленности. Основные направления их практического применения включают синтезы сомономеров для производства полиолефинов, добавок к моторным топливам, исходных веществ для синтеза ПАВ и пластификаторов [1–7]. После открытия Циглером (Ziegler K.) с сотр. “никель-эффекта” [8, 9] богатая реакционная способность никеля по отношению к ненасыщенным соединениям сделала этот металл чрезвычайно успешным в гомогенно-катализируемой олигомеризации олефинов. В отличие от других катализаторов на основе переходных металлов, таких как титан и хром, никель спосо-

**Сокращения и обозначения:** ДМСО – диметилсульфоксид; асас – ацетилацетонат; Г – гексены; Д – содержание димеров пропилена в смеси продуктов реакции; ДМБ – диметилбутены; МП – метилпентены;  $\text{TON}$  – число оборотов катализатора;  $\text{TOF}$  – частота оборотов;  $A_{\text{ср}}$  – средняя активность каталитических систем; ЭСИ-МС – электрораспыление с масс-спектрометрией; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; ГЖХ-МС – хромато-масс-спектрометрия; РСА – рентгеноструктурный анализ; DFT – теория функционала плотности.

бен олигомеризовать не только этилен, но также пропилен и бутены [4]. Среди гомогенных никелевых катализаторов можно выделить два типа: нейтральные и катионные. Первый тип — однокомпонентные нейтральные арильные комплексы никеля — лежит в основе крупнотоннажного SHOP-процесса олигомеризации этилена [1]. Второй тип катализаторов, представленный комбинацией комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, реализован в промышленных процессах димеризации этилена, пропилена, бутена-1. Димеризация пропилена внедрена компаниями BP (Великобритания, каталитическая система:  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCy}_3$ ,  $x = 1, 2$ ,  $\text{acac}$  — ацетилацетонат [10]), Sumitomo (Япония, каталитическая система:  $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{PCy}_3/\text{AlEt}_3/\text{изопрен}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/1,1,1,3,3,3\text{-гексафторизопропанол}$ ,  $\text{naph}$  — нафтенат [11]) для получения интермедиатов в производстве инсектицидов и ароматизаторов [4], а также французской государственной компанией IFPEN (процесс Dimersol G). Последний промышленный процесс является наиболее крупным из перечисленных и применяются для синтеза высокооктановых добавок к топливу — изогексенов (диматов) [4]. По литературным данным [12–14], как правило, диматы используются после гидрирования или получения из них метиловых эфиров. Однако недавно было показано [15], что в качестве эффективных высокооктановых добавок могут применяться непосредственно изогексены. Каталитические системы процесса Dimersol представлены комплексами Ni(II) в сочетании с  $\text{AlEtCl}_2$  [5] (проприетарные катализаторы, известные под каталожными номерами LC1252 и LC1255 [16], на основании опубликованных данных паспортов безопасности [17] — растворы карбоксилатных комплексов никеля).

В научной литературе описаны многочисленные примеры каталитических систем для низкомолекулярной олигомеризации пропилена, большая часть из которых подробно рассматривается в обзорах [3–5, 18, 19]. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами на основе комплексов Ni(II) и алюминийалкилгалогенидов (или метилалюмоксанов). Наиболее известные из них включают системы на основе саленовых [20], салицилальдегидных [21],  $\alpha$ -нитроацетофеноновых [22],  $\beta$ -дикетонатных [23–25],  $\beta$ -дикетиминатных [26],  $\beta$ -дииминовых [27],  $\pi$ -аллильных [24, 28] и инденильных [29] комплексов никеля(II), а также галогенидных комплексов,

модифицированных  $\alpha$ -дииминовыми [30] и фосфорорганическими лигандами [13, 31–33].

Несмотря на то что соединения серы зачастую выступают в роли каталитических ядов, для димеризации пропилена известен пример применения серосодержащих лигандов ( $\beta$ -дитиодикетонатов никеля) с получением высокоактивных каталитических систем [31, 32, 34] (так называемые катализаторы Мастерса). Также в литературе имеются данные об использовании тридентатных лигандов SNS-типа [35–39] и SOS-типа [40] в комплексах хрома для процессов олигомеризации этилена. Исследования соединений никеля с лигандами SOS-типа на сегодняшний день представлены преимущественно работами координационно-химического направления [41–46], каталитические свойства таких соединений практически не изучены. Ранее [47] нами были синтезированы комплексы палладия с оксидитиоэфирными лигандами состава  $[\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{алкил}$ ). Также было показано [47], что каталитические системы на основе  $[\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Cl}_2]_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  и  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})]\text{BF}_4/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  проявляют активность в реакции полимеризации норборнена и характеризуются относительно высокой устойчивостью при повышенной температуре (до 75°C). В настоящей работе мы сообщаем о синтезе серии новых комплексов никеля общей формулы  $\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } i\text{-Bu, } n\text{-гексил, бензил}$ ), изучении их спектральных, структурных и каталитических свойств в низкомолекулярной олигомеризации пропилена в сочетании с диизобутилалюминий хлоридом в качестве сокатализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона (“О.С.Ч.”, “Арника-Пром-Сервис”) или в вакууме с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Исходные реагенты получали из коммерчески доступных источников (“Acros Organics”, “Sigma-Aldrich”, “ABCR” или “Вектон”). Аргон (“Арника-Пром-Сервис”) перед использованием очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО “Вектон”), KOH (ЗАО “Вектон”) и молекулярными ситами 4Å (“Sigma-Aldrich”). Пропилен полимеризационной степени чистоты переливали

с помощью сильфонного шланга (ООО “Флюид Лайн”) в предварительно откавакумированный лабораторный баллон объемом 1 л и использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир, *n*-пентан и *n*-гексан (ЗАО “Вектон”) очищали перегонкой в атмосфере аргона над натрием, хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан (ЗАО “Вектон”) очищали перегонкой над гидридом кальция. Растворители хранили над цеолитами марки 3Å (“Sigma-Aldrich”), диэтиловый эфир хранили над металлическим натрием при  $T = 6^\circ\text{C}$ . Диизобутилалюминийхлорид перегоняли при пониженном давлении ( $T_{\text{кип}} = 130^\circ\text{C}$ , 5 мм рт. ст.), хранили в ампулах в атмосфере аргона. Для синтеза олигомеров пропилена готовили 1 М раствор  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  в *n*-гексане, который разливали по ампулам объемом не более 5 мл. Ацетилацетон отделяли от технического ацетилацетона, содержащего примеси, фракционной разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения  $132^\circ\text{C}$ . Оксадитиоэфирные лиганды были синтезированы по опубликованным методикам [47].  $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  был синтезирован из  $\text{NiCl}_2$  согласно [48], безводный  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  был получен из  $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  по методу из работы [49],  $\text{NiBr}_2$  был обезвожен сушкой в вакууме при нагревании, образцы безводных  $\text{NiBr}_2$  и  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  хранили в ампулах в атмосфере аргона.

#### Синтез комплексов никеля

**Дибромом(5-окса-2,8-тианонан-кS,кO,кS')никель(II) (Ib).** К раствору лиганда **Ia** (0.25 мл, 0.279 г, 1.74 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.380 г, 1.74 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **Ib** (0.434 г, 66%). Рассчитано для  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 18.73; Н, 3.67; S, 16.66. Найдено: С, 18.78; Н, 3.63; S, 16.35. ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  304.90  $[\text{M}^+ - \text{Br}]$ . УФ (MeCN):  $\lambda = 275$  нм,  $\epsilon = 4260$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.53 (т,  $J = 6.5$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.58 (т, перекрывается с ДМСО,  $J = 6.5$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.05 (с, 6Н,  $\text{CH}_3\text{S}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.41 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 33.56 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 16.03 (с,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2996, 2976, 2917, 2930, 2883, 2856, 2871, 1474, 1462, 1420, 1401, 1359, 1347, 1323, 1316, 1307, 1297, 1290, 1240, 1213, 1204, 1181, 1114, 1084, 1077, 1045, 1035, 1024, 1063, 1115, 992, 1024, 1010, 969, 958, 866, 847, 856, 782, 776, 770, 726, 721, 675, 656.

**Дибромом(6-окса-3,9-дитиаундекан-кS,кO,кS')никель(II) (IIb).** К раствору лиганда **IIa** (0.21 мл, 0.227 г, 1.17 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.256 г, 1.17 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **IIb** (0.327 г, 68%). Рассчитано для  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 23.27; Н, 4.39; S, 15.53. Найдено: С, 23.28; Н, 4.39; S, 15.70. ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  332.93  $[\text{M}^+ - \text{Br}]$ . УФ (MeCN):  $\lambda = 280$  нм,  $\epsilon = 5140$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.54 (т,  $J = 6.2$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.90–2.20 (м, перекрывается с ДМСО, 8Н,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.15 (т,  $J = 7.2$  Гц, 6Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.45 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 30.77 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 25.81 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 15.23 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2982, 2969, 1915, 2926, 2878, 1468, 1455, 1425, 1406, 1380, 1351, 1294, 1268, 1240, 1213, 1205, 1190, 1089, 1045, 975, 1002, 1017, 989, 952, 865, 784, 753, 690, 645.

**Дибромом(7-окса-4,10-дитиатридекан-кS,кO,кS')никель(II) (IIIb).** К раствору лиганда **IIIa** (0.25 мл, 0.254 г, 1.14 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.249 г, 1.14 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **IIIb** (0.414 г, 82%). Рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 27.24; Н, 5.03; S, 14.54. Найдено: С, 27.58; Н, 5.09; S, 14.91. ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  360.96  $[\text{M}^+ - \text{Br}]$ . УФ (MeCN):  $\lambda = 280$  нм,  $\epsilon = 5980$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.52 (т,  $J = 6.1$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.80–2.10 (м, перекрывается с ДМСО, 8Н,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.44 (секстет,  $J = 6.8$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (т,  $J = 6.8$  Гц, 6Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.92 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 34.42 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.73 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 23.44 (с,  $\text{CH}_2$ ), 13.90 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2961, 2928, 2914, 2907, 2874, 1468, 1460, 1415, 1403, 1375, 1351, 1343, 1292, 1304, 1241, 1212, 1203, 1189, 1091, 1055, 1039, 1024, 1005, 991, 952896, 889, 868, 848, 839, 795, 779, 748, 735, 689, 671, 650, 634.

**Дибромом(2,10-диметил-6-окса-3,9-дитиаундекан-кS,кO,кS')никель(II) (IVb).** К раствору лиганда **IVa** (0.25 мл, 1.00 ммоль) в 2 мл MeOH добави-



ли навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.219 г, 1.00 ммоль) и прилили еще 8 мл  $\text{MeOH}$ . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **IVb** (0.354 г, 80%). Рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 27.24; Н, 5.03; S, 14.54. Найдено: С, 27.34; Н, 5.12; S, 14.75. ЭСИ-МС ( $\text{MeCN}$ ):  $m/z$  360.96 [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ]. УФ ( $\text{MeCN}$ ):  $\lambda = 274$  нм,  $\epsilon = 4040$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.54 (т,  $J = 6.6$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.85 (септет,  $J = 6.6$  Гц, 2Н,  $\text{CHS}$ , перекрывается с  $\text{DMSO}$  и  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.64 (т,  $J = 6.5$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.17 (д,  $J = 6.5$  Гц, 12Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.60 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 34.76 (с,  $\text{CHS}$ ), 29.74 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 23.77 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2978, 2965, 2956, 2835, 2919, 2881, 2865, 2873, 1469, 1460, 1443, 1405, 1385, 1368, 1350, 1291, 1257, 1244, 1213, 1294, 1189, 1155, 1092, 1067, 1061, 1053, 1025, 1004, 991, 975, 953, 933, 884, 862, 777, 682, 673, 648, 629.

**Дибромо(8-окса-5,11-дитиапентадекан-кS,кO,кS')никель(II) (Vb).** К раствору лиганда **Va** (0.35 мл, 0.286 г, 1.14 ммоль) в 2 мл  $\text{MeOH}$  добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.249 г, 1.14 ммоль) и прилили еще 8 мл  $\text{MeOH}$ . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **Vb** (0.365 г, 68%). Рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 30.73; Н, 5.59; S, 13.67. Найдено: С, 30.52; Н, 5.50; S, 13.38. ЭСИ-МС ( $\text{MeCN}$ ):  $m/z$  388.99 [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ]. УФ ( $\text{MeCN}$ ):  $\lambda = 280$  нм,  $\epsilon = 4980$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.56 (т,  $J = 6.5$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.80–2.10 (м, перекрывается с  $\text{DMSO}$ , 8Н,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.41 (м, уш., 8Н,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (м, уш., 6Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.49 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 31.78 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.66 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.21 (с,  $\text{CH}_2$ ), 21.65 (с,  $\text{CH}_2$ ), 13.84 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2958, 2928, 2906, 2873, 2860, 1461, 1447, 1420, 1402, 1385, 1380, 1351, 1308, 1292, 1272, 1239, 1230, 1213, 1184, 1175, 1106, 1079, 1054, 1027, 1005, 989, 972, 953, 928, 915, 878, 858, 780, 770, 746, 730, 686, 664, 634.

**Дибромо(2,12-диметил-7-окса-4,10-дитиатридекан-кS,кO,кS')никель(II) (VIb).** К раствору лиганда **VIa** (0.30 мл, 0.293 г, 1.20 ммоль) в 2 мл  $\text{MeOH}$  добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.256 г, 1.20 ммоль)

и прилили еще 8 мл  $\text{MeOH}$ . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **VIb** (0.375 г, 68%). Рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$ : С, 30.73; Н, 5.59; S, 13.67. Найдено: С, 30.26; Н, 5.55; S, 13.48. ЭСИ-МС ( $\text{MeCN}$ ):  $m/z$  388.99 [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ]. УФ ( $\text{MeCN}$ ):  $\lambda = 276$  нм,  $\epsilon = 4390$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  3.56 (т,  $J = 6.6$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.63 (уш., перекрывается с  $\text{DMSO}$  и  $\text{CH}_2\text{S}$ , 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.45 (д,  $J = 7.0$  Гц, 4Н,  $\text{SCH}_2$ ), 1.74 (секстет,  $J = 6.7$  Гц, 2Н,  $\text{CH}$ ), 0.95 (д,  $J = 6.1$  Гц, 12Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.57 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 41.33 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.90 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 28.64 (с,  $\text{CH}$ ), 22.17 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 2974, 2964, 2950, 2931, 2923, 2898, 2868, 1462, 1444, 1417, 1410, 1402, 1380, 1362, 1354, 1326, 1295, 1258, 1240, 1203, 1189, 1165, 1117, 1079, 1093, 1056, 1030, 1020, 1006, 994, 951, 948, 922, 870, 864, 858, 812, 786, 742, 675, 660, 632, 621.

**Дибромо(5-окса-1,9-дифенил-2,8-дитианонан-кS,кO,кS')никель(II) (VIIb).** К раствору лиганда **VIIa** (0.27 мл, 0.310 г, 1.00 ммоль) в 2 мл  $\text{MeOH}$  добавили навеску  $\text{NiBr}_2$  (0.213 г, 1.00 ммоль) и прилили еще 8 мл  $\text{MeOH}$ . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  с получением соединения **VIIb** (0.329 г, 63%). ЭСИ-МС ( $\text{MeCN}$ ):  $m/z$  456.96 [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ]. УФ ( $\text{MeCN}$ ):  $\lambda = 270$  нм,  $\epsilon = 4680$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.31 (с, 10Н, Ph), 3.79 (с, 4Н,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 3.50 (т,  $J = 6.5$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.56 (т,  $J = 6.4$  Гц, перекрывается с  $\text{DMSO}$ , 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  129.16 (с, Ph), 128.63 (с, Ph), 127.09 (с, Ph), 70.03 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 35.80 (с,  $\text{PhCH}_2\text{S}$ ), 30.62 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 3100, 3080, 3057, 3024, 2998, 2987, 2965, 2934, 2881, 2789, 2731, 1600, 1581, 1493, 1465, 1451, 1398, 1410, 1350, 1325, 1290, 1242, 1207, 1193, 1175, 1157, 1083, 1053, 1028, 1004, 968, 950, 930, 916, 892, 960, 842, 803, 780, 769, 706, 654, 618, 592, 563.

**(Ацетилацетонато-к $^2\text{O}$ , O')(5-окса-2,8-дитианонан-кS,кO,кS')никель(II) трифлат (Ic).** К раствору лиганда **Ia** (0.30 мл, 0.321 г, 1.93 ммоль) в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили навеску  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (0.496 г, 1.93 ммоль) и прилили еще 8 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 6.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %)  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (1.93 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до  $V = 2-3$  мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл смеси  $\text{Et}_2\text{O}$  и *n*-пентана (1 : 1 об.). Осадок отфильтровали, промыли  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 10$  мл) и сушили в вакууме в течение 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **Ic** в виде зеленого порошка (0.781 г, 85%). Рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$ : С, 30.46; Н, 4.47; S, 20.33. Найдено: С, 30.01; Н, 4.39; S, 20.21. **Ic** при хранении на воздухе образует кристаллогидрат **Ic**· $2\text{H}_2\text{O}$  (по данным элементного анализа). ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  323.03 [M+]. УФ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_1 = 245$  нм,  $\epsilon_1 = 4850$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_2 = 278$  нм,  $\epsilon_2 = 9620$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_3 = 309$  нм,  $\epsilon_3 = 10900$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  5.4 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 38$  Гц,  $\text{CH}_3$  (асас)), 3.50 (т,  $J = 6.1$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.61 (т, перекрывается с ДМСО,  $J = 6.1$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.12 (с, 6Н,  $\text{CH}_3\text{S}$ ), -12.1 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 33$  Гц, СН (асас)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  70.86 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 33.34 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 15.76 (с,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 3081, 3001, 2951, 2934, 2894, 28672, 1596, 1511, 1452, 1399, 1282, 1260, 1224, 1167, 1157, 1080, 1033, 964, 951, 932, 877, 860, 783, 758, 675, 656, 635, 583.

(Ацетилацетонат- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ )(6-окса-3,9-дитаундекан- $\kappa\text{S}, \kappa\text{O}, \kappa\text{S}'$ )никель(II) трифлат (**IIc**). К раствору лиганда **IIa** (0.22 мл, 0.601 г, 1.20 ммоль) в 1.5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили 3.4 мл раствора  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  (1.20 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.3 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %)  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (1.20 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до  $V = 2-3$  мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном ( $2 \times 10$  мл) и сушили в вакууме в течение 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IIc** в виде зеленого порошка (0.503 г, 84%). Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$ : С, 33.55; Н, 5.03; S, 19.19. Найдено: С, 33.82; Н, 5.26; S, 19.10. ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  351.06 [M+]. УФ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_1 = 245$  нм,  $\epsilon_1 = 5490$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_2 = 280$  нм,  $\epsilon_2 = 12000$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_3 = 309$  нм,  $\epsilon_3 = 12800$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  5.3 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 45$  Гц,  $\text{CH}_3$ (асас)), 3.39 (т,  $J = 6.2$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{OSCH}_2$ ), 2.52 (т,  $J = 6.2$  Гц, перекрывается с ДМСО, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.41 (т,  $J = 6.8$  Гц, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.01 (т,  $J = 6.8$  Гц, 6Н,

$\text{CH}_3$ ), -12.1 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 54$  Гц, СН(асас)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  70.94 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 30.99 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 26.04 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 15.74 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 3083, 2994, 2979, 2968, 2938, 2931, 2890, 2867, 1590, 1520, 1462, 1441, 1394, 1379, 1306, 1279, 1271, 1254, 1237, 1214, 1172, 1167, 1084, 1075, 1063, 1041, 1024, 1008, 978, 952, 928, 783, 761, 692, 673, 637, 583.

(Ацетилацетонат- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ )(7-окса-4,10-дитаатридекан- $\kappa\text{S}, \kappa\text{O}, \kappa\text{S}'$ )никель(II) трифлат (**IIc**). К раствору лиганда **IIa** (0.26 мл, 0.259 г, 1.16 ммоль) в 2.5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили 3.3 мл раствора  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  (1.16 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.2 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %)  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (1.16 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили в вакууме до  $V = 2-3$  мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном ( $2 \times 10$  мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IIc** в виде зеленого порошка (0.522 г, 85%). Рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$ : С, 36.31; Н, 5.52; S, 18.17. Найдено: С, 36.21; Н, 5.46; S, 18.10. ЭСИ-МС (MeCN):  $m/z$  379.09 [M+]. УФ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_1 = 245$  нм,  $\epsilon_1 = 4060$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_2 = 281$  нм,  $\epsilon_2 = 8870$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ,  $\lambda_3 = 309$  нм,  $\epsilon_3 = 9600$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  5.31 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 45$  Гц,  $\text{CH}_3$ (асас)), 3.42 (уш., 4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.57 (уш., перекрывается с ДМСО, 4Н,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.45, (с, уш., 4Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (с, уш., 4Н,  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (с, уш., 6Н,  $\text{CH}_3$ ), -12.0 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 54$  Гц, СН(асас)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  70.91 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 34.29 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.39 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 23.38 (с,  $\text{CH}_2$ ), 13.88 (с,  $\text{CH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (56 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 40°C):  $\delta$  -77.66 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$ ): 3081, 2962, 2931, 2915, 2875, 1584, 1521, 1461, 1448, 1403, 1279, 1256, 1231, 1170, 1111, 1091, 1041, 952, 934, 867, 841, 793, 777, 764, 691, 675, 639, 583.

(Ацетилацетонат- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ )(2,10-диметил-6-окса-3,9-дитаундекан- $\kappa\text{S}, \kappa\text{O}, \kappa\text{S}'$ )никель(II) трифлат (**IVc**). К раствору лиганда **IVa** (0.45 мл, 1.97 ммоль) в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили навеску  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  (0.507 г, 1.97 ммоль) и прилили еще 8 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 7.0 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %)  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (1.97 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, после чего упарили в вакууме до  $V = 2-3$  мл. Катионный комплекс высадили из раствора 30 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Оса-

док отфильтровали, промыли Et<sub>2</sub>O (2 × 15 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IVc** в виде зеленого порошка (0.856 г, 82%). Рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>NiO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>: С, 36.31; Н, 5.52; S, 18.17. Найдено: С, 36.32; Н, 5.46; S, 18.15. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 379.09 [M<sup>+</sup>]. УФ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>1</sub> = 246 нм, ε<sub>1</sub> = 3950 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>2</sub> = 280 нм, ε<sub>2</sub> = 9270 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>3</sub> = 310 нм, ε<sub>3</sub> = 9190 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 5.3 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 45 Гц, CH<sub>3</sub>(асас)), 3.39 (уш., 4Н, CH<sub>2</sub>O), 2.74 (уш., 2Н, CHS), 2.53 (уш., 4Н, перекрывается с ДМСО, CH<sub>2</sub>S), 1.06 (уш., 12Н, CH<sub>3</sub>), -12.2 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 55 Гц, CH(асас)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 71.26 (с, CH<sub>2</sub>O), 35.37 (с, CHS), 30.36 (с, CH<sub>2</sub>S), 24.45 (с, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (56 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ -77.67 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см<sup>-1</sup>): 3080, 3002, 2987, 2967, 2948, 2930, 2889, 2867, 1595, 1529, 1464, 1449, 1396, 1384, 1368, 13122, 1279, 1267, 1253, 1237, 1212, 1209, 1177, 1161, 1076, 1041, 1022, 1009, 995, 956, 927, 873, 855, 790, 77, 762, 686, 671, 637, 581.

(Ацетилацетонато-κ<sup>2</sup>O, O')(8-окса-5,11-дити-апентадекан-κS,κO,κS')никель(II) трифлат (**Vc**). К раствору лиганда **Vc** (0.24 мл, 0.97 ммоль) в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавили 2.9 мл раствора Ni(асас)<sub>2</sub> (0.97 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.5 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (0.97 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 12 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **Vc** в виде зеленого порошка (0.433 г, 80%). Рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>NiO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>: С, 38.79; Н, 5.97; S, 17.26. Найдено: С, 38.99; Н, 6.00; S, 17.34. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 407.12 [M<sup>+</sup>]. УФ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>1</sub> = 245 нм, ε<sub>1</sub> = 5710 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>2</sub> = 279 нм, ε<sub>2</sub> = 13140 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>3</sub> = 310 нм, ε<sub>3</sub> = 13730 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 5.2 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 45 Гц, CH<sub>3</sub>(асас)), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH<sub>2</sub>O), 2.43 (м, уш., 4Н, CH<sub>2</sub>S), 2.36 (м, уш., 4Н, CH<sub>2</sub>S), 1.22 (уш., 8Н, CH<sub>2</sub>), 0.68 (уш., 6Н, CH<sub>3</sub>), -12.2 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 55 Гц, CH(асас)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 191 (уш., Δν<sub>1/2</sub> ≈ 50 Гц, CH<sub>3</sub>(асас)), 139 (уш., Δν<sub>1/2</sub> ≈ 60 Гц, CH(асас)) 70.47 (с, CH<sub>2</sub>O), 31.75 (с, CH<sub>2</sub>S), 31.34 (с, CH<sub>2</sub>S), 30.88 (с, CH<sub>2</sub>), 21.48 (с, CH<sub>2</sub>), 13.65 (с, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (56 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ -77.77 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см<sup>-1</sup>): 3084, 2961, 2934, 2875, 2864, 1592, 15222, 1464, 1521, 1387, 1309, 1277,

1268, 1249, 1234, 1225, 1170, 1098, 1080, 1037, 1008, 953, 970, 931, 873, 864, 797, 769, 760, 695, 673, 666, 653, 637, 582.

(Ацетилацетонато-κ<sup>2</sup>O, O')(2,12-диметил-7-окса-4,10-дитиатридекан-κS,κO,κS')никель(II) трифлат (**VIc**). К раствору лиганда **VIa** (0.24 мл, 1.10 ммоль) в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавили 4.7 мл раствора Ni(асас)<sub>2</sub> (1.10 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (1.10 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **VIc** в виде зеленого порошка (0.453 г, 74%). Рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>NiO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>: С, 38.79; Н, 5.97; S, 17.26. Найдено: С, 38.56; Н, 6.04; S, 17.10. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 407.12 [M<sup>+</sup>]. УФ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>1</sub> = 246 нм, ε<sub>1</sub> = 6060 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>2</sub> = 282 нм, ε<sub>2</sub> = 14270 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>3</sub> = 308 нм, ε<sub>3</sub> = 16270 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 5.2 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 45 Гц, CH<sub>3</sub>(асас)), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH<sub>2</sub>O), 2.44 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH<sub>2</sub>S), 2.27 (д, 6.4 Гц, 4Н, CH<sub>2</sub>S), 1.52 (септет, 6.4 Гц, 2Н, CH), 0.9–0.5 (м, 12Н, CH<sub>3</sub>), -12.1 (уш., Δν<sub>1/2</sub> = 60 Гц, CH(асас)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 40°C): δ 70.91 (с, CH<sub>2</sub>O), 41.43 (с, CH<sub>2</sub>S), 32.00 (с, CH<sub>2</sub>S), 28.94 (с, CH), 22.39 (с, CH<sub>3</sub>). ИК (KBr таблетка, см<sup>-1</sup>): 3082, 2954, 2926, 2869, 2595, 1522, 1460, 1449, 1404, 1370, 1279, 1255, 1230, 1170, 11116, 1108, 1094, 1041, 1024, 1007, 991, 935, 869, 857, 813, 792, 763, 695, 673, 640, 583.

(Ацетилацетонато-κ<sup>2</sup>O, O')(5-окса-1,9-дифенил-2,8-дитианонан-κS,κO,κS')никель(II) трифлат (**VIIc**). К раствору лиганда **VIIa** (0.46 мл, 1.61 ммоль) в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавили навеску Ni(асас)<sub>2</sub> (0.413 г, 1.61 ммоль) и прилили еще 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 5.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (1.61 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **VIIc** в виде зеленого порошка (0.899 г, 89%). ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 475.09 [M<sup>+</sup>]. УФ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>1</sub> = 245 нм, ε<sub>1</sub> = 4771 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>2</sub> = 280 нм, ε<sub>2</sub> = 8797 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, λ<sub>3</sub> = 304 нм,



$\epsilon_3 = 8541 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.07 (с, 10H, Ph), 5.2 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 40 \text{ Гц}$ ,  $\text{CH}_3(\text{асас})$ ), 3.55 (с, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 3.26 (т, 6.0 Гц, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.33 (т, 6.0 Гц, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ),  $-12.3$  (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 45 \text{ Гц}$ ,  $\text{CH}(\text{асас})$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  129.25 (с, Ph), 128.74 (с, Ph), 127.21 (с, Ph), 70.20 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 35.93 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 30.73 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). ИК (KBr таблетка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3083, 3059, 3027, 3000, 2952, 2915, 2856, 2788, 1597, 1575, 1520, 1494, 1452, 1406, 1279, 1253, 1230, 1170, 1107, 1072, 1040, 934, 792, 763, 702, 639, 582.

**(Ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ )(10-окса-7,13-дитианонадекан- $\kappa\text{S}, \kappa\text{O}, \kappa\text{S}'$ )никель(II) трифлат (VIIIc).** К раствору лиганда VIIIa (0.24 мл, 0.75 ммоль) в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили 2.3 мл раствора  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  (0.75 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 2.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %)  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (0.75 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до  $V = 2\text{--}3 \text{ мл}$ . К реакционной смеси добавили 15 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и полученную смесь убрали на 12 ч в морозильную камеру ( $-18^\circ\text{C}$ ), выделенный осадок сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса VIIIc в виде зеленого порошка (0.440 г, 95%). Рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$ : С, 43.08; Н, 6.74; S, 15.68. Найдено: С, 43.32; Н, 6.81; S, 15.64. ЭСИ-МС ( $\text{MeCN}$ ):  $m/z$  463.19 [ $\text{M}^+$ ]. УФ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_1 = 245 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_1 = 4040 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_2 = 279 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_2 = 9340 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_3 = 310 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_3 = 8770 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  5.3 (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 40 \text{ Гц}$ ,  $\text{CH}_3(\text{асас})$ ), 3.42 (т, 6.5 Гц, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.80–2.10 (м, 8H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.75–0.90 (м, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.73 (т, 4.7 Гц, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $-12.2$  (уш.,  $\Delta\nu_{1/2} = 50 \text{ Гц}$ ,  $\text{CH}(\text{асас})$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (15 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  70.99 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 32.33 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31.56 (с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 30.08 (с,  $\text{CH}_2$ ), 28.58 (с,  $\text{CH}_2$ ), 22.73 (с,  $\text{CH}_2$ ), 14.59 (с,  $\text{CH}_3$ ). ИК (KBr таблетка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3087, 2969, 2927, 2871, 2857, 1495, 1578, 1520, 1468, 1450, 1406, 1279, 1262, 1230, 1170, 1094, 1041, 1025, 934, 874, 864, 802, 764, 686, 673, 659, 641, 588, 582.

#### Каталитические эксперименты

В предварительно прогретый в течение 2 ч при  $150^\circ\text{C}$  и охлажденный в атмосфере аргона реакционный термостатируемый сосуд загружали последовательно навеску комплекса никеля, растворитель. Затем насыщали смесь пропиленом и добавляли шприцом раствор диизобутилла алюминий хлорида в гексане, при необходимости

вводили воду в качестве промотора микрошприцом. Сосуд закрывали пробкой и при интенсивном встряхивании на автоматическом встряхивателе (или при интенсивном перемешивании шестилепестковым магнитным якорем (типа звезда) на магнитной мешалке) пропускали пропилен поддерживая давление 1 бар. Скорость поглощения пропилена реакционной смесью измеряли с помощью цифрового датчика скорости потока Omron MMC серии D6F (LPG) (“Omron”, Япония). Датчик предварительно калибровали с использованием лабораторной волюмометрической установки, полученные данные соответствовали номограмме в паспорте прибора. По окончании опыта реакционную смесь взвешивали, катализатор разлагали водой, отделяли органический слой, который затем сушили над хлористым кальцием, продукты олигомеризации анализировали с помощью ГЖХ и ГЖХ-МС. Расчет процентного содержания димеров проводили по методу внутреннего стандарта, используя факторы отклика для гексена-1, соотношения изогексенов определяли по методу внутренней нормализации, детектор — ДИП. Время удерживания компонентов определяли по стандартам (гексен-1, 4-метилпентен-2 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), а также по известным [50] индексам Ковача для полидиметилсилоксановых капиллярных колонок. Для дополнительного подтверждения состава димеров было выполнено выделение продуктов димеризации методом фракционной перегонки, фракция с температурой кипения  $50\text{--}75^\circ\text{C}$ , содержащая преимущественно смесь изогексенов, была проанализирована методом  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР. По результатам анализа спектральных данных путем сравнения со спектрами индивидуальных соединения, сообщенных в спектральной базе данных органических соединений (SDBS) Национального института передовых промышленных наук и технологий (Япония) был определен детальный состав продуктов димеризации (мас. %): 3.7% гексен-3(*цис* + *транс*), 10.9% гексен-2(*транс*), 2.8% гексен-2(*цис*), 36.5% 4-метилпентен-2(*транс*), 5.4% 4-метилпентен-2(*цис*), 1.9% 4-метилпентен-1, 28.4% 2-метилпентен-2, 3.5% 2-метилпентен-1, 1.9% 2,3-диметилбутен-2, 4.9% 2,3-диметилбутен-1. Для сравнения оценка по данным ГЖХ: 3.2% гексен-3(*цис* + *транс*), 13.9% гексен-2(*транс*), 2.7% гексен-2(*цис*), 36.3% 4-метилпентен-2(*транс*), 5.5% 4-метилпентен-2(*цис*), 1.6% 4-метилпентен-1, 27.1% 2-метилпентен-2, 2.7% 2-метилпентен-1, 1.8% 2,3-диметилбутен-2, 5.0% 2,3-диметилбутен-1.

### Методы анализа

Газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ) реакционных смесей проводили на приборе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, колонка ВРХ-5, длина колонки 30 м). Хромато-масс-спектрометрию (ГЖХ-МС) образцов осуществляли на приборе QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония, капиллярная колонка GSBP-5MS, длина колонки — 30 м). Спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР регистрировали на спектрометре X-Pulse (“Oxford Instruments”, Великобритания) при 40°C. Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  частота регистрации составляла 59.9 МГц. Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР относили, используя бензол в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры записывали на спектрометре ФТ-801 (“Инфраклюм”, Россия).

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **IIb**·MeCN и  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$  (**IX**) получены на монокристалльном дифракто-

метре D8 VENTURE (“BRUKER”, Германия) с детектором PHOTON 100 CMOS с применением монохроматического  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования узких фреймов. Полученные массивы данных обрабатывали в графической оболочке Olex2 [51], кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с использованием программы ShelXS [52] и уточнены полноматричным МНК по программе XL [52]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении с помощью программы SHELX [53]. Поправка на поглощение была учтена с применением метода multi-scan по программе SADABS [54]. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **IIb**·MeCN и **IX**

Соединение	<b>IIb</b> ·MeCN	<b>IX</b>
Номер CCDC	2277439	2277438
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NOS}_2\text{NiBr}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ni}, 2\text{Br}$
$M_r$ , г/моль	453.93	372.70
Сингония, пр. гр.	моноклинная, $P2_1/n$	моноклинная, $P2_1/c$
$a, b, c$ , Å	7.6291(4), 11.1237(7), 20.2361(12)	6.8917(5), 12.4132(10), 7.9148(6)
$\beta$ , град	99.506(2)	111.252(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1693.73(17)	631.05(8)
$Z$	4	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.780	1.961
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.096	7.858
Излучение $\lambda$ , Å	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073)	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073)
Температура, К	273(2)	100(2)
$F(000)$	904	364
Размер кристалла, мм	$0.60 \times 0.19 \times 0.17$	$0.60 \times 0.55 \times 0.50$
Область сканирования по $2\theta$ , град	2.73–30.18	3.17–30.07
Диапазон индексов $hkl$	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 28$	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-10 \leq l \leq 11$
$N_{hkl}$ измеренных/независимых	31536/5014 [ $R_{\text{int}} = 0.1124$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0833$ ]	9858/1842 [ $R_{\text{int}} = 0.0760$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0547$ ]
Число уточняемых параметров	157	64
Добротность по $F^2$	1.009	1.078
$R_1/wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0523/0.1018	0.0678/0.1948
$R_1/wR_2$ (по всем отражениям)	0.0895/0.1193	0.0732/0.2033
Полнота сборки, %	99.9	99.5
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.95/–1.08	1.76/–2.25



данных (CCDC №2 277439, № 2277438; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Структуры исследованных соединений оптимизировали в рамках программного пакета ORCA [55, 56] (версия 5.0.3) в приближении DFT-BP86 [57, 58] с помощью алгоритма RI (resolution of the identity approximation) [59] и учетом дисперсионных поправок по методу Гримме (D3BJ) [60, 61], а также (в зависимости от задачи) с учетом растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) или окружения полярного кристалла ( $\epsilon = \infty$ ) в рамках модели CPCM. Для расчетов оптимальной геометрии использовали базисные наборы Карлсруэ [62, 63] def2-SVP (C, H, O, F), def2-TZVP (S, Br, Ni). Применимость функционала BP86 для предсказания структур соединений переходных металлов хорошо известна [64–70].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез дибромидных комплексов никеля(II)

При взаимодействии в метаноле безводного дибромид никеля(II) с эквивалентным количеством оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIa**) были синтезированы комплексы никеля **Ib–VIIb** (схема 1) в виде порошков желтого цвета. Новые металлокомплексы охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа. При использовании SOS-лиганда с *n*-гексильным заместителем у атома серы (**VIIa**) выделить **Ni(VIIa)Br<sub>2</sub>** в чистом виде не удалось.

Для **Ib** в форме моносолювата (MeCN) был получен пригодный для анализа монокристалл и определена кристаллическая и молекулярная структура по данным РСА. Обсуждаемое соединение кристаллизуется в пространственной

группе  $P2_1/n$  моноклинной сингонии. В комплексе **Ib·MeCN** (рис. 1) атом Ni(II) координирован лежащими в вершинах искаженного октаэдра двумя аксиально расположенными атомами брома, одним атомом кислорода и двумя атомами серы оксадитиоэфирного лиганда в меридиональной конфигурации, а также атомом азота ацетонитрила. Выходы атомов серы (S1 и S2) из усредненной по методу наименьших квадратов плоскости Ni–Ni1–S1–O1–S2 не превышают 0.116 Å, а угол между обсуждаемой плоскостью и плоскостью Br1–Ni1–Br2 близок к прямому (89.59°). Аналогичный тип меридиональной конформации оксадитиоэфирного лиганда по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) сообщали для хлоридного комплекса хрома(III) Cr(**IIa**)Cl<sub>3</sub> [40], в тоже время для хлоридных комплексов палладия(II) наблюдалось [47] образование биядерных комплексов состава [Pd( $\mu$ - $\kappa^2$ S,S-**IVa**)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Для структуры **Ib·MeCN** можно отметить, что два *транс*-расположенных атома Br образуют с никелем валентный угол близкий к 180° (178.34(2)°), а  $\angle$ S2–Ni1–S1 сжат до 162.89(4)°. Это коррелирует с отклонением от идеального значения (90°) углов захвата двух хелатных колец O–Ni–S в среднем до 82.66°. При этом валентные углы S–Ni–N нехелатных фрагментов превышают 90° и составляют в среднем 97.41°. Обращают на себя внимание длины связей Ni1–S1 и Ni1–S2, равные 2.4462(10), 2.4456(10) Å соответственно. Они оказываются несколько длиннее расстояния, рассчитанного из ковалентных радиусов Ni и S (2.29 Å) [71]. Как видно из сравнения с литературными данными, для комплексов никеля(II) с макроциклическими лигандами (табл. 2), содержащими аналогичные оксадитиоэфирные структурные фрагменты, расстояние Ni–S в **Ib·MeCN** действительно

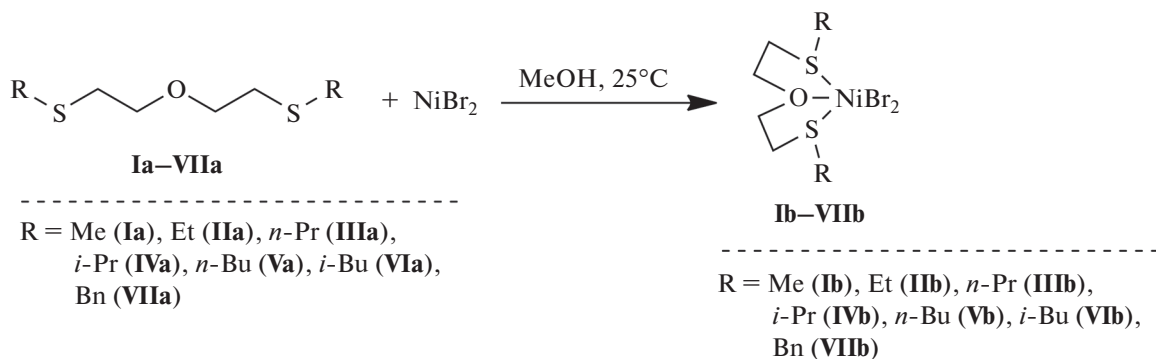


Схема 1. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих бромидных комплексов никеля(II).

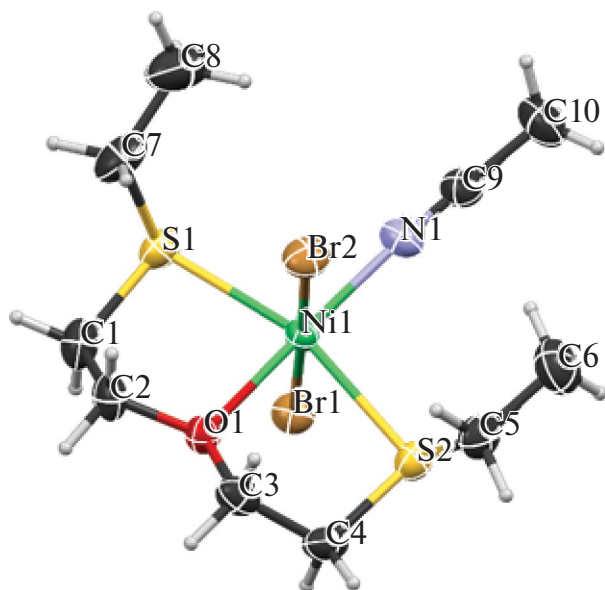


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **IIb**·MeCN по данным PCA, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

удлинено по сравнению с типичными значениями. Однако, например, в кристаллических структурах *bis*(1,5-дитиаацклооктан)никель(II) хлорида ( $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{cp}} = 2.488 \text{ \AA}$ ) [72] и в  $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}][\text{BF}_4]$  ( $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{cp}} = 2.451 \text{ \AA}$ ,  $\text{L}^1 = 5\text{-окса-2,8-дитиа[9](2,9)-1,10-фенантролинофан}$ ) [46] длины связей  $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{cp}}$  близки к таковым в **IIb**·MeCN. Значение длины связи  $l(\text{Ni1}-\text{O1}) = 2.106(2) \text{ \AA}$  в **IIb**·MeCN типично (табл. 2).

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии для модели молекулы **IIb**·MeCN (BP86-D3/def2-TZVP/CPCM) с использованием стартовой геометрии металлокомплекса из данных PCA показали хорошую сходимость полученных геометрических параметров координационного полиэдра для высокоспиновой кон-

фигурации молекулы ( $S = 1$ ):  $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{cp}} = 2.410 \text{ \AA}$  ( $\delta_l = 1.2\%$ ),  $l(\text{Ni}-\text{O}) = 2.122 \text{ \AA}$  ( $\delta_l = 0.8\%$ ). Расчет геометрии для синглетного состояния ( $S = 0$ ) обсуждаемой молекулы продемонстрировал сжатие длин связей Ni–S в среднем до  $2.245 \text{ \AA}$  ( $l(\text{Ni}-\text{O}) = 2.255 \text{ \AA}$ ), а также диссоциацию ацетонитрильного лиганда  $l(\text{Ni}-\text{N}) = 3.713 \text{ \AA}$  с образованием пятикоординационного центрального иона, не наблюдаемого в результатах PCA. В энергетическом смысле состояние молекулы **IIb**·MeCN со спином  $S = 1$  по DFT-расчетам выгоднее на  $\Delta G^\circ_{298} = 12.1 \text{ ккал/моль}$ .

Данные, полученные методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектроскопии (см. Экспериментальную часть, а также файл с дополнительной информацией к статье) для соединений **Ib–VIIb** в ДМСО- $d_6$ , не противоречат структуре, представленной на схеме 1. Отнесение сигналов в ряде случаев дополнительно подтверждено  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY и  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 экспериментами. Во всех спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР **Ib–VIIb** наблюдается триплет с  $J = 6.1\text{--}6.6 \text{ Гц}$  в области  $3.5\text{--}3.6 \text{ м. д.}$ , который характеризует четыре атома водорода мостиковой эфирной группы  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ . Сигналы от атомов водорода структурного фрагмента  $-\text{SCH}_2-$  проявляются группой мультиплетов в диапазоне  $2.1\text{--}2.9 \text{ м. д.}$  Резонансы в спектрах ЯМР уширены вследствие парамагнетизма иона  $\text{Ni}(\text{II})$ , а также возможного наличия изомерных форм, отличных от структуры на рис. 1. Как видно из рис. 2 (показано на примере **IIb**), в растворе ДМСО для каждого из соединений **Ib–VIIb** можно представить 32 изомера, которые различаются ориентацией группы  $-\text{S}-\text{R}$  (инвертомеры), атомов Br в октаэдрической структуре центрального атома (в *цис*- или *транс*-положении), меридиональным или фасциальным расположением SOS-атомов оксадитиоэфирного лиганда,

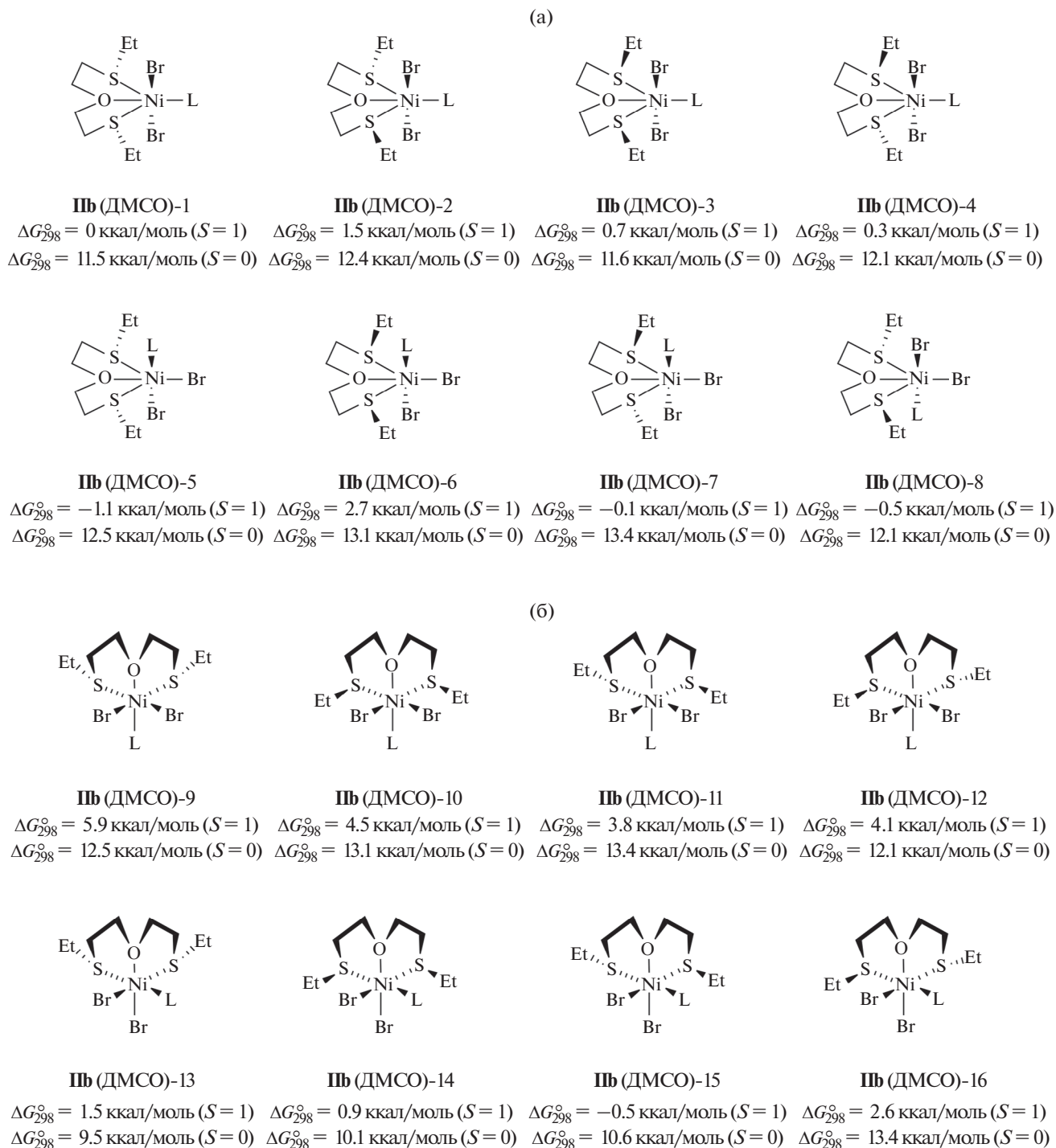
Таблица 2. Длины связей Ni–S и Ni–O в некоторых комплексах никеля

Комплекс*	$l(\text{Ni}-\text{S}), \text{ \AA}$	$l(\text{Ni}-\text{O}), \text{ \AA}$	Ссылка
$[\text{Ni}(\text{9S}_2\text{O}_2)][\text{BF}_4]_2$	2.370(2), 2.396(4)	2.396(4)	[45]
$[\text{Ni}(\text{18S}_4\text{O}_2)][\text{BF}_4]_2$	2.360(3), 2.403(3), 2.384(3), 2.386(3)	2.067 (7), 2.072(7)	[45]
$[\text{Ni}(\text{10S}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$	2.353(2), 2.390(2)	2.115(5)	[44]
$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}][\text{BF}_4]$	2.4371(13), 2.4633(13)	2.159(3)	[46]
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(t\text{-CO})(\text{L}^2)\text{-Ni}(\text{dppe})][\text{PF}_6]$	2.2508(16), 2.2371(15), 2.3884(16), 2.2465(16)	2.345(4), 2.345(4)	[98]

\* $\text{9S}_2\text{O}$  – 1-окса-4,7-дитиаацклононан;  $\text{18S}_4\text{O}_2$  – 1,10-диокса-4,7,13,16-тетратиаацкло-октадекан;  $\text{10S}_2\text{O}$  – 1-окса-4,8-дитиаацклодекан;  $\text{L}^1$  – 5-окса-2,8-дитиа[9](2,9)-1,10-фенантролинофан;  $\text{L}^2$  –  $\mu^1\kappa^2\text{SS:2}\kappa^3\text{SSO}-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}$ ;  $\text{C}_5\text{Me}_5$  – 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил.

а также триплетным или синглетным электронным состоянием иона Ni(II). Среди них по данным DFT-расчетов для **IIb** энергетически более устойчивыми являются изомеры со спином  $S=1$  в меридиональной конфигурации (рис. 2а).

Анализ комплексов методом ЭСИ-МС показал наличие интенсивных молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, которые могут быть отнесены к мооядерным комплексным катионам типа  $[M-Br]^+$  в растворе, соот-



**Рис. 2.** Возможные изомеры для **IIb** в растворе ДМСО с “меридиональным” (а) или “фасциальным” (б) расположением SOS-атомов оксидитиозефирного лиганда; L – молекула ДМСО; для молекул **IIb** с  $S=0$  наблюдается диссоциация ДМСО из координационной сферы переходного металла;  $\Delta G_{298}^{\circ}$  оценено по данным DFT с использованием дискретно-континуальной модели для растворителя (BP86-D3/def2-TZVP, CPCM).



ношение интенсивностей пиков соответствует природному соотношению изотопов Ni [73], дополнительное расщепление спектральных линий обусловлено изотопами Br (см. файл с дополнительной информацией к статье). Однако, например, в масс-спектре комплекса **IVb** также присутствуют минорные пики, которые могут быть отнесены к координационным димерам (для  $[(\text{IVb})_2\text{-Br}]^+ m/z = 800.85$ ) и более тяжелым олигомерам.

Весьма информативными являются данные ИК-спектроскопии для обсуждаемых металлокомплексов. Особенности ИК-спектров для **Ib–VIIb** рассмотрим на примере комплекса **IVb** с изопропильным заместителем в боковой цепи лиганда в сравнении с ИК-спектром исходного лиганда **IVa** (рис. 3). В области  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний C–H-связей  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}$ -групп. В спектре **IVa** валентные антисимметричные C–H-колебания  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OCH}_2$ -групп проявляются полосой  $2960\text{ см}^{-1}$ , а  $\text{SCH}_2$ -групп – уширенной полосой  $2924\text{ см}^{-1}$ . Повышенные значения частоты колебаний метильных групп обусловлены влиянием атома серы, которое существенно ослабевает по мере увеличения длины цепи (табл. 3). К колебаниям C–H-связей в  $\text{CH}$ -фрагменте изопропилового заместителя можно отнести плечо  $2897\text{ см}^{-1}$ . Симметричным C–H-колебаниям в этих группах соответствует полоса  $2866\text{ см}^{-1}$ . При координации лиганда атомом никеля затрудняется свободное вращение лиганда, поэтому наблюда-

ется смещение полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от CH}_3)$  в область больших частот и ее расщепление на две полосы  $2978$  и  $2965\text{ см}^{-1}$ , при этом наблюдаемая полоса на  $2956\text{ см}^{-1}$  относится к  $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от OCH}_2)$ . Этот эффект пропадает с увеличением длины цепи заместителя (табл. 3). Антисимметричные колебания  $\text{SCH}_2$ -групп в таком случае соответствуют двум полосам двумя полосами  $2935$  и  $2919\text{ см}^{-1}$ . Симметричные же колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{C–H})$  в этих группах также реагируют на координацию к металлу, однако не столь сильно, поэтому в спектре это проявляется появлением плеч при  $2880\text{ см}^{-1}$  и при  $2874\text{ см}^{-1}$  на полосе  $2866\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре **IVa** присутствует плечо при  $1477\text{ см}^{-1}$  и широкая полоса  $1460\text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным ножничным колебаниям  $\text{OCH}_2$ -групп. При координации к атому металла происходит существенное увеличение интенсивности первой, и в спектре регистрируются две полосы  $1469$  и  $1460\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Ножничные деформационные колебания  $\text{SCH}_2$ -групп находятся ниже по частоте благодаря соседству с тяжелым атомом серы и проявляются в спектре свободного лиганда полосами  $1427$  и  $1405\text{ см}^{-1}$ . При образовании комплекса никеля с **IVa** интенсивность этих полос колебаний существенно возрастает, а частота снижается, что приводит к их вырождению в одну уширенную полосу  $1405\text{ см}^{-1}$ . Также в спектре оксадитиоэфира **IVa** наблюдается самая интенсивная полоса от валентных антисимметричных колебаний C–O–C-связей с частотой  $1103\text{ см}^{-1}$ . Смещение этой полосы в спектре комплекса до  $1092\text{ см}^{-1}$

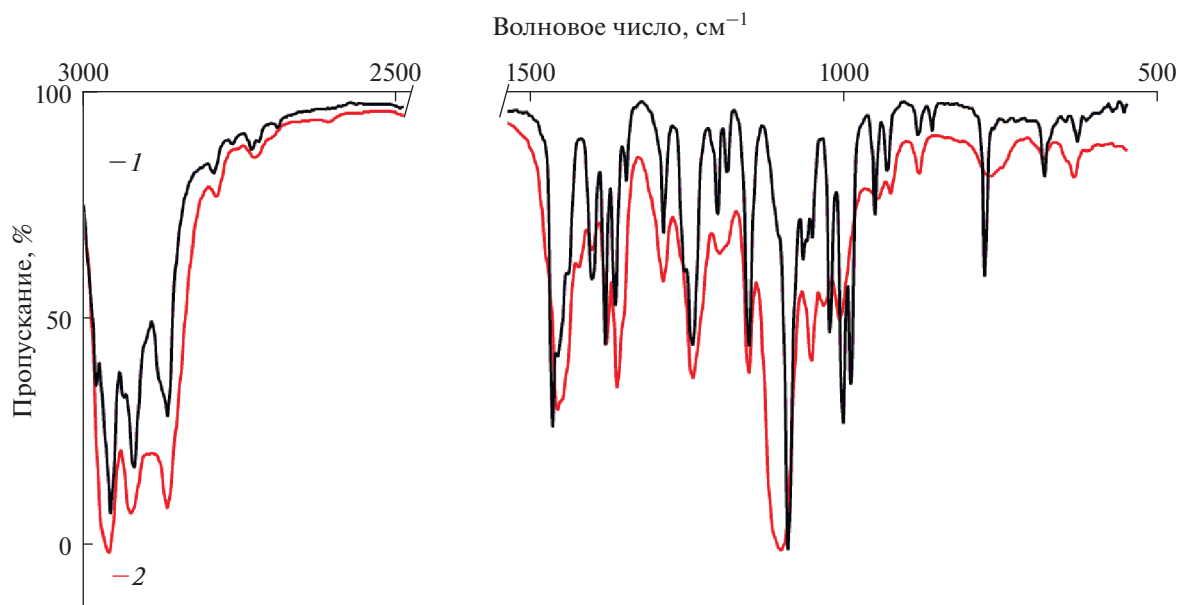


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – комплекса **IVb** (таблетка, KBr), 2 – свободного лиганда **IVa** (тонкая пленка, KBr).

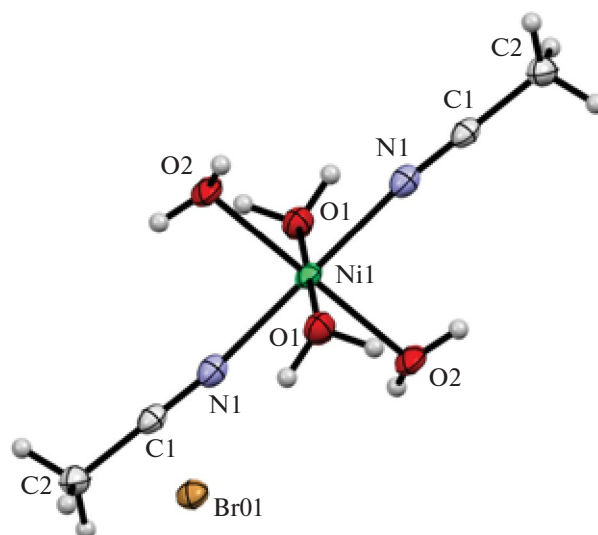
**Таблица 3.** Характерное смещение полос  $\nu_{as}(\text{C}-\text{H}$  от  $\text{CH}_3$ -групп) при координации оксадитиоэфиров к атому никеля

Лиганд	$\nu_L, \text{см}^{-1}$	Комплекс	$\nu_c, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{cp}, \text{см}^{-1}$
<b>Ia</b>	2973	<b>Ib</b>	2996, 2976	12
<b>IIa</b>	2963	<b>IIb</b>	2982, 2969	13
<b>IIIa</b>	2960	<b>IIIb</b>	2961	1
<b>IVa</b>	2959	<b>IVb</b>	2979, 2964	12
<b>Va</b>	2956	<b>Vb</b>	2957	1
<b>VIa</b>	2956	<b>VIb</b>	2974, 2961	10

однозначно подтверждает координацию лиганда к металлу через атом кислорода. Интересно отметить, что в спектре комплекса **IVb** проявляется плечо при  $1109 \text{ см}^{-1}$ , которое было скрыто за интенсивной полосой  $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  свободного дитиоэфира. Детальный анализ, в том числе на основании DFT-моделей, позволяет отнести его к крутильным колебаниям  $\text{SCH}_2$ -групп. Кроме того, наблюдаемые полосы симметричных валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей также чувствительны к координации лиганда металлом: относительно слабая полоса  $1035 \text{ см}^{-1}$  возрастает по интенсивности и смещается в спектре комплекса **IVb** в область низких частот (на  $10 \text{ см}^{-1}$ ).

Полоса  $1055 \text{ см}^{-1}$  в спектре **Iva**, относящаяся к деформационным колебаниям метильных групп  $\delta(\text{HCH}$  от  $\text{CH}_3$  в *i*-Pr), сопряженных со скелетные колебания  $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}$  в *i*-Pr), в спектре комплекса расщепляется на  $1067$ ,  $1061$  и  $1053 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в данной области спектра регистрируются полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{C}$ -связей с различным участием в них сопряженных валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$ - и  $\text{C}-\text{S}$ -связей. Если для свободного лиганда эти колебания проявляются полосой  $1010 \text{ см}^{-1}$ , то при координации к металлу вырождение снимается и наблюдаются две полосы  $\nu(\text{C}-\text{C})$ :  $1004 \text{ см}^{-1}$  с вкладом  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и  $991 \text{ см}^{-1}$  с вкладом  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . Скелетные колебания всей основной цепи  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}$  проявляются в спектре оксадитиоэфира полосой  $949 \text{ см}^{-1}$ . В спектре **IVb** помимо полосы  $953 \text{ см}^{-1}$  этих колебаний следует отметить появление еще одной полосы  $862 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной образованием циклических структур при координации к металлу. Скелетным колебаниям боковой цепи, т.е. изопропильного фрагмента, соответствует полоса около  $883 \text{ см}^{-1}$ . Полосы  $928 \text{ см}^{-1}$  (спектр лиганда) и  $933 \text{ см}^{-1}$  (спектр комплекса) относятся к деформационным маятниковым колебаниям метильных групп. Интересно отметить, что широкая полоса на

$768 \text{ см}^{-1}$  маятниковых колебаний метиленовых групп свободного лиганда в спектре комплекса регистрируется узкой интенсивной полосой  $777 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется образованием жесткой структуры. Важными для анализа в спектре **Iva** являются полосы валентных антисимметричных ( $696_{\text{плечо}}$  и  $683 \text{ см}^{-1}$ ) и симметричных ( $644_{\text{плечо}}$  и  $635 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний связей  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ . При координации лиганда к переходному металлу эти полосы проявляются  $\nu_{as}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$  на  $682$  и  $673_{\text{плечо}} \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_s(\text{C}-\text{S}-\text{C})$  – на  $648$  и  $629 \text{ см}^{-1}$ . Такое смещение  $\Delta\nu$  для данной области спектра считается сильным и подтверждает координацию дитиоэфиров к металлическому ядру через атомы серы. Отмеченные выше изменения в ИК-спектре **IVb** характерны для всего ряда обсуждаемых соединений. Основные различия при сравнении между собой спектров полученных комплексов обусловлены колебаниями структурных фрагментов в заместителе при атоме серы. Таким образом, анализ данных ИКС для **Ib–VIIb** под-

**Рис. 4.** Молекулярная структура комплекса **IX** по данным РСА, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

тверждает образование хелатных структур с тридентатнокоординированными оксадитиоэфирными лигандами.

Комплексы **Ib–VIIb** являются гигроскопичными. При хранении в виалах на воздухе растворов комплексов в ацетонитриле происходит замещение оксадитиоэфирного лиганда молекулами воды с образованием по данным РСА *транс*-[Ni(MeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (**IX**) (рис. 4). Структурные параметры **IX** идентичны с аналогичным комплексом, полученным авторами работы [74] из NiBr<sub>2</sub>.

#### Синтез катионных ацетилацетонатных комплексов никеля(II)

Комплексы **Ic–VIIIc** были получены в виде зеленых порошков взаимодействием в хлористом метиле безводного *бис*(ацетилацетонато) никеля(II) с эквивалентными количествами оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIIa**) с последующим протолизом асac-лиганда трифторметансульфокислотой (схема 2). Новые вещества были охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа. В отличие от аналогичных бромидных комплексов, соединения **Ic–VIIIc** при хранении на воздухе образуют устойчивые кристаллогидраты, из которых вода может быть удалена сушкой при пониженном давлении.

Данные, полученные методами <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР спектроскопии для **Ic–VIIIc** в ДМСО-d<sub>6</sub>, соответствуют структуре, представленной на схеме 2. Аналогично ситуации с бромидными комплексами, сигналы в спектрах ЯМР уширены и смещены вследствие парамагнетизма, обусловленного наличием иона Ni(II). Стоит отметить, что по данным DFT-расчетов в растворе ДМСО 24 возможных изомеров

для **Ic** энергетически более устойчивыми (как и для **IIb**) являются изомеры со спином *S* = 1 в меридиональной конфигурации. Для примера на рис. 5 представлен протонный ЯМР <sup>1</sup>H спектр комплекса **Ic**. Триплет с химическим сдвигом 3.39 м. д. соответствует группе CH<sub>2</sub>O, сигналы, расположенные на 2.52, 2.41 и 1.01, характерны для CH<sub>2</sub>S (который частично перекрывается с ДМСО) и CH<sub>3</sub>-групп соответственно. Существенно уширенные резонансы на 5.3 (Δ*v*<sub>1/2</sub> = 45 Гц) и –12.1 м. д (Δ*v*<sub>1/2</sub> = 54 Гц) характеризуют протоны CH<sub>3</sub>- и CH-групп ацетилацетонатного лиганда (в <sup>13</sup>C спектрах не наблюдались). Такое положение сигналов для ацетилацетонатного лиганда в высокоспиновых комплексах никеля(II) является характерным. В работе [75] представлены экспериментальные значения δ(CH<sub>3</sub>) = 5 и δ(CH) = –12 м. д. для асac-фрагмента в *транс*-[Ni(acac)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], которые авторами [75] были надежно отнесены с использованием расчетов на уровне NEVPT2/DFT(PBE0). Сигналы в спектрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР для других впервые синтезированных комплексов никеля приведены в табл. 4. Анализ комплексов методом ЭСИ-МС в режиме регистрации положительных ионов показал наличие в растворе интенсивных молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, характерными для моноядерных комплексных катионов типа [M]<sup>+</sup>.

Анализируя данные ИК-спектроскопии катионных комплексов никеля, можно отметить смещение полос валентных колебаний ν(C–O–C) и ν(C–S–C) в область низких частот по сравнению с их положением в свободном оксадитиоэфире. Это указывает на координацию лиганда никелем через атомы кислорода и серы. Кроме того, наблюдаются две полосы ν(C≡O и C≡C) около 1590 и 1515 см<sup>–1</sup> от ацетилацетонатного

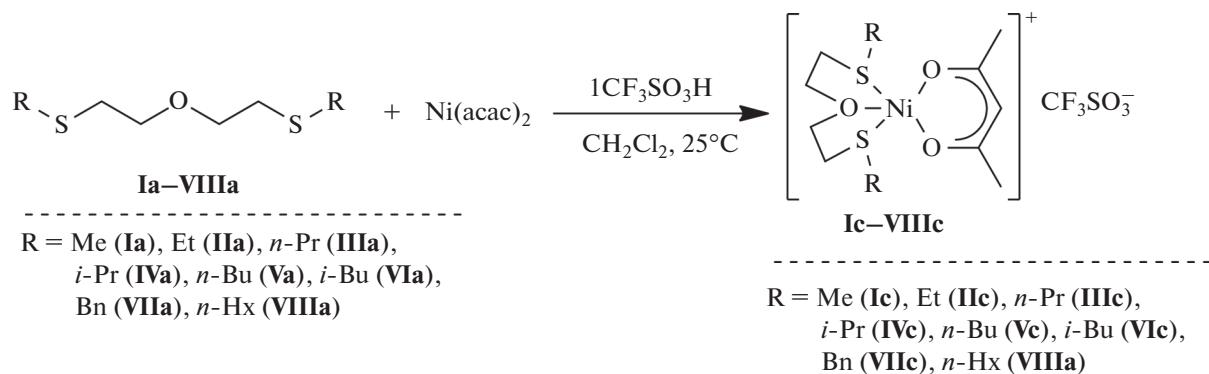


Схема 2. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих ацетилацетонатных комплексов никеля(II).



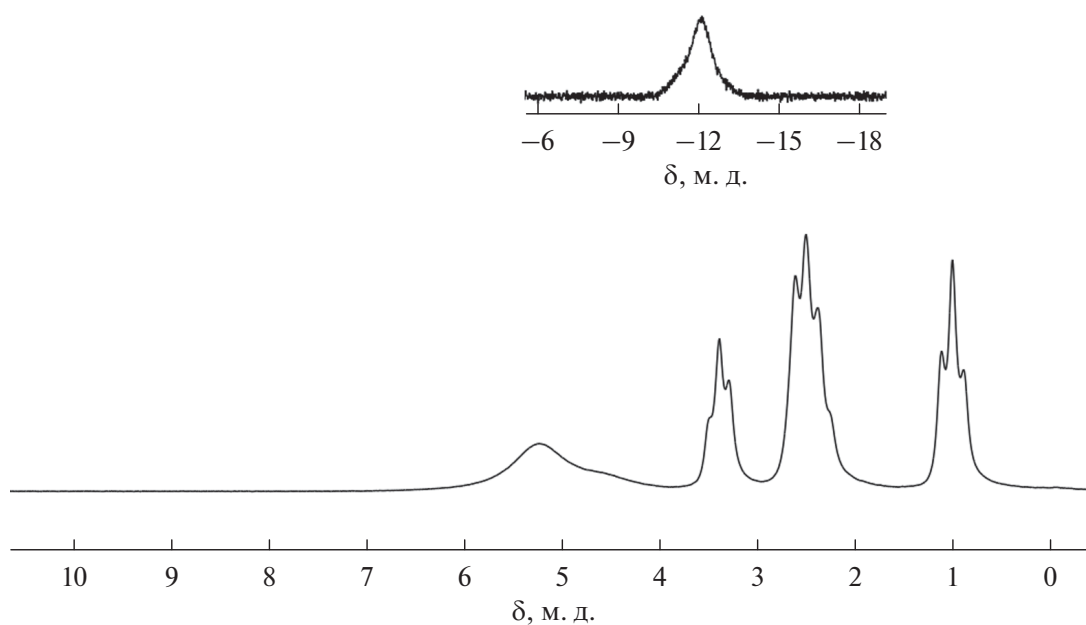


Рис. 5. <sup>1</sup>H ЯМР спектр комплекса **Ic** (растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>).

Таблица 4. Наблюдаемые химические сдвиги в спектрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР для соединений **Ic–VIIIc**

Фрагмент	<b>Ic</b>	<b>IIc</b>	<b>IIIc</b>	<b>IVc</b>	<b>Vc</b>	<b>VIc</b>	<b>VIIc</b>	<b>VIIIc</b>
$\delta_H$ , м. д.								
–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–	7.07	–
–CH <sub>3</sub> (асас)	5.4*	5.3*	5.3*	5.3*	5.2*	5.2*	5.2*	5.3*
–CH <sub>2</sub> O–	3.50	3.39	3.42	3.39	3.34	3.34	3.26	3.42
–CH <sub>2</sub> S–	2.61	2.52	2.57	2.53	2.43	2.44	2.33	2.80–2.10
–CH–	–	–	–	2.74	–	1.52	–	–
–CH <sub>2</sub> –	–	2.41	2.45, 1.41	–	2.36, 1.22	2.27	3.55	1.75–0.90
–CH <sub>3</sub>	2.12	1.01	0.84	1.06	0.68	0.9–0.5	–	0.73
–CH– (асас)	–12.1*	–12.1*	–12.0*	–12.2*	–12.2*	–12.1*	–12.3*	–12.2*
$\delta_C$ , м. д.								
–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–	129.25, 128.74, 127.21	–
–CH <sub>2</sub> O–	70.86	70.94	70.91	71.26	70.47	70.91	70.20	70.99
–CH <sub>2</sub> S–	33.34	30.99, 26.04	34.29, 31.39	30.36	31.75, 31.34	41.43, 32.00	35.93, 30.73	32.33, 31.56
–CH–	–	–	–	35.37	–	28.94	–	–
–CH <sub>2</sub> –	–	–	23.38	–	30.88, 21.48	–	–	30.08, 28.58, 22.73
–CH <sub>3</sub>	15.76	15.74	13.88	24.45	13.65	22.39	–	14.59

\*Сигналы уширены ( $\Delta\nu_{1/2}(\text{CH}) = 34\text{--}60$  Гц,  $\Delta\nu_{1/2}(\text{CH}_3) = 37\text{--}45$  Гц), в большинстве случаев сигналы соответствующих фрагментов в спектрах <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР не наблюдались.

лиганда в хелатной форме. В качестве косвенного подтверждения наличия положительного заряда на атоме никеля может выступать более сильное смещение полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  в область более низких частот. Так, например, эта полоса в спектре **IVb** находится на  $1092 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре комплекса **IVc** регистрируется на  $1076 \text{ см}^{-1}$ . Также в спектрах регистрируются полосы аниона, отнесение которых выполнено в соответствии с литературными данными [76]; полосы ( $\text{см}^{-1}$ )  $1267 \nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ,  $1243$  (плечо)  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ,  $1177 \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ;  $1040 \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ ,  $761 \delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ,  $637 \delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  и  $581 \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  практически не изменяют своего положения и формы, что подтверждает отсутствие координации аниона к металлу. Таким образом, комплексы никеля **Ic–VIIIc** в кристаллической форме наиболее вероятно имеют пятикоординатную структуру.

### Олигомеризация пропилена

Комплексы никеля **Ib–VIIb** и **Ic–VIIIc** были протестированы в качестве предшественников катализаторов олигомеризации пропилена при использовании избытка диизобутилалюминийхлорида в качестве сокатализатора. В серии предварительных экспериментов было установлено отсутствие каталитической активно-

сти в олигомеризации пропилена в отдельности каждого комплекса и  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ . Катализаторы на основе соединений  $\text{Ni(II)}$  и алюминийорганических соединений являются активными в олигомеризации пропилена, а также в геометрической и позиционной изомеризации первичных продуктов олигомеризации. Если рассматривать процесс олигомеризации в рамках гипотезы гидридного механизма [4, 13, 30], то димеры пропилена можно разделить на первичные продукты и их изомерные формы (схема 3). При температуре синтеза  $25^\circ\text{C}$ , независимо от природы оксадитиоэфирного лиганда при никеле в **Ib–VIIb**, состав продуктов олигомеризации представлен от 73 до 81% димерами пропилена, преимущественно метилпентенами (60–72%) и линейными гексенами (22–33%) (табл. 5). Следовательно, природа лиганда при Ni не оказывает существенного влияния на механизм димеризации пропилена, а основные структурные элементы каталитически активных комплексов, формируемых при взаимодействии компонентов, близки. При этом довольно высока степень изомеризации с образованием главным образом 2-метилпентена-2 и гексена-3. Так, соотношение нормальных гескенов близко к термодинамически равновесному [77] (типичный состав

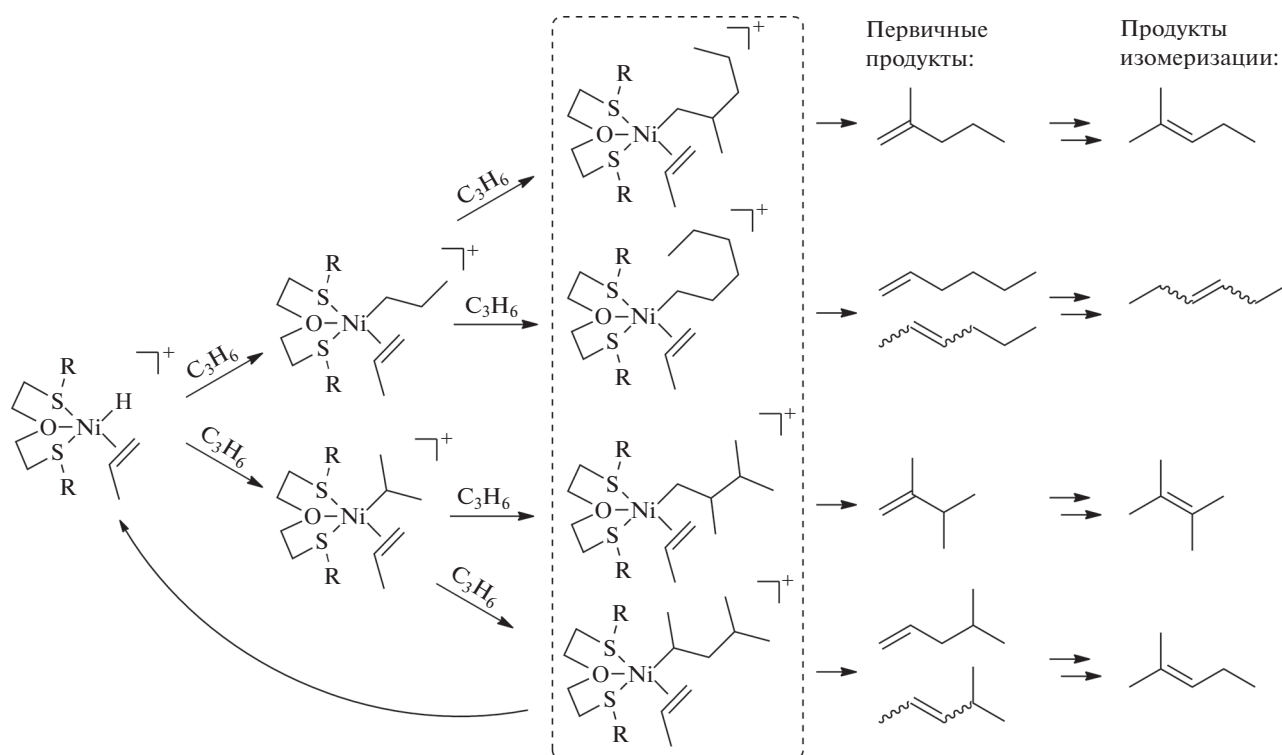


Схема 3. Маршруты синтеза димеров пропилена в присутствии катионных никелевых катализаторов гидридного типа, анион опущен.

фракции димеров см. в экспериментальной части). В сравнимых условиях синтеза доля димеров в реакционной смеси падает с ростом числа оборотов катализатора (табл. 5, строки 1–6), что обусловлено ростом концентрации изогексенов в смеси и увеличением доли вторичных процессов содимеризации.

Наилучшие результаты по производительности ( $TON$  до 365900) и максимальной частоте оборотов катализатора были получены для **Vb** (табл. 5, строки 5, 8–18). Комплекс **VIb** не активен в олигомеризации пропилена, предположительно из-за плохой растворимости в 1,2-дихлорэтане. Комплексы с нормальными алкильными заместителями при атоме серы демонстрируют близкую среднюю каталитическую активность (табл. 5, строки 1, 2, 4, 6), но отличаются по производительности. Необходимо указать,

что в данной серии экспериментов время олигомеризации было ограничено  $TOF < 400 \text{ мин}^{-1}$  (объемная скорость поглощения пропилена средой — менее 40 мл/мин), после чего подача пропилена в реактор прекращалась. Также было исследовано влияние температуры и количества сокатализатора. При отношении  $Al/Ni < 70$  каталитическая система малоактивна, увеличение отношения до 300 способствует резкому возрастанию каталитической активности; дальнейшее повышение концентрации диизобутилалюминийхлорида не приводит к росту производительности. Катализаторы эффективны вплоть до температуры 25°C, затем их производительность драматически падает, что можно объяснить влиянием двух факторов — существенным ухудшением растворимости пропилена в органическом растворителе [30], а также возможным восстановлением никеля до элементарного [78].

**Таблица 5.** Результаты низкомолекулярной олигомеризации пропилена в присутствии каталитических систем состава **Ib–VIIb**/ $mAl(i-Bu)_2Cl$ \*

№	Cat	$[Al]_0 : [Ni]_0$	$n(Ni)$ , мкмоль	$T$ , °C	$t$ , мин	$TON$	$TOF_{max}$ , $\text{мин}^{-1}$	$A_{cp} \times 10^{-3}$ , $\text{ч}^{-1}$	Д, мас. %	Состав димеров, %		
										Г	МП	ДМБ
1	<b>Ib</b>	300	4	25	50	106300	2680	92	77.3	24.2	66.6	9.2
2	<b>IIb</b>	300	4	25	30	56500	3030	81	79.9	31.7	58.9	9.4
3	<b>IIIb</b>	300	4	25	40	102400	2860	110	77.3	26.8	64.9	8.3
4	<b>IVb</b>	300	4	25	60	51800	1350	37	83.1	27.7	65.7	6.6
5	<b>Vb</b>	300	4	25	80	192300	2700	103	74.8	27.2	65.1	7.7
6	<b>VIb</b>	300	4	25	50	63200	2240	54	80.6	27.0	66.4	6.6
7	<b>VIIb</b>	300	4	25	20	0	—	—	—	—	—	—
8	<b>Vb</b>	300	4	15	60	165500	4180	119	82.3	27.8	67.0	5.2
9	<b>Vb</b>	300	4	35	40	26200	950	28	80.1	25.9	69.3	4.8
10	<b>Vb</b>	300	4	40	20	0	—	—	—	—	—	—
11	<b>Vb</b>	70	4	25	20	21400	1220	46	80.6	26.3	68.3	5.4
12	<b>Vb</b>	150	4	25	25	59500	3710	102	75.8	22.3	72.0	5.9
13	<b>Vb</b>	500	4	25	40	120800	4690	130	72.6	25.2	64.9	9.9
14	<b>Vb</b>	750	4	25	60	100000	2700	72	79.7	26.3	66.7	7.0
15	<b>Vb</b>	400	3	25	100	365900	4840	157	78.2	32.7	60.5	6.8
16	<b>Vb</b>	600	2	25	90	275600	4900	132	78.2	27.1	63.1	9.8
17	<b>Vb</b>	600	2	15	110	341700	5100	134	82.9	24.0	67.5	8.5
18	<b>Vb</b>	1200	1	25	60	261900	5480	188	73.3	15.5	81.7	2.8

\*Условия реакции: растворитель — 1,2-дихлорэтан,  $V_0 = 10$  мл,  $P(C_3H_6) = 1.2$  бар, на 2 минуте синтеза введен промотор —  $H_2O$  (0.8 мкл,  $[H_2O]_0/[Ni]_0 \approx 10$ ).

Примечание. Cat — предшественник катализатора,  $TON$  — число оборотов катализатора (моль  $C_3H_6$ /моль  $Ni$ ) (определено гравиметрически по увеличению массы реакционной смеси после синтеза),  $TOF_{max}$  — частота оборотов, определенная по максимуму дифференциальной кинетической кривой ((моль  $C_3H_6$  (моль  $Ni$ ) $^{-1}$  (мин) $^{-1}$ ),  $A_{cp}$  — средняя активность каталитических систем, рассчитанная как отношение массы образовавшегося олигомера ко времени реакции и количеству загруженного соединения переходного металла ((г олигомеров) (г  $Ni$ ) $^{-1}$  (ч) $^{-1}$ ), Д — содержание димеров пропилена в смеси продуктов реакции, Г — гексены, МП — метилпентены, ДМБ — диметилбутены (состав изогексенов оценен по данным ГЖХ в предположении идентичности факторов отклика для изомеров).



**Таблица 6.** Результаты низкомолекулярной олигомеризации пропилена в присутствии каталитических систем состава **Ic–VIIIc**/ $mAl(i-Bu)_2Cl$ \*

№	Cat	[Al] <sub>0</sub> : [Ni] <sub>0</sub>	<i>n</i> (Ni), мкмоль	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , мин	<i>TON</i>	<i>TOF</i> <sub>max</sub> , мин <sup>–1</sup>	<i>A</i> <sub>ср</sub> × 10 <sup>–3</sup> , ч <sup>–1</sup>	<i>D</i> , мас. %	Состав димеров, %		
										Г	МП	ДМБ
1	<b>Ic</b>	300	4	25	8	5700	1540	31	92.4	24.8	67.7	7.5
2	<b>IIc</b>	300	4	25	8	5200	1740	28	91.9	34.7	58.6	6.7
3	<b>IIIc</b>	300	4	25	60	141200	4060	101	73.3	22.8	70.5	6.7
4	<b>IVc</b>	300	4	25	50	90600	2900	78	84.8	40.0	51.7	8.3
5	<b>IVc</b>	300	4	25	8	4400	2710	24	93.2	32.2	59.3	8.5
6**	<b>Vc</b>	300	4	25	60	87500	3280	63	78.4	34.8	53.8	11.4
7	<b>VIc</b>	300	4	25	10	4200	2890	23	93.0	34.1	59.0	6.8
8**	<b>VIc</b>	300	4	25	60	137300	4830	99	76.3	26.1	66.4	7.5
9	<b>VIIc</b>	300	4	25	50	42000	2430	36	83.3	30.7	60.4	8.9
10	<b>VIIIc</b>	300	4	25	100	96400	1400	41	76.4	23.1	66.2	10.7
11	<b>IVc</b>	300	4	15	20	5400	340	12	92.8	34.2	56.4	9.4
12	<b>IVc</b>	300	4	20	120	114800	1400	41	80.4	36.1	56.6	7.3
13	<b>IVc</b>	300	4	35	40	40800	1400	44	84.1	37.0	54.7	8.3
14	<b>VIIIc</b>	300	4	35	50	73500	2410	63	66.7	19.2	69.0	11.8
15	<b>IVc</b>	300	4	40	20	0	—	—	—	—	—	—
16	<b>IVc</b>	70	4	25	30	10700	1540	15	86.3	33.3	58.9	7.8
17	<b>IVc</b>	150	4	25	50	56100	2120	48	82.9	32.4	59.8	7.8
18	<b>IVc</b>	600	4	25	40	69700	2220	75	79.0	33.5	56.5	10.0
19	<b>IVc</b>	1200	4	25	30	10900	970	15	87.1	35.5	53.9	10.6
20	<b>IVc</b>	1000	2	25	120	192900	2030	69	80.6	32.1	58.6	9.3
21	<b>IVc</b>	2500	1	25	50	165500	5790	142	85.1	31.5	59.6	8.9

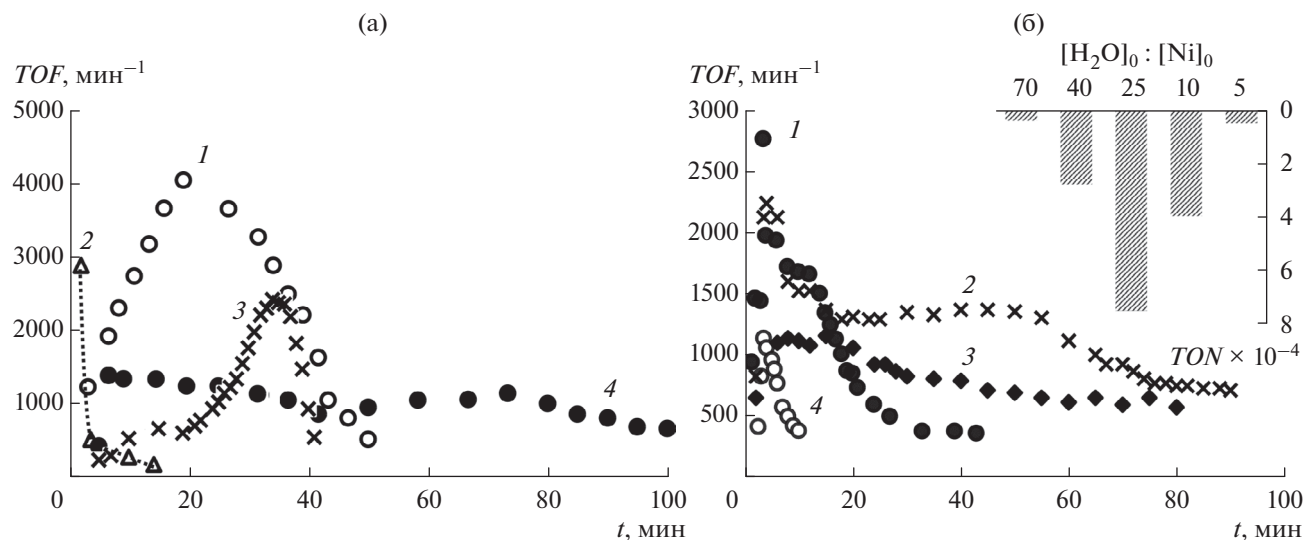
\*Условия реакции: растворитель — 1,2-дихлорэтан, *V*<sub>0</sub> = 10 мл, *P*(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) = 1 бар.

\*\*На 2-й минуте синтеза введен промотор — H<sub>2</sub>O (2 мкл).

Каталитические системы **Ib–VIb**/ $mAl(i-Bu)_2Cl$  относятся к редкому типу катализаторов, активных при комнатной температуре, в большинстве случаев никелевые катализаторы олигомеризации пропилена сохраняют эффективность в диапазоне температур –15...5°C [4, 5, 13, 30, 31, 34, 79, 80]. Следует отметить, что для получения высокой производительности каталитические системы **Ib–VIb**/ $mAl(i-Bu)_2Cl$  требуют добавки воды в качестве промотора (без таких добавок *TON* ≤ 5000). В серии экспериментов было установлено, что наиболее удачным является добавка [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> : [Ni]<sub>0</sub> = 10. Для случая димеризации пропилена ранее такой эффект отмечали в работе [81], детально роль воды в катализе реакций ди- и олигомеризации этилена для систем на основе Ni(асас)<sub>2</sub>/50AlEt<sub>2</sub>Cl была изучена в работе [82].

В отличие от бромидных аналогов, группа катионных ацетилацетонатных комплексов никеля из ряда **Ic–VIIIc** при активации  $Al(i-Bu)_2Cl$  проявляет высокую каталитическую активность (*TOF* до 5790 мин<sup>–1</sup>, *TON* до 192900) без добавле-

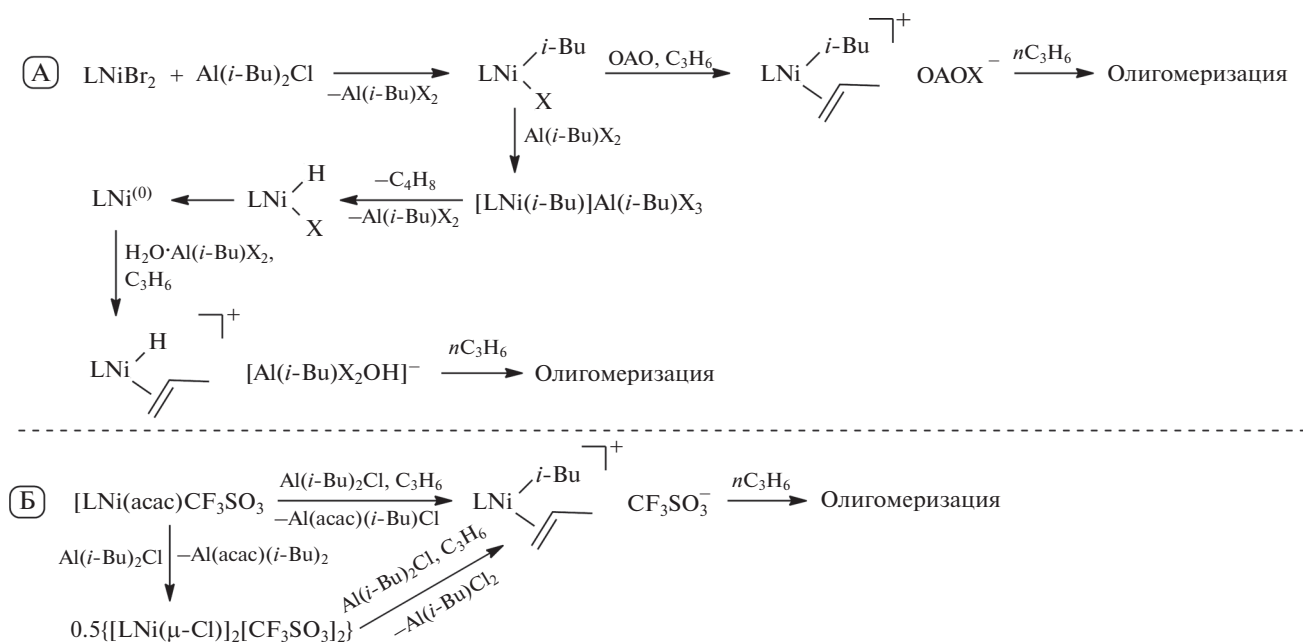
ния протонодонорного активатора (табл. 6, строки 3, 4, 9, 10). В этом случае дифференциальные кинетические кривые превращения пропилена характеризуются вулканообразной зависимостью с заметными максимумом и временем разработки катализатора (от 8 до 35 мин) (рис. ба, кривые 1, 3, 4); состав продуктов по окончании соответствующих реакций представлен в табл. 6. Среди протестированных комплексов выделяется **VIIIc**. В его присутствии селективность образования димеров пропилена снижается, а более 30% продуктов представлено тримерами пропилена, обладающими самостоятельной практической ценностью для производства смазочных масел, синтетических восков, поверхностно-активных веществ [83–86]. Малопроизводительные катализаторы из ряда **Ic–VIIIc** могут быть также активированы добавкой воды в качестве промотора (табл. 6, строки 6 и 8, а также рис. бб). Приемлемым в этом случае является отношение [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub>:[Ni]<sub>0</sub> = 25. Природа стабилизации обсуждаемых каталитических систем имеет сложный характер. Для ее характеристики необходимо



**Рис. 6.** Зависимость  $TOF$  от времени реакции: а — для каталитических систем состава: **IIIc**/300Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl (1), **Vc**/300Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl (2), **VIc**/300Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl (4), **VIIIc**/300Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl (4); б — для каталитической системы **Vc**/300Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl/*n*H<sub>2</sub>O, промотор (H<sub>2</sub>O) вводили через 2 мин после введения Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl, соотношение [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> : [Ni]<sub>0</sub> составляет 10 (1), 25 (2), 40 (3), 70 (4) (на вкладке приведена диаграмма, иллюстрирующая зависимость  $TON$  от количества добавленного промотора к реакционной смеси). Условия реакции:  $n(Ni) = 4$  мкмоль,  $T = 25^\circ C$ , растворитель — 1,2-дихлорэтан ( $V_0 = 10$  мл).  $TOF$  рассчитано на основе данных по поглощению пропилена, измеренных автоматическим расходомером.

учесть следующие факты. В 1,2-дихлорэтано, который абсолютировали по стандартной методике и хранили над цеолитами марки 3А, количество воды, определенное по методу Фишера, находилось в диапазоне  $(3 \div 4) \times 10^{-3}$  М (по литературным данным [87] при хранении 1,2-дихлорэтана над цеолитами 3А содержание воды  $\leq 0.005$  мас. %).

Это количество воды в 8–10 раз выше концентрации **Ib–Vlb** и **Ic–VIIIc** в опытах по димеризации пропилена. Известно, что при взаимодействии Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl с водой образуются олигомерные алюмоксаны (ОАО) [88, 89], в частности, состава Al<sub>3</sub>(*i*-Bu)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, обладающие более высокой льюисовской кислотностью. С другой стороны,



**Схема 4.** Предполагаемые маршруты взаимодействия комплексов **Ib–Vlb** и **Ic–VIIIc** с алюминийорганическими соединениями, приводящие к каталитически активным комплексам (L — оксидиоэфирный лиганд, ОАО — олигоалюмоксан).

**Таблица 7.** Сравнительные литературные данные о каталитических свойствах наиболее активных систем низкомолекулярной олигомеризации пропилена на основе комплексов никеля(II)

№	Каталитическая система*	[Al] <sub>0</sub> : [Ni] <sub>0</sub>	T, °C	P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), бар	TON	TOF <sub>max</sub> , мин <sup>-1</sup>	A <sub>ср</sub> × 10 <sup>-3</sup> , ч <sup>-1</sup>	Д, мас. %	Ссылка
1	NiBr(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(PCy <sub>3</sub> )/AlEtCl <sub>2</sub>	944	-55	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ж)	400000	—	580	—	[28]
2	Ni(sacsac)(PBu <sub>3</sub> )Cl/AlEt <sub>2</sub> Cl	25	0	1	390000	2700	25	—	[31]
3	Ni(η <sup>3</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> /4PBu <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	300	5	4	274000	—	196	82.7	[29]
4	Ni(sal) <sub>2</sub> /4PBu <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	300	25	4	280000	—	200	82.9	[21]
5	Ni(sacsac)(PCy <sub>3</sub> )Cl/AlEt <sub>2</sub> Cl	100	-15	3	122000	2710	87	35.0	[34]
6	NiCl <sub>2</sub> (P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> )/150BMIC/180AlCl <sub>3</sub> /15AlEtCl <sub>2</sub>	195	-15	1	138000	—	12.5	84.0	[13]
7	Ni(acac) <sub>2</sub> /13000EMIC/15600AlCl <sub>3</sub> /1300AlEtCl <sub>2</sub>	16900	30	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ж)	47900	8800	206	97.0	[78]

Примечание: sacsac — дитиоацетилацетонат, sal — 5,6-фениленсалицилальдегид, BMIC — 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид, EMIC — 1-этил-3-метилимидазолия хлорид.

в некоординирующих органических растворителях при низких концентрациях вода с AlRCl<sub>2</sub> формирует относительно устойчивые комплексы AlRCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O [90, 91], способные выступать в роли кислот Бренстеда. По аналогии с данными о взаимодействии фосфиновых и дииминных дихлоридных комплексов Ni(II) с алюминиялгалогенидами [92, 93], образование AlRX<sub>2</sub> (X = Br, Cl) возможно представить по реакции Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl с комплексами типа **Ib–VIb** (схема 4А). Образующиеся по реакции переметаллирования алкилгалогенидные комплексы никеля могут быть активированы алюмоксанами с получением активных в олигомеризации катионных комплексов Ni(II). Способность алкилалюмоксанов элиминировать в форме аниона галогенидные и алкильные лиганды из координационной сферы переходных металлов хорошо известна [7, 94]. Комплексы LNi(*i*-Bu)X, в свою очередь, в ходе дальнейших превращений образуют гидридные комплексы Ni(II) и Ni(0). В соответствии с гипотезой из работы [95], AlRCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O может взаимодействовать с комплексом Ni(0) с появлением активных в катализе катионных гидридов никеля, которые в нашем случае далее участвуют в олигомеризации пропилен. Очевидно, что при использовании большей части протестированных оксадитиоэфирных комплексов Ni(II) содержание примесной воды в растворителе и на стенках реакционного сосуда недостаточно для реализации таких вариантов формирования активных комплексов. В случае **Ic–VIIIc** формально возможна реализация и прямого маршрута переметаллирования (схема 4Б). Однако, учитывая, что нейтральные

ацетилацетонатные комплексы никеля при взаимодействии с AlR<sub>2</sub>Cl образуют галогенидные комплексы с переносом ацетилацетоната на алюминий [96, 97], нельзя исключать маршрут появления активных комплексов через хлоридные интермедиаты.

В табл. 7 приведены литературные данные о каталитических свойствах наиболее активных в низкомолекулярной олигомеризации пропилен гомогенных и бифазных (типа Difasol, п. 6 и 7 в табл. 7) никелевых катализаторов. Можно отметить, что представленные в настоящей работе новые каталитические системы обладают сопоставимой с лучшими аналогами производительностью, при этом могут эксплуатироваться при комнатной температуре и атмосферном давлении пропилен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирована серия комплексов Ni(II) с оксадитиоэфирными лигандами. Полученные металлокомплексы были охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС, элементного анализа, РСА. На основе новых комплексов предложены каталитические системы для низкомолекулярной олигомеризации пропилен. Представленные в работе данные об активности и производительности каталитических систем позволяют отнести их к группе высокоактивных катализаторов. Выдвинута гипотеза формирования катализатора при взаимодействии соединений Ni(II) с диизобутилалюминийхлоридом в присутствии добавок воды.



## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2023-0006).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>), Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН (<http://ckp-rf.ru/ckp/3050/>), Приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикроскопического анализа ЛИН СО РАН. Авторы благодарят канд. хим. наук. Кузьмина А.В. за измерения ЭСИ-МС, Ершукову К.Н. и Ковешникову Е.А. за помощь при выполнении ряда каталитических экспериментов, Безбородова В.А., канд. хим. наук Бабенко И.А. и канд. хим. наук. Вильмса А.И. за предоставленные образцы оксидитиоэфирных лигандов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация (ЯМР, ИК-, УФ-, ЭСИ-МС-спектры, координаты молекул) размещена в электронном виде по DOI статьи 10.31857/S0453881124060075

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keim W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 48. P. 12492.
2. Belov G.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. № 9. P. 1655.
3. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. // *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP.* 2009. V. 64. № 6. P. 649.
4. Olivier-Bourbigou H., Breuil P.A.R., Magna L., Michel T., Espada Pastor M.F., Delcroix D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7919.
5. Breuil P.-A.R., Magna L., Olivier-Bourbigou H. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. № 1. P. 173.
6. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 498.
7. Parfenova L.V., Bikmeeva A.Kh., Kovyazin P.V., Khalilov L.M. // *Molecules.* 2024. V. 29. № 2. P. 502.
8. Fischer K., Jonas K., Misbach P., Stabba R., Wilke G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973. V. 12. № 12. P. 943.
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1955. V. 67. № 19–20. P. 541.
10. Kent A.G., Lawrenson M.J., MacAlpine D.K. Патент США №4835328А, 1989.
11. Itagaki M., Suzukato G., Yamamoto M. Патент США №6388160В1, 2002.
12. Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г. // *Нефтехимия.* 1995. Т. 35. № 5. С. 435.
13. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 4. P. 1149.
14. Rekhletskaia E.S., Ershov M.A., Savelenko V.D., Makhmudova A.E., Kapustin V.M., Abdellatief T.M.M., Potanin D.A., Smirnov V.A., Geng T., Abdelkareem M.A., Olabi A.G. // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. № 19. P. 11829.
15. Ershov M.A., Abdellatief T.M.M., Potanin D.A., Klimov N.A., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 7. P. 8139.
16. URL: <https://www.axens.net/solutions/catalysts-adsorbents-grading-supply/oligomerization-catalysts> (accessed: 31.07.2024).
17. URL: <https://www.stobec.com/en/product/8450-lc-1252-nickel-catalyst/> (accessed: 31.07.2024).
18. Pillai S.M., Ravindranathan M., Sivaram S. // *Chem. Rev.* 1986. V. 86. P. 353.
19. Skupinska J. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 613.
20. Wu S., Lu S. // *J. Mol. Catal. Chem.* 2003. V. 197. № 1–2. P. 51.
21. Wu S., Lu S. // *J. Mol. Catal. Chem.* 2003. V. 198. № 1–2. P. 29.
22. Carlini C., Marchionna M., Galletti A.M.R., Sbrana G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 210. № 1–2. P. 173.
23. Benvenuti F., Carlini C., Marchetti F., Marchionna M., Galletti A.M.R., Sbrana G., Maria A., Galletti R. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 622. № 1–2. P. 286.
24. Ewers J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966. V. 5. № 6. P. 584.
25. Ткач В.С., Шмидт Ф.К., Сергеева Т.Н., Малахова Н.Д. // *Нефтехимия.* 1975. Т. 15. № 5. С. 703.
26. Wu S., Lu S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 246. № 2. P. 295.
27. Borba K.M.N., de Souza M.O., de Souza R.F., Bernardo-Gusmão K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 538. P. 51.
28. Bogdanovic B., Spliethoff B., Wilke G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 8. P. 622.
29. Wu S., Lu S. // *Chin. J. Chem.* 2003. V. 21. № 4. P. 372.
30. Svejda S.A., Brookhart M. // *Organometallics.* 1999. V. 18. № 1. P. 65.
31. Abeywickrema R.R., Bennett M.A., Cavell K.J., Kony M.M., Masters A.F., Webb A.G. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. № 1. P. 59.
32. Cavell K.J., Masters A.F. // *Aust. J. Chem.* 1986. V. 39. P. 1129.

33. Шмидт Ф.К., Ткач В.С., Калабина А.В. // Нефтехимия. 1972. Т. 12. № 1. С. 76.
34. Benvenuti F., Carlini C., Marchionna M., Patrini R., Galletti A.M.R., Sbrana G. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 199. № 1. P. 123.
35. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W.H. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 385. P. 208.
36. Agapie T. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 7–8. P. 861.
37. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 542. P. 71.
38. McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 18. P. 5272.
39. Bahri-laleh N., Nekoomanesh-haghighi M., Sadjadi S. // Polyolefins J. 2016. V. 3. № 1. P. 11.
40. Bezborodov V., Babenko I., Rozentsveig I., Korchevin N., Levanova E., Smirnov V., Borodina T., Saraev V., Vilms A. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 287.
41. Murray S.G., Hartley F.R. // Chem. Rev. 1981. V. 81. № 4. P. 365.
42. Lucas C.R., Liu S., Bridson J.N. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. № 7. P. 1023.
43. Lucas C.R., Byrne J.M.D., Collins J.L., Dawe L.N., Miller D.O. // Can. J. Chem. 2011. V. 89. № 10. P. 1174.
44. Liang W., Liu S., Lucas C.R., Miller D.O. // Polyhedron. 1998. V. 17. № 8. P. 1323.
45. Grant G.J., Jones M.W., Loveday K.D., VanDerveer D.G., Pennington W.T., Eagle C.T., Mehne L.F. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 300–302. P. 250.
46. Arca M., Blake A.J., Casabò J., Demartin F., Devillanova F.A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Kivekas R., Muns V., Schröder M., Verani G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. № 8. P. 1180.
47. Suslov D.S., Abramov Z.D., Babenko I.A., Bezborodov V.A., Borodina T.N., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Smirnov V.I., Suchkova A.V., Ratovskii G.V., Ushakov I.A., Vilms A.I. // Appl. Organomet. Chem. 2021. V. 35. № 11. Art. e6381.
48. Bullen G.J., Mason R., Pauling P. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 4. P. 456.
49. Lennartson A., Christensen L.U., McKenzie C.J., Nielsen U.G. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 1. P. 399.
50. Ren Y., Liu H., Yao X., Liu M. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1155. № 1. P. 105.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
52. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
53. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
54. Bruker (2001). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
55. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 22. Art. 224108.
56. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
57. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
58. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
59. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. № 4. P. 283.
60. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. Art. 154104.
61. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
62. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
63. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
64. Bursch M., Mewes J., Hansen A., Grimme S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 42. Art. e202205735.
65. Bühl M., Kabrede H. // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 1282.
66. Bühl M., Reimann C., Pantazis D.A., Bredow T., Neese F. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. № 9. P. 1449.
67. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 46. P. 10757.
68. Waller M., Braun H., Hojdis N., Bühl M. // J. Chem. Theory Comput. 2007. V. 3. P. 2234.
69. Szabo M.J., Jordan R.F., Michalak A., Piers W.E., Weiss T., Yang S.-Y., Ziegler T. // Organometallics. 2004. V. 23. № 23. P. 5565.
70. Tobisch S., Ziegler T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 29. P. 9059.
71. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.
72. Hill N.L., Hope H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 9. P. 2079.
73. Saunders N.J., Barling J., Harvey J., Halliday A.N. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 285. P. 129.
74. Assoumatine T., Stoeckli-Evans H. // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2001. V. 57. № 5. P. m179.
75. Rouf S.A., Jakobsen V.B., Mareš J., Jensen N.D., McKenzie C.J., Vaara J., Nielsen U.G. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2017. V. 87. P. 29.
76. Johnston D.H., Shriver D.F. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 6. P. 1045.
77. Winston M.S., Oblad P.F., Labinger J.A., Bercaw J.E. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2012. V. 51. № 39. P. 9822.
78. Eichmann M., Keim W., Haumann M., Melcher B.U., Wasserscheid P. // J. Mol. Catal. Chem. 2009. V. 314. № 1–2. P. 42.
79. Mitkova M., Tomov A., Kurtev K. // J. Mol. Catal. Chem. 1996. V. 110. № 1. P. 25.

80. Nomura K., Itagaki M., Ishino M., Yamamoto M., Suzuki G. // Catal. Lett. 1997. V. 47. № 1. P. 47.
81. Sato H., Tojima H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. № 10. P. 3079.
82. Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 735. (Titova Y.Y., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 6. P. 749.)
83. URL: <https://www.equilex.com/ru/products/propylene-trimer-nonene-2> (accessed: 02.08.2024).
84. Martens J.A., Verrelst W.H., Mathys G.M., Brown S.H., Jacobs P.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 35. P. 5687.
85. Попов В.Г., Юдина А.В. Патент РФ № 2200725С1, 2003.
86. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Мальцев Л.В., Гильмутдинов Н.Р., Зиятдинов А.Ш., Хисаев Р.Ш., Софронова О.В., Назмиева И.Ф., Галимов Р.Х., Шакиров Ш.К., Габделахатов Ф.Р., Амирова Н.Т. Патент РФ № 2255081С1, 2005.
87. URL: <https://www.fishersci.com/shop/products/1-2-dichloroethane-99-8-extra-dry-acroseal-thermoscientific/AC326840010> (accessed: 29.07.2024).
88. Siergiejczyk L., Bcślowski M. // Polim. – Tworzywa Wielkocząsteczkowe. 1986. V. 10. P. 395.
89. Pasynkiewicz S. // Polyhedron. 1990. V. 9. № 2–3. P. 429.
90. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 602.
91. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1978. № 6. С. 1373. (Petrova V.D., Rzhetskaya N.N., Shcherbakova N.V., Sangalov Yu.A., Minsker K.S. // Russ. Chem. Bull. 1978. V. 27. № 6. P. 1194.)
92. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Bryliakov K.P., Antonov A.A., Sun W.-H., Talsi E.P. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 907. Art. 121063.
93. Шмидт Ф.К., Титова Ю.Ю., Бельх Л.Б. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 63–73. (Shmidt F.K., Titova Yu.Yu., Belykh L.B. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 1. P. 61.)
94. Bryliakov K.P., Talsi E.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 23–24. P. 2994.
95. Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 735–742. (для англ. версии: Titova Y.Y., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 6. P. 749.)
96. Nesmeyanov A.N., Isaeva L.S., Morozova L.N., Petrovskii P.V., Tumanskii B.L., Lokshin B.V., Klemenkova Z.S. // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 43. P. 1.
97. Nesmeyanov A.N., Isaeva L.S., Lorens L.N. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 129. № 3. P. 421.
98. Sun P., Yang D., Li Y., Zhang Y., Su L., Wang B., Qu J. // Organometallics. 2016. V. 35. № 5. P. 751.

## Synthesis of Nickel(II) Complexes Containing Oxadithioether Ligands and Their Catalytic Properties in Propylene Oligomerization

D. S. Suslov<sup>1, 2, \*</sup>, A. V. Suchkova<sup>2</sup>, M. V. Bykov<sup>1, 2</sup>, Z. D. Abramov<sup>2</sup>,  
M. V. Pakhomova<sup>1, 2</sup>, T. S. Orlov<sup>2</sup>, T. N. Borodina<sup>3</sup>, and V. I. Smirnov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk State University, Department of Chemistry,  
K. Marksa st., 1, Irkutsk, 664003 Russia

<sup>2</sup>Irkutsk State University, Research Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis,  
K. Marksa st., 1, Irkutsk, 664003 Russia

<sup>3</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS,  
Favorsky st., 1, Irkutsk, 664033 Russia

\*e-mail: suslov@chem.isu.ru

**Abstract.** Nickel complexes with oxadithioether ligands  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $n\text{-Pr}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$ ,  $i\text{-Bu}$ ,  $\text{benzyl}$ ,  $n\text{-hexyl}$ ) were synthesized. The structural features of these complexes were analyzed by NMR and FTIR, elemental analysis as well as electrospray ionization mass spectrometry and density functional theory calculations. It was found that the signals in the  $^1\text{H}$  NMR spectra are broadened and shifted due to paramagnetic properties caused by the presence of the  $\text{Ni}(\text{II})$  ion. The crystal structure of  $[\text{Ni}(\text{Et}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{Et})(\text{MeCN})\text{Br}_2]$  (**I**) was determined by X-ray diffraction. In **I**, the coordination sphere of nickel is characterized by a slight distortion of the octahedral geometry of the central atom, and the oxadithioether ligand is coordinated tridentately in a meridional configuration. It was found that the catalytic systems  $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  or  $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3\}/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  additives as a promoter are characterized by high catalytic activity in propylene oligomerization. Using the  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$  ( $\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ) catalyst system  $\text{TON} = 365900 \text{ mol C}_3\text{H}_6/\text{mol Ni}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ , solvent — 1,2-dichloroethane) with  $\text{TOF} = 4840 \text{ min}^{-1}$  and dimers selectivity of 78% was

obtained. Hypotheses of the routes of interaction of the  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  complexes with organoaluminum compounds in the presence of water additives, leading to catalytically active species, are discussed.

**Keywords:** nickel, thioethers, oligomerization, propene, organoaluminium compounds

### FUNDING

This work was supported by the Government Assignment for Scientific Research from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZE-2023-0006).