

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

© 2024 г. Д. С. Суслов^{a, b, *}, А. В. Сучкова^b, М. В. Быков^{a, b},
З. Д. Абрамов^b, М. В. Пахомова^{a, b}, Т. С. Орлов^b, Т. Н. Бородина^c, В. И. Смирнов^c

^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^bФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, НИИ нефте- и углехимического синтеза,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003, Россия

^cФГБУН 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 оксадитиоэфирными лигандами состава $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, 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 ^1H ЯМР уширены и смешены 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 оксадитиоэфирный лиганд координирован тридентатно в меридиональной конфигурации. Установлено, что катализитические системы $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]\}$ или $\{[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]\}/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ в присутствии добавок H_2O в качестве промотора в интервале температур от 15 до 35°C обладают высокой катализитической активностью в олигомеризации пропилена. Показано, что при использовании катализитической 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 $TON = 365900$ моль C_3H_6 /моль Ni ($T = 25^\circ\text{C}$, растворитель = 1,2-дихлорэтан) при $TOF = 4840 \text{ мин}^{-1}$ и селективности по димерам = 78%. Обсуждены гипотезы маршрутов взаимодействия комплексов $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3$ с алюминийорганическими соединениями в присутствии добавок воды, приводящие к катализитически активным комплексам.

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

DOI: 10.31857/S0453881124060075, EDN: QIZWUP

ВВЕДЕНИЕ

Олигомеризация этилена и α -олефинов, катализируемая переходными металлами, является важным классом реакций, который исполь-

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

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-

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 алюминий-алкилгалогенидов, реализован в промышленных процессах димеризации этилена, пропилены, бутена-1. Димеризация пропилены внедрена компаниями BP (Великобритания, каталитическая система: $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCy}_3$, $x = 1, 2$, acac – ацетилацетонат [10]), Sumitomo (Япония, каталитическая система: $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{PCy}_3/\text{AlEt}_3$ /изопрен/ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол, 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 $\text{Ni}(\text{II})$ в сочетании с AlEtCl_2 [5] (проприоретатные 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 пропилены, большая часть из которых подробно рассматривается в обзорах [3–5, 18, 19]. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами на основе комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и алюминий-алкилгалогенидов (или метилалюмоксанов). Наиболее известные из них включают системы на основе саленовых [20], салицилальдегидных [21], α -нитроацетофено-нантных [22], β -дикетонатных [23–25], β -дикетиминатных [26], β -дииминовых [27], π -аллильных [24, 28] и инденильных [29] комплексов никеля(II), а также галогенидных комплексов никеля(II), а также галогенидных комплексов

сов, модифицированных α -дииминовыми [30] и фосфороганическими лигандами [13, 31–33].

Несмотря на то что соединения серы зачастую выступают в роли каталитических ядов, для димеризации пропилены известен пример применения серосодержащих лигандов (β -дитиодикетонатов никеля) с получением высокоактивных каталитических систем [31, 32, 34] (так называемые катализаторы Мастерса). Также в литературе имеются данные об использовании триентатных 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 оксадитиоэфирными 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 $[\text{Pd}(\mu-\text{L})\text{Cl}_2]_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ 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 пропилены в сочетании с дизобутилалюминий 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 4 Å (“Sigma-Aldrich”). Пропилен полимеризационной степени чистоты переливали

с помощью сильфонного шланга (ООО “Флюид Лайн”) в предварительно отвакуумированный 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 3 Å (“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°C . Оксадитиоэфирные лиганда были синтезированы по опубликованным методикам [47]. $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ был синтезирован из NiCl_2 согласно [48], безводный $\text{Ni}(\text{acac})_2$ был получен из $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по методу из работы [49], NiBr_2 был обезвожен сушкой в вакууме при нагревании, образцы безводных NiBr_2 и $\text{Ni}(\text{acac})_2$ хранили в ампулах в атмосфере аргона.

Синтез комплексов никеля

Дибромо(5-окса-2,8-тианонан-κS,κO,κS')никель(II) (Ib). К раствору лиганда **Ia** (0.25 мл, 0.279 г, 1.74 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску 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°C с получением соединения **Ib** (0.434 г, 66%). Рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 18.73; H, 3.67; S, 16.66. Найдено: C, 18.78; H, 3.63; S, 16.35. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 304.90 [M⁺-Br]. УФ (MeCN): $\lambda=275\text{ нм}$, $\epsilon=4260\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 3.53 (т, $J=6.5\text{ Гц}$, 4H, CH_2O), 2.58 (т, перекрывается с ДМСО, $J=6.5\text{ Гц}$, 4H, CH_2S), 2.05 (с, 6H, CH_3S). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.41 (с, CH_2O), 33.56 (с, CH_2S), 16.03 (с, CH_3S). ИК (КВг 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.

Дибромо(6-окса-3,9-дитиаундекан-κS,κO,κS')никель(II) (IIb). К раствору лиганда **IIa** (0.21 мл, 0.227 г, 1.17 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску 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°C с получением соединения **IIb** (0.327 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 23.27; H, 4.39; S, 15.53. Найдено: C, 23.28; H, 4.39; S, 15.70. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 332.93 [M⁺-Br]. УФ (MeCN): $\lambda=280\text{ нм}$, $\epsilon=5140\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 3.54 (т, $J=6.2\text{ Гц}$, 4H, CH_2O), 2.90–2.20 (м, перекрывается с ДМСО, 8H, CH_2SCH_2), 1.15 (т, $J=7.2\text{ Гц}$, 6H, CH_3). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.45 (с, CH_2O), 30.77 (с, CH_2S), 25.81 (с, CH_2S), 15.23 (с, CH_3). ИК (КВг 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.

Дибромо(7-окса-4,10-дитиатридекан-κS,κO,κS')никель(II) (IIIb). К раствору лиганда **IIIa** (0.25 мл, 0.254 г, 1.14 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску 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°C с получением соединения **IIIb** (0.414 г, 82%). Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 27.24; H, 5.03; S, 14.54. Найдено: C, 27.58; H, 5.09; S, 14.91. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 360.96 [M⁺-Br]. УФ (MeCN): $\lambda=280\text{ нм}$, $\epsilon=5980\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 3.52 (т, $J=6.1\text{ Гц}$, 4H, CH_2O), 2.80–2.10 (м, перекрывается с ДМСО, 8H, CH_2SCH_2), 1.44 (секстет, $J=6.8\text{ Гц}$, 4H, CH_2), 0.90 (т, $J=6.8\text{ Гц}$, 6H, CH_3). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.92 (с, CH_2O), 34.42 (с, CH_2S), 31.73 (с, CH_2S), 23.44 (с, CH_2), 13.90 (с, CH_3). ИК (КВг 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.

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

ли навеску NiBr_2 (0.219 г, 1.00 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°C с получением соединения **IVb** (0.354 г, 80%). Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 27.24; H, 5.03; S, 14.54. Найдено: C, 27.34; H, 5.12; S, 14.75. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 360.96 [M⁺–Br]. УФ (MeCN): λ = 274 нм, ϵ = 4040 л моль^{–1} см^{–1}. ¹H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.54 (т, J = 6.6 Гц, 4H, CH_2O), 2.85 (септет, J = 6.6 Гц, 2H, CHS , перекрывается с DMSO и CH_2S), 2.64 (т, J = 6.5 Гц, 4H, CH_2S), 1.17 (д, J = 6.5 Гц, 12H, CH_3). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.60 (с, CH_2O), 34.76 (с, CHS), 29.74 (с, CH_2S), 23.77 (с, 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-κS,κO,κS')никель(II) (Vb). К раствору лиганда **Va** (0.35 мл, 0.286 г, 1.14 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску 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°C с получением соединения **Vb** (0.365 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 30.73; H, 5.59; S, 13.67. Найдено: C, 30.52; H, 5.50; S, 13.38. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 388.99 [M⁺–Br]. УФ (MeCN): λ = 280 нм, ϵ = 4980 л моль^{–1} см^{–1}. ¹H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.56 (т, J = 6.5 Гц, 4H, CH_2O), 2.80–2.10 (м, перекрывается с DMSO , 8H, CH_2SCH_2), 1.41 (м, уш., 8H, CH_2), 0.88 (м, уш., 6H, CH_3). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.49 (с, CH_2O), 31.78 (с, CH_2S), 31.66 (с, CH_2S), 31.21 (с, CH_2), 21.65 (с, CH_2), 13.84 (с, 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-κS,κO,κS')никель(II) (VIIb). К раствору лиганда **VIIa** (0.30 мл, 0.293 г, 1.20 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.256 г, 1.20 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°C с получением соединения **VIIb** (0.375 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: C, 30.73; H, 5.59; S, 13.67. Найдено: C, 30.26; H, 5.55; S, 13.48. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 388.99 [M⁺–Br]. УФ (MeCN): λ = 276 нм, ϵ = 4390 л моль^{–1} см^{–1}. ¹H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.56 (т, J = 6.6 Гц, 4H, CH_2O), 2.63 (уш., перекрывается с DMSO и CH_2S , 4H, CH_2S), 2.45 (д, J = 7.0 Гц, 4H, SCH_2), 1.74 (секстет, J = 6.7 Гц, 2H, CH), 0.95 (д, J = 6.1 Гц, 12H, CH_3). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.57 (с, CH_2O), 41.33 (с, CH_2S), 31.90 (с, CH_2S), 28.64 (с, CH), 22.17 (с, 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-κS,κO,κS')никель(II) (VIIb). К раствору лиганда **VIIa** (0.27 мл, 0.310 г, 1.00 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.213 г, 1.00 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°C с получением соединения **VIIb** (0.329 г, 63%). ЭСИ-МС (MeCN): m/z 456.96 [M⁺–Br]. УФ (MeCN): λ = 270 нм, ϵ = 4680 л моль^{–1} см^{–1}. ¹H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 7.31 (с, 10H, Ph), 3.79 (с, 4H, CH_2Ph), 3.50 (т, J = 6.5 Гц, 4H, CH_2O), 2.56 (т, J = 6.4 Гц, перекрывается с DMSO , 4H, CH_2S). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 129.16 (с, Ph), 128.63 (с, Ph), 127.09 (с, Ph), 70.03 (с, CH_2O), 35.80 (с, PhCH_2S), 30.62 (с, CH_2S). 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-κ²O,O')(5-окса-2,8-дитианонан-κS,κO,κS')никель(II) трифлат (Ic). К раствору лиганда **Ia** (0.30 мл, 0.321 г, 1.93 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили навеску $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.496 г, 1.93 ммоль) и прилили еще 8 мл CH_2Cl_2 .

Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 6.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.93 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2\text{--}3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл смеси Et_2O и *n*-пентана (1 : 1 об.). Осадок отфильтровали, промыли Et_2O (2×10 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, $\varepsilon_1 = 4850$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 278$ нм, $\varepsilon_2 = 9620$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\varepsilon_3 = 10900$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.4 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 38$ Гц, CH_3 (acac)), 3.50 (т, $J = 6.1$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.61 (т, перекрываетя с ДМСО, $J = 6.1$ Гц, 4Н, CH_2S), 2.12 (с, 6Н, CH_3S), -12.1 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 33$ Гц, CH (acac)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.86 (с, CH_2O), 33.34 (с, CH_2S), 15.76 (с, CH_3S). 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.

(Ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(6-окса-3,9-дитиаундекан- $\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S}'$)никель(II) трифлат (IIc). К раствору лиганда **IIa** (0.22 мл, 0.601 г, 1.20 ммоль) в 1.5 мл CH_2Cl_2 добавили 3.4 мл раствора $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (1.20 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.3 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.20 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2\text{--}3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2×10 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, $\varepsilon_1 = 5490$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 280$ нм, $\varepsilon_2 = 12000$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\varepsilon_3 = 12800$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.3 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH_3 (acac)), 3.39 (т, $J = 6.2$ Гц, 4Н, CH_2OCH_2), 2.52 (т, $J = 6.2$ Гц, перекрываетя с ДМСО, 4Н, CH_2S), 2.41 (т, $J = 6.8$ Гц, 4Н, CH_2S), 1.01 (т, $J = 6.8$ Гц, 6Н,

CH_3), -12.1 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 54$ Гц, CH (acac)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.94 (с, CH_2O), 30.99 (с, CH_2S), 26.04 (с, CH_2S), 15.74 (с, 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.

(Ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(7-окса-4,10-дитиатридекан- $\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S}'$)никель(II) трифлат (IIIc): К раствору лиганда **IIIa** (0.26 мл, 0.259 г, 1.16 ммоль) в 2.5 мл CH_2Cl_2 добавили 3.3 мл раствора $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.2 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2\text{--}3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2×10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IIIc** 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, $\varepsilon_1 = 4060$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 281$ нм, $\varepsilon_2 = 8870$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\varepsilon_3 = 9600$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.31 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH_3 (acac)), 3.42 (ущ., 4Н, CH_2O), 2.57 (ущ., перекрываетя с ДМСО, 4Н, CH_2S), 2.45, (с, ущ., 4Н, CH_2), 1.41 (с, ущ., 4Н, CH_2), 0.84 (с, ущ., 6Н, CH_3), -12.0 (ущ., $\Delta\nu_{1/2} = 54$ Гц, CH (acac)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.91 (с, CH_2O), 34.29 (с, CH_2S), 31.39 (с, CH_2S), 23.38 (с, CH_2), 13.88 (с, CH_3). ^{19}F ЯМР (56 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ -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.

(Ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(2,10-диметил-6-окса-3,9-дитиаундекан- $\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S}'$)никель(II) трифлат (IVc). К раствору лиганда **IVa** (0.45 мл, 1.97 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили навеску $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.507 г, 1.97 ммоль) и прилили еще 8 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 7.0 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.97 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2\text{--}3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 30 мл Et_2O . Оса-

док отфильтровали, промыли Et_2O (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 $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: С, 36.31; Н, 5.52; S, 18.17. Найдено: С, 36.32; Н, 5.46; S, 18.15. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 379.09 [M^+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 246$ нм, $\varepsilon_1 = 3950$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 280$ нм, $\varepsilon_2 = 9270$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 310$ нм, $\varepsilon_3 = 9190$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, $\text{CH}_3(\text{acac})$), 3.39 (уш., 4Н, CH_2O), 2.74 (уш., 2Н, CHS), 2.53 (уш., 4Н, перекрываются с ДМСО, CH_2S), 1.06 (уш., 12Н, CH_3), -12.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 55$ Гц, $\text{CH}(\text{acac})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 71.26 (с, CH_2O), 35.37 (с, CHS), 30.36 (с, CH_2S), 24.45 (с, CH_3). ^{19}F ЯМР (56 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ -77.67 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 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- $\kappa^2\text{O},\text{O}'\right)(8\text{-окса-5,11-дити-апентадекан-}\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S'})никель(II) трифлат (Vc).$ К раствору лиганда **Vc** (0.24 мл, 0.97 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили 2.9 мл раствора $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.97 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.5 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (0.97 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до $V = 2\text{--}3$ 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: 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^+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 245$ нм, $\varepsilon_1 = 5710$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 279$ нм, $\varepsilon_2 = 13140$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 310$ нм, $\varepsilon_3 = 13730$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, $\text{CH}_3(\text{acac})$), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH_2O), 2.44 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH_2S), 2.27 (д, 6.4 Гц, 4Н, CH_2S), 1.52 (септет, 6.4 Гц, 2Н, CH), 0.9–0.5 (м, 12Н, CH_3), -12.1 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц, $\text{CH}(\text{acac})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.91 (с, CH_2O), 41.43 (с, CH_2S), 32.00 (с, CH_2S), 28.94 (с, CH), 22.39 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 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.

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

(Ацетилацетонато- $\kappa^2\text{O},\text{O}'\right)(2,12\text{-диметил-7-окса-4,10-дитиатридекан-}\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S'})никель(II) трифлат (VIc).$ К раствору лиганда **VIa** (0.24 мл, 1.10 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили 4.7 мл раствора $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (1.10 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.10 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до $V = 2\text{--}3$ 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: 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^+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 246$ нм, $\varepsilon_1 = 6060$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 282$ нм, $\varepsilon_2 = 14270$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 308$ нм, $\varepsilon_3 = 16270$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 5.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, $\text{CH}_3(\text{acac})$), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH_2O), 2.44 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH_2S), 2.27 (д, 6.4 Гц, 4Н, CH_2S), 1.52 (септет, 6.4 Гц, 2Н, CH), 0.9–0.5 (м, 12Н, CH_3), -12.1 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц, $\text{CH}(\text{acac})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.91 (с, CH_2O), 41.43 (с, CH_2S), 32.00 (с, CH_2S), 28.94 (с, CH), 22.39 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 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- $\kappa^2\text{O},\text{O}'\right)(5\text{-окса-1,9-ди-фенил-2,8-дитианонан-}\kappa\text{S},\kappa\text{O},\kappa\text{S'})никель(II) трифлат (VIIc).$ К раствору лиганда **VIIa** (0.46 мл, 1.61 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили навеску $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.413 г, 1.61 ммоль) и прилили еще 5 мл CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 5.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.61 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до $V = 2\text{--}3$ 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^+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 245$ нм, $\varepsilon_1 = 4771$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 280$ нм, $\varepsilon_2 = 8797$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 304$ нм,

$\varepsilon_3 = 8541$ л моль⁻¹ см⁻¹. ¹Н ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 7.07 (с, 10Н, Ph), 5.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц, CH₃(acac)), 3.55 (с, 4Н, CH₂-Ph), 3.26 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH₂O), 2.33 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH₂S), -12.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH(acac)). ¹³C{¹Н} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 129.25 (с, Ph), 128.74 (с, Ph), 127.21 (с, Ph), 70.20 (с, CH₂O), 35.93 (с, CH₂S), 30.73 (с, CH₂S). ИК (КBr таблетка, 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- κ^2O, O' (10-окса-7,13-дитианонадекан- $\kappa S, \kappa O, \kappa S'$)никель(II) трифлат (**VIIIc**). К раствору лиганда **VIIIa** (0.24 мл, 0.75 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ добавили 2.3 мл раствора Ni(acac)₂ (0.75 ммоль) в CH₂Cl₂. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 2.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF₃SO₃ (0.75 ммоль) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до $V=2$ –3 мл. К реакционной смеси добавили 15 мл Et₂O и полученную смесь убрали на 12 ч в морозильную камеру (-18°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 C₂₂H₄₁F₃NiO₆S₃: С, 43.08; Н, 6.74; S, 15.68. Найдено: С, 43.32; Н, 6.81; S, 15.64. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 463.19 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): $\lambda_1 = 245$ нм, $\varepsilon_1 = 4040$ л моль⁻¹ см⁻¹, $\lambda_2 = 279$ нм, $\varepsilon_2 = 9340$ л моль⁻¹ см⁻¹, $\lambda_3 = 310$ нм, $\varepsilon_3 = 8770$ л моль⁻¹ см⁻¹. ¹Н ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 5.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц, CH₃(acac)), 3.42 (т, 6.5 Гц, 4Н, CH₂O), 2.80–2.10 (м, 8Н, CH₂SCH₂), 1.75–0.90 (м, 16Н, CH₂), 0.73 (т, 4.7 Гц, 6Н, CH₃), -12.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 50$ Гц, CH(acac)). ¹³C{¹Н} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.99 (с, CH₂O), 32.33 (с, CH₂S), 31.56 (с, CH₂S), 30.08 (с, CH₂), 28.58 (с, CH₂), 22.73 (с, CH₂), 14.59 (с, CH₃). ИК (КBr таблетка, 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°C и охлажденный в атмосфере аргона реакционный термостатируемый сосуд загружали последовательно навеску комплекса никеля, растворитель. Затем насыщали смесь пропиленом и добавляли шприцом раствор дизобутилалюминий 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 волюметрической 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 50–75°C, содержащая преимущественно смесь изогексенов, была проанализирована методом ¹³C{¹Н} ЯМР. По результатам анализа спектральных данных путем сравнения со спектрами индивидуальных соединений, 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 BPX-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 ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F ЯМР регистрировали на спектрометре X-Pulse (“Oxford Instruments”, Великобритания) при 40°C. Для спектров ЯМР ^1H 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 (“Инфракрасьом”, 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 монокристальном дифракто-

метре D8 VENTURE (“BRUKER”, Германия) с детектором PHOTON 100 CMOS с применением монохроматического MoK_α -излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Интенсивности отражений измерены методом ф- и ω -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	IIb ·MeCN	IX
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.	моноclinная, $P2_1/n$	моноclinная, $P2_1/c$
a, b, c , \AA	7.6291(4), 11.1237(7), 20.2361(12)	6.8917(5), 12.4132(10), 7.9148(6)
β , град	99.506(2)	111.252(3)
V , \AA^3	1693.73(17)	631.05(8)
Z	4	2
ρ (выч.), г/ см^3	1.780	1.961
μ , мм^{-1}	6.096	7.858
Излучение λ , \AA	MoK_α (0.71073)	MoK_α (0.71073)
Температура, К	273(2)	100(2)
$F(000)$	904	364
Размер кристалла, мм	0.60 × 0.19 × 0.17	0.60 × 0.55 × 0.50
Область сканирования по 2θ , 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), $\text{e}/\text{\AA}^3$	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 СPCM. 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 дигидридных комплексов никеля(II)

При взаимодействии в метаноле безводного дигидрида никеля(II) с эквивалентным количеством оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIa**) были синтезированы комплексы никеля **Ib–VIIb** (схема 1) в виде порошков желтого цвета. Новые металлокомpleксы охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа. При использовании SOS-лиганда с *n*-гексильным заместителем у атома серы (**VIIa**) выделить $\text{Ni(VIIa)}\text{Br}_2$ в чистом виде не удалось.

Для **Ib** в форме моносольвата (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 расположеннымми 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 N1–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) $\text{Cr(IIa)}\text{Cl}_3$ [40], в тоже время для хлоридных комплексов палладия(II) наблюдалось [47] образование биядерных комплексов состава $[\text{Pd}(\mu-\kappa^2\text{S}, \text{S}-\text{IVa})\text{Cl}_2]_2$.

Для структуры **Ib**·MeCN можно отметить, что два *транс*-расположенных атома Br образуют с никелем валентный угол близкий к 180° (178.34(2)°), а $\angle \text{S2}-\text{Ni1}-\text{S1}$ 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

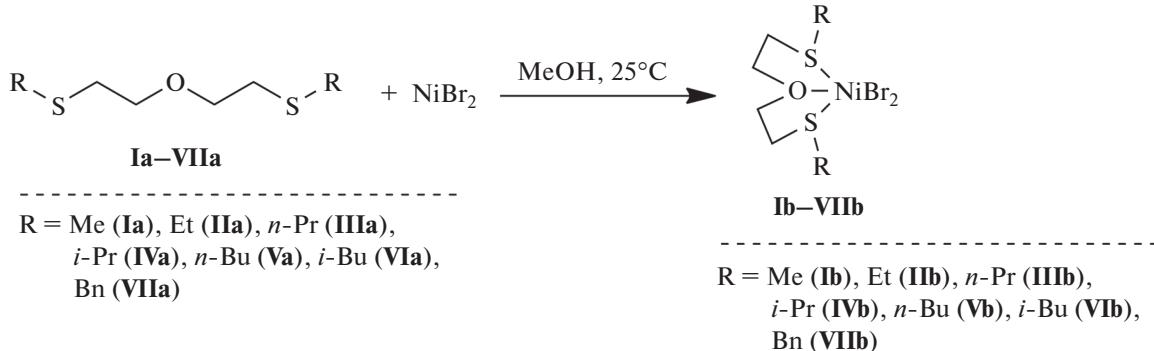


Схема 1. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих бромидных комплексов никеля(II).

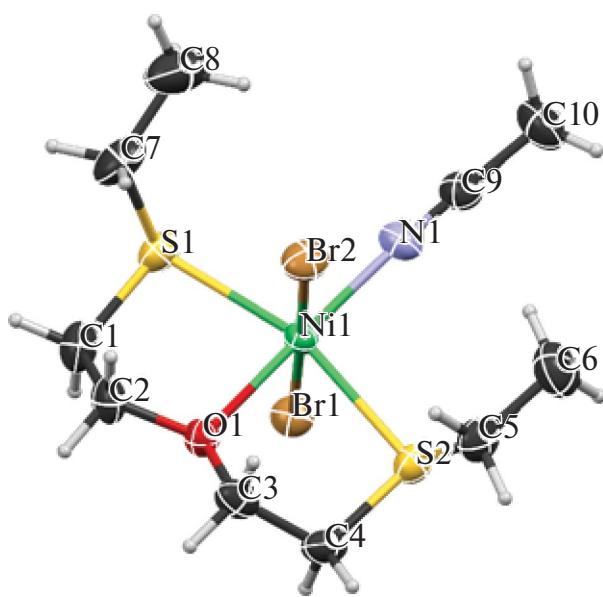


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{IIb}\cdot\text{MeCN}$ по данным PCA, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

удлинено по сравнению с типичными значениями. Однако, например, в кристаллических структурах *bis*(1,5-дитиациклооктан)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 $\text{IIb}\cdot\text{MeCN}$. Значение длины связи $l(\text{Ni1}-\text{O1}) = 2.106(2) \text{ \AA}$ в $\text{IIb}\cdot\text{MeCN}$ типично (табл. 2).

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии для модели молекулы $\text{IIb}\cdot\text{MeCN}$ (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 $\text{Ni}-\text{S}$ в среднем до 2.245 \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 $\text{IIb}\cdot\text{MeCN}$ со спином $S = 1$ по DFT-расчетам выгоднее на $\Delta G^\circ_{298} = 12.1 \text{ ккал/моль}$.

Данные, полученные методами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии (см. Экспериментальную часть, а также файл с дополнительной информацией к статье) для соединений **IIb–VIIb** в DMSO-d_6 , не противоречат структуре, представленной на схеме 1. Отнесение сигналов в ряде случаев дополнительно подтверждено ^1H - ^1H COSY и ^{13}C DEPT-135 экспериментами. Во всех спектрах ^1H ЯМР **IIb–VIIb** наблюдается тройной 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 DMSO для каждого из соединений **IIb–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,

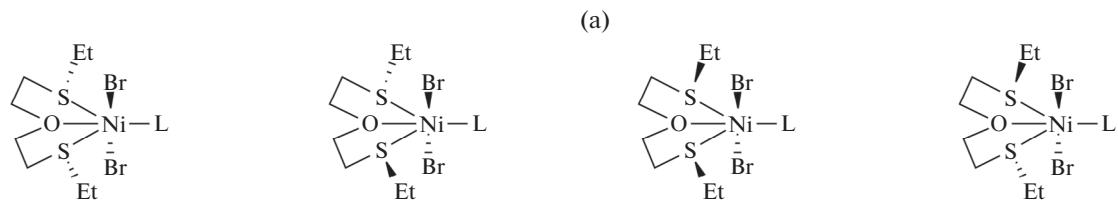
Таблица 2. Длины связей $\text{Ni}-\text{S}$ и $\text{Ni}-\text{O}$ в некоторых комплексах никеля

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

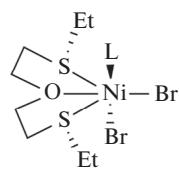
* $9\text{S}_2\text{O}$ – 1-окса-4,7-дитиациклононан; $18\text{S}_4\text{O}_2$ – 1,10-диокса-4,7,13,16-тетратиацикло-октадекан; $10\text{S}_2\text{O}$ – 1-окса-4,8-дитиациклооктан; L^1 – 5-окса-2,8-дитиа[9](2,9)-1,10-фенантролинофан; L^2 – $\mu^1\text{x}^2\text{SS}:2\text{x}^3\text{SSO}\text{-}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}$; C_5Me_5 – 1,2,3,4,5-пентаметилцикlopентадиенил.

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).

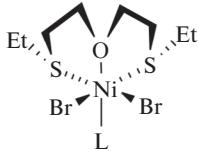
Анализ комплексов методом ЭСИ-МС показал наличие интенсивных молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, которые могут быть отнесены к моноядерным комплексным катионам типа $[M-Br]^+$ в растворе, соот-

**IIb** (ДМСО)-1

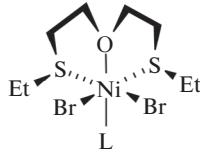
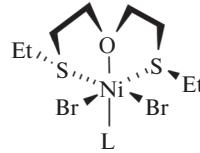
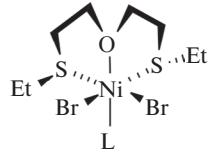
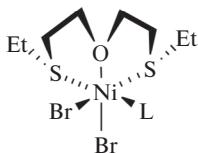
$\Delta G_{298}^\circ = 0$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 1.5$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 0.7$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 0.3$ ккал/моль ($S = 1$)
 $\Delta G_{298}^\circ = 11.5$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 12.4$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 11.6$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 12.1$ ккал/моль ($S = 0$)

IIb (ДМСО)-2**IIb** (ДМСО)-3**IIb** (ДМСО)-4**IIb** (ДМСО)-5

$\Delta G_{298}^\circ = -1.1$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 2.7$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = -0.1$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = -0.5$ ккал/моль ($S = 1$)
 $\Delta G_{298}^\circ = 12.5$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 13.1$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 13.4$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 12.1$ ккал/моль ($S = 0$)

IIb (ДМСО)-6**IIb** (ДМСО)-7**IIb** (ДМСО)-8**IIb** (ДМСО)-9

$\Delta G_{298}^\circ = 5.9$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 4.5$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 3.8$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 4.1$ ккал/моль ($S = 1$)
 $\Delta G_{298}^\circ = 12.5$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 13.1$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 13.4$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 12.1$ ккал/моль ($S = 0$)

**IIb** (ДМСО)-10**IIb** (ДМСО)-11**IIb** (ДМСО)-12**IIb** (ДМСО)-13

$\Delta G_{298}^\circ = 1.5$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 0.9$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = -0.5$ ккал/моль ($S = 1$) $\Delta G_{298}^\circ = 2.6$ ккал/моль ($S = 1$)
 $\Delta G_{298}^\circ = 9.5$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 10.1$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 10.6$ ккал/моль ($S = 0$) $\Delta G_{298}^\circ = 13.4$ ккал/моль ($S = 0$)

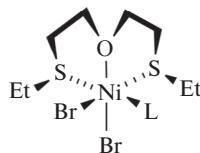
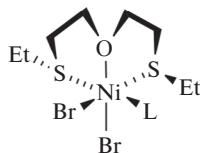
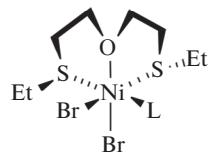
**IIb** (ДМСО)-14**IIb** (ДМСО)-15**IIb** (ДМСО)-16

Рис. 2. Возможные изомеры для **IIb** в растворе ДМСО с “меридиональным” (а) или “фасциальным” (б) расположением SOS-атомов оксадитиоэфирного лиганда; L – молекула ДМСО; для молекул **IIb** с $S = 0$ наблюдается диссоциация ДМСО из координационной сферы переходного металла; ΔG_{298}° 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 миорные 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 3000–2800 cm^{-1} наблюдаются полосы валентных колебаний C–H-связей CH_3^- , CH_2^- и CH-групп. В спектре **IVa** валентные антисимметричные C–H-колебания CH_3^- и OCH_2 -групп проявляются полосой 2960 cm^{-1} , а SCH_2 -групп – уширенной полосой 2924 cm^{-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 CH-фрагменте изопропиолового заместителя можно отнести плечо 2897 cm^{-1} . Симметричным C–H-колебаниям в этих группах соответствует полоса 2866 cm^{-1} . При координации лиганда атомом никеля затрудняется свободное вращение лиганда, поэтому наблюда-

ется смещение полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от } \text{CH}_3)$ в область больших частот и ее расщепление на две полосы 2978 и 2965 cm^{-1} , при этом наблюдаемая полоса на 2956 cm^{-1} относится к $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от } \text{OCH}_2)$. Этот эффект пропадает с увеличением длины цепи заместителя (табл. 3). Антисимметричные колебания SCH_2 -групп в таком случае соответствуют двум полосам двумя полосами 2935 и 2919 cm^{-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 cm^{-1} и при 2874 cm^{-1} на полосе 2866 cm^{-1} . В ИК-спектре **IVa** присутствует плечо при 1477 cm^{-1} и широкая полоса 1460 cm^{-1} , соответствующие деформационным ножничным колебаниям OCH_2 -групп. При координации к атому металла происходит существенное увеличение интенсивности первой, и в спектре регистрируются две полосы 1469 и 1460 cm^{-1} (рис. 3). Ножничные деформационные колебания SCH_2 -групп находятся ниже по частоте благодаря соседству с тяжелым атомом серы и проявляются в спектре свободного лиганда полосами 1427 и 1405 cm^{-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 cm^{-1} . Также в спектре оксадитиоэфира **IVa** наблюдается самая интенсивная полоса от валентных антисимметричных колебаний C–O–C-связей с частотой 1103 cm^{-1} . Смещение этой полосы в спектре комплекса до 1092 cm^{-1}

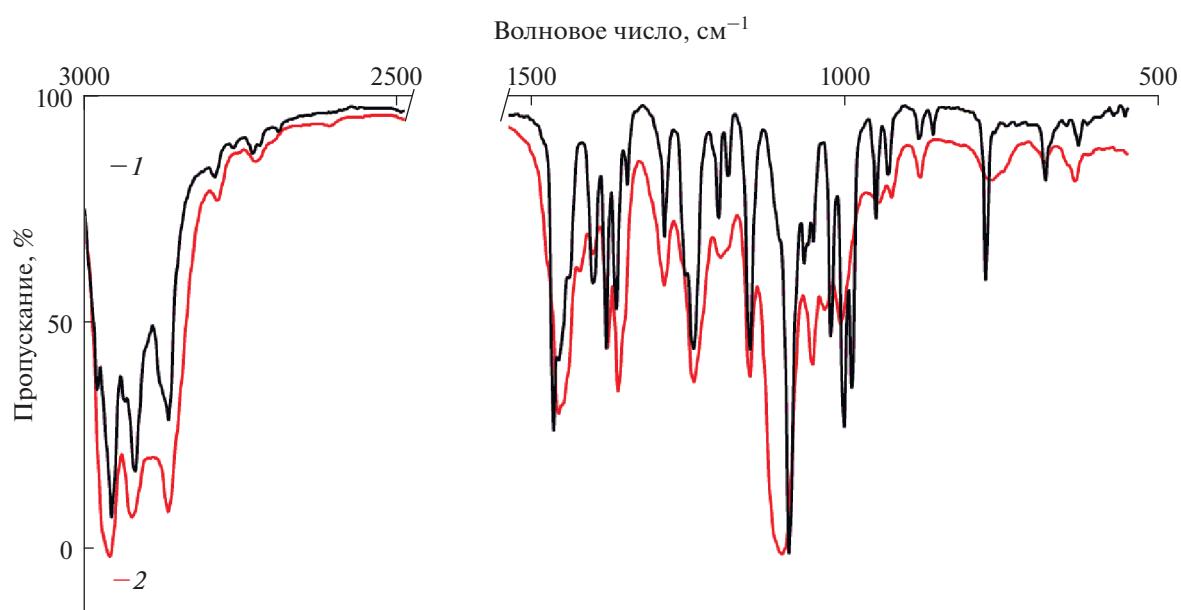


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – комплекса **IVb** (таблетка, KBr), 2 – свободного лиганда **IVa** (тонкая пленка, KBr).

Таблица 3. Характерное смещение полос ν_{as} (C—H от CH_3 -групп) при координации оксадитиоэфиров к атому никеля

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

однозначно подтверждает координацию лиганда к металлу через атом кислорода. Интересно отметить, что в спектре комплекса **IVb** проявляется плечо при 1109 см^{-1} , которое было скрыто за интенсивной полосой ν_{as} (C—O—C) свободного дитиоэфира. Детальный анализ, в том числе на основании DFT-моделей, позволяет отнести его к крутильным колебаниям SCH_2 -групп. Кроме того, наблюдаемые полосы симметричных валентных колебания C—O—C-связей также чувствительны к координации лиганда металлом: относительно слабая полоса 1035 см^{-1} возрастает по интенсивности и смещается в спектре комплекса **IVb** в область низких частот (на 10 см^{-1}).

Полоса 1055 см^{-1} в спектре **Iva**, относящаяся к деформационным колебаниям метильных групп $\delta(\text{HCH}$ от CH_3 в *i*-Pr), сопряженных со скелетные колебания $\nu(\text{C—C—C}$ в *i*-Pr), в спектре комплекса расщепляется на 1067 , 1061 и 1053 см^{-1} . Кроме того, в данной области спектра регистрируются полосы валентных колебаний C—C-связей с различным участием в них сопряженных валентных колебаний C—O- и C—S-связей. Если для свободного лиганда эти колебания проявляются полосой 1010 см^{-1} , то при координации к металлу вырождение снимается и наблюдаются две полосы $\nu(\text{C—C})$: 1004 см^{-1} с вкладом $\nu(\text{C—O})$ и 991 см^{-1} с вкладом $\nu(\text{C—S})$. 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 см^{-1} . В спектре **IVb** помимо полосы 953 см^{-1} этих колебаний следует отметить появление еще одной полосы 862 см^{-1} , обусловленной образованием циклических структур при координации к металлу. Скелетным колебаниям боковой цепи, т.е. изопропильного фрагмента, соответствует полоса около 883 см^{-1} . Полосы 928 см^{-1} (спектр лиганда) и 933 см^{-1} (спектр комплекса) относятся к деформационным маятниковым колебаниям метильных групп. Интересно отметить, что широкая полоса на

768 см^{-1} маятниковых колебаний метиленовых групп свободного лиганда в спектре комплекса регистрируется узкой интенсивной полосой 777 см^{-1} , что объясняется образованием жесткой структуры. Важными для анализа в спектре **IVa** являются полосы валентных антисимметричных ($696_{\text{плечо}}$ и 683 см^{-1}) и симметричных ($644_{\text{плечо}}$ и 635 см^{-1}) колебаний связей C—S—C. При координации лиганда к переходному металлу эти полосы проявляются $\nu_{as}(\text{C—S—C})$ на 682 и $673_{\text{плечо}} \text{ см}^{-1}$, а $\nu_s(\text{C—S—C})$ — на 648 и 629 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-

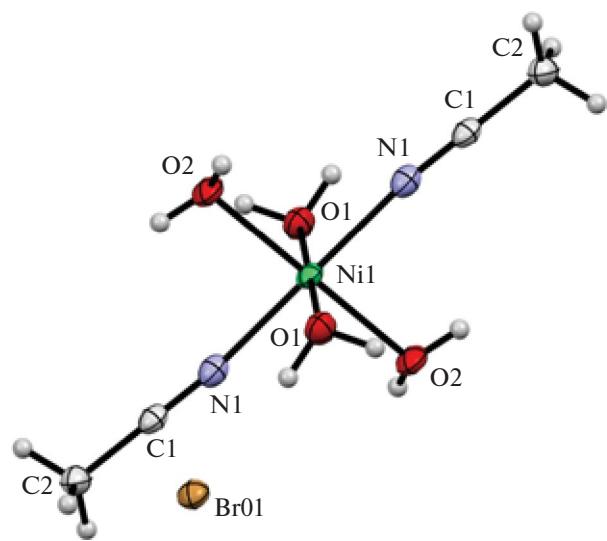


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса **IX** по данным РСА, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

тврждает образование хелатных структур с тридентатнокоординированными оксадитиоэфирными лигандами.

Комплексы **IIb–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)₂(H₂O)₄]Br₂ (**IX**) (рис. 4). Структурные параметры **IX** идентичны с аналогичным комплексом, полученным авторами работы [74] из NiBr₂.

Синтез катионных ацетилацетонатных комплексов никеля(II)

Комплексы **Ic–VIIIc** были получены в виде зеленых порошков взаимодействием в хлористом метилене безводного *бис*(ацетилацетонато) никеля(II) с эквивалентными количествами оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIa**) с последующим протолизом асас-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 ¹Н, ¹⁹F и ¹³C(¹Н) ЯМР спектроскопии для **Ic–VIIIc** в DMSO-d₆, соответствуют структуре, представленной на схеме 2. Аналогично ситуации с бромидными комплексами, сигналы в спектрах ЯМР уширены и смешены вследствие парамагнетизма, обусловленного наличием иона Ni(II). Стоит отметить, что по данным DFT-расчетов в растворе DMSO 24 возможных изомеров

для **IIc** энергетически более устойчивыми (как и для **IIb**) являются изомеры со спином *S* = 1 в меридиональной конфигурации. Для примера на рис. 5 представлен протонный ЯМР ¹Н спектр комплекса **IIc**. Триплет с химическим сдвигом 3.39 м. д. соответствует группе CH₂O, сигналы, расположенные на 2.52, 2.41 и 1.01, характерны для CH₂S (который частично перекрываеться с DMSO) и CH₃-групп соответственно. Существенно уширенные резонансы на 5.3 ($\Delta\nu_{1/2}$ = 45 Гц) и -12.1 м. д. ($\Delta\nu_{1/2}$ = 54 Гц) характеризуют протоны CH₃- и CH-групп ацетилацетонатного лиганда (в ¹³C спектрах не наблюдались). Такое положение сигналов для ацетилацетонатного лиганда в высокоспиновых комплексах никеля(II) является характерным. В работе [75] представлены экспериментальные значения δ (CH₃) = 5 и δ (CH) = -12 м. д. для асас-фрагмента в *транс*-[Ni(acac)₂(NH₃)₂], которые авторами [75] были надежно отнесены с использованием расчетов на уровне NEVPT2//DFT(PBE0). Сигналы в спектрах ¹Н и ¹³C 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]⁺.

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⁻¹ от ацетилацетонатного

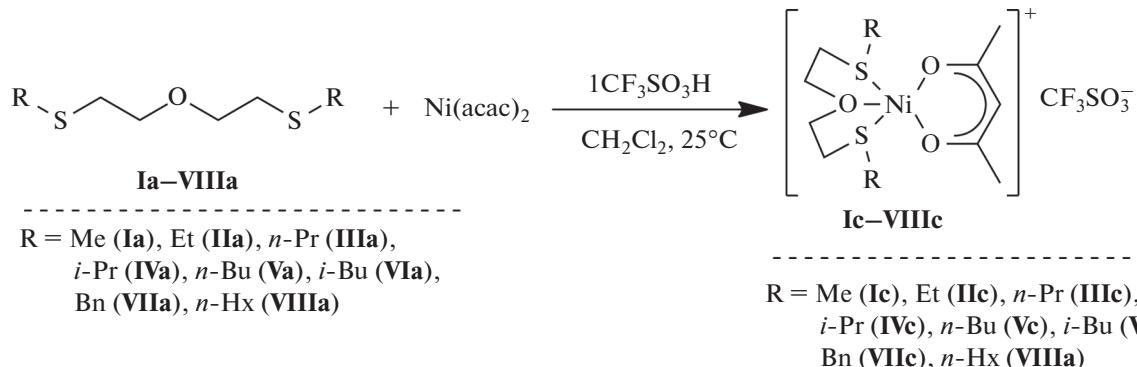


Схема 2. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих ацетилацетонатных комплексов никеля(II).

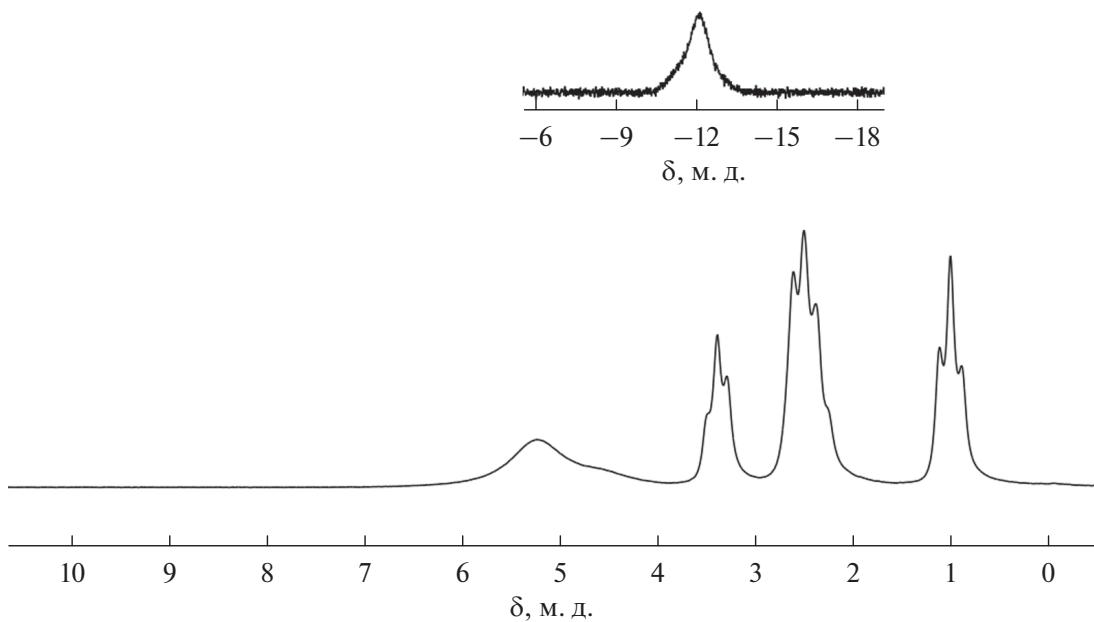


Рис. 5. ^1H ЯМР спектр комплекса **IIc** (растворитель – DMSO-d_6).

Таблица 4. Наблюдаемые химические сдвиги в спектрах ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для соединений **Ic–VIIIc**

Фрагмент	Ic	IIc	IIIc	IVc	Vc	VIc	VIIc	VIIIc
δ_{H} , м. д.								
$-\text{C}_6\text{H}_5$	–	–	–	–	–	–	7.07	–
$-\text{CH}_3$ (acac)	5.4*	5.3*	5.3*	5.3*	5.2*	5.2*	5.2*	5.3*
$-\text{CH}_2\text{O}-$	3.50	3.39	3.42	3.39	3.34	3.34	3.26	3.42
$-\text{CH}_2\text{S}-$	2.61	2.52	2.57	2.53	2.43	2.44	2.33	2.80–2.10
$-\text{CH}-$	–	–	–	2.74	–	1.52	–	–
$-\text{CH}_2-$	–	2.41	2.45, 1.41	–	2.36, 1.22	2.27	3.55	1.75–0.90
$-\text{CH}_3$	2.12	1.01	0.84	1.06	0.68	0.9–0.5	–	0.73
$-\text{CH}-$ (acac)	–12.1*	–12.1*	–12.0*	–12.2*	–12.2*	–12.1*	–12.3*	–12.2*
δ_{C} , м. д.								
$-\text{C}_6\text{H}_5$	–	–	–	–	–	–	129.25, 128.74, 127.21	–
$-\text{CH}_2\text{O}-$	70.86	70.94	70.91	71.26	70.47	70.91	70.20	70.99
$-\text{CH}_2\text{S}-$	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
$-\text{CH}-$	–	–	–	35.37	–	28.94	–	–
$-\text{CH}_2-$	–	–	23.38	–	30.88, 21.48	–	–	30.08, 28.58, 22.73
$-\text{CH}_3$	15.76	15.74	13.88	24.45	13.65	22.39	–	14.59

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

лиганд в хелатной форме. В качестве косвенного подтверждения наличия положительного заряда на атоме никеля может выступать более сильное смещение полосы $\nu_{as}(C-O-C)$ в область более низких частот. Так, например, эта полоса в спектре **IVb** находится на 1092 cm^{-1} , а в спектре комплекса **IVc** регистрируется на 1076 cm^{-1} . Так же в спектрах регистрируются полосы аниона, отнесение которых выполнено в соответствии с литературными данными [76]; полосы (cm^{-1}) $1267\text{ }\nu_{as}(\text{SO}_3)$, 1243 (плечо) $\nu_s(\text{CF}_3)$, $1177\text{ }\nu_{as}(\text{CF}_3)$; $1040\text{ }\nu_s(\text{SO}_3)$, $761\text{ }\delta_s(\text{CF}_3)$, $637\text{ }\delta_s(\text{SO}_3)$ и $581\text{ }\delta_{as}(\text{CF}_3)$ 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 пятоокординационную 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 катализитической активно-

сти в олигомеризации пропилена в отдельности каждого комплекса и $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$. Катализаторы на основе соединений 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°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

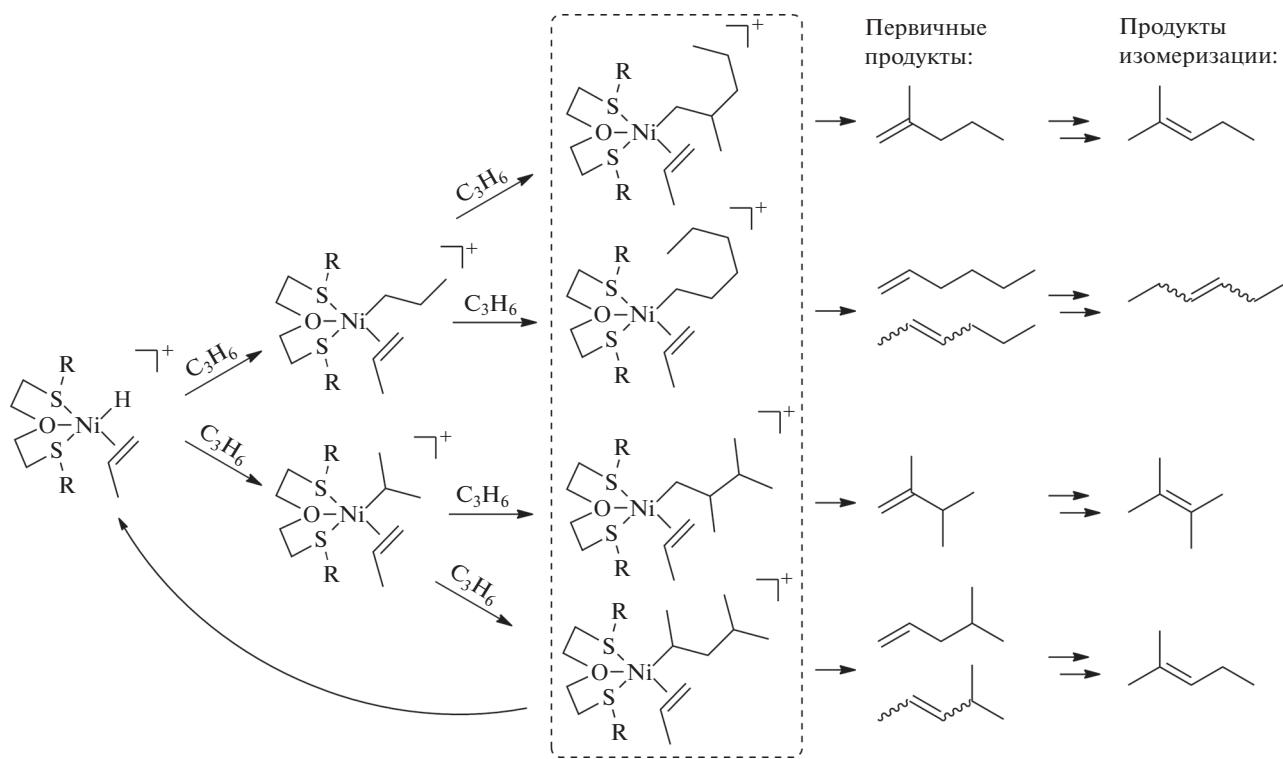


Схема 3. Маршруты синтеза димеров пропилена в присутствии катионных никелевых катализаторов гидридного типа, анион опущен.

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). Комплексы **VIIb** 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 $TOF < 400$ 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**/*m*Al(*i*-Bu)₂Cl^{*}

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

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

*Условия реакции: растворитель – 1,2-дихлорэтан, V_0 = 10 мл, $P(C_3H_6)$ = 1 бар.

**На 2-й минуте синтеза введен промотор – H₂O (2 мкл).

Каталитические системы **Ib–VIb**/*m*Al(*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**/*m*Al(*i*-Bu)₂Cl требуют добавки воды в качестве промотора (без таких добавок $TON \leq 5000$). В серии экспериментов было установлено, что наиболее удачным является добавка $[H_2O]_0 : [Ni]_0 = 10$. Для случая димеризации пропилена ранее такой эффект отмечали в работе [81], детально роль воды в катализе реакций димеризации этилена для систем на основе Ni(acac)₂/50AlEt₂Cl 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⁻¹, 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 заметным максимумом и временем разработки катализатора (от 8 до 35 мин) (рис. 6а, 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. 6б). Приемлемым в этом случае является отношение $[H_2O]_0 : [Ni]_0 = 25$. Природа стабилизации обсуждаемых каталитических систем имеет сложный характер. Для ее характеристики необходимо

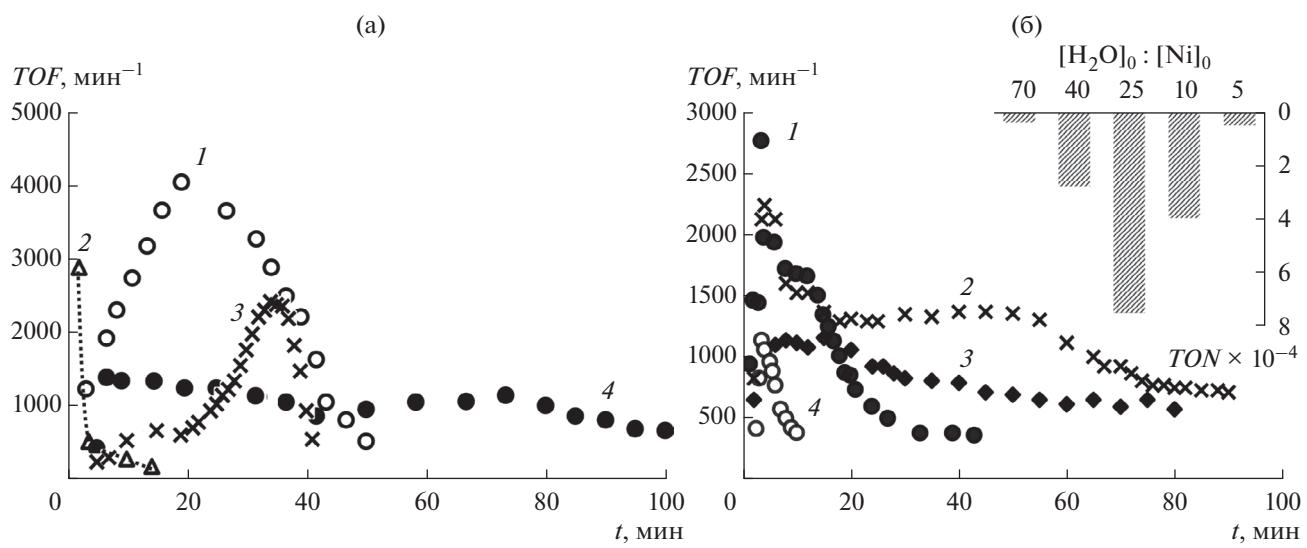


Рис. 6. Зависимость TOF от времени реакции: а – для катализитических систем состава: **IIIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (1), **Vc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (2), **VIIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (4), **VIIIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (4); б – для катализитической системы **Vc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl/*n*H₂O, промотор (H₂O) вводили через 2 мин после введения Al(*i*-Bu)₂Cl, соотношение [H₂O]₀ : [Ni]₀ 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, $T = 25^\circ\text{C}$, 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-дихлорэтане, который абсолютизировали 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 ≤ 0.005 мас. %).

Это количество воды в 8–10 раз выше концентрации **IIb**–**VIIb** и **Ic**–**VIIIc** в опытах по димеризации пропилена. Известно, что при взаимодействии Al(*i*-Bu)₂Cl с водой образуются олигомерные алюмоксаны (ОАО) [88, 89], в частности, состава Al₃(*i*-Bu)₃Cl₂O₂, обладающие более высокой льюисовской кислотностью. С другой стороны,

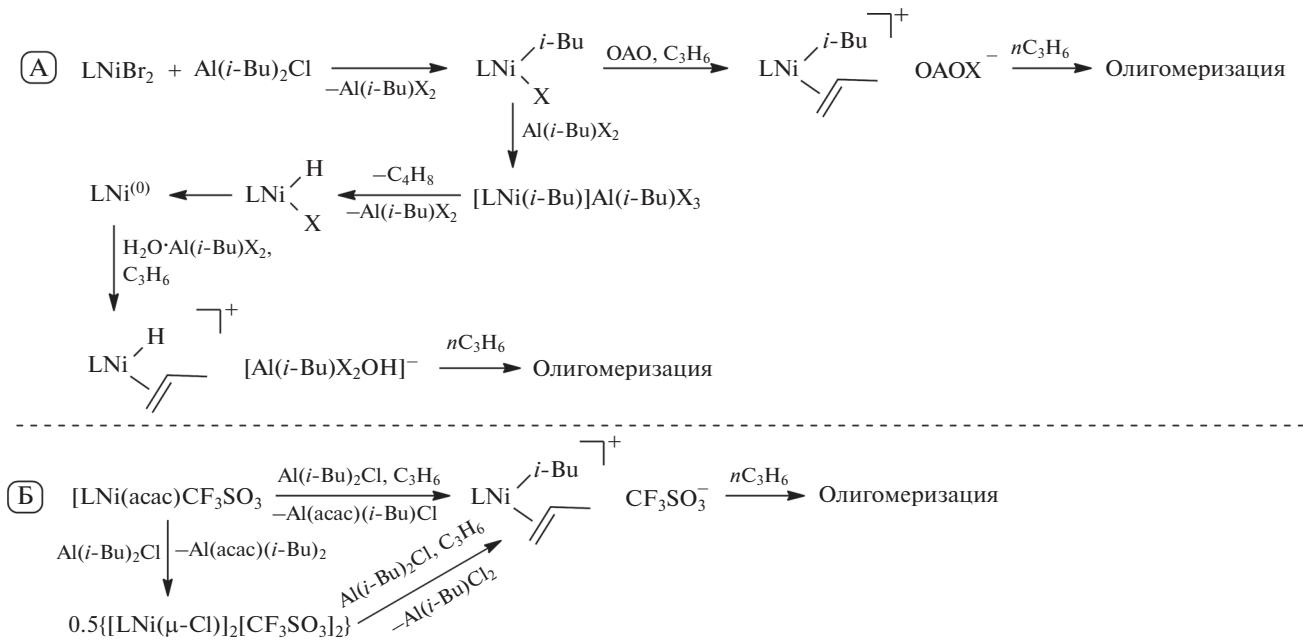


Схема 4. Предполагаемые маршруты взаимодействия комплексов **IIb**–**VIIb** и **Ic**–**VIIIc** с алюминийорганическими соединениями, приводящие к катализитически активным комплексам (L – оксадитиоэфирный лиганд, ОАО – олигоалюмоксан).

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

№	Каталитическая система*	$[Al]_0 : [Ni]_0$	$T, ^\circ\text{C}$	$P(\text{C}_3\text{H}_6), \text{бар}$	TON	$TOF_{\max}, \text{мин}^{-1}$	$A_{\text{ср}} \times 10^{-3}, \text{ч}^{-1}$	$\Delta, \text{мас. \%}$	Ссылка
1	$\text{NiBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PCy}_3)/\text{AlEtCl}_2$	944	-55	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{ж})$	400000	-	580	-	[28]
2	$\text{Ni}(\text{sacsac})(\text{PBu}_3)\text{Cl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	25	0	1	390000	2700	25	-	[31]
3	$\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2/4\text{PBu}_3/\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_3$	300	5	4	274000	-	196	82.7	[29]
4	$\text{Ni}(\text{sal})_2/4\text{PBu}_3/\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_3$	300	25	4	280000	-	200	82.9	[21]
5	$\text{Ni}(\text{sacsac})(\text{PCy}_3)\text{Cl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	100	-15	3	122000	2710	87	35.0	[34]
6	$\text{NiCl}_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)/150\text{BMIC}/180\text{AlCl}_3/15\text{AlEtCl}_2$	195	-15	1	138000	-	12.5	84.0	[13]
7	$\text{Ni}(\text{acac})_2/13000\text{EMIC}/15600\text{AlCl}_3/1300\text{AlEtCl}_2$	16900	30	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{ж})$	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_2 формирует относительно устойчивые комплексы $\text{AlRCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [90, 91], способные выступать в роли кислот Бренстеда. По аналогии с данными о взаимодействии фосфиновых и диминоновых дихлоридных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ с алюминиалкилгалогенидами [92, 93], образование AlRX_2 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) возможно представить по реакции $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ с комплексами типа **Іb–VІb** (схема 4А). Образующиеся по реакции переметаллирования алкилгалогенидные комплексы никеля могут быть активированы алюмоксанами с получением активных в олигомеризации катионных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$. Способность алкилалюмоксанов элиминировать в форме аниона галогенидные и алкильные лиганды из координационной сферы переходных металлов хорошо известна [7, 94]. Комpleксы $\text{LNi}(i\text{-Bu})\text{X}$, в свою очередь, в ходе дальнейших превращений образуют гидридные комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ni}(0)$. В соответствии с гипотезой из работы [95], $\text{AlRCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ может взаимодействовать с комплексом $\text{Ni}(0)$ с появлением активных в катализе катионных гидридов никеля, которые в нашем случае далее участвуют в олигомеризации пропилена. Очевидно, что при использовании большей части протестированных оксадитиоэфирных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ содержание примесной воды в растворителе и на стенках реакционного сосуда недостаточно для реализации таких вариантов формирования активных комплексов. В случае **Іc–VІІc** формально возможна реализация и прямого маршрута переметаллирования (схема 4Б). Однако, учитывая, что нейтральные

ацетилацетонатные комплексы никеля при взаимодействии с AlR_2Cl 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 пропилена 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 пропилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирована серия комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ 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 пропилена. Представленные в работе данные об активности и производительности каталитических систем позволяют отнести их к группе высокоактивных катализаторов. Выдвинута гипотеза формирования катализатора при взаимодействии соединений $\text{Ni}(\text{II})$ с дизобутилалюминийхлоридом 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 ультрамикроанализа ЛИН СО РАН. Авторы благодарят канд. хим. наук. Кузьмина А.В. за измерения ЭСИ-МС, Ершкову 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 оксадитоэфирных 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., Kovayzin 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 №4835328A, 1989.
11. *Itagaki M., Suzukamo G., Yamamoto M.* Патент США №6388160B1, 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. *Rekhletskaya E.S., Ershov M.A., Savelenko V.D., Makhmudova A.E., Kapustin V.M., Abdellatif T.M.M., Potanin D.A., Smirnov V.A., Geng T., Abdelkarim M.A., Olabi A.G.* // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. № 19. P. 11829.
15. *Ershov M.A., Abdellatif 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/8450-1c-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-haghghi M., Sadjadi S. // Polyolefins J. 2016. V. 3. № 1. P. 11.
40. Bezburodov V., Babenko I., Rozentsveig I., Korchevin N., Levanova E., Smirnov V., Borodina T., Sarayev 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., Bezburodov 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., Ripplinger 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 № 2200725C1, 2003.
86. *Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Мальцев Л.В., Гильмутдинов Н.Р., Зиятдинов А.Ш., Хисаев Р.Ш., Софронова О.В., Назиева И.Ф., Галимов Р.Х., Шакиров Ш.К., Габделахатов Ф.Р., Амирова Н.Т.* Патент РФ № 2255081C1, 2005.
87. URL: <https://www.fishersci.com/shop/products/1-2-dichloroethane-99-8-extra-dry-acroseal-thermo-scientific/AC326840010> (accessed: 29.07.2024).
88. *Siergiejczyk L., Bclesławski 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., Rzhevskaya N.N., Shcherbakova N.V., Sanganov Yu.A., Minskher 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., Бельых 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^{1, 2, *}, A. V. Suchkova², M. V. Bykov^{1, 2}, Z. D. Abramov²,
M. V. Pakhomova^{1, 2}, T. S. Orlov², T. N. Borodina³, and V. I. Smirnov³

¹*Irkutsk State University, Department of Chemistry,
K. Marks st., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

²*Irkutsk State University, Research Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis,
K. Marks st., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

³*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 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, 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 ^1H NMR spectra are broadened and shifted due to paramagnetic properties caused by the presence of the Ni(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 H_2O 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 $TON = 365900$ mol C_3H_6 /mol Ni ($T = 25^\circ\text{C}$, solvent — 1,2-dichloroethane) with $TOF = 4840 \text{ min}^{-1}$ 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).