

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

На правах рукописи

Сахапов Ильяс Фаридович

**НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В
ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ С-С И Р-С СВЯЗЕЙ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

профессор РАН Яхваров Д.Г.

Казань – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1 Никельорганические σ -комплексы: свойства, структура и реакционная способность.....	17
1.1.1 Строение и свойства никельорганических сигма-комплексов	18
1.1.2 Разновидности никельорганических сигма-комплексов	20
1.2. Классические методы получения никельорганических σ -комплексов .	24
1.2.1 Процессы лигандного обмена.....	25
1.2.2 Процессы с участием металлоорганических соединений	25
1.2.3 Окислительное присоединение	26
1.3. Электрохимический метод получения никельорганических сигма- комплексов.....	29
1.4 Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов	34
1.5 Стабилизация связи никель-углерод в никельорганических сигма- комплексах.....	40
1.6 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов.....	41
1.6.1 Процессы по типу реагентов Гриньяра	42
1.6.2 Процессы ацилирования	43
1.6.3 Процессы цианирования	44
1.6.4 Процессы карбонилирования	45
1.6.5 Процессы образования связей С-С и С- Р.....	46
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1 Методы исследования и аппаратура	50
2.2 Препаративный электролиз.....	53
2.3 Реактивы и объекты исследования.....	53
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64

4.1 Электрохимическое генерирование никельорганических сигма-комплексов.....	64
4.1.1 Получение комплексов [NiBr(Xyl)(bpy)], [NiBr(Mes)(bpy)], [NiBr(Tipp)(bpy)]	64
4.1.2 Получение комплекса [NiBr(Tchp)(bpy)]	66
4.1.3 Получение комплекса [NiBr(Dipp)(bpy)].....	69
4.1.4 Получение комплекса [NiBr(Tmp)(bpy)]	70
4.1.5 Генерирование комплексов [NiBr(Ph)(bpy)], [NiBr(Tol)(bpy)], [NiBr(Pr)(bpy)]	72
4.2 Теоретические расчёты стабильности никельорганических сигма-комплексов и их производных.....	73
4.3 Мониторинг процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов	77
4.4 Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов	84
4.5 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам	92
4.6 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к первичными фосфинам.....	99
4.7 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к фосфину PH_3	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ГХ/МС – газовая хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией,

д – дублет,

ДМСО – диметилсульфоксид,

ДМФА – диметилформамид,

м.д. – миллионные доли,

НЭП – неподеленная электронная пара,

РСА – рентгеноструктурный анализ,

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ,

СУ – стеклоуглерод,

ТГФ – тетрагидрофуран,

ур. – уравнение,

$\Phi(F)$ – постоянная Фарадея (96480 Кл/моль),

ЦВА – циклическая вольтамперометрия,

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс,

ЭС – электрод сравнения,

асас – ацетилацетон,

Ar_{yl} – ароматический заместитель,

bpy – 2,2'-бипиридил,

C (A) – катодная (анодная) волна,

C (C₀) – концентрация (объемная концентрация),

Cp – циклопентадиенид-анион,

Dipp – 2,6-диизопропилфенил,

dppe – 1,2-дифенилфосфиноэтан,

dtbpe – 1,2-дитретбутилфосфиноэтан,

E – потенциал, В,

E_pC (E_pA) – потенциал пика катодной (анодной) волны,

I – сила тока, мА

L – лиганд,

M – молярный,
Mes - 2,4,6-триметилфенил,
M/z – масса / заряд,
N[^]N - α-дииминный лиганд,
ne (n) – число электронов,
phen – 1,10-фенантролин,
Q – количество электричества,
RX – органический галогенид,
S – растворитель,
Tchr – 2,4,6-трициклогексилфенил,
Tirr – 2,4,6-триизопропилфенил,
Tmr – 2,3,5,6-тетраметилфенил,
Tol – 2-метилфенил,
v – скорость развертки потенциала (мВ × сек⁻¹),
Xyl – 2,6-диметилфенил,
σ – сигма.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень её разработанности. Одним из приоритетных направлений развития современной химии является поиск новых типов каталитических систем для получения практически значимых соединений и материалов [1, 2]. В этом плане применение электрохимических методов является высокоэффективной альтернативой классическим методам синтеза в силу использования относительно недорогого и самого удобного вида энергии [3]. На настоящий момент развитие данного направления позволило разработать эффективные и экологически безопасные методы получения химических соединений различных классов. Данные процессы хорошо зарекомендовали себя в реакциях получения продуктов *гомо*- и *кросс*-сочетания органических галогенидов, хлорфосфинов и элементного (белого) фосфора при использовании в качестве медиаторов комплексов переходных металлов с иминными и фосфиновыми лигандами [4]. Более того, недавно проведенные исследования позволили найти пути стабилизации ключевых интермедиатов электрокаталитических процессов, протекающих под действием комплексов никеля с бипиридилем - никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl - *орто*-замещенный фенил [5]. Данные соединения были электрохимически синтезированы и исследованы в различных процессах, включая процессы каталитической олигомеризации этилена и реакции образования фосфорорганических соединений непосредственно из элементного (белого) фосфора. Следует отметить, что методы химического синтеза никельорганических сигма-комплексов протекают, как правило, при использовании реактивов Гриньяра и связаны с использованием экологически небезопасных и пожароопасных условий [6]. Стабильность электрохимически полученных никельорганических сигма-комплексов объясняется наличием *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте, что препятствует свободному вращению ароматического

фрагмента вокруг сигма-связи никель-углерод и создает стерические препятствия для аксиальной атаки реагентов на металлический центр. Известно, что каталитически активными частицами являются катионные комплексы, образующиеся в ходе элиминирования бромид-аниона из координационной сферы. Образование таких производных протекает, как правило, при использовании пожароопасных (метилалюмоксан), дорогостоящих (соли серебра) или высокотоксичных (производные таллия) реагентов, которые являются технологически неприемлемыми. Таким образом, поиск новых экологичных и экономически выгодных способов активации подобных соединений является актуальной задачей. Более того, на настоящий момент практически отсутствуют сведения о реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к органическим субстратам, в частности, к нитрилам и фосфинам, в то время как процессы активации и функционализации органических производных, содержащих связи элемент-углерод в координационной сфере комплексов переходных металлов достаточно подробно исследованы.

Данные о строении, свойствах и реакционной способности никельорганических σ -комплексов, их стабилизации и механизме активации в научной литературе представлены очень ограниченно. В настоящее время разработки, связанные с селективным получением металлоорганических σ -комплексов, изучением их свойств и реакционной способности, использовании электрохимических методов в этих процессах практически отсутствуют. В первую очередь, это связано с низкой стабильностью соединений такого типа. Таким образом, разработка новых подходов генерирования, стабилизации и активации никельорганических σ -комплексов, а также исследование связи их реакционной способности с их строением и условиями осуществления химической реакции является актуальной практической задачей.

Цель настоящей работы: установить влияние структуры никельорганических сигма-комплексов на их стабильность,

электрохимические свойства и химическое поведение в процессах образования С-С и Р-С связей при взаимодействии с органическими и фосфорсодержащими соединениями.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Электрохимически синтезировать новые никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – *орто*-замещённый ароматический фрагмент, bpy - 2,2'-бипиридил.
2. Изучить возможность электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные алкильные и незамещённые ароматические фрагменты.
3. Исследовать влияние структуры на электрохимические свойства полученных никельорганических сигма-комплексов.
4. Исследовать реакционную способность никельорганических сигма-комплексов в реакциях с органическими соединениями (непредельные углеводороды, нитрилы).
5. Исследовать реакционную способность никельорганических сигма-комплексов в реакциях с рядом фосфинов.

Научная новизна.

Впервые показано, что использование метода препаративного электролиза, наряду с сигма-комплексами типа $\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})$, где Aryl – 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), bpy - 2,2'-бипиридил, позволяет также получать более стерически загруженные сигма-комплексы с циклическими заместителями в ароматическом фрагменте типа $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, Tchp - 2,4,6-трициклогексилфенил. Структура полученных соединений подтверждена различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.

Впервые методом оптической спектроскопии установлено образование никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные

алкильные и фенильный фрагменты в структуре комплекса. Однако было найдено, что образующиеся комплексы являются неустойчивыми за счет низкой стабильности связи никель-углерод и разлагаются в процессе электролиза.

Впервые при использовании методов масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии установлено, что образование высокореакционноспособных координационно-ненасыщенных катионных и радикальных форм никельорганических сигма-комплексов протекает в растворе при электрохимическом окислении/восстановлении последних или в результате лигандного обмена бромид-ионов на молекулы растворителя (ДМФА, CH_3CN).

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое окисление/восстановление никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy – 2,2'-бипиридил в присутствии органических субстратов (алкены, ДМФА, тетрагидрофуран) приводит к образованию новых комплексов с данными субстратами, а взаимодействие с нитрилами (ацетонитрил, пропионитрил, хлорацетонитрил, бензонитрил) – к образованию иминов, содержащих ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса.

Впервые исследована реакционная способность никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy – 2,2'-бипиридил по отношению к фосфину RNH_2 и органическим фосфинам (фенилфосфин, мезитилфосфин, изобутилфосфин, циклогексилфосфин). Установлено, что в зависимости от природы ароматического заместителя в структуре никельорганического сигма-комплекса данное взаимодействие приводит к образованию как первичных, так и вторичных асимметричных фосфинов ароматического и смешанного типа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Найдены основные закономерности электрохимического генерирования, стабилизации и активации никельорганических сигма-комплексов. Установлена зависимость реакционной способности никельорганических сигма-комплексов в реакциях образования С-С и Р-С связей от их строения и условий осуществления химической реакции. Предложен новый метод мониторинга образования сигма-комплексов в процессе электрохимического синтеза при использовании метода оптической спектроскопии в видимой области спектра. Разработан новый подход к получению иминов, а также первичных и вторичных (асимметричных) фосфинов на основе активированных никельорганических сигма-комплексов, в одну стадию при комнатной температуре, что является удобной альтернативой существующим традиционным методам получения соединений данных классов. Результаты выполненной работы открывают новые перспективы исследования реакционной способности и электрохимических свойств никельорганических сигма-комплексов.

Методология и методы исследования. Предложенные в диссертационной работе методы включают получение никельорганических сигма-комплексов методом электрохимического синтеза в электролизерах, как с разделением катодного и анодного пространств, так и без разделения межэлектродного пространства. Для установления состава и строения полученных комплексов никеля и продуктов их взаимодействия с органическими субстратами использовались методы ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия в видимой области спектра, а также элементный и рентгеноструктурный анализы. Для изучения электрохимических свойств полученных комплексов никеля, как в отсутствие, так и в присутствии используемых в работе органических субстратов, был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Мониторинг реакций образования нестабильных сигма-комплексов никеля без одного или без обоих заместителей в *орто*-положениях проводился методом UV-VIS спектроскопии.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, включающего 4 таблицы, 24 схемы, 32 иллюстрации, и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 149 наименований.

В первой главе (литературный обзор) приведена историческая справка о методиках получения и детектирования никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – *орто*-замещенный фенил. Рассказано о типах никельорганических сигма-комплексов, электрохимическом методе синтеза данных соединений и о возможном практическом применении этих соединений. Также, рассмотрена структура электролизера, применяемая для получения никельорганических сигма-комплексов.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования. В третьей главе (экспериментальная часть) приведена методика проведения электролиза. В четвертой главе изложено описание и обсуждение полученных результатов.

Личный вклад автора.

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Интерпретация экспериментов с использованием метода спектроскопии ЯМР и ЭПР проводилась совместно с научным руководителем д.х.н., проф. РАН Яхваровым Д.Г. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Автором было выполнено 90% экспериментальной работы по диссертации. Доля участия автора при написании статей – 60% от объема публикаций, при написании тезисов докладов – 90%.

Выносимые на защиту положения.

1. Закономерности электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов *in situ* и их последующие взаимодействия с органическими субстратами (нитрилы, первичные и вторичные фосфины). Влияние условий и строения реагентов на состав и стабильность продуктов.

2. Результаты исследования электрохимических свойств и методов активации никельорганических сигма-комплексов в отсутствие и в присутствии органических субстратов.

3. Результаты исследования реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к органическим субстратам, содержащим различные функциональные группы в структуре молекулы.

Степень достоверности результатов обеспечена воспроизводимостью результатов экспериментов, проанализированных с применением ряда физических, физико-химических (ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C (в том числе двумерной) и расчётных методов, масс-спектрометрии (в том числе ГХ/МС), элементного и рентгеноструктурного анализа, а также согласованностью с литературными данными.

Апробация работы.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным использованием современных физико-химических методов исследования, и воспроизводимостью полученных результатов. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследований были представлены на Международной Разуваевской конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2015 г.), на Международной конференции по

магнитному резонансу (Казань, 2014 г.), на Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений ЭХОС (Тамбов, 2014 г.), на XX Всероссийской школе-конференции по органической химии (Казань, 2017 г.), на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Фундаментальные проблемы химической науки» (Екатеринбург, 2016 г.), на научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений" (Казань, 2018 г.), на Научной конференции грантодержателей РФ «От молекулы к лекарству» (Казань, 2018 г.), на ежегодных конференциях Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Казань, 2016, 2017 г.) и на открытом конкурсе научных работ по химии и наукам о материалах (Москва, 2019).

Публикации по теме НИР:

1. **И.Ф. Сахапов**, З.Н. Гафуров, В.М. Бабаев, В.А. Курмаз, Р.Р. Мухаметбареев, И.Х. Ризванов, О.Г. Сinyaшин, Д.Г. Яхваров Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил) // Электрохимия. – **2015**. – Т.51. – С.1197-1205.
2. **I.F. Sakhapov**, Z.N. Gafurov, V.M. Babaev, I.Kh. Rizvanov, A.B. Dobrynin, D.B. Krivolapov, Kh.R. Khayarov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded Aromatic ring: bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel] // Mendeleev Communications. – **2016**. – V.26. – P.131-133.
3. З.Н. Гафуров, **И.Ф. Сахапов**, В.М. Бабаев, А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров Электрохимический синтез и структура нового никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Dipp)(bpy)], где Dipp – 2,6-диизопропилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил // Бутлеровские сообщения. – **2016**. – Т.46. – №4. С.145-146.
4. Z.N. Gafurov, L.I. Musin, **I.F. Sakhapov**, V.M. Babaev, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov The formation of secondary

arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)], where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – **2016**. – V.191. – P.1475-1477.

5. З.Н. Гафуров, **И.Ф. Сахапов**, В.М. Бабаев, А.Б. Добрынин, В.А. Курмаз, К.Е. Метлушка, И.Х. Ризванов, Г.Р. Шайхутдинова, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам // Известия Академии наук. Серия химическая. – **2017**. – Т.66. – С.254-259.

6. Яхваров Д.Г., **Сахапов И.Ф.**, Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г. / Электрохимические реакции никельорганических сигма-комплексов // XVIII Всероссийское совещание с международным участием по электрохимии органических соединений (ЭХОС – 2014), Тамбов, 15-20 сентября **2014**, С. 49-50.

7. D.G. Yakhvarov, A. Petr, V. Kataev, B. Buchner, **I.F. Sakhapov**, O.G. Sinyashin / Electrochemical properties and activation of organonickel sigma-bonded complexes of type [NiBr(aryl)(N-N)] // International Conference Magnetic Resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70), Kazan, 23-27 June, **2014**, P. 155.

8. **I. Sakhapov**, Z. Gafurov, O. Sinyashin, D. Yakhvarov / Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complexes // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” – September 18-23, **2015**, N. Novgorod, Russia – P.Y20.

9. Шайхутдинова Г.Р., Гафуров З.Н., **Сахапов И.Ф.**, Бабаев В.М., Добрынин А.Б., Метлушка К.Е., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. / Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Фундаментальные проблемы химической науки». 26-30 сентября Екатеринбург **2016**. С. 370

10. **И. Ф. Сахапов**, З. Н. Гафуров, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров / Электрохимический синтез, структура и свойства новых никельорганических сигма-комплексов // XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии, 18-21 сентября, **2017**, Казань. – С.60.
11. **И. Ф. Сахапов**, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров / Новые никельорганические сигма-комплексы: структура, свойства и реакционная способность // Научная конференция "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений". 6-9 ноября **2018** г., Казань. Сборник тезисов. - С.45.
12. Гафуров З.Н., **Сахапов И.Ф.**, Добрынин А.Б., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. / Новые фосфаты никеля (II) на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина // Научная конференция грантодержателей РФ «От молекулы к лекарству». 26-28 ноября **2018** г., Казань. Сборник тезисов – С. 75.
13. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Бабаев В.М. , Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. / Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганических сигма-комплексов // Ежегодная конференция института Органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН **2016**.
14. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Бабаев В.М. , Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. / Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганических сигма-комплексов // Ежегодная конференция института Органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН **2017**.
15. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г / Никельорганические сигма-комплексы: синтез, свойства и реакционная способность // Открытый конкурс научных работ по химии и наукам о материалах 15-16 апреля **2019**г., Москва, Сборник тезисов – С.87.

Работа выполнена в "Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центра «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках гос. задания (Пункт программы ФНИ № 44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи,

реакционная способность и механизмы реакций основных классов химических соединений»), а также при поддержке грантов РФФИ (№ 15-43-02667 р_поволжье_a; № 18-33-00177 мол_a) и РНФ (№ 18-13-00442).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю проф. РАН, д.х.н., г.н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Яхварову Д.Г. за внимание к работе и поддержку проводимых исследований. Автор также благодарит м.н.с., аспиранта ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Гафурова З.Н. за помощь в проведении экспериментов, за консультации при проведении экспериментов, к.х.н. ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Добрынина А.Б. за подробный анализ структур синтезированных веществ методом РСА, к.х.н. ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Морозова В. И. за проведение исследований методом ЭПР спектроскопии, к.х.н. ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Бабаева В.М. – за проведение исследований методами масс-спектрометрии ГХ/МС и ESI-MS, инженера КФУ Хаярова Х.Р. – за проведение исследований методом ЯМР спектроскопии, д.х.н. ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН Зуеву И.В. – за проведения DFT расчётов.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На сегодняшний день мировая химия, равно, как наука, так и химическая индустрия устанавливает перед собой несколько важнейших вопросов. Одним из них является создание новейших перспективных способов генерирования важных металлоорганических соединений [7]. Комбинированию способов металлокомплексного катализа [8, 9] и электросинтеза [10, 11] уделяется всё больше интереса, так как этот метод демонстрирует хорошую избирательность и результативность в процессах получения разных химических соединений со связями углерод–углерод и углерод–элемент. Электрохимический метод обладает рядом преимуществ: одностадийность, простота проведения синтеза, повторное восстановление катализатора и, в особенности, применение электричества – доступного и относительно недорогого типа энергии. Электрохимия дает возможность избирательно получать разнообразные высокорекреационноспособные интермедиаты, синтезировать конкретные соединения намного проще, нежели их генерировать при помощи традиционных способов химического синтеза. Помимо этого, использование электрохимии предоставляет возможность четко осуществлять контроль над самой процедурой, фиксировать *in situ* существующие доли секунды интермедиаты, и в последующем, изучать химические свойства данных интермедиатов, устанавливать механизм процесса.

1.1 Никельорганические σ -комплексы: свойства, структура и реакционная способность

Сигма-комплексы – металлоорганические соединения, которые имеют в структуре своей молекулы сигма-связанный с атомом металла органический фрагмент. Эти соединения считаются важными интермедиатами разных каталитических процессов сочетания с органическими и элементоорганическими субстратами, а также важными интермедиатами процессов олиго- и полимеризации непредельных

соединений [4, 12]. Присутствие сигма–связи металл–углерод, считается обязательным условием, для возможности создания новых связей углерод–углерод и углерод–элемент в каталитическом цикле. Самые первые сведения о никельорганических сигма-комплексах появились в 60-х годах минувшего столетия [13, 14, 15, 16]. Любопытный факт: в наше время увеличилась заинтересованность химиков-ученых к соединениям этого класса, что и послужило причиной столь бурного всплеска научных работ по данной тематике. [4,16]

Важно подчеркнуть, что последние данные, полученные в мировой химии, указывают на то, что реакционная способность данных соединений напрямую зависит от природы органического фрагмента, связанного сигма-связью с никелем и непосредственно от лиганда при металле. Основной задачей при получении никельорганических сигма-комплексов, является стабилизация высокорекционноспособной сигма-связи, что достигается, за счет введения заместителей в *орто*-положение органического фрагмента, который связан с атомом никеля. За счет наличия таких заместителей, создается эффект экранирования никелевого центра, замедляющий вращение органического фрагмента вокруг сигма-связи, что и придает комплексу наиболее стабильное состояние [17].

1.1.1 Строение и свойства никельорганических сигма-комплексов

Самым распространённым и наиболее изученным классом сигма-комплексов никеля считается класс комплексов с одинарной сигма-связью. В данном классе собраны никельорганические соединения, в которых в роли заместителя при никеле выступают арильный, алкильный или же алкинильный фрагменты. Степень окисления никеля в этих соединениях равна двум, учитывая карбанион у органического радикала.

Если рассмотреть электронное строение никельорганических сигма-комплексов, то, необходимо обозначить, собственно, что эти соединения, как правило, считаются диамагнитными. Обуславливается это тем, что они

содержат спаренные d-электроны металлического центра, за счет чего реализуется плоскоквадратная геометрия. Из литературы [4] известно, что гибридизация атомных орбиталей определяет геометрию никелевого центра (Рисунок 1)

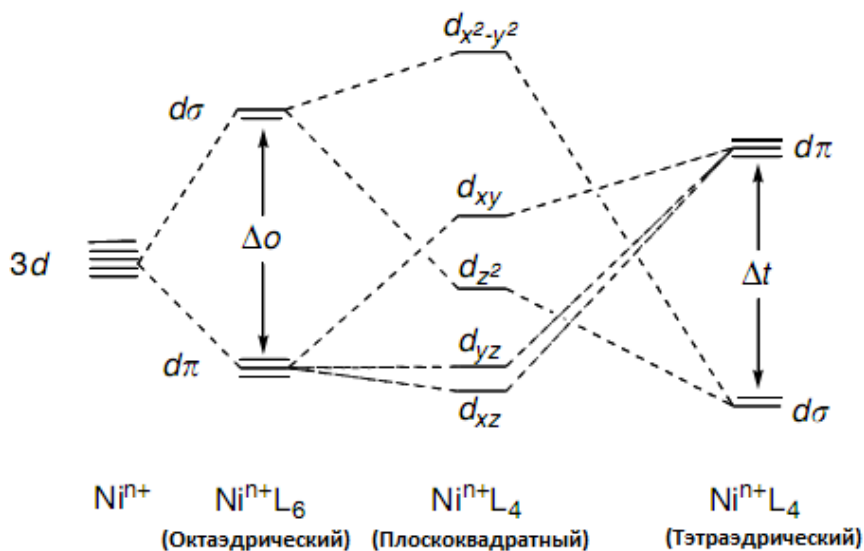


Рисунок 1 - Влияние приложенного поля лиганда на геометрию никелевого центра

$3d^8$ – такова электронная конфигурация у никеля в сигма-комплексе, в том случае, если он двухвалентен в dsp^3 гибридном состоянии, то реализуется плоскоквадратная геометрия никелевого центра, под воздействием координированного лиганда сильного поля.

Для никельорганических сигма-комплексов свойственно образование стабильных 16-ти и 18-ти электронных структур, согласно номенклатуре К.Толмана [18], исходя из чего данные комплексы успешно могут быть использованы в катализе.

1.1.2 Разновидности никельорганических сигма-комплексов

На данный момент синтезировано существенное количество различных никельорганических сигма-комплексов, с одинарной сигма-связью. [4, 16]. Далее будут рассмотрены основные их виды.

1. С ароматическим заместителем

Процесс синтеза и тонкости стабилизации сигма-связи для комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl - 2,4,6-триметилфенил (Mes), L = α -дииминный лиганд, описал немецкий ученый-химик А. Кляйн [19].

Им было показано, что комплексы с иминными лигандами, могут с молекулами растворителя в растворе вступать в реакцию лигандного обмена [20]. Позднее ими же на примере никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiX}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, где X = F, Cl, Br, I, OMe и SCN, было отчетливо изучено воздействие галогенид аниона на способность вступать в химические реакции и стабильность данных соединений [21]. Опытно было установлено, что иодид-анион является самой легко уходящей группой из данного списка, а соединения с Br и F анионами, соответственно, самые стабильные соединения, как и предполагалось. Не так давно были опубликованы результаты, свидетельствующие о том, что молекула ацетонитрила способна взаимодействовать с молекулой сигма-комплекса, внедряясь по сигма-связи, что приводит к образованию новых сигма-комплексов со связью никель-азот [22], как показано на схеме 1.

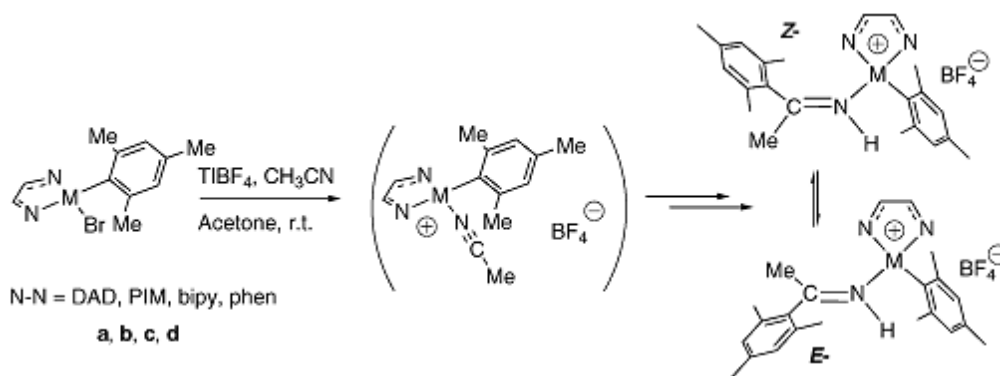


Схема 1 - Реакция внедрения молекулы ацетонитрила по связи никель-углерод в никельорганических σ -комплексах

Также, в список никельорганических сигма-комплексов, входят комплексы с хелатными дифосфиновыми лигандами, с PCSP и PCP – хелатными центрами [23, 24].

Необходимо отметить, что наиболее стабильными являются сигма-комплексы никеля, в которых роль ароматического фрагмента играет молекула нафталина [25].

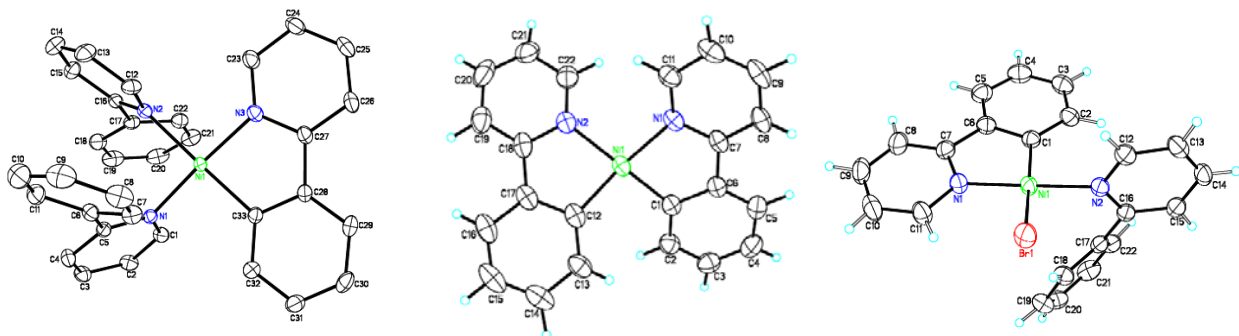


Рисунок 2 - Никельорганические сигма-комплексы на основе арилпиридиновых лигандов

Так же, ряд данного вида сигма-комплексов расширяется за счет порфириновых сигма-комплексов никеля [26], затем были получены бензопорфириновые сигма-комплексы [27] и сигма-комплексы с серосодержащими лигандами [28].

2. С алкильным заместителем

Данная разновидность сигма-комплексов имеет алкильную группу, связанную сигма-связью. Эти соединения, в основном, известны, как промежуточные продукты окислительной циклизации алкенов и кетонов в координационной сфере комплексов никеля (0) [29]. Впрочем, относительно не так давно, в группе доктора Д. Хиллхауза были получены одни из первых примеров стабильных сигма-комплексов данного вида [30]. Стабильность комплексов объясняется использованием *dtbpe*, который достаточно сильно стерически загружен. Из соединений, где в роли алкила используется метильная группа, известно соединение $[\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2]$, которое стабильно по причине присутствия в нем фосфиновых лигандов – которые

являются сильными донорами [31]. Также известны комплексы с двумя метильными группами. Данные соединения, за счет введения второй Me группы менее стабильны и в дальнейшем разлагаются на этан и координационно ненасыщенный комплекс $[\text{Ni}^0(\text{PMe}_3)_2]$ [32]. Влияние структуры комплексов, а именно природы лиганда на протекание процесса активации связи С-Н и синтеза никельорганических σ -комплексов с метильным фрагментом было исследовано и описано в работе [33].

3. «Пинцерового» типа

Из литературы [34] известны первые примеры никельорганических σ -комплексов «пинцерового» типа. Они были получены путем окислительного присоединения комплекса $\text{Ni}(0)$ к 2,6- бис(диметиламинометил)бромбензолу (схема 2)

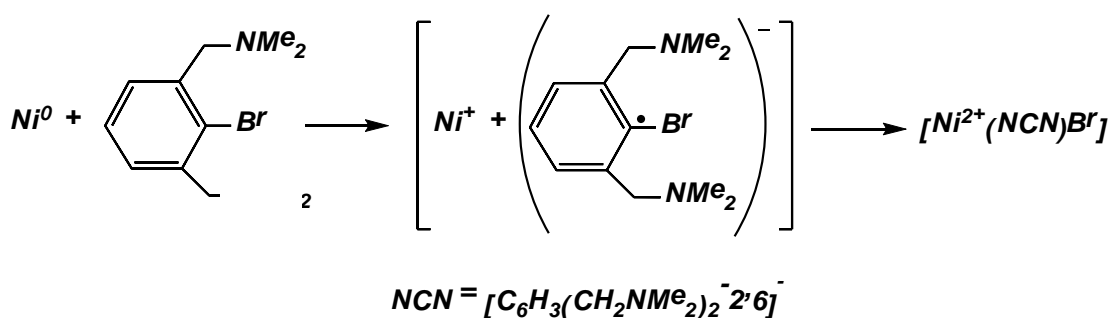


Схема 2 - Получение никельорганических σ -комплексов «пинцерового» типа по реакции окислительного присоединения

В последние десятилетия лиганды «пинцерового» типа вызывают все больший интерес благодаря уникальным свойствам координационных соединений, которые они образуют. Эти моноанионные тридентатные лиганды имеют большое значение в металлоорганической и координационной химии. Их комплексы с переходными металлами используются в качестве гомогенных катализаторов для различных процессов, а также в качестве функциональных материалов с заданными свойствами. Металлокомплексы, образованные клешневидными лигандами, обеспечивают эффективную альтернативу существующим катализаторам на

основе благородных металлов, и, следовательно, использование этих комплексов является перспективным для современной химической науки. Никель, как наиболее доступный и недорогой аналог палладия и платины, представляет большой практический интерес. В недавних работах рассмотрено разнообразие никелевых комплексов с пинцерными лигандами, а также существующие методы их получения и практического применения. Основные представления о лигандах и комплексах данного типа можно получить из обзора [35].

4. Карбенового типа

Всё большую популярность набирает именно этот класс никельорганических сигма-комплексов, так как они обладают высоким показателем селективности и отлично зарекомендовали себя в каталитических процессах. Природа связывания в никелевых карбеновых комплексах описана в обзоре [36]. Основным же методом получения сигма-комплексов такого типа на основе никеля является использование дифосфиновых [37] или трифосфиновых [38, 39] хелатных лигандов с высокой стерической загруженностью (Схема 3).

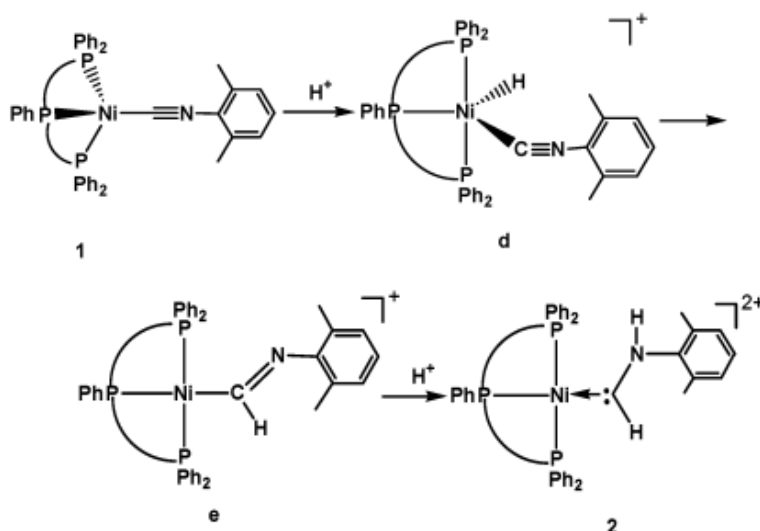


Схема 3 - Получение никельорганических σ -комплексов карбенового типа

Было показано, что соединения именно этого класса проявляют высокую реакционную способность во взаимодействии с различными реагентами, что позволяет использовать их как прекурсоры в тонком органическом синтезе [40].

5. Другие типы

Относительно недавно были получены комплексы моно- и биядерных винилникелевых сигма-комплексов, при внедрении по гидридной связи Ni-H алкинов [41]. Также известны комплексы с лигандами «скорпионатного» типа [42], комплексы никеля (III) [43], сигма-комплексы с Cp-лигандом [44]. Также были синтезированы и охарактеризованы биядерные никельорганические σ -комплексы, в которых присутствует связь никель-метил [45].

1.2. Классические методы получения никельорганических σ -комплексов

Если рассмотреть все способы получения никельорганических сигма-комплексов с обычными сигма-связями никель-углерод, то их можно разделить на два основных класса:

1. Реакции, в которых образуется новая связь никель-углерод, которая до этого отсутствовала в исходном соединении.
2. Реакции, в которых сигма-связь никель-углерод присутствовала в исходном соединении [46].

Основным исходным соединением, для получения никельорганических сигма-комплексов, служат комплексы Ni(0). Однако, наряду с этим методом синтеза данных соединений, так же достаточно быстро обрели популярность электрохимические методы [47], которые имеют целый ряд преимуществ, по сравнению с классическими методами синтеза. Следует отметить, что в условиях электрохимического метода синтеза комплексы Ni(0) генерируются *in situ*.

1.2.1 Процессы лигандного обмена

Данный метод получения никельорганических сигма-комплексов, по праву, можно назвать одним из самых простых. В условиях данной реакции, предполагается изначальное наличие сигма-связанного фрагмента при металлическом центре. Новое соединение получается путем замены более слабого лиганда на более сильный. [4, 16] Стоит отметить, что данный метод синтеза ограничен природой и координационной способностью используемых лигандов.

1.2.2 Процессы с участием металлоорганических соединений

Наиболее популярный метод получения σ -комплексов - реакция галогенидных комплексов никеля с магниорганическими или литиевыми реагентами с последующей реакцией лигандного обмена. Использование металлоорганических реагентов наиболее распространенный способ введения σ -связанных органических фрагментов в координационную сферу никелевого комплекса. Это связано в основном с доступностью и легкостью синтеза органических реагентов на основе магния, лития или алюминия. Как правило, реакция образования связи никель-углерод происходит при использовании реактивов Гриньяра с последующей реакцией лигандного обмена [48, 49, 50]. Стабильные никельорганические комплексы, образованные фосфиновыми и α -дииминовыми лигандами, несущие в своей структуре σ -связанный ароматический фрагмент, могут быть легко получены с помощью этой процедуры, как показано на схеме 4 для арилникелевых комплексов, образованных третичным фосфином и дииминовыми лигандами [51]. Использование литийорганических реагентов позволяет селективно образовывать алкил-никелевые комплексы с двумя Ni-C σ -связями. Однако синтетические возможности этой реакции ограничены высокой реакционной способностью образованных диалкил-никелевых комплексов, которые стабильны только при низких температурах. Кроме того, получение никельорганических сигма-комплексов по реакции из $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, где acac -

ацетилацетон, с алкилалюминием в присутствии третичных фосфинов были описаны Ямамото [52].

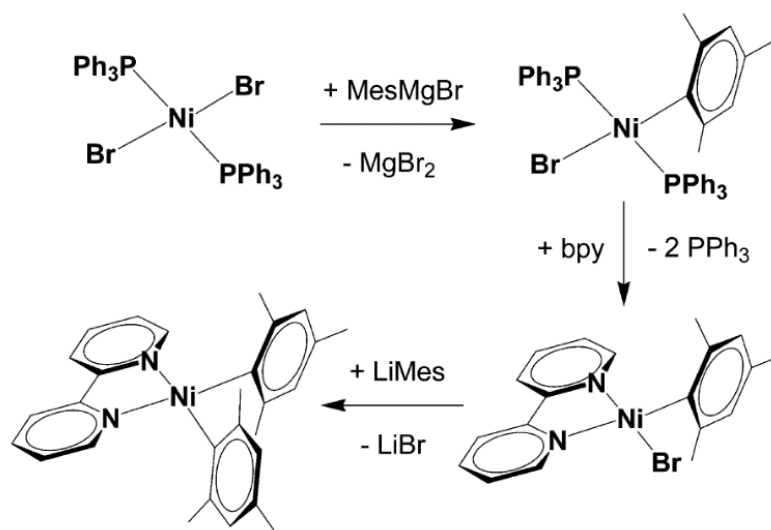


Схема 4 - Приготовление никельорганических α -дииминных комплексов с одной и двумя Ni-C сигма-связями

Таким образом, данный способ получения, никельорганических сигма-комплексов, при помощи металлоорганических соединений обеспечивает легкий метод получения σ -комплексов с одной, двумя и более Ni-C σ -связями. Однако эта методика ограничена: реакционной способностью лиганда, связанного с никелевым центром, используемыми реагентами и природой заместителей в органическом фрагменте. Детальное описание механизма данного метода можно найти в обзоре [53].

1.2.3 Окислительное присоединение

Реакции окислительного присоединения с участием комплексов никеля(0) являются наиболее распространенными процессами получения никельорганических соединений [52,53]. По аналогии с реагентами Гриньяра частицы никеля(0) способны активировать углерод – галогенные связи и образовывать продукты окислительного присоединения. Степень окисления металлического центра изменяется на положительные значения. Таким

образом, термин «окислительное присоединение» в основном относится к металлу, поскольку металл теряет, как правило, два электрона.

Первые примеры окислительных реакций присоединения органических галогенидов к комплексам никеля(0) были описаны Джонсом [54]. Образование биариллов из галогенариллов происходит в этих же условиях. Использование комплексов никеля(0) также позволяет получить доступ к производным дегалогенированных соединений [55]. Что же касается механизма окислительного присоединения, то здесь было предложено два типа. Первый включает трехцентровое присоединение и S_N2 замену. Вторым можно охарактеризовать, как многостадийный процесс с участием парамагнитных интермедиатов. Высокая селективность в реакции с ароматическими полигалогенидами позволяет сделать вывод, что механизм процесса аналогичен известному нуклеофильному ароматическому замещению. Однако образование парамагнитных комплексов никеля(I) и продуктов, образующихся по радикальному механизму в реакции некоторых арилгалогенидов с комплексами никеля(0), предполагает возможность второго типа процесса. Следует отметить, что синтез никельорганических комплексов путем окислительного присоединения также может быть осуществлен путем встраивания атома никеля в связь углерод-элемент [56]. Использование никеля Ранейя является типичным примером окислительного присоединения к связям C-S и C-O ароматических сложных эфиров [57] и эпоксидов [58]. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что скорость реакции окислительного присоединения является функцией природы галогена и органической группы. Скорость заметно уменьшается в ряду связей C-I > C-Br > C-Cl до C-F. Только некоторые комплексы никеля(0), стабилизированные σ -донорными лигандами, такие как триалкилфосфины и гидриды, могут участвовать в реакциях окислительного присоединения с производными C-F, содержащими sp^2 - и даже sp^3 -гибридизированные атомы углерода. Таким образом, в настоящее время особое внимание уделяется разработке новых процессов активации

относительно инертных связей C-F и C-CN. Недавние примеры включают активацию связей C-F в тетрафторбензолах [59].

В качестве варианта реакции окислительного присоединения могут быть рассмотрены процессы, в которых образование комплексов никеля(0) происходит *in situ* путем восстановительного элиминирования двух алкильных заместителей из координационной сферы комплекса никеля. Первый пример этой реакции был описан Ямамото [60], где реакция комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{bpy})]$ с хлорбензолом привела к образованию никельорганического комплекса $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{bpy})]$. Процесс сопровождался димеризацией метильных групп и образованием этана. Высокореакционноспособный координационно-ненасыщенный монохелатный $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ комплекс, который образуется в качестве промежуточного соединения, может реагировать с хлорбензолом посредством активации связи C-Cl и образования никельорганического комплекса $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{bpy})]$. Нагревание комплекса $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{bpy})]$, образующегося в протонных средах, приводит к количественному образованию бензола и хлорбензола, как показано на схеме 5.

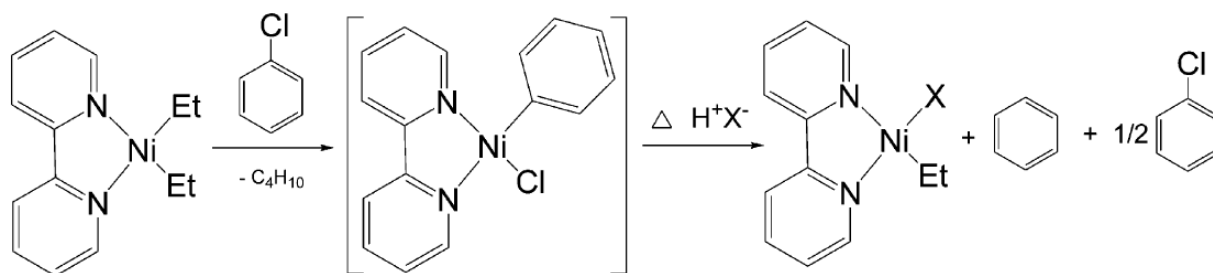


Схема 5 - Формирование и разложение никельорганического комплекса $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{bpy})]$

Согласно Тамару [61], основные типы окислительных аддитивных реакций, используемых для получения никельорганических комплексов, могут быть представлены, как показано на рисунке 3.

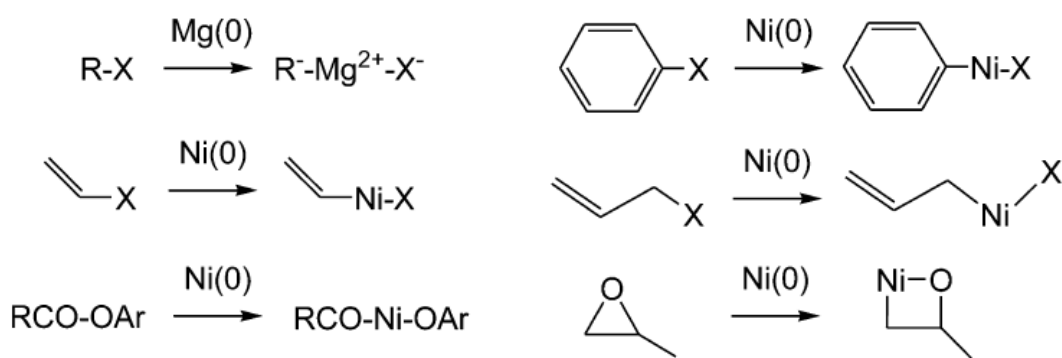


Рисунок 3 - Основные типы реакций, используемых для получения никельорганических комплексов

Следует отметить, что реакции окислительного присоединения также доступны для ненасыщенных соединений. Во время этого взаимодействия происходит раскрытие π -связи и образование двух новых сигма-связей Ni–C. Окислительное присоединение может быть реализовано с помощью π -связей различных молекул, что приводит к образованию новых циклических металлоорганических соединений. Первый пример был описан более 60 лет назад в реакции образования циклооктатетраена в реакции тримеризации этилена (синтез Реппе) [62]. Другие ненасыщенные органические субстраты, такие как алкины и диены, способны реагировать с монооксидом углерода и диоксидом, альдегидами, кетонами и имидами с образованием циклических продуктов с σ -связями Ni–C [63].

1.3. Электрохимический метод получения никельорганических сигма-комплексов

В качестве одного из вариантов реакции окислительного присоединения для получения никельорганических сигма-комплексов был применен метод электрохимического генерирования *in situ* высокореакционноспособных комплексов никеля(0) в присутствии *орто*-замещенных ароматических бромидов [64, 65, 66]. Недавно в нашей научной группе было показано, что дииминные σ -арильные никельорганические комплексы типа $[NiBr(Aryl)(bpy)]$, несущие *орто*-заместители в σ -связанном

ароматическом кольце, могут быть эффективно сгенерированы с использованием электрохимических методов в электрохимической ячейке с растворимым никелевым анодом [64, 65, 66], либо в электрохимической ячейке, снабженной диафрагмой для разделения анодного и катодного пространств [64]. В целом процесс включает в себя катодное *in situ* электрохимическое генерирование высокореакционноспособного комплекса никеля(0) $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ с его последующим окислительным присоединением к *орто*-замещенным арилбромидам, в то время как материал анода (Mg, Zn, Ni или Al) окисляется (Схема 6)

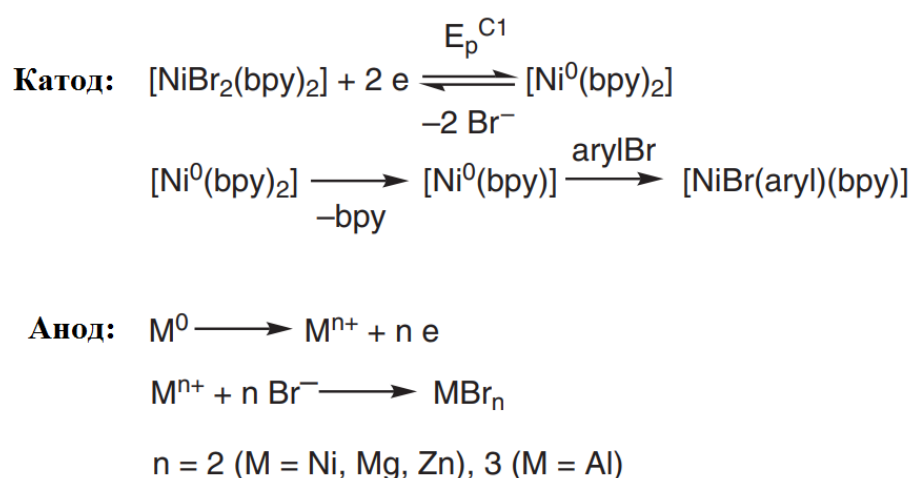


Схема 6 - Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов

Для стабилизации электрохимически генерируемого комплекса никеля(0), два эквивалента 2,2'-бипиридина не требуется. Таким образом, комплекс $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ был использован, как исходный реагент для этого синтеза. Использование растворимого никелевого анода в электрохимическом процессе позволяет повысить эффективность электролиза и упростить конструкцию электролизера, а именно исключить некоторые технические трудности, вызванные использованием диафрагмы [67, 68, 69]. Более того, эта методика позволяет исключить анодное окисление электрохимически образующегося комплекса никеля(0) и образование окислителей, таких как молекулярный бром и пероксиды,

способные окислять образующийся восстановленный комплекс никеля. Было найдено, что растворимый никелевый анод оказывает решающее влияние на эффективность электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов [65]. Наибольшие выходы никельорганических сигма-комплексов были получены в электрохимической ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной растворимым никелевым анодом [70]. В этом случае генерируемые на аноде катионы металла являются источником ионов никеля для образования никельорганических комплексов, так как они способны образовывать комплексы с bpy в растворе и участвовать в процессе электрохимического восстановления с последующим образованием целевых форм никельорганических комплексов. Таким образом, 2,2'-бипиридил и ArylBr являются основными расходуемыми реагентами, за исключением электрохимически растворимого никелевого анода, в электрохимическом синтезе никельорганических сигма-комплексов. Реакция проходит каталитический цикл с полным отсутствием побочных продуктов (схема 7).

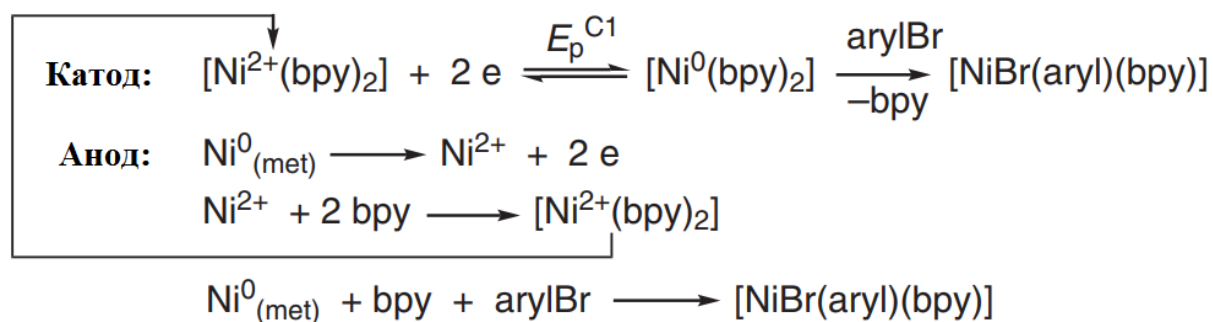


Схема 7 - Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов с растворимым никелевым анодом

Различные никельорганические комплексы типа $[NiBr(Aryl)(bpy)]$, где Aryl - 2,6-диметилфенил (Xyl), 2,4,6-триметилфенил (Mes) и 2,4,6-триизопропилфенил (Tirr) были синтезированы с использованием этого метода. По данным рентгеноструктурного анализа никелевый центр имеет искаженную плоско-квадратную геометрию, образованную хелатирующим

бру-лигандом, в котором арильная группа и бром находятся в *цис*-положении. По данным рентгеноструктурного анализа ароматическое кольцо перпендикулярно плоскости N,N,Ni, по-видимому, из-за стерического взаимодействия *орто*-заместителей ароматической группы с бромом и лигандом [71, 63]. Кроме этого, получение никельорганических комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - α -дииминный лиганд, было недавно описано профессором Кляйном с сотрудниками [72, 73, 74, 75]. Сотрудники этой научной группы использовали классический химический метод синтеза. Однако, линейка полученных комплексов, которые могут быть синтезированы при использовании данного метода, ограничена использованием только Mes-заместителя в качестве сигма-связанного ароматического фрагмента.

Для получения никельорганических сигма-комплексов методом препаративного электролиза использовался специальный электролизер периодической загрузки представленный на рисунке 4.

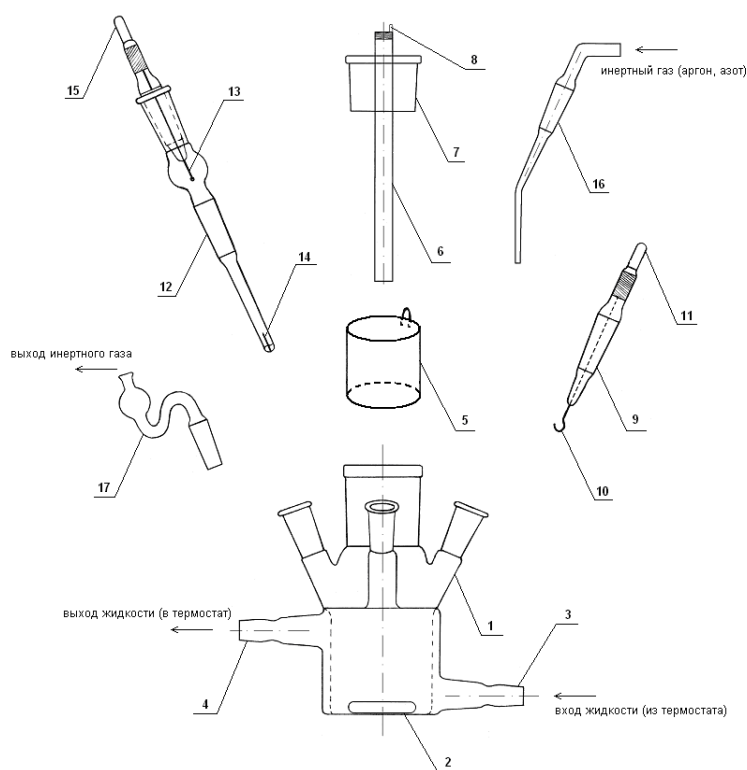


Рисунок 4 - Электролизер периодической загрузки с растворимым никелевым анодом

Лабораторный электролизер периодической загрузки, состоит из стеклянной электрохимической ячейки **1** с магнитной мешалкой **2**, содержащей входное **3** и выходное **4** отверстия водяной рубашки для термостатирования электрохимического процесса. Внутри электролизера расположены катод **5**, выполненный в виде полого цилиндра (платина, никель, стеклоуглерод, нержавеющая сталь) и коаксиально ему растворимый металлический анод **6**, выполненный из никеля, цинка, магния или алюминия, с резиновой пробкой **7**. На внешнем конце никелевого электрода расположена клемма **8** для подключения анодного напряжения. Контакт катода **5** с внешним питанием обеспечивается за счет переходного контакта катода **9** через подвесной крючок **10** и клемму контакта катода **11**. Потенциал катода (рабочий электрод) контролируется серебряным электродом сравнения **12**, состоящим из серебряной проволоки **13** помещенной в раствор нитрата серебра (0.01 М) в CH_3CN и сообщаемым с системой через графитовый контакт **14**. Подключение электрода сравнения к внешнему вольтметру осуществляется через клемму **15**. Подача инертного газа в систему осуществляется через патрубок **16**, а избыточное давление выравнивается через барботер **17**.

Процесс электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов осуществляют путем электролиза раствора, приготовленного растворением в ДМФА комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ и ароматического бромида. После подачи потенциала на клеммы **11** («-») и **8** («+») проводят электролиз при потенциале рабочего электрода -1.40-1.60 В (электрод сравнения - система Ag/AgNO_3 , 0.01М в CH_3CN), соответствующего процессу электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в комплекс $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$, и катодной плотности тока $1.0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ при температуре 20-70°C, поддерживаемую при помощи термостата [76].

1.4 Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов

Использование электрохимических аналитических методов позволило исследовать процессы электрохимического восстановления никельорганических комплексов. Первые эксперименты по детальному изучению переноса электрона в никельорганических α -дииминовых комплексах были выполнены профессором Кляйном [77, 78, 79]. Эксперименты ограничивались никельорганическими комплексами типа $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - α -дииминовый лиганд. Было установлено, что перенос электрона на комплексы дииминного никеля приводит к образованию радикального аниона, где электронная плотность в основном располагается на дииминном лиганде [80, 81]. Позже были исследованы электрохимические свойства сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ [76]. Было установлено, что стабилизация электрохимически образованного анион-радикала $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]^-$ протекает по реакции элиминирования бромид-аниона с образованием координационно ненасыщенного радикального комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^-$. Таким образом, для серии никельорганических комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - α -дииминовый лиганд, был предложен следующий механизм электровосстановления (схема 8) [75].

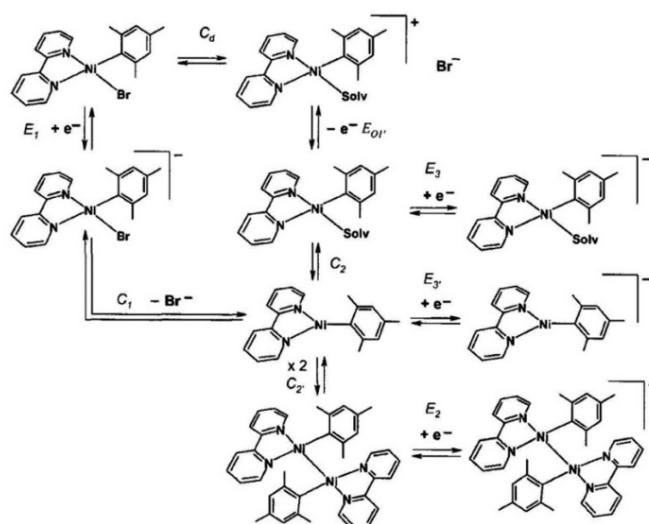


Схема 8 - Электрохимические реакции никельорганического комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ из литературы [75]

Согласно постулированному механизму, после первого переноса электрона броманион удаляется из координационной сферы. Координационно ненасыщенные частицы могут быть стабилизированы координацией растворителя (C_2) или методом димеризации (C_2). Реакция димеризации приводит к образованию Ni^I-Ni^I связи и приводит к образованию биядерных никелевых комплексов. Реакции такого типа хорошо известны в литературе [82, 83, 84, 85, 86]. Например образование димеров Ru^I-Ru^I или $Re^0 - Re^0$ в процессах электровосстановления соответствующих $[Ru^{II}(bpy)(CO)_2X_2]$ и $[(L)Re(CO)_3X]$ ($L = bpy, 1,10$ -фенантролин (phen); $X = Cl$ или CN) комплексов. Оба примера могут отнести к формальной d^7-d^7 системе. В качестве примеров известны соединения d^9-d^9 системы димеров Pd^I-Pd^I - $[(phen)(MeCN)Pd-Pd(MeCN)(phen)]^{2+}$, полученные при пропорциональном распределении Pd^{II} и Pd^0 .

Изучение электрохимических свойств органических комплексов никеля(II) велось при помощи метода циклической вольтамперометрии в сочетании с методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и препаративного электролиза. Использование метода электронного парамагнитного резонанса считается важным и неотъемлемым при исследовании систем, включающих стадию электронного переноса. Например это позволяет предсказать вероятную локализацию заряда на орбиталях металлокомплекса.

На ЦВА кривой координационно-насыщенного комплекса $[Ni(bpy)_3]^{2+}$ имеются три волны восстановления (рисунок 5), отвечающие трём химически обратимым процессам электронного переноса, в соответствии с уравнениями (1-3).

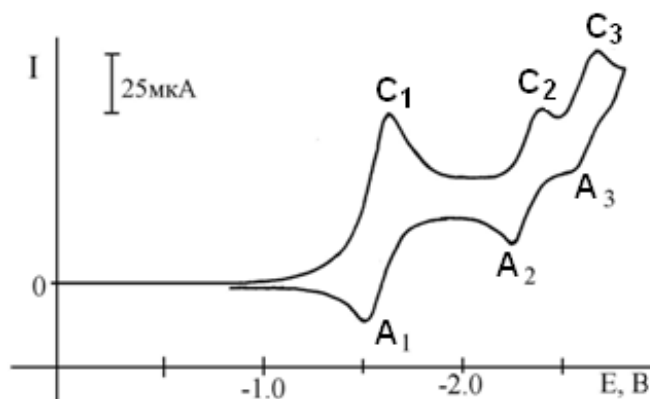
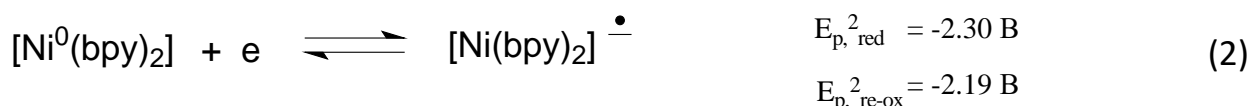
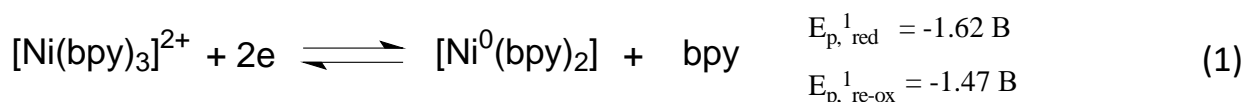
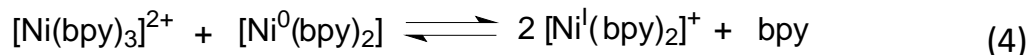


Рисунок 5 - ЦВА кривая комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ (10^{-2} M) в ДМФА на фоне Et_4NBF_4 (10^{-1} M)

В ходе препаративного восстановления комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ при потенциале -1.68V , относительно Ag/AgNO_3 0.01M , раствор меняет расцветку с изначально розового, соответствующего иону $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$, до темно-зелено-коричневого, что соответствует комплексу $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$. Было показано, что в ходе химического восстановления раствора комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в растворе генерируются не только частицы комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$. Так, при проведении препаративного химического восстановления комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в химической ЭПР ячейке с одновременной регистрацией сигнала ЭПР, было установлено, что, не считая комплексов $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$ в растворе находится парамагнитный комплекс со степенью окисления никеля $+1$. Появление и увеличение сигнала никеля(I) ($g = 2.136$) длится по мере генерирования восстановленной формы комплекса, $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$. Замечено, что рост интенсивности сигнала $\text{Ni}(\text{I})$ не пропорционален численности электроэнергии, проходящего сквозь раствор и расходуемого на химическую

реакцию. Установлено, что генерирование комплекса Ni(I) происходит в объеме раствора, а не на поверхности рабочего электрода, по реакции исходного комплекса никеля с восстановленной формой $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$, в соответствии с уравнением 4.



При последующем электролизе раствора комплекса при выверенном потенциале имеет место быть уменьшение сигнала Ni(I) и абсолютное его пропадание при полноценном электролизе раствора комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ с переводом его в восстановленную форму $[\text{Ni}^0(\text{bpy})_2]$, то есть при недостатке начальной формы комплекса никеля(II). На основании полученных данных можно сделать вывод, что при химическом восстановлении координационно-насыщенного по отношению к 2,2'-бипиридилу комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ восстановленная конфигурация $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ располагается в равновесии с начальным комплексом через промежуточный комплекс со степенью окисления никеля +1 согласно схеме 9.

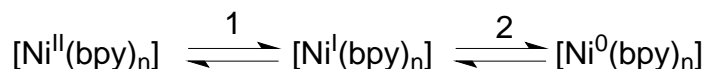


Схема 9 - Равновесные процессы при электрохимическом восстановлении комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Важно отметить, что добавление 2,2'-бипиридила в химическую ЭПР ячейку (при молярном соотношении Ni(II) : bpy = 1:10) приводит к значительному увеличению интенсивности сигнала парамагнитного Ni(I), а при соотношении концентраций Ni(II):bpy = 1:1 в растворе, Ni(I) гораздо меньше, чем для Ni(II):bpy = 1:3 в подобных критериях. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала комплекса никеля(I) от концентрации bpy в растворе представлена на рисунке 6.

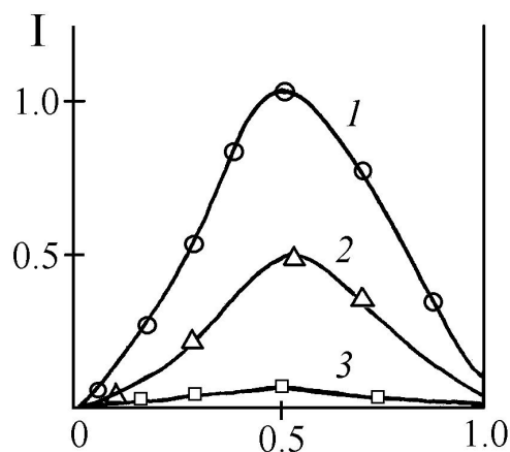


Рисунок 6 - Зависимость относительной интенсивности ($I_{\text{отн}} = I_{(\text{Ni}:\text{bpy}=1:n)} / I_{(\text{Ni}:\text{bpy}=1:10)}$) ЭПР сигнала Ni(I) от степени превращения Ni(II) в Ni(0) при $E = -1.60-1.65$ В для n , равного 10(1), 3(2), 1(3)

Рассмотрим химическое восстановление координационно-ненасыщенного 2,2'-бипиридилем комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$. На ЦВА комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ при сканировании потенциала в катодную область имеются два отчетливых пика восстановления, как показано на рисунке 7, отвечающие 2 пикам реокисления, и 1 пик окисления.

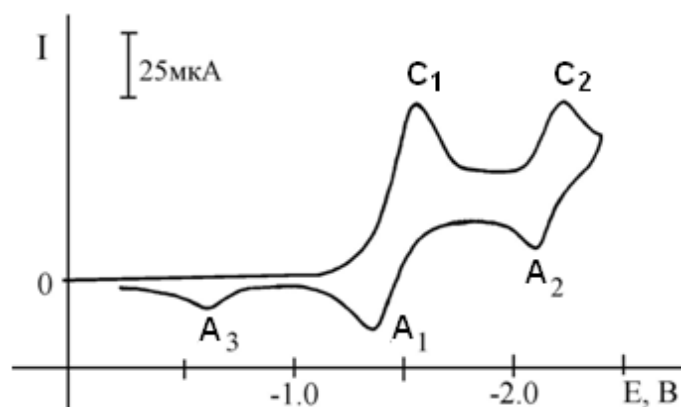
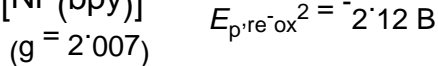
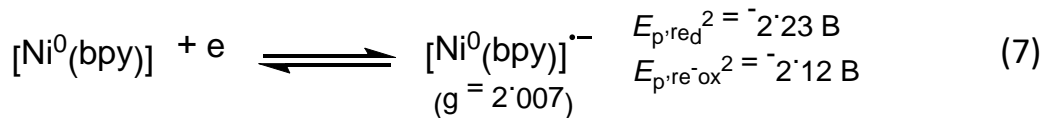
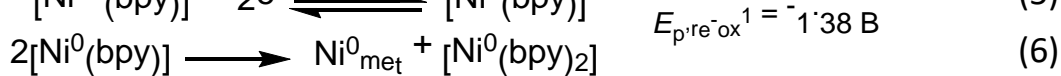
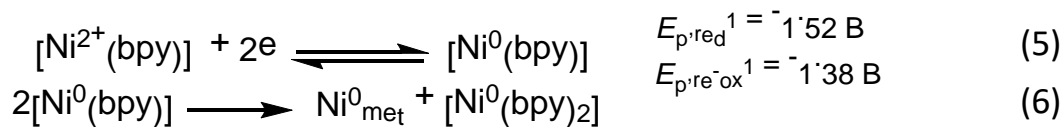


Рисунок 7 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ (10^{-2} М) в ДМФА на фоне Et_4NBF_4 (10^{-1} М)

Установлено, что химическое восстановление комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ включает две химически обратимые стадии электронного переноса и процесс реокисления металлического никеля (A_3), возникающего по реакции

диспропорционирования электрохимически генерируемого комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ (уравнения 5-8).

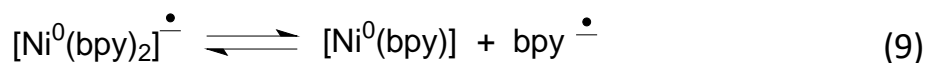


Цвет раствора реакционной смеси в данном эксперименте изменяется со светло-зеленоватого на зелено-коричневый и на рабочем электроде (катоде) видна адсорбция железного никеля (катод чернеет).

Химическое восстановление данного комплекса в ЭПР ячейке при потенциале первого пика (-1.52 В) не приводит к образованию большого числа парамагнитного комплекса Ni(I), как в случае с $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$. Имеется только небольшое количество Ni(I) при полной переработке комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})]^{2+}$ в приэлектродном пространстве. Это означает, что стабильность формы Ni(I), возникающей в объеме раствора, объясняется наличием лиганда, в растворе. Таким образом, координационная ненасыщенность комплексов никеля относительно 2,2'-бипиридила приводит к прекращению реакции образования комплекса никеля(I) за счет невысокой прочности продукта.

При увеличении потенциала до (-2.23 В) заметно прямо пропорциональное току увеличение сигнала анион-радикального bpy, связанного в комплексе. Недоступность расщепления и одинаковый g-фактор равный 2.007 означают закомплексованность данного радикала. При полном электролизе раствора комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ при данном потенциале происходит сдвиг g-фактора анион-радикального бипиридила и появление расщепления сигнала, то есть g-фактор становится равным g-фактору не закомплексованного bpy ($g = 2.0043$), а СТС сигнала соответствует

литературным сведениям для не закомплексованного бипиридила [87], собственно что так же говорит о наличии в растворе свободного анион-радикального лиганда. Раствор окрашивается в фиолетовый окрас. Появление в растворе свободного bpy обосновано диссоциацией комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ в связи с наименьшей координационной возможностью анион-радикального бипиридила согласно уравнению 9.



1.5 Стабилизация связи никель-углерод в никельорганических сигма-комплексах

Еще одним важным моментом, который хотелось бы отметить и даже выделить, это влияние заместителей в *орто*-положениях ароматического фрагмента при никелевом центре, так как именно наличие заместителей в *орто*-положении обуславливает стабилизацию сигма-связи никель-углерод. В *орто*-замещенных арильных производных возникает новая ситуация, и дополнительная стабилизация, как мы полагаем, обусловлена сочетанием электронных и стерических факторов. Модели показывают, что при нахождении на каждой стороне ароматического фрагмента заместителей в *орто*-положении будут препятствовать вращению арильной группы вокруг связи Ni-C и *орто*-замещенная арильная группа, таким образом, будут удерживаться с ее плоскостью перпендикулярно к комплексу. В этих обстоятельствах его π -орбитали должны взаимодействовать, в частности, с критической d_{xy} , - орбиталью металла. Таким образом, ΔE будет больше, чем оно было бы, если бы арильная группа вращалась и взаимодействовала бы также с d_{xz} или d_{yz} . орбиталями. Это увеличение ΔE , вероятно, предотвращает термическую диссоциацию металлоорганического комплекса, приводящую к появлению свободных радикалов, что является обычным способом термического разложения металлоорганических соединения, но *орто*-замещенные арильные комплексы также относительно инертны к

воздействию химических реагентов, и полагается, что это вызвано главным образом защитой атома никеля орто-заместителем. В растворе «квадратные плоские» комплексы могут реагировать по реакции лигандного обмена либо по S_N^1 или S_N^2 механизму. В большинстве растворителей они сольватированы так, что слабо удерживаемые молекулы растворителя занимают октаэдрические позиции вдоль оси z. Существуют доказательства того, что эти молекулы растворителя способствуют начальной диссоциации комплекса во время реакции по механизму S_N^1 путем движения к атомам металла, когда диссоциирующий лиганд распадается. *Орто*-заместители в нашем *орто*-замещенном комплексе никеля предотвращают это действие растворителя и тем самым стабилизируют комплекс. Таким образом, стабилизирующее действие *орто*-заместителей может быть связано с электронным эффектом увеличения ΔE вместе со стерическим эффектом *орто*-группы, препятствующей или предотвращающей, соответственно, направленную атаку реагентов или растворителя на никелевый центр [88].

1.6 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов

Использование никелевых комплексов стало чрезвычайно ценным открытием синтетической органической химии. Причина этого заключается в том, что никель обладает очень выгодным сочетанием свойств для удовлетворения требований органической реакции, которая протекает через процесс координации. Основные ограничения при работе с никелевыми комплексами были найдены при работе с насыщенными субстратами в процессах прямой C-H активации. Пока никельорганическая химия в основном относится к ненасыщенным и ароматическим субстратам.

Как для каталитических, так и для стехиометрических реакций каждая стадия процесса происходящего на металле может зависеть от природы лигандов. Влияние этого фактора на скорость реакции, избирательность, стереоселективность и т.д. не могут быть легко предсказаны, потому что на каждый момент каждый из перечисленных факторов может влиять по-

разному. Для координации требуется наличие свободных мест (координационная ненасыщенность) или возможность легкой замены лиганда. Транс- и *цис*-эффект лигандов на реакции замещения были обсуждены в работах [89, 90, 91, 92]. Равновесие между свободными лигандами и комплексами было изучено, и информация о стерических электронных эффектах лигандов была изложена в работах различных ученых [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]. Процесс окислительного присоединения достаточно сильно зависит от сильного донорного влияния и анионного заряда комплекса, а также электроноакцепторных групп [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Было найдено, что восстановительное элиминирование поддерживается лигандами, которые способны стабилизировать низкую степень окисления металла [113, 114], а растворители способны влиять на реакционную способность комплексов разными способами, например, влияя на полярность среды, избирательно координируя катионы или анионы, или действуя как лиганды [115, 116].

1.6.1 Процессы по типу реагентов Гриньяра

Можно рассматривать большую группу органических реакций на основе никелевых комплексов, как параллель реакций Гриньяра. Они представляют собой реакции образования связи С-С, включающие превращение карбонильной группы. Возможно отметить две общие закономерности: первая основана на окислительном присоединении RX (R = органический фрагмент, X = галогениды или другие группы), а вторая включает образование металлоциклов с ненасыщенными субстратами. В обоих случаях полученный комплекс впоследствии гидролизуются водой или протонодонорными соединениями. Данные реакции основываются на использовании производных карбонильных функциональных групп, содержащих кислый водород, который может быть перенесён от кислого углерода органической группы к никель-связанному кислороду, чтобы ослабить связь между металлическим центром и органической группой. Эти

реакции протекают с удовлетворительным выходом с использованием аллильных ацетатов и являются селективными для ароматических альдегидов. Использование таких слабых лигандов, как трифениларсин, улучшает выход, тогда как более сильные лиганды, например, фосфины, снижают выход, вероятно, потому что они мешают координации субстрата. Интересно отметить, что в диметилформамиде аллилникелевые галогениды реагируют с карбонильными соединениями с хорошим выходом [117,118].

1.6.2 Процессы ацилирования

Другая группа реакций образования связей C-C включает превращение ацильной группы. Промежуточный ацилникель галогенид сначала получают окислительным присоединением ацилгалогенидов к никелю (0). Он может давать продукты сочетания бензильного или бензоинового типа, частично декарбонилировать с образованием кетонов или взаимодействовать с органическими галогенидами с образованием кетонов. Протонирование определенных комплексов может привести к образованию альдегидов. Хлорид никеля также действует как катализатор для реакций типа Фриделя-Крафтса. Известна как электрофильная, так и нуклеофильная реакционная способность координированной ацильной группы, в зависимости от присутствующих лигандов и степени окисления никеля [118, 119]. В присутствии триарилфосфинов бензоилхлорид реагирует с метилакрилатом и никелем с образованием метилбензоилпропионата. Инверсия полярности ацильной группы является важным аспектом химии никельорганической ацильной группы. Недавно был описан простой способ получения кетонов из *o*-замещенных арилхлоридов. Эти соединения декарбонилируют и образуют кетоны с хорошей селективностью при комнатной или более низкой температуре. Декарбонилирование ненасыщенных кислотных хлоридов напрямую приводит к 1,5-диенам [120]. Реакции типа Фриделя-Крафтса наблюдали с анизолом и безводным хлоридом никеля. Другие синтезы кетонов и альдегидов были недавно проведены с использованием диалкил

арилфосфонатов $RCOP(O)(OR')$ и никеля(0). В данном случае образуются диэтил-1,2-дифенил-оксоэтилфосфонаты, диэтил-1,2-дифенил-оксоэтилфосфат, дезоксибензоин и бензальдегид. Первым этапом является окислительное присоединение арилфосфоната к никелю(0), что приводит к арилникельфосфонату $RCONiP(O)(OR')_2$. В этот момент каждая из двух никель-связанных групп, арильная и фосфоновая, могут мигрировать в другую молекулу арилфосфоната или фосфоната арилникеля, приводя к образованию продуктов с новыми C-C или C-P связями. Важным этапом в данном случае заключается миграция фосфонильной группы от углерода к кислороду с образованием фосфатной группы.

1.6.3 Процессы цианирования

Другой важный метод образования C-C связи с использованием никелевого комплекса включает цианирование. Эта реакция была в основном изучена с бутадиеном для получения адипонитрила, важного прекурсора нейлона и, вероятно, является наиболее важным промышленным применением никельорганической химии. Суммарно процесс состоит из двух стадий, а именно добавления HCN к бутадиену с получением 3-пентеннитрила, с последующим добавлением HCN к 4-пентеннитриду, образованному изомеризацией 3-изомеров. Внутренние двойные связи довольно инертны, и равновесной концентрации 4-пентеннитрила достаточно для образования исключительно адипонитрила. Первая стадия катализируется комплексами Ni(0) с фосфитами; вторая, включая изомеризацию, также требует комплексов Ni(0) с фосфитами с добавлением кислоты Льюиса. Промежуточное образование аллильных соединений весьма вероятно, но пока не ясно, участвует ли они в процессе прямого восстановительного элиминирования координированных алкильных и цианогрупп или добавляется ли новая молекула цианистого водорода в комплекс для связывания с алкильной группой [121, 122]. Другой интересной реакцией цианирования, также промотированной комплексами

никеля(0) и трифенилфосфиновыми комплексами, является ароматическое замещение арилгалогенидов. Эта реакция также является каталитической и протекает при температуре ниже 100°C [123].

1.6.4 Процессы карбонилирования

Карбонилирование является чрезвычайно широкой темой, которая включает в себя: (а) реакции, протекающие с использованием металлоциклов; (б) гидрид-промотированные реакции; и (в) окислительное присоединение органических галогенидов к никелю (0). Фактически, один из этих этапов необходим для образования частиц, способных подвергаться карбонилированию. Некоторые менее известные соединения, которые образуются в присутствии галогенид-ионов, добавленных к тетракарбонилникелю, были описаны Фoa и Цазаром [124]. Известно о реакции аллена с образованием метакрилатов и пропаргилхлорида с образованием итаконовой кислоты (через бутадиеновую кислоту). Было показано, что 1,5-гексадиен является очень хорошим субстратом для получения циклических кетонов в присутствии хлористого водорода и тетракарбонилникеля. Последний также использовался для образования сложных эфиров из олефинов. В присутствии органической кислоты разветвленные эфиры способны проявлять региоселективность [124]. Винилгалогениды впервые были обнаружены Кропером [125] для образования сложных эфиров акриловой кислоты при взаимодействии с монооксидом углерода под давлением и тетракарбонилникелем в метаноле при 100°C. Позднее было показано, что эти реакции проводятся в более мягких условиях. Наблюдаются очень стереоспецифические реакции: цис-винилгалогениды дают продукты цис-карбонилирования и продукты транс-карбонилирования транс-винилгалогенидов. Сохранение конфигурации алкильных субстратов при карбонилировании, по-видимому, является общей чертой химии оксида углерода. Аллильные галогениды карбонилируются при очень мягких условиях. Обратный эффект давления CO наблюдался в

реакции с Ni(CO), причем диссоциация CO требовалась для координации субстрата. Органические группы могут быть более нуклеофильными по отношению к монооксиду углерода, путем добавления галогенид-ионов. Таким способом бензилхлорид позволяет легко получать фенилуксусную кислоту. Реакции спиртов, простых эфиров и алифатических галогенидов с монооксидом углерода были описаны еще в 1948-1953 гг. [118, 126]. Однако для этих процессов требовалось высокое давление и температура. Использование щелочных сред позволило проводить карбонилирование алкилиодидов в мягких условиях. Образование уксусной кислоты из метанола и карбонилирование спиртов все еще являются важными промышленными проблемами, где необходимы более мягкие условия. Другие металлы, такие, как родий, оказались более подходящими. Помимо прямого карбонилирования, возможно включение ацетилена и других молекул и групп в связи C-Ni. В результате получают различные линейные или циклические продукты.

1.6.5 Процессы образования связей C-C и C-Р

а) Электрокаталитические реакции сочетания C-C

Поскольку *орто*-толилбромид (TolBr) вступает в реакции кросс-сочетания и, в то же время, он образует стабильный σ -комплекс [NiBr(Tol)(ν ry)] в результате окислительного присоединения, он широко использовался для изучения механизмов электрокаталитических реакций. Таким образом, были определены пути каталитического цикла для процесса перекрестного сочетания ароматических и гетероароматических галогенидов [127]. Механизм этого процесса включает стадию окислительного присоединения Ni(0) к органическому галогениду с образованием σ -комплекса, [NiX(Aryl)(ν ry)], его восстановление до [Ni(Aryl)(ν ry)], реакции последнего с другой молекулой Aryl'X, дающей, по-видимому, [Ni(Aryl)(Aryl')X(ν ry)] и восстановительное элиминирование в продукт перекрестного связывания (индуцированный переносом электрона, в некоторых случаях). Таким

образом, та же самая реакция, была проведена с рядом субстратов RX (R - арил или алкил) [128, 129, 130]. В результате по кинетическим данным была получена следующая последовательность реакционной способности субстрата (константы скорости для окислительного присоединения): $\text{MesBr} < n\text{-BuBr} < \text{TolBr} < \text{PhBr} < 2\text{-Cl-тиофен} < \text{PhI} < i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$. Из этих исследований мы можем сказать, что конкретный комплекс может либо служить эффективным катализатором гомосочетания органических галогенидов, либо быть недостаточно активным или даже неактивным при перекрестном соединении двух разных RX. В общем случае эффективность катализатора зависит от следующих факторов.

1. Возможность быстрой регенерации катализатора, т.е. количество каталитических циклов.

2. Скорость реакции восстановительного добавления арил-никелевого интермедиата к арилгалогениду должна быть выше, чем скорости его конкурентного разложения, протонирования и т. д.

3. Скорость реакции восстановительного элиминирования комплекса $[\text{Ni}(\text{Aryl}^1)(\text{Aryl}^2)(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ должна быть достаточно высокой, чтобы регенерация катализатора (предположительно, стимулируется переносом электрона) была успешной.

б) Электрокаталитические реакции кросс-сочетания C–P

Недавно был разработан удобный метод электросинтеза третичных фосфинов из органических галогенидов и хлорофосфинов, катализируемых комплексами никеля, и электрохимически синтезированный стабильный σ -комплекс $[\text{NiBr}(\text{Tol})(\text{bpy})]$ оказался удобной моделью для изучения механизма образования фосфинов [131, 132, 133]. Также этим методом было доступно получение несимметричных третичных фосфинов в мягких условиях и с достаточно высокими выходами (включая лиганды для гетероядерных и водорастворимых комплексов). Некоторые из этих соединений являются недоступными при использовании обычных классических методов синтеза и/или дороги. Разработанный метод

заключается в электровосстановлении органического галогенида в присутствии моно- или дихлорфенилфосфина, добавляемого постепенно с использованием каталитической системы Ni-bpy в неразделенной ячейке [134]. Метод эффективен, как для ароматических галогенидов с акцепторными и донорными заместителями в кольце, так и для гетероароматических соединений (пиридин, тиофен, пиримидин и пиразолгалогениды). Преимуществами этого являются одноступенчатый характер и мягкие условия (комнатная температура), а также - производительности процесса. Мы предполагаем, что первой стадией каталитического цикла является электрохимическое восстановление предшественника – комплекса Ni(II) до комплекса Ni(0). Последний способен реагировать с арилбромидом с образованием никельорганического соединения [NiBr(Aryl)(bpy)], которое реагирует с монохлорофосфином, что приводит к образованию целевого продукта Ph₂P(Aryl) и регенерации Ni(II). Для поддержки предложенной схемы хлорофосфин добавляли к стабильному σ-комплексу [NiBr(Tol)(bpy)], полученному электрохимическим восстановлением [NiBr₂(bpy)] в присутствии TolBr. Добавление приводит к мгновенному исчезновению красного никелевого комплекса и появлению зеленой окраски раствора, характерной для комплексов [NiX₂(bpy)], (X = Cl или Br)]. Дифенил(2-толил)фосфин и небольшое количество его оксида были выделены из реакционной смеси. Было предположено, что триарилфосфины образуются в результате реакции, подобной трансметаллированию, в которой арилникель(II) действует, как арилирующий агент. Следует отметить, что дифенилфосфидный комплекс [NiCl(Ph₂P)(bpy)], полученный по методике, аналогичной получению комплекса Tol, не реагирует с арилгалогенидами. Кроме того, чтобы получить третичные фосфины с высоким выходом, необходимо проводить процесс с непрерывным добавлением хлорофосфина и с гораздо более высокими потенциалами, чем необходимо для первого восстановления комплексов арилникеля(II) [NiX(Aryl)(bpy)]. Поэтому мы можем сделать вывод, что фосфины генерируются двумя различными

путями. При более низком потенциале образуются частицы Ni(0), которые подвергаются окислительному присоединению с арилгалогенидами. Они реагируют с хлорфосфинами с образованием продукта ArylPPh_2 . При более высоком потенциале продукты образуются гораздо быстрее, вероятно, в результате последующих реакций. Комплексы арилникеля(II) $[\text{NiX}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ восстанавливаются и претерпевают элиминирование. Арилфосфидные комплексы $[\text{Ni}(\text{Aryl})\text{Cl}(\text{PPh}_2)(\text{bpy})]$, образованные при окислительном присоединении к хлорфосфину, восстанавливаются в электрохимических условиях и подвергаются элиминированию с получением целевых соединений. Необходимо также отметить, что недавно Ле Галл [135] сообщил о преимуществах каталитических никелевых систем на основе bpy по сравнению с аналогами на основе dppe для реакций сочетания C-P с использованием цинка в качестве восстановителя [136] или перекрестного сочетания C-P с цинкорганическими реагентами [137].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы исследования и аппаратура

Для установления состава и строения полученных комплексов никеля и продуктов их взаимодействия с органическими субстратами использовались методы масс-спектрометрии, ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области спектра, а также элементного и рентгеноструктурного анализа. Для изучения электрохимических свойств полученных комплексов никеля был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Масс-спектры ESI получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных и отрицательных ионов выполнено в интервале m/z 100 - 2800. Напряжение на капилляре ± 4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 300°C и расходом $8 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$. Ввод образца осуществлялся со скоростью $10 \text{ мкл}/\text{мин}$ при помощи шприцевого насоса. Данные ESI экспериментов обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия).

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) получены на газовом хромато-масс-спектрометре DFS Thermo Electron Corporation (США) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ , температуре источника ионов 250 C . Использовалась капиллярная колонка ID-BPX5 (аналог DB-5MS) фирмы SGE, длина 60 м , диаметр 0.32 мм . Условия хроматографирования были следующими: скорость потока газа-носителя (гелий) $2 \text{ мл}/\text{мин}$, температура инжектора 250°C , начальная температура термостата 160°C (1 мин), скорость нагрева $20^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$, конечная температура термостата 280 C (15 мин). Обработка данных проводилась с использованием программы «XCalibur».

Спектры ЯМР ^1H ^{13}C , ^{31}P записаны на спектрометре высокого разрешения Bruker Avance III 400 при комнатной температуре (25°C).

ИК-спектры в области 4000-400 см⁻¹ получены на спектрометре Tensor-27 (Bruker) с оптическим разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 32 скана. Образцы для регистрации ИК спектров приготавливали в виде тонкого слоя между пластинками KBr.

Спектры видимой части спектра записаны на спектрометре Perkin Elmer instruments Lambda 35 UV/VIS spectrometer при комнатной температуре (25°C).

В исследованиях методом **циклической вольтамперометрии (ЦВА)** в качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3,14 мм². Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) записывали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне 0.1М (NBu₄)BF₄ при использовании потенциостата ПИ-50-1 при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с. Программа развертки потенциала задавалась с помощью компьютера при использовании аналогово-цифрового преобразователя Е14-440. Электродом сравнения (ЭС) служила система Ag/0,01М AgNO₃ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$). В качестве вспомогательного электрода использовали Pt проволоку диаметром 1 мм. Измерения проводили в термостатируемой (20°C) ячейке в атмосфере азота. При проведении экспериментов концентрация субстрата составляла 5 · 10⁻³ М.

Элементный анализ проводили на анализаторе EuroVector CHNS-O EA3000.

Расчеты методом DFT Оптимизация геометрии никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] выполнялась с программой ORCA версии 3.0 [138]. Исследования реакции сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] с DMF и CH₃CN рассчитывались в программе Gaussian09 [139] с использованием теории функционала плотности (DFT). Все расчеты проводились для реальных систем.

Поиск минимумов на синглетной поверхности для комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] проводили с использованием функционала B3LYP [140, 141] и с сопутствующими вспомогательными базисными множествами [142, 143, 144].

Расчёт термодинамики процесса взаимодействия сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] и молекулами ДМФА или ацетонитрила проводился как в вакууме, так и в растворителе.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре «Bruker SmArylt APEX II CCD (λ MoK α)».

Структура была определена прямым методом с использованием программы SIR S2 и уточнена методом наименьших квадратов с полной матрицей с использованием программы SHELXL-97. S3 Все неводородные атомы были уточнены анизотропно. Все атомы водорода были помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены как атомы. Все расчеты были выполнены с использованием программы WinGX. S4 Анализ межмолекулярных взаимодействий проводился с использованием программы PLATON. S5 Все фигуры были получены с помощью программы MERCURY.S6

Температуры плавления измеряли на установке “Electrothermal IA9000 SERIES Digital Melting Point AppArylatus” в капиллярах в атмосфере азота.

Для отделения мелкодисперсных осадков из реакционной смеси использовали процедуру центрифугирования на центрифуге ОПН-3.02 («Дастан») при частоте вращения 1000 мин⁻¹. Для проведения колоночной хроматографии использовали колонку, заполненную силикагелем (0.60-0.200 мм, 60 Å), а в качестве элюента использовали этилацетат.

2.2 Препаративный электролиз

Препаративные электролизы проводили в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-49 в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств, снабженной никелевым катодом, рабочей площадью 50 см², и никелевым анодом рабочим объемом 40 мл. Контроль за потенциалом рабочего электрода в ходе электролиза осуществлялся при использовании вольтметра Щ50-1 относительно электрода сравнения - Ag/AgNO₃, 0.01M в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20\text{В}$).

2.3 Реактивы и объекты исследования

ДМФА очищали трехкратной вакуумной перегонкой с промежуточной сушкой над гидридом кальция (10 г/л) и хранили в атмосфере азота. Ацетонитрил очищали трехкратной перегонкой в инертной атмосфере с добавлением небольшого количества перманганата калия. Этилацетат очищали последовательной перегонкой над пятиокисью фосфора (P₂O₅) и далее над поташом (K₂CO₃) для удаления кислых примесей. Органические субстраты: хлорацетонитрил, мезитилбромид, фенилбромид, 2-метилфенилбромид, 2,6-диметилфенилбромид, 2,6-диизопропилфенилбромид, 2,3,5,6-тетраметилфенилбромид, 2,4,6-триизопропилфенилбромид (Alfa Aeser), пропионитрил, бензонитрил, фенилфосфин, изопропилфосфин, циклогексилфосфин и 2,2'-бипиридил (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Применяемая в качестве фонового электролита соль *n*-Bu₄NBF₄ перекристаллизовывалась два раза из ацетонитрила и этанола и сушилась в вакуумном шкафу при 100 С в течение двух суток.

Комплекс [NiBr₂(bpy)], использованный для получения никельорганических сигма-комплексов был получен из бромида никеля(II) и 2,2'-бипиридила по ранее описанной методике [60].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением препаративных электролизов, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка.

Никельорганические комплексы [NiBr(Xyl)(bpy)] (1), [NiBr(Mes)(bpy)] (2), [NiBr(Tipp)(bpy)] (3) были получены по опубликованной методике [65].

Электрохимический синтез комплексов 4-9.

Раствор для электролиза был приготовлен растворением 1.0 ммоль (374 мг) комплекса [NiBr₂(bpy)] и 1.0 ммоль ароматического бромида (402 мг для TchpBr, 206 мг для DippBr, 212 мг для TmpBr, 105 мкл для PhBr, 171 мг для TolBr, 90 мкл для PrBr) в 30 мл ДМФА при комнатной температуре. После этого реакционная смесь была перенесена в электрохимическую ячейку периодической загрузки без разделения анодного и катодного пространств, снабженную никелевым анодом и никелевым катодом, и постоянный ток силой 53.6 мА (катодная плотность тока 2.0 мА × см⁻²) был пропущен через электролит в течение 1 часа при постоянном перемешивании раствора (2e/Ni-атом). В ходе электролиза потенциал рабочего электрода находился в пределах -1.48–1.55 В (электрод сравнения – система Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN), что соответствует процессу электрохимического восстановления комплекса [NiBr₂(bpy)] в комплекс [Ni⁰(bpy)]. После окончания электролиза реакционная смесь была отфильтрована и растворитель (ДМФА) упарен в вакууме. Никельорганический сигма-комплекс экстрагировали из полученного остатка ацетоном (3×50 мл). После упаривания ацетона, полученный твердый остаток перекристаллизовывали из ацетона при температуре +4°C, в результате чего получен аналитически чистый никельорганический сигма-комплекс. Выход комплексов составил от 58 до 82%. Полученный комплекс сушился на вакууме (1.0 × 10⁻⁶ атм.) в течение 4 часов до проведения ЯМР анализа.

2,4,6-Трициклогексилфенилникель(II)бромид-2,2'-бипиридил
([NiBr(Tchp)(bpy)] (4).

Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, $[\text{D}_6]$ ацетон, 25 °С): 9.52 (д, $^3J(\text{H}^6\text{-H}^5) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-6}}$), 8.37 (д, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-3}}$), 8.32 (д, $^3J(\text{H}^{3'}\text{-H}^{4'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-3}'}$), 8.22 (дд, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^5) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-4}}$), 8.13 (дд, $^3J(\text{H}^{4'}\text{-H}^{5'}) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^{4'}\text{-H}^{3'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-4}'}$), 7.72 (дд, $^3J(\text{H}^5\text{-H}^6) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^5\text{-H}^4) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-5}}$), 7.29 (дд, $^3J(\text{H}^{5'}\text{-H}^{6'}) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^{5'}\text{-H}^{4'}) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-5}'}$), 7.17 (д, 1H, $^3J(\text{H}^{6'}\text{-H}^{5'}) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy-6}'}$), 6.59 (с, 2 H, m-H в Tchp), 5.39 (м. 2 H, $\text{H}_{\text{c-hex-1}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-23}}$), 2.39 (м. 1 H, $\text{H}_{\text{c-hex-16}}$), 1,83 (м. 12 H, $\text{H}_{\text{c-hex-2}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-3}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-10}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-11}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-13}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-14}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-21}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-22}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-24}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-25}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-32}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-33}}$), 1.65 (м. 6 H, $\text{H}_{\text{c-hex-4}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-6}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-8}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-26}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-28}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-30}}$), 1,52 (м. 3 H, $\text{H}_{\text{c-hex-16}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-18}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-20}}$), 1.29-1.26 (м. 9 H, $\text{H}_{\text{c-hex-15}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-17}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-19}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-5}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-7}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-9}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-27}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-29}}$, $\text{H}_{\text{c-hex-31}}$). Выход продукта: 58%.

Рассчитано (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{Ni}$ ($M = 618.32$ г моль $^{-1}$): C, 66.04; H, 7.01; N, 4.53, Ni, 9.49. Найдено: C, 65.50; H, 7.63; N, 4.31; Ni, 9.66.

ИК: $\nu(\text{Ni-Br})$ 216,191 cm^{-1} .

Т.пл. 320 °С (разложение).

ESI-MS спектр m/z 537.4 $[\text{M-Br}]^+$ (32%), 610.5 $[\text{M-Br+DMF}]^+$ (100%).

РСА: темно-красные кристаллы, $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{Ni}$ ($M = 618.29$) триклинные, P-1, при 296(2) К: $a = 10.825(4)$, $b = 14.705(6)$ and $c = 20.915(8)$ Å; $\alpha = 80.608(8)$, $\beta = 86.773(11)$, $\gamma = 89.694(8)$, $V = 3279(2)$ Å 3 , $Z = 4$, d calc = 1.252 г см $^{-3}$, R int = 0.00, Bruker SmArylt Apex II CCD дифрактометр, 14209 отражений собрано, 6026 с $I > 2\sigma(I)$, $S = 0.93$. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°): Ni(1a)-C(11a) 1.896(10), Ni(1A)-N(1A) 1.982(8), Ni(1A)-N(2A) 1.937(7), Br1(A)-Ni(1A) 2.3012(17), Br(1A)-Ni(1A)-N(1A) 96.7(2), Br(1A)-Ni(1A)-N(2A) 179.27(19), Br(1A)-Ni(1A)-C(11A) 88.4(3), N(1A)-Ni(1A)-N(2A) 82.6(3), N(1A)-Ni(1A)-C(11A) 173.5(3), N(2A)-Ni(1A)-C(11A) 92.3(3).

2,4,6-Дриизопротилникель(II)бромид-2,2'-бипиридил ([NiBr(Dipp)(bpy)])

(5).

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ацетон, 25 °С): $\delta = 9.50$ (д, $^3J(\text{H}^6-\text{H}^5) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-6$), 8.37 (д, $^3J(\text{H}^3-\text{H}^4) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-3$), 8.33 (д, $^3J(\text{H}^{3'}-\text{H}^{4'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-3'$), 8.21 (дд, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^5) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^3) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-4$), 8.15 (дд, $^3J(\text{H}^{4'}-\text{H}^{5'}) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^{4'}-\text{H}^{3'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-4'$), 7.72 (дд, $^3J(\text{H}^5-\text{H}^6) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^5-\text{H}^4) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-5$), 7.33 (дд, $^3J(\text{H}^{5'}-\text{H}^{6'}) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^{5'}-\text{H}^{4'}) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-5'$), 7.20 (д, 1H, $^3J(\text{H}^{6'}-\text{H}^{5'}) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-6'$), 7.09 (т, $^3J(\text{H}_{\text{p}}-\text{H}_{\text{m}}) = 7.0$ Гц, 1H, p-H в Dipp), 6.52 (д, $^3J(\text{H}_{\text{m}}-\text{H}_{\text{p}}) = 7.0$ Гц, 2H, m-H в Dipp), 5.71 (ср, $^3J(\text{H}^{\text{CH}}-\text{H}^{\text{CH}_3}) = 4.5$ Гц, 2H, o-CH(CH₃)₂), 1.35 (д, $^3J(\text{H}^{\text{CH}_3}-\text{H}^{\text{CH}}) = 4.5$ Гц, 6H, o-CH(CH₃)₂), 1.23 (д, $^3J(\text{H}^{\text{CH}_3}-\text{H}^{\text{CH}}) = 4.5$ Гц, 6H, o-CH(CH₃)₂) м.д. Выход продукта: 68%.

Т.пл. 262 °С (разложение).

ESI-MS спектр m/z 448.2 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (100%), 372.2 $[\text{M}-\text{Br}+\text{DMF}]^+$ (48%).

РСА: темно-красные кристаллы. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°): Br(1)-Ni(1) 2.3115(9), Ni(1)-C(11) 1.904(5), Ni(1)-N(2) 1.921(4), Ni(1)-N(1) 1.990(4); C(11)-Ni(1)-N(2) 92.92(18), N(2)-Ni(1)-N(1) 82.90(17), C(11)-Ni(1)-Br(1) 89.62(13), N(1)-Ni(1)-Br(1) 95.30(12).

2,3,5,6-Тетраметилфенилникель(II)бромид-2,2'-бипиридил ([NiBr(Tmp)(bpy)]) (6).

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ацетон, 25 °С): $\delta = 9.46$ (д, $^3J(\text{H}^6-\text{H}^5) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-6$), 8.41 (д, $^3J(\text{H}^3-\text{H}^4) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-3$), 8.24 (д, $^3J(\text{H}^{3'}-\text{H}^{4'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-3'$), 8.21 (дд, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^5) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^3) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-4$), 8.15 (дд, $^3J(\text{H}^{4'}-\text{H}^{5'}) = 4.8$ Гц, $^3J(\text{H}^{4'}-\text{H}^{3'}) = 5.1$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-4'$), 7.72 (дд, $^3J(\text{H}^5-\text{H}^6) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^5-\text{H}^4) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-5$), 7.33 (дд, $^3J(\text{H}^{5'}-\text{H}^{6'}) = 3.6$ Гц, $^3J(\text{H}^{5'}-\text{H}^{4'}) = 4.8$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-5'$), 7.20 (д, 1H, $^3J(\text{H}^{6'}-\text{H}^{5'}) = 3.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{bpy}}-6'$), 7.09 (с, 1H, p-H в Tmp) 3.70 (с, 6H, m-CH₃), 3.58 (с, 6H, o-CH₃) м.д. Выход продукта: 82 %.

Для комплексов **4-6** проведен рентгеноструктурный анализ. Кристаллы, удовлетворительные для РСА были получены медленным охлаждением насыщенного раствора соответствующего комплекса в ацетоне.

Никельорганические комплексы $[\text{NiBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$ (**7**), $[\text{NiBr}(\text{Tol})(\text{bpy})]$ (**8**), $[\text{NiBr}(\text{Pr})(\text{bpy})]$ (**9**) выделить не удалось. Все эксперименты, связанные с анализом и изучением реакционной способности данных комплексов, проводились с использованием рабочего раствора после электролиза без промежуточного выделения.

Мониторинг электрохимического генерирования комплексов **7-9** был осуществлен методом спектроскопии в видимой части спектра путем отбирания аликвот (0.1 мл с разбавлением до 5 мл растворителем – ДМФА) рабочего раствора в течении электролиза и полученные спектры сопоставлены со спектрами мониторинга электрохимического синтеза комплекса **2**, выбранного в качестве модельного процесса.

Комплекс **2** был выбран в качестве модельного соединения для исследования электрохимических свойств данного класса никельорганических комплексов. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривых никельорганического сигма-комплекса **2**, как в отсутствие, так и в присутствии используемых в работе органических субстратов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (1) в присутствии и отсутствии органических субстратов (концентрация комплекса $5 \cdot 10^{-3}$ М, катод-СУ, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1М, ЭС – Ag/AgNO₃ 0.01М в CH₃CN, $v=50$ мВ/с) *ЦВА регистрировали без IR-компенсации

№	Органический субстрат	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В	Примечание	
1	-	C ₁	-1.62	A ₁	-1.50	Сканирование потенциала сначала в катодную область	
		C ₂	-1.80	A ₂	-1.66		
				A ₃	-1.15		
				A ₄	+0.45		
				A ₅	+0.60		
				A ₆	+0.08		
2	ТГФ	C ₁	-1.62	A ₁	-1.50	Сканирование потенциала сначала в анодную область	
		C ₂	-1.80	A ₂	-1.66		
		C ₃	-1.26	A ₃	-1.15		
				A ₄	+0.45		
2	ТГФ	C ₁	-1.62	A ₁	-1.46		Сканирование потенциала сначала в катодную область
		C ₂	-1.87	A ₂	-1.70		
		C ₃	-1.15	A ₄	+0.45		
				A ₆	+0.11		
		C ₁	-1.67	A ₁	-1.45	Сканирование потенциала сначала в анодную область	
		C ₂	-1.89	A ₂	-1.72		
		C ₃	-1.02	A ₄	+0.42		
3	CH ₃ CN	C ₁	-1.62	A ₁	-1.48	Сканирование потенциала сначала в катодную область	
		C ₂	-1.82	A ₂	-1.68		
				A ₃	-1.21		
				A ₄	+0.45		
				A ₅	+0.61		
				A ₆	+0.05		
				A ₇	-0.51		

		C ₁	-1.65	A ₁	-1.49	Сканирование потенциала сначала в анодную область
		C ₂	-1.81	A ₂	-1.68	
		C ₃	-1.30	A ₃	-1.21	
				A ₄	+0.46	
				A ₇	-0.51	
4	C ₆ H ₁₀	C ₁	-1.62	A ₂	-1.70	Сканирование потенциала сначала в катодную область
		C ₂	-1.82	A ₃	-1.22	
				A ₄	+0.40	
				A ₅	+0.58	
				A ₆	+0.08	
				C ₁	-1.63	A ₂
		C ₂	-1.80	A ₃	-1.23	
		C ₃	-1.31	A ₄	+0.33	
5	Октен-1	C ₁	-1.68	A ₂	-1.78	Сканирование потенциала сначала в катодную область
		C ₂	-1.85	A ₃	-1.28	
				A ₄	+0.35	
				A ₅	+0.55	
				A ₆	+0.01	
				C ₁	-1.65	A ₂
		C ₂	-1.82	A ₃	-1.23	
		C ₃	-1.32	A ₄	+0.34	

Для исследования реакционной способности данных комплексов по отношению к органическим субстратам были проведены следующие реакции.

Взаимодействие комплексов 1-4 с нитрилами 10-13.

Рабочий раствор готовили растворением 0.2 ммоль комплекса [NiBr(Aryl)(bpy)], где Aryl = Xyl (80 мг), Mes (83 мг), Tipp (100 мг) и Tchp (124 мг) в 20 мл ДМФА при комнатной температуре. Затем к полученному раствору было добавлено 0.4 ммоль нитрила (21 мкл MeCN (**10**), 28 мкл EtCN (**11**), 25 мкл ClCH₂CN (**12**) или 41 мкл PhCN(**13**)). Для установления состава и строения полученных продуктов использовали метод газовой хромато-масс-

спектрометрии. Времена удерживания (t_R) и значения пиков, фиксируемых в масс-спектрах полученных соединений (электронная ионизация) приведены ниже.

1-(2,6-Диметилфенил)этанимин ($CH_3(Xyl)C=NH$) (14).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.80$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 147 $[M]^+$ (58), 133 $[M-CH_3]^+$ (44), 129 (33), 115 (42), 105 (27), 91 (51), 77 (40), 65 (23).

1-(2,6-диметилфенил)-1-фенилметанимин ($Ph(Xyl)C=NH$) (15).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.15$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 209 $[M]^+$ (25), 208 $[M-H]^+$ (100), 194 (11), 193 (28), 121 (13), 105 (23), 77 (49).

1-(2,4,6-Триметилфенил)этанимин ($CH_3(Mes)C=NH$) (16).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 4.72$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 161 $[M]^+$ (80), 160 (52), 146 $[M-CH_3]^+$ (100), 145 (26), 144 (37), 131 (33), 130 (36), 129 (43), 105 (24), 91 (23), 77 (20).

1-(2,4,6-Триметилфенил)пропанимин ($C_2H_5(Mes)C=NH$) (17).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.23$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 175 $[M]^+$ (41), 160 $[M-CH_3]^+$ (31), 146 $[M-C_2H_5]^+$ (100), 143 (26), 131 (20), 91 (15).

1-(2,4,6-Триметилфенил)-2-хлорэтанимин ($ClCH_2(Mes)C=NH$) (18).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.90$ мин) m/z ($I_{отн}$, %): 195 $[M]^+$ (57), 160 $[M-Cl]^+$ (100), 159 (81), 158 (66), 146 $[M-CH_2Cl]^+$ (86), 145 (43), 144 (76), 143 (41), 130 (37), 115 (32), 91 (25), 77 (19).

1-(2,4,6-триметилфенил)-1-фенилметанимин ($Ph(Mes)C=NH$) (19).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.75$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 223 $[M]^+$ (26), 222 $[M-H]^+$ (100), 208 (11), 207 (34), 206 (18), 192 (7), 104 (10), 91 (7), 77 (8).

1-(2,4,6-Триизопропилфенил)этанимин ($CH_3(Tipp)C=NH$) (20).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 7.42$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 245 $[M]^+$ (21), 231 (27), 230 $[M-CH_3]^+$ (100), 229 (29), 214 (42), 186 (16), 172 (13), 157 (12), 143 (15), 129 (14).

1-(2,4,6-триизопропилфенил)-1-фенилметанимин (Ph(Tipp)C=NH) (21).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 6.89$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 308 (15), 307 $[M]^+$ (63), 306 $[M-H]^+$ (100), 292 (19), 291 (23), 276 (14), 275 (24), 247 (19), 233 (15), 232 (15), 230 (18), 218 (9), 104 (19), 91 (12).

1-(2,4,6-Трициклогексилфенил)этанимин (CH₃(Tchp)C=NH) (22).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 13.10$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 364 $[M-H]^+$ (9), 350 $[M-CH_3]^+$ (100), 348 (51), 333 (21), 308 (9), 265 (23), 183 (20).

N,1-бис(2,4,6-триметилфенил)этанимин (CH₃(Mes)C=NMes) (23).

Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ, $t_R = 8.14$ мин), m/z ($I_{отн}$, %): 279 $[M]^+$ (23), 264 $[M-CH_3]^+$ (100), 160 (11), 146 (7), 119 (11), 103 (7), 91 (15), 77 (8).

Кристалл гидрохлорида имида **16** удовлетворительного для РСА качества был получен кристаллизацией полученного соединения в хлороформе, кристаллы бесцветные. Кристаллы ($C_{11}H_{16}N^+ \times Cl^-$, $M = 197.70$), моноклинные, при 296К $a = 11.469(2)$, $b = 8.3584(16)$, $c = 13.328(3)$ Å, $\beta = 114.814(5)^\circ$, $V = 1159.7(4)\text{Å}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{выч} = 1.132$ г·см⁻³, $\mu = 0.288$ мм⁻¹, $F(000) = 424$. Параметры ячейки и экспериментальные данные получены при $T = 296$ К на автоматическом дифрактометре Bruker SmArylt APEX II CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -сканирование], $2\theta < 56^\circ$, $R_{int} = 0.047$. Было измерено 14573 отражений, из них 2738 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1885. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL97. Атомы водорода рассчитаны геометрически и уточнялись по модели «наездника». Атомы водорода на NH₂-группе были выявлены из рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении на финальной стадии уточнения. Все расчеты выполнены с использованием программ WinGX, окончательные значения факторов расходимости R 0.0572, wR_2 0.1699, GOF = 1.04, число уточняемых параметров 130. Анализ межмолекулярных взаимодействий проведен с помощью программы PLATON. Рисунки сделаны в программе

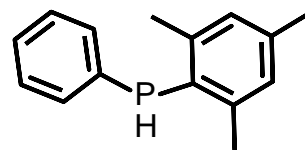
MERCURY. Кристаллографические данные структуры **16** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депозита CCDC 1470168).

Взаимодействие комплекса 2 с фосфинами 24-26.

Рабочий раствор готовили растворением 1.267 ммоль (0.526 г) комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, в 200 мл толуола при комнатной температуре. Затем к полученному раствору было добавлено 2.820 ммоль фосфина (0.422 мл для PhPH_2 (**24**), 0.507 мл для CuPH_2 (**25**) и 0.408 мл для *i*- BuPH_2 (**26**)). После этого раствор был оставлен на перемешивание на 7 дней. После чего растворитель и исходный первичный фосфин были удалены под вакуумом, образовавшаяся маслянистая жидкость была дистиллирована с получением аналитически чистого продукта. Выходы вторичных фосфинов составили от 58 до 72 %. Для установления состава и строения полученных продуктов использовали методы ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

Мезитилфенилфосфин Ph(Mes)PH (27).

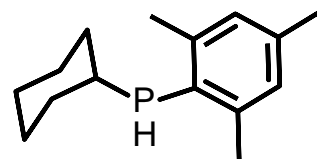
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 300 К): $\delta = 2.08$ (с, 3H, *p*- CH_3), 2.34 (с, 6H, *o*- CH_3), 5.15 (д, $^1J_{\text{PH}} = 219.98$ Гц, 1H, PH), 6.77 (с, 2H, Aryl-H), 6.95-7.01 и 7.23-7.28 (м, 5H, Aryl-H). Спектр ЯМР ^{31}P (161 МГц, C_6D_6 , 300 К): $\delta = -76.84$ (д, $^1J_{\text{PH}} = 219.98$ Гц).



Выход: 68%.

Циклогексилмезитилфосфин Cy(Mes)PH (28).

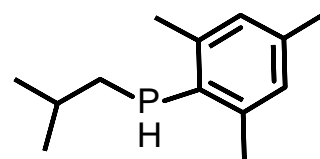
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 300 К): $\delta = 0.85$ -1.9 (м, 11H, Cy-H), 2.09 (с, 3H, *p*- CH_3), 2.43 (с, 6H, *o*- CH_3), 3.96 (дд, $^1J_{\text{PH}} = 212.62$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$ Гц, 1H, PH), 6.78 (с, 2H, Aryl-H). Спектр ЯМР ^{31}P (161 МГц, C_6D_6 , 300 К): $\delta = -66.71$ (д, $^1J_{\text{PH}} = 212.62$ Гц).



Выход: 58%.

Изобутилмезитилфосфин i-Bu(Mes)PH (29).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 290 К): $\delta = 0.91$ (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.43$ Гц, 6H, CH_3), 1.30-1.38 и 1.58-1.67 (дм, 2H, CH_2), 1.68-1.75 (м, 1H, CH), 2.09 (с, 3H, *p*- CH_3), 2.43 (с, 6H, *o*- CH_3), 4.07 (дт, $^1J_{\text{PH}} =$



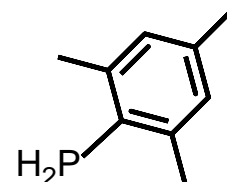
212.24 Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Гц 1H, PH), 6.77 (с, 2H, Aryl-H). Спектр ЯМР ^{31}P (161 МГц, C_6D_6 , 290 К): $\delta = -94.37$ (д, $^1J_{\text{PH}} = 212.24$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (100 МГц, C_6D_6 , 300 К): $\delta = 20.70$ (с), 22.82 (д), 23.52 (т), 27.87 (д), 31.26 (д), 120.70 (с), 123.27 (с), 129.02 (д), 130.89 (д), 136.3 (с), 137.44 (с), 141.59 (д), 149.02 (с).

Выход: 72%.

Взаимодействие комплекса 2 с фосфином 30 (PH₃). PH₃, сгенерированный из белого фосфора (20 ммоль) и концентрированного водного раствора гидроксида калия, в смеси с азотом был пропущен через раствор комплекса **2** (1.13 ммоль) в толуоле (30 мл) в течении 5 часов. Далее реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течении 50 часов. После этого, растворитель бы упарен под вакуумом при комнатной температуре. Мезитилфосфин (**31**) был выделен вакуумной дистилляцией (65 °С, 0.001 Torr). Выход: 0.36 ммоль (32.02 %). Димезитилфосфин (**32**) был экстрагирован из маслянистого остатка пентаном и высушен. Выход: 0.15 ммоль (13.27 %).

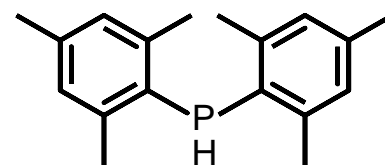
Мезитилфосфин MesPH₂ (31).

Спектр ЯМР ^1H (300.0 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ : 6.63 (с, 2H, *m*-H), 3.53, (д, 2H, PH, $^1J_{\text{PH}} 203$ Гц), 2.17 (с, 6H, *o*-Me), 2.03 (с, 3H, *p*-Me). Спектр ЯМР ^{31}P (121.4 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ : -155.78 (т, $^1J_{\text{PH}} 203$ Гц).



Димезитилфосфин Mes₂PH (32).

Спектр ЯМР ^1H (300.0 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ : 6.63 (с, 4H, *m*-H), 3.53, (д, 1H, PH, $^1J_{\text{PH}} 233$ Гц), 2.17 (с, 12H, *o*-Me), 2.03 (с, 6H, *p*-Me). Спектр ЯМР ^{31}P (121.4 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ : -92.94 (д, $^1J_{\text{PH}} 233.2$ Гц).



ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Электрохимическое генерирование никельорганических сигма-комплексов

4.1.1 Получение комплексов [NiBr(Xyl)(bpy)], [NiBr(Mes)(bpy)], [NiBr(Tipp)(bpy)]

Для получения никельорганических сигма-комплексов были использованы ароматические бромиды, которые содержат заместители в *орто*-положении ароматического кольца: 2,6-диметилбромбензол (XylBr), 2,4,6-триметилбромбензол (MesBr), 2,4,6-триизопропилбромбензол (TippBr). Никельорганические σ -комплексы были синтезированы по реакции окислительного присоединения генерируемых на катоде комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилем к ароматическим бромидам, как представлено на схеме 10.

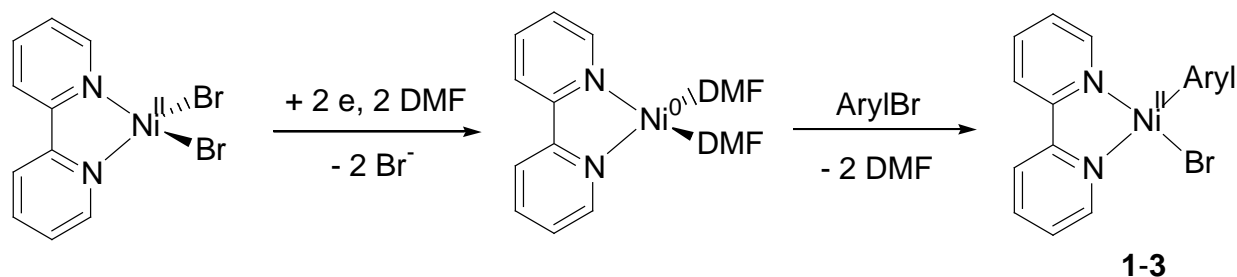


Схема 10 - Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов 1-3

Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов проводился при использовании лабораторного электролизера периодической загрузки без разделения электродных пространств, снабженного растворимым никелевым анодом и катодом из никеля.

В качестве исходного соединения для получения комплексов никельорганических 1-3 был использован комплекс [NiBr₂(bpy)], бипиридил

в координационной сфере которого позволяет стабилизировать восстановленную форму комплекса никеля (соединение никеля(0)) в гомогенном состоянии. Восстановление комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ реализуется электрохимически как две последовательные обратимые стадии переноса двух электронов. На первой стадии осуществляется образование комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ путём электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ при потенциале $E_p^{C1} = -1.65 \text{ В}$ (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01M в CH_3CN). Стадию анодного окисления комплексов никеля (0) и генерирование окислителей типа молекулярного брома, пероксидов, склонных к окислению как восстановленной формы комплекса никеля с bpy, так и образующихся никельорганических сигма-комплексов, можно исключить путём применения растворимого анода (Схема 11).

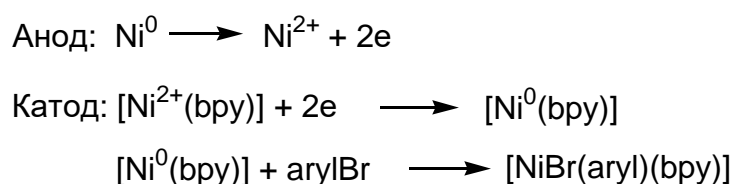


Схема 11 - Электродные реакции при электрохимическом синтезе никельорганических сигма-комплексов в бездиафрагменном электролизере с растворимым никелевым анодом

Таким образом, рассмотренный электрохимический способ получения никельорганических сигма-комплексов в бездиафрагменном электролизере с растворимым никелевым анодом осуществляется без образования побочных продуктов в условиях, соответствующих некоторым принципам «зеленой» химии, а именно: безотходность, одностадийность процесса, высокая конверсия, низкая токсичность, комнатная температура процесса, низкие затраты на исходные вещества, безопасность процесса для окружающей среды.

Никельорганические σ -комплексы $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl - Xyl (2,6-диметилфенил) (1), Mes (2,4,6-триметилфенил) (2), Tppr (2,4,6-триизопропилфенил) (3), полученные в ходе электрохимического синтеза, были выделены из раствора и охарактеризованы различными физико-химическими методами.

4.1.2 Получение комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$

По аналогичной методике, при использовании 2,4,6-трициклогексилбромбензол (TchpBr) в качестве *орто*-замещенного ароматического галогенида и комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$, в электролизёре без разделения электродных пространств был получен новый никельорганический сигма-комплекс $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ (4) (Схема 12). Данный комплекс был выделен из раствора и охарактеризован различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа. Структура сигма-комплекса 4 в кристалле представлена на рисунке 8.

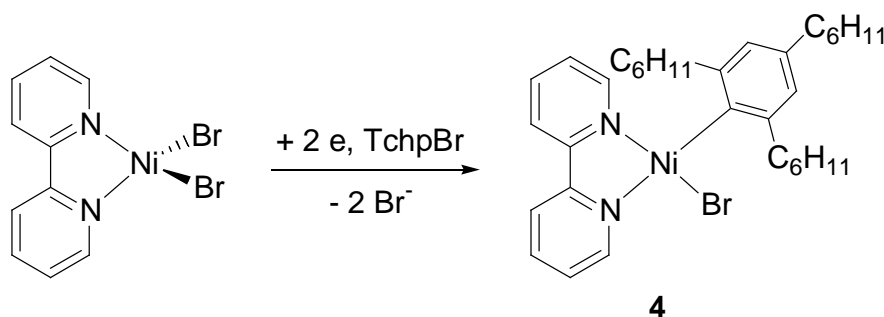


Схема 12 - Электрохимический синтез никельорганического сигма-комплекса 4

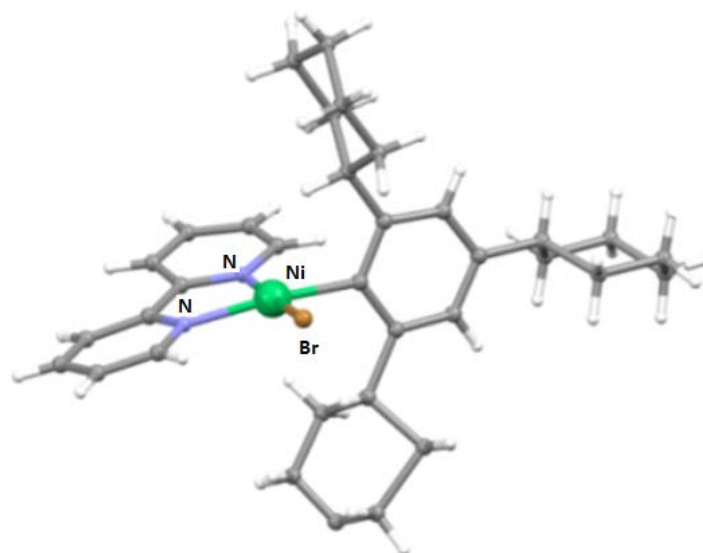


Рисунок 8 - Структура никельорганического сигма-комплекса **4** в кристалле

Атом никеля в комплексе **4** координируется в искаженной плоско-квадратной геометрии хелатным бру-лигандом, сигма-связанной группой Tchr и бромид анион в цис-расположении. Ароматическое кольцо Tchr перпендикулярно плоскости N-N-Ni-Br, по-видимому, из-за стерического взаимодействия циклогексильных групп с бромид анионом и *орто*-водородными атомами бру-лиганда. В растворе комплекс **4** был охарактеризован методом ESI-MS анализа и ЯМР (^1H и ^{13}C). ESI-MS спектр $[\text{NiBr}(\text{Tchr})(\text{bry})]$ в ДМФА регистрировали в режиме положительных ионов, чтобы подтвердить идентичность комплекса в растворе (Рисунок 9).

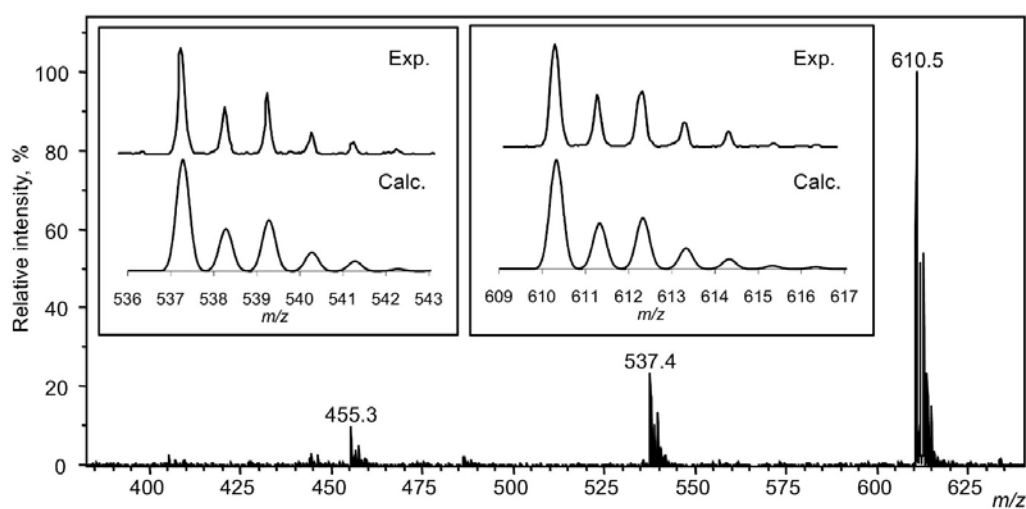


Рисунок 9 - ESI-MS никельорганического сигма-комплекса **4**

Как показано на рисунке 9, спектр ESI-MS содержит серию пиков. Сигнал с наибольшей интенсивностью появляется при $m/z = 610.5$, что однозначно относится к катиону $[\text{Ni}(\text{Tchp})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$, образуемому в реакционной среде в результате реакции лигандного обмена с молекулой ДМФА, а менее интенсивный пик появляется при 537.4, соответствующий катионному комплексу $[\text{Ni}(\text{Tchp})(\text{bpy})]^+$. Экспериментально полученные изотопные распределения для всех пиков хорошо согласуются с теоретически рассчитанными распределениями изотопов. Полученные результаты указывают на то, что катионные частицы сохраняют в растворе свою структурную целостность, которая подтверждается рентгеноструктурным анализом.

Стоит отметить, что данный комплекс является первым примером никельорганического сигма-комплекса, содержащего циклические заместители в сигма-связанном с никелем ароматическом кольце. Получение данного комплекса классическими методами, то есть с использованием реактивов Гриньяра, является невозможным, ввиду стерических затруднений, которые накладывают циклогексильные фрагменты. Последние создают дополнительное экранирование атома никеля в комплексе в его аксиальных положениях, предотвращая атаку на никелевый центр по dz^2 орбитали, что придает данному комплексу высокую стабильность, как в растворе, так и в твердом состоянии. Интересно отметить аномально высокую температуру плавления данного комплекса 320 °С ($T_{\text{пл}}$ комплекса **2** для сравнения равна 167 °С).

Подобная высокая стабильность данного комплекса делает его потенциально важным регентом для стабилизации и активации таких малых молекул, как белый элементный фосфор (P_4), фосфин (PH_3) и фосфиноксид (H_3PO), что является перспективным направлением развития фосфорорганической химии.

4.1.3 Получение комплекса [NiBr(Dipp)(bpy)]

Как известно, наличие *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте никельорганических сигма-комплексов играет важнейшую роль в стабилизации экстремально активной связи металл-углерод и, как следствие, в принципиальной возможности образования данных соединений. Однако данных, которые бы свидетельствовали о влиянии *пара*-заместителей на стабильность этой связи нет. Напротив же, по данным о каталитической активности никельорганических сигма-комплексов в процессе олигомеризации этилена можно сделать вывод о том, что при использовании комплекса, содержащего метильные заместители лишь в *орто*-положении ароматического фрагмента, достигается большая конверсия этилена, чем при использовании комплекса, содержащего метильные заместители и в *орто*-, и в *пара*-положениях. Исходя из вышесказанного, стало интересно получить никельорганический сигма-комплекс, содержащий изопропильные заместители в *орто*-положениях фенильной группы. Так, при использовании 2,6-диизопропилбромбензола (DippBr) в качестве *орто*-замещенного ароматического галогенида и комплекса [NiBr₂(bpy)], в электролизёре без разделения электродных пространств был получен новый никельорганический сигма-комплекс [NiBr(Dipp)(bpy)] (**5**) (Схема 13). Данный комплекс был выделен из раствора и охарактеризован различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа. Структура сигма-комплекса **5** в кристалле представлена на рисунке 10.

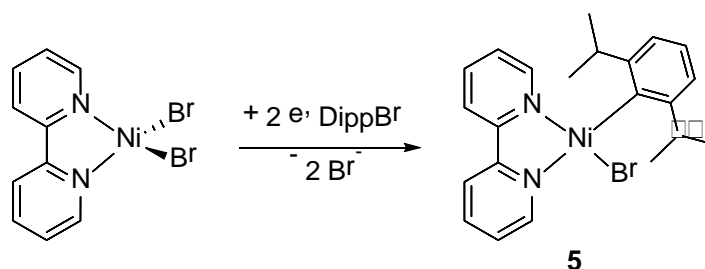


Схема 13 - Электрохимический синтез сигма-комплекса **5**

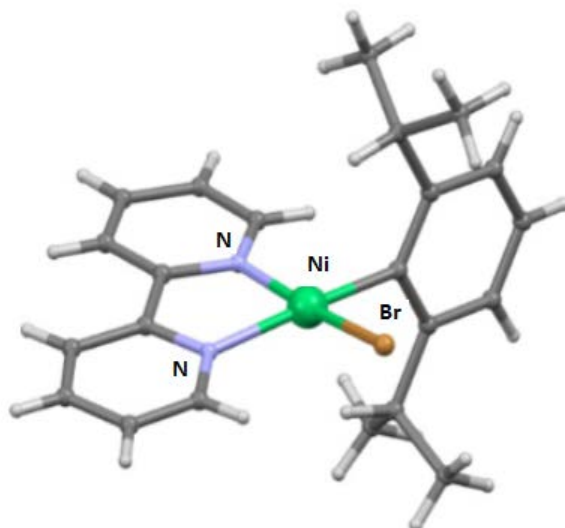


Рисунок 10 - Структура никельорганического сигма-комплекса **5** в кристалле

Из рентгеноструктурного анализа видно, что для никелевого центра характерна плоскоквадратная конфигурация, в которой хелатный лиганд (bpy), атомы брома и никеля находятся в одной плоскости, при этом ароматический фрагмент расположен перпендикулярно этой плоскости.

Полученный комплекс является перспективным катализатором процесса олигомеризации этилена с ожидаемым высоким показателем активности, так как в литературе проявляется все больший интерес к соединениям переходных металлов, содержащих 2,6-диизопропилфенильный фрагмент.

4.1.4 Получение комплекса [NiBr(Tmp)(bpy)]

При использовании 2,3,5,6-тетраметилбромбензол (TmpBr) в качестве *орто*-замещенного ароматического галогенида и комплекса [NiBr₂(bpy)], в электролизёре без разделения электродных пространств был получен новый никельорганический сигма-комплекс [NiBr(Tmp)(bpy)] (**6**) (Схема 13). Данный комплекс был выделен из раствора и охарактеризован различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного

анализа. Структура сигма-комплекса **6** в кристалле представлена на рисунке 11.

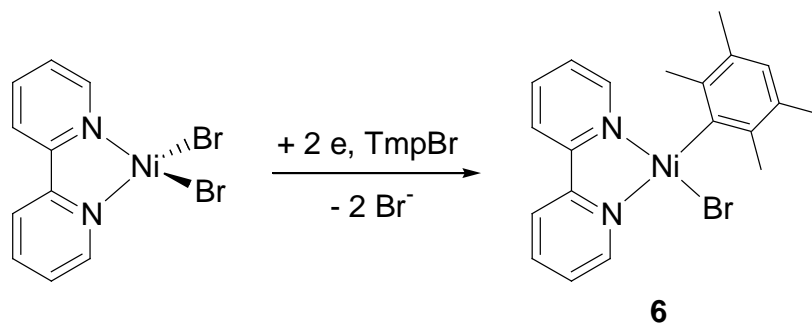


Схема 14 - Электрохимический синтез никельорганического сигма-комплекса **6**

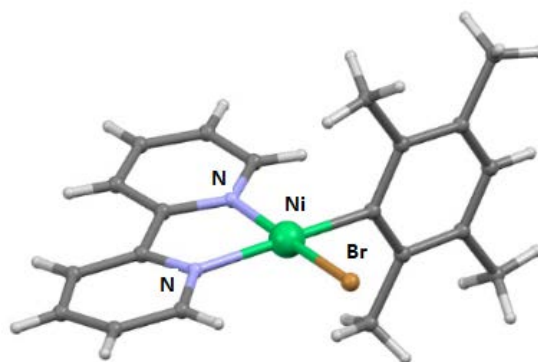


Рисунок 11 - Структура никельорганического сигма-комплекса **6** в кристалле

Полученный комплекс является первым примером никельорганического сигма-комплекса, содержащего четыре заместителя в сигма-связанном с атомом никеля ароматическом кольце, что предполагает сильное сигма-донирование в данное кольцо. Дальнейшее изучение свойств такого уникального комплекса представляется перспективной задачей.

4.1.5 Генерирование комплексов [NiBr(Ph)(bpy)], [NiBr(Tol)(bpy)], [NiBr(Pr)(bpy)]

При использовании бромбензола (PhBr), *орто*-бромтолуола (TolBr) и 1-бромпропана (PrBr) в качестве ароматического галогенида и комплекса [NiBr₂(bpy)], в электролизёре без разделения электродных пространств были сгенерированы новые никельорганические сигма-комплексы [NiBr(Ph)(bpy)] (**7**), [NiBr(Tol)(bpy)] (**8**), [NiBr(Pr)(bpy)] (**9**) (Схема 14).

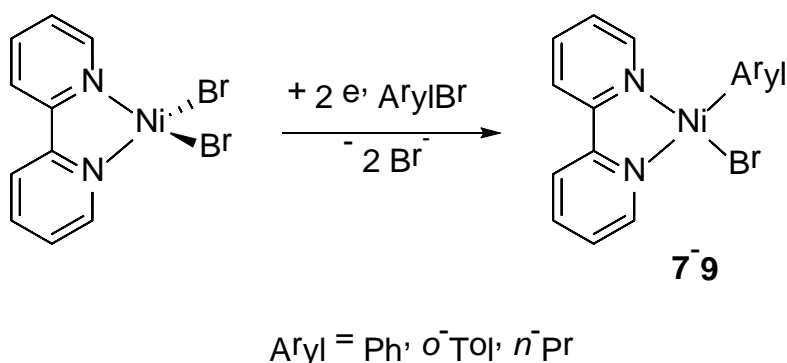


Схема 15 - Электрохимическое генерирование никельорганических сигма-комплексов **7-9**

В ходе данных электролизов наблюдается изменение цвета раствора от зеленого до красного, что свидетельствует об образовании желаемых комплексов, однако выделить комплексы **7-9** не удалось ввиду их неустойчивости и быстрого разложения в растворе.

Таким образом, никельорганические σ -комплексы [NiBr(Aryl)(bpy)], где Aryl = Xyl (2,6-диметилфенил) (**1**), Mes (2,4,6-триметилфенил) (**2**), Tpp (2,4,6-триизопропилфенил) (**3**), Tchp (2,4,6-трициклогексилфенил) (**4**), Dpp (2,6-диизопропилфенил) (**5**) Tmp (2,3,5,6-тетраметилфенил) (**6**), полученные в ходе электрохимического синтеза, были выделены из раствора и охарактеризованы различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.

Данные никельорганические сигма-комплексы являются стабильными за счёт наличия *орто*-заместителей в сигма-связанном ароматическом

фрагменте. В этом случае свободное вращение вокруг σ -связи металл-углерод затруднено, что обеспечивает экранирование металлического центра.

Никельорганические комплексы $[\text{NiBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$ (7), $[\text{NiBr}(\text{Tol})(\text{bpy})]$ (8), $[\text{NiBr}(\text{Pr})(\text{bpy})]$ (9) выделить не удалось. Это объясняется отсутствием *орто*-заместителей в сигма-связанном ароматическом фрагменте, что приводит к недостаточному экранированию никелевого центра и, как следствие, разложению комплексов. Все эксперименты, связанные с анализом и изучением реакционной способности данных комплексов, проводились с использованием рабочего раствора после электролиза без промежуточного выделения.

4.2 Теоретические расчёты стабильности никельорганических сигма-комплексов и их производных

С целью изучения структуры и электронного строения, образующихся никельорганических сигма-комплексов на примере комплекса **2** была проведена оптимизация геометрии методом DFT в программе ORCA с применением базисов V3LYP/LANL2DZ (Таблицы 2 и 3).

Был проведен поиск минимумов энергии на синглетной поверхности для комплекса в среде растворителя (ДМФА) (Рисунок 12).

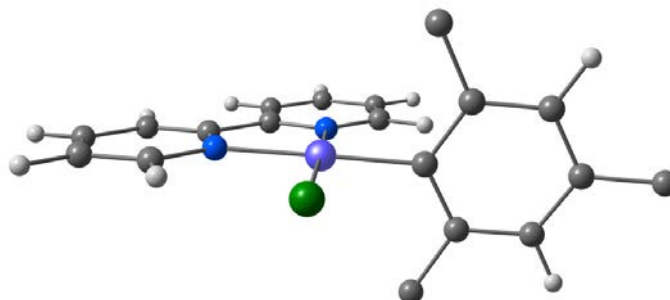


Рисунок 12 - DFT расчёт минимума энергии комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$.

Координационный полиэдр – искаженный плоский квадрат

Таким образом, было выявлено, что молекула комплекса **2** в среде растворителя (ДМФА) сохраняет плоско-квадратную геометрию. Также,

было обнаружено, что при введении растворителя (ДМФА) в соотношении 1:1 с молекулой сигма-комплекса **2**, молекула ДМФА не способна декоординировать бромид-анион из координационной сферы никеля (Рисунок 13).

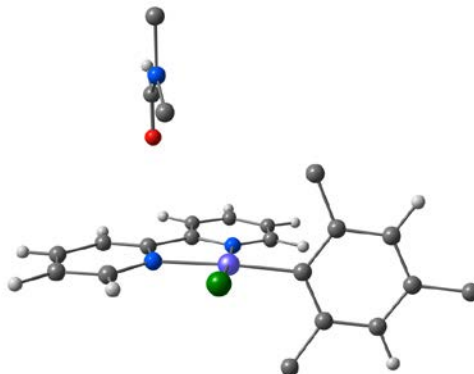


Рисунок 13 - DFT расчёт минимума энергии комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в присутствии ДМФА в соотношении 1:1

Однако, при введении ДМФА в избыточном количестве, на основании расчетов, было установлено, что ДМФА способен декоординировать бромид анион, и замещать его, с образованием катионной формы комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ (Рисунок 14).

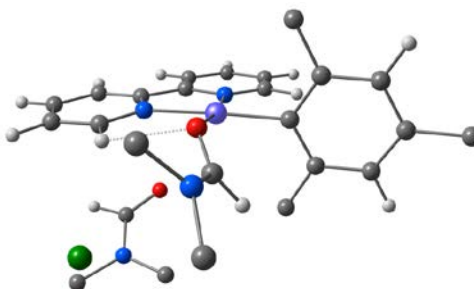


Рисунок 14 - DFT расчёт минимума энергии комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в присутствии избытка ДМФА Координационный полиэдр – искаженный плоский квадрат

Также, теоретическими расчетами было подтверждено, что при изначальной активации комплекса (образовании катионной формы комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$) молекула ДМФА способна координироваться к никелевому

центру, вне зависимости от пропорции добавленного растворителя, относительно никельорганического комплекса.



Рисунок 15 - DFT расчёт взаимодействия комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})]^+$ с молекулой ДМФА

На основании проведенных расчетов был сделан вывод, что для комплекса **2** реализуется максимальное координационное число, равное 4, координационный полиэдр – искаженный плоский квадрат.

Были проведены расчеты по оптимизации молекулы, как в вакууме:

Таблица 2 - Оптимизация геометрии методом DFT в программе ORCA с применением базисов B3LYP/LANL2DZ в вакууме

$[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$	$[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$
$E_{\text{solv}} -1027,43063356$	$E_{\text{solv}} -1262,57586664$
$H_{\text{gas},298} 0,360137$ $G_{\text{gas},298} 0,281944$	$H_{\text{gas},298} 0,471072$ $G_{\text{gas},298} 0,382257$
-1027,07049656 -1027,14868956	-1262,10479464 -1262,19360964
DMF	Br^-
$E_{\text{solv}} -248,484956404$	$E_{\text{solv}} -13,3458589948$
$H_{\text{gas},298} 0,109660$ $G_{\text{gas},298} 0,073383$	$H_{\text{gas},298} 0,002359$ $G_{\text{gas},298} -0,016166$
-248,375296404 -248,411573404	-13,3434999948 -13,3620249948
$[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$	
$E_{\text{solv}} -1014,04398477$	

$H_{\text{gas},298}$ 0,357733	
$G_{\text{gas},298}$ 0,283226	
-1013,68625177	
-1013,76075877	

Таблица 3 - Оптимизация геометрии методом DFT в программе ORCA с применением базисов V3LYP/LANL2DZ в растворителе (ДМФА)

[NiBr(Mes)(bpy)]	[Ni(Mes)(bpy)(DMF)] ⁺
E_{solv} -1027,431379	E_{solv} -1262,576319
$H_{\text{solv},298}$ 0,360208	$H_{\text{solv},298}$ 0,470647
$G_{\text{solv},298}$ 0,280181	$G_{\text{solv},298}$ 0,381293
-1027,071171	-1262,105672
-1027,151198	-1262,195026
DMF	Br ⁻
E_{solv} -248,485366	E_{solv} -13,345859
$H_{\text{solv},298}$ 0,109810	$H_{\text{solv},298}$ 0,002359
$G_{\text{solv},298}$ 0,073524	$G_{\text{solv},298}$ -0,016166
-248,375556	-13,343500
-248,411842	-13,362025

Таким образом, реакция никельорганического сигма-комплекса **2** с молекулой ДМФА характеризуется следующими расчетами: $\Delta E_{\text{solv}} = -3,41$ ккал/моль; $\Delta H_{298} = -1,53$ ккал/моль; $\Delta G_{298} = 3,76$ ккал/моль).

На основании всего кластера проведенных расчетов можно сделать выводы о том, что реакция, представленная на схеме X имеет обратимый характер (прямая реакция за счет энтальпийного фактора).

То есть в растворе равновероятно нахождение как [NiBr(Mes)(bpy)], так и [Ni(Mes)(bpy)(DMF)]⁺ (происходит обмен лигандами, одностадийный механизм). [Ni(Mes)(bpy)]⁺ в растворе DMF существует преимущественно в виде [Ni(Mes)(bpy)(DMF)]⁺ (Рисунок 15)

4.3 Мониторинг процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов

Особенностью представленного процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов является изменение цвета рабочего раствора в течении электролиза (рисунок 16). Так, если исходный комплекс никеля (II) $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ представляет собой 16-е комплекс с тетраэдрической геометрией (sp^3 -гибридизация, парамагнитный комплекс), цвет его раствора в ДМФА является светло-зеленым благодаря его лигандному окружению (бипиридил и бромиды являются лигандами слабого поля, оставляя d-электроны никеля на ВЗМО неспаренными). При электрохимическом восстановлении данного комплекса с образованием $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ цвет электролита меняется до черного (соединение никеля ноль, 18-е комплекс, геометрия - тетраэдр). Далее при окислительном присоединении органического бромида к комплексу $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ образуется плоскоквадратный 16-электронный комплекс никеля (II) (органический фрагмент при атоме никеля является лигандом сильного поля, приводя к спариванию электронов на ВЗМО комплекса с образованием диамагнитного соединения, dsp^2 -гибридизация). Благодаря данному изменению цвета раствора электролита было решено использовать метод спектроскопии в видимой области спектра (Visible spectroscopy) для мониторинга процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов.



Рисунок 16 - Изменение цвета раствора электролита в течении электролиза

Процесс электролиза комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии мезитилбромида был выбран в качестве модельного процесса для выявления принципиальной возможности использования данного метода для мониторинга данного процесса и для формирования сравнительной базы данных. Таким образом, в процессе электрохимического генерирования комплекса **2** из рабочего раствора были отобраны пробы, объемом 0.1 мл с дальнейшим разведением до 5.7 мл растворителем (ДМФА) до концентрации рабочей смеси 5×10^{-4} М каждые 2 мин в течении часа. Для полученных растворов были зафиксированы спектры в оптическом (видимом) диапазоне, которые представлены на рисунке 17.

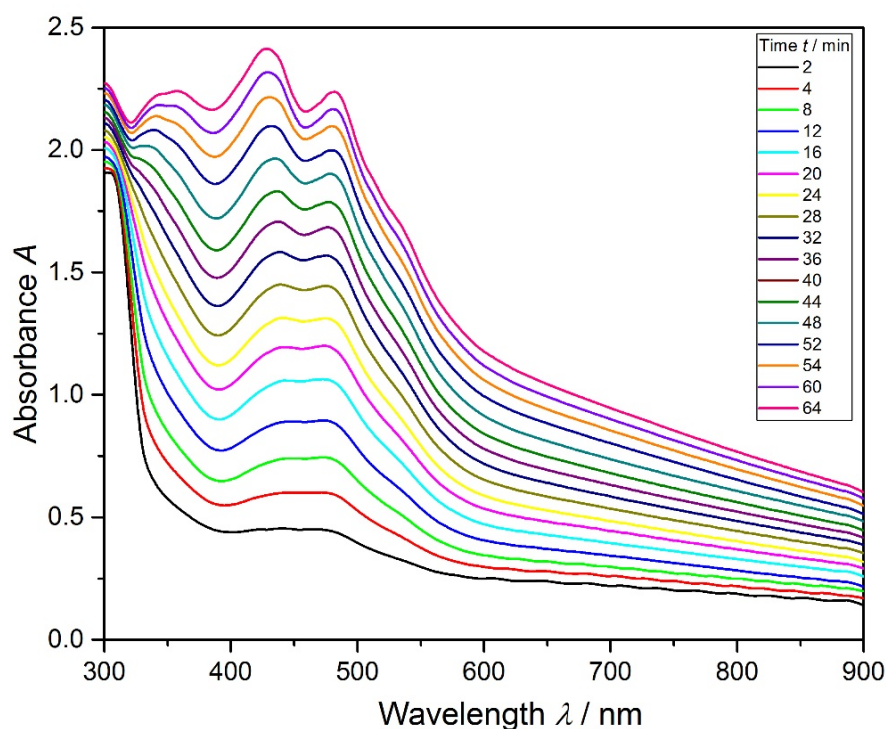


Рисунок 17 - Спектры в оптическом (видимом) диапазоне, полученные при мониторинге электрохимического генерирования комплекса **2**

Таким образом, полученные спектры позволяют сказать, что в процессе электролиза наблюдается увеличение интенсивности сигнала при длине волны, равной 437 нм, что соответствует поглощению синего цвета и, соответственно испусканию раствором желто-оранжевого цвета. Также,

обнаружено, что в процессе электролиза наблюдается небольшое равномерное увеличение интенсивности линии по всему диапазону спектра (рисунок 18, спектр представлен синей линией), что соответствует образованию частиц, не пропускающих свет. Это можно отнести к формированию частиц никеля ноль, которые представляют собой так называемую «никелевую чернь». Однако, оставив раствор, полученный после электролиза, на перемешивание в течении 24 часов наблюдается полное исчезновение «никелевой черни», что, как следствие, приводит к фиксации спектра без увеличенной интенсивности нулевой линии (рисунок 18, спектр представлен красной линией). Черной линией на рисунке представлен спектр, полученный для выделенного комплекса **2** в ДМФА с концентрацией, соответствующей 100% выходу комплекса. Таким образом, отношение интенсивности при сигнале 437 нм спектра, представленного красным (1.12), к интенсивности при том же сигнале спектра, представленного черным (1.57), коррелирует с выходом комплекса **2** в электрохимическом процессе (71%).

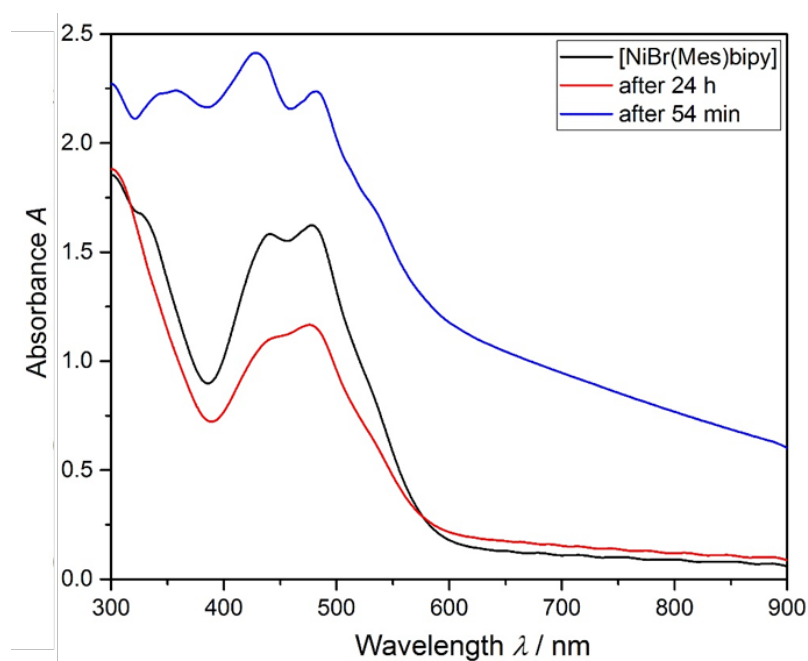


Рисунок 18 - Спектры в оптическом (видимом) диапазоне, полученные при мониторинге электрохимического генерирования комплекса **2**

На рисунке 19 представлен график зависимости интенсивности выбранной длины волны (437 нм) от времени электролиза. Так, по рисунку 19 можно сделать вывод, что наиболее интенсивное образование комплекса **2** происходит за первые 35 мин электролиза и далее до конца процесса остается практически неизменным. Это может быть объяснено образованием ионов никеля (II) с никелевого анода, которые при высоких концентрациях начинают восстанавливаться на катоде ($E_p^{C1} = -1.20$ В (отн. Ag/AgNO₃, 0.01М в CH₃CN)), конкурируя с желаемым процессом восстановления комплексов никеля (II) с бипиридилем ($E_p^{C1} = -1.65$ В (отн. Ag/AgNO₃, 0.01М в CH₃CN)). Данный процесс и является причиной снижения выхода в процессе электролиза.

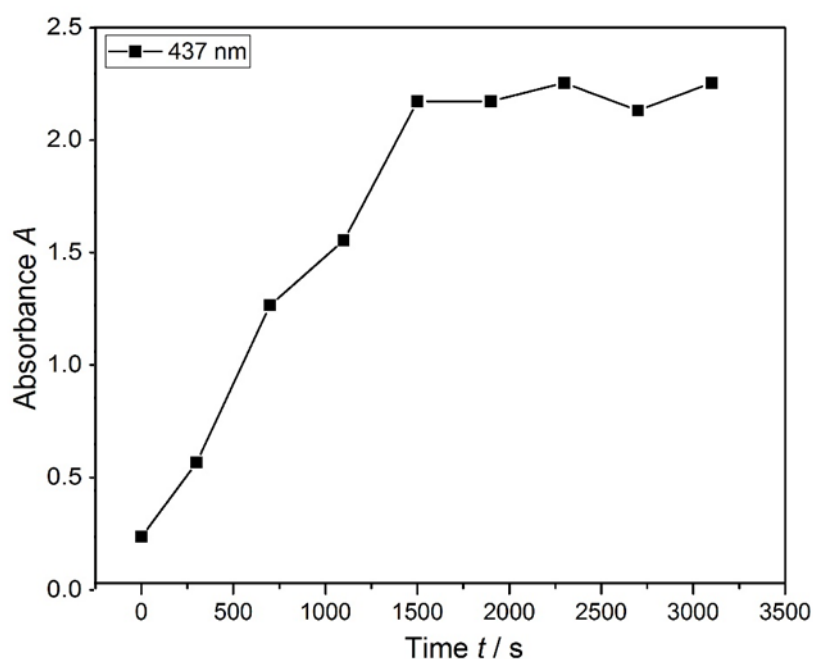


Рисунок 19 - График зависимости интенсивности длины волны 437 нм от времени электролиза

Интересно отметить, что в спектрах оптического диапазона, полученных при мониторинге электрохимического генерирования комплекса **2** при использовании ячейки с разделением электродных пространств (диафрагма Duran, размер пор 3), не наблюдается соответствующего приподнимания

уровня фона (Рисунок 20), как это было в случае использования ячейки без диафрагмы.

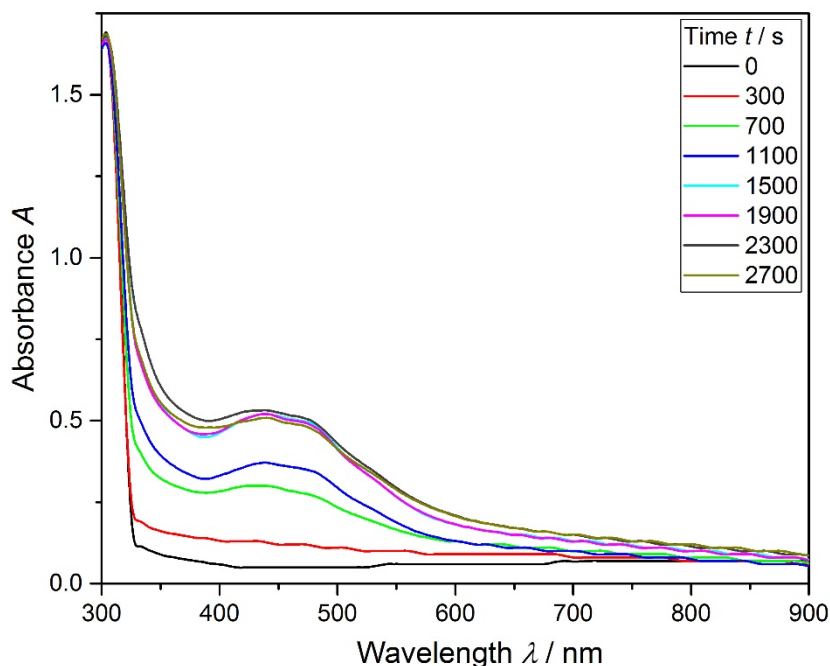


Рисунок 20 - Спектры в оптическом (видимом) диапазоне, полученные при мониторинге электрохимического генерирования комплекса **2** при использовании ячейки с разделением электродных пространств

Так, при разделении электродных процессов, на рабочем электроде (катод) не происходит восстановления ионов никеля (II), образовавшихся из никелевого анода в результате окисления электрода, и весь ток идет на восстановление комплекса никеля (II) с бипиридилом. Однако значительного увеличения выхода комплекса **2** в данном процессе не наблюдается. Это может быть объяснено тем, что частицы никеля (0), образовавшиеся при восстановлении образованных с анода ионов никеля (II), являясь сильными восстановителями, способны медиаторно восстанавливать исходный комплекс никеля (II) с бипиридилом до комплекса никеля (0) с бипиридилом.

Таким образом, проведенный эксперимент позволяет заключить, что мониторинг электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов методом спектроскопии в видимой области является возможным,

а полученные данные дают возможность использовать результаты для сравнительного мониторинга образования комплексов никеля **7-9**, выделить которые из раствора не представилось возможным.

На рисунке 21а представлены спектры мониторинга генерирования комплекса **7** в оптическом диапазоне. По оси Y – интенсивность, по оси X – длина волны, по оси Z – время электролиза. Так, по полученным результатам можно сделать вывод о том, что комплекс **7** образуется в растворе (через 30 мин от начала электролиза), однако является нестабильным и уже через 1.5 часа от начала электролиза полностью разлагается с образованием «никелевой черни».

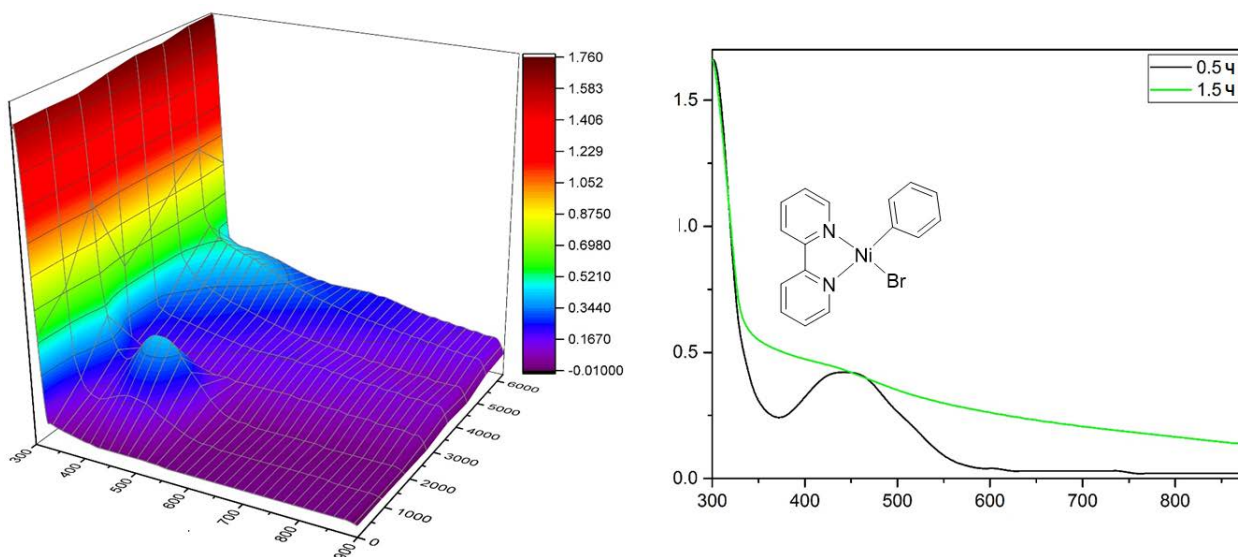


Рисунок 21 - спектры мониторинга генерирования комплекса **7** в оптическом диапазоне. По оси Y – интенсивность, по оси X – длина волны, по оси Z – время электролиза (а). На рисунке «б» черным представлен спектр, зафиксированный через 30 мин от начала электролиза, зеленым – через 1.5 часа от начала электролиза

На рисунке 22 представлены спектры мониторинга генерирования комплекса **8** в оптическом диапазоне. По полученным результатам, можно

сделать вывод, что комплекс **8** образуется в растворе, является более стабильным, чем комплекс **7** и полностью разлагается лишь через 24 часа.

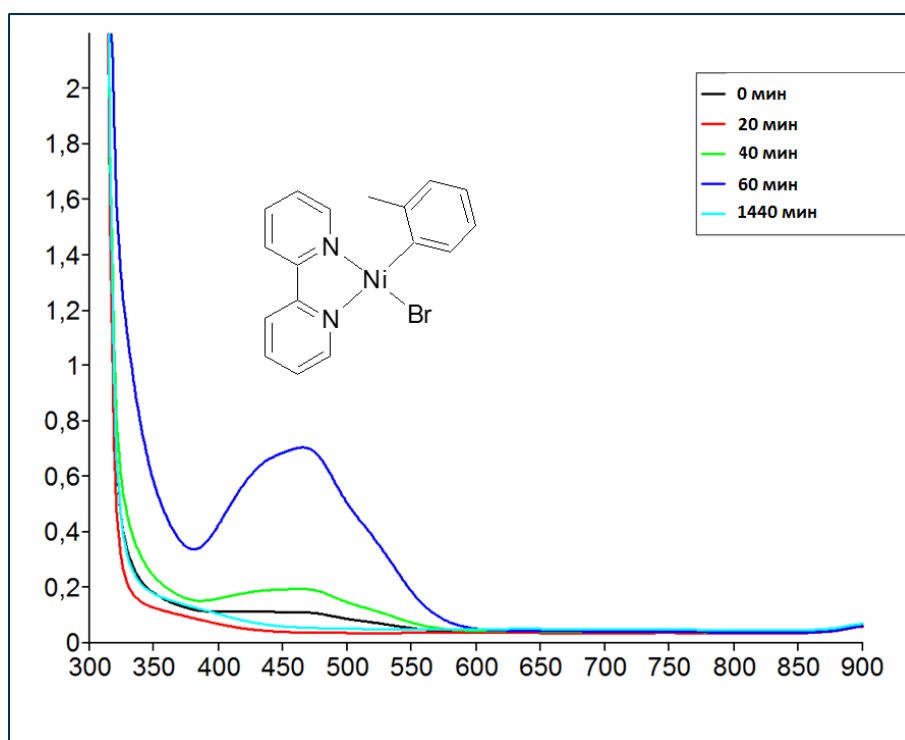


Рисунок 22 - Спектры мониторинга электрохимического генерирования комплекса **8** в оптическом диапазоне

Интересно отметить, что в ряду комплексов **7–8–1** (**7** – комплекс, в сигма-связанном с атомом никеля ароматическом фрагменте которого отсутствуют заместители (Ph), **8** – комплекс с 2-метилфенильной группой и **1** – с 2,6-диметилфенильной группой) наблюдается резкое изменение стабильности: если комплекс **1** является стабильным и не разлагается в течении долгого времени, то отсутствие одного из *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте, сказывается на уменьшении стабильности комплекса, который разлагается в течении суток, а комплекс без *орто*-заместителей вовсе разлагается в течении часа.

Также, был проведен мониторинг электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии 1-бромпропана. Следует отметить, что образование связи $\text{Ni-C}(\text{sp}^3)$ является более сложной и актуальной задачей.

Так, на рисунке 23 представлены спектры мониторинга электрохимического генерирования комплекса **9** в оптическом диапазоне. Их данных спектров видно, что комплекс образуется, стабилен в течении 2.5 часов, а затем разлагается с образованием «никелевой черни».

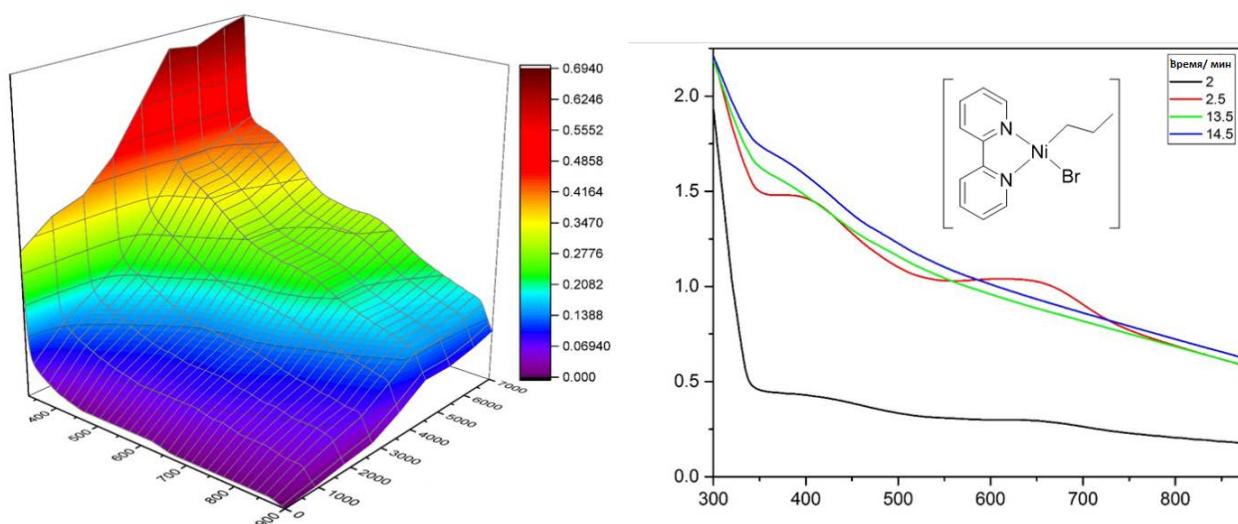


Рисунок 23 - спектры мониторинга генерирования комплекса **9** в оптическом диапазоне

Проведенные эксперименты позволяют использовать полученные результаты для электрохимического генерирования нестабильных никельорганических сигма-комплексов (таких как соединения **7-9**) с дальнейшим использованием их *in situ* для проведения реакций кросс-сочетания с образованием практически значимых соединений [145].

4.4 Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов

Электрохимически полученный никельорганический сигма-комплекс **2** был использован в качестве модельного соединения для изучения электрохимических свойств данного ряда комплексов. Исследование электрохимических свойств и механизма активации комплекса **2** проводилось при использовании метода циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и масс-спектрометрии. На ЦВА-кривой комплекса **2** (Рисунок

24) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается два катодных пика восстановления C_1 и C_2 , имеющие анодные пики реокисления A_1 и A_2 , а также пики окисления A_3 – A_6 . Однако следует отметить, что при развертке потенциала сначала в анодную область на ЦВА-кривой наблюдается появление нового катодного пика C_3 ($E_p^{red} = -1.24$ В) (Рисунок 24), который отсутствовал при сканировании потенциала только в катодную область.

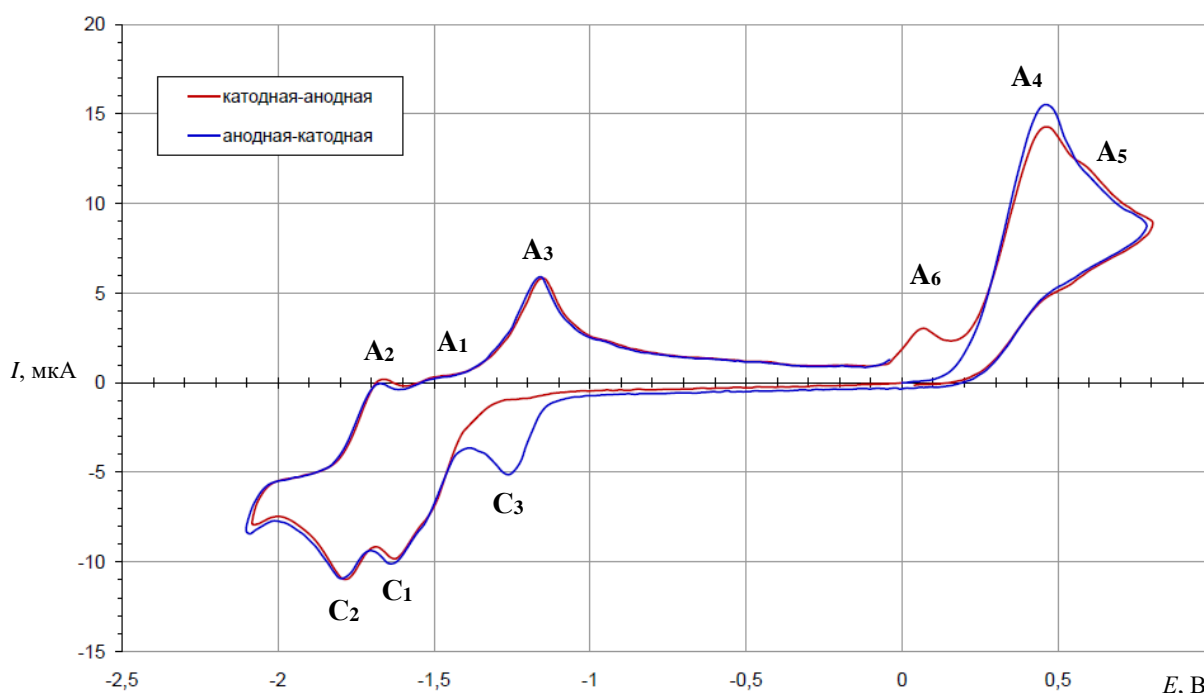


Рисунок 24 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**2**) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) (концентрация субстрата 5×10^{-3} М, катод – СУ, $v = 50$ мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 до -2.10 В, обратно до $+0.80$ В и далее до 0.00 В (красная линия); от 0.00 до $+0.80$ В, далее до -2.10 В и обратно до 0.00 В (синяя линия)

Нами установлено, что пик C_3 соответствует восстановлению окисленной формы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, представляющей собой катионный комплекс $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, образующийся в результате реакции

электрохимического окисления комплекса **2** при потенциалах анодного пика A_4 в соответствии с приведенной схемой 16:

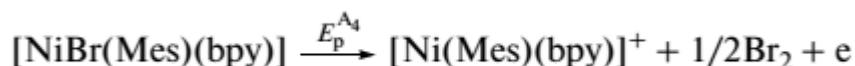


Схема 16 – Электрохимическое окисление комплекса **2** при потенциале A_4

Образование данного комплекса в растворе при препаративном электрохимическом окислении комплекса **2** было также подтверждено методом масс-спектрометрии. Так, в масс-спектре ESI раствора, полученного в результате электролиза комплекса **2** при потенциале A_4 , присутствуют пики m/z 333.2 и 406.2, соответствующие ионам состава $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ соответственно (Рисунок 25).

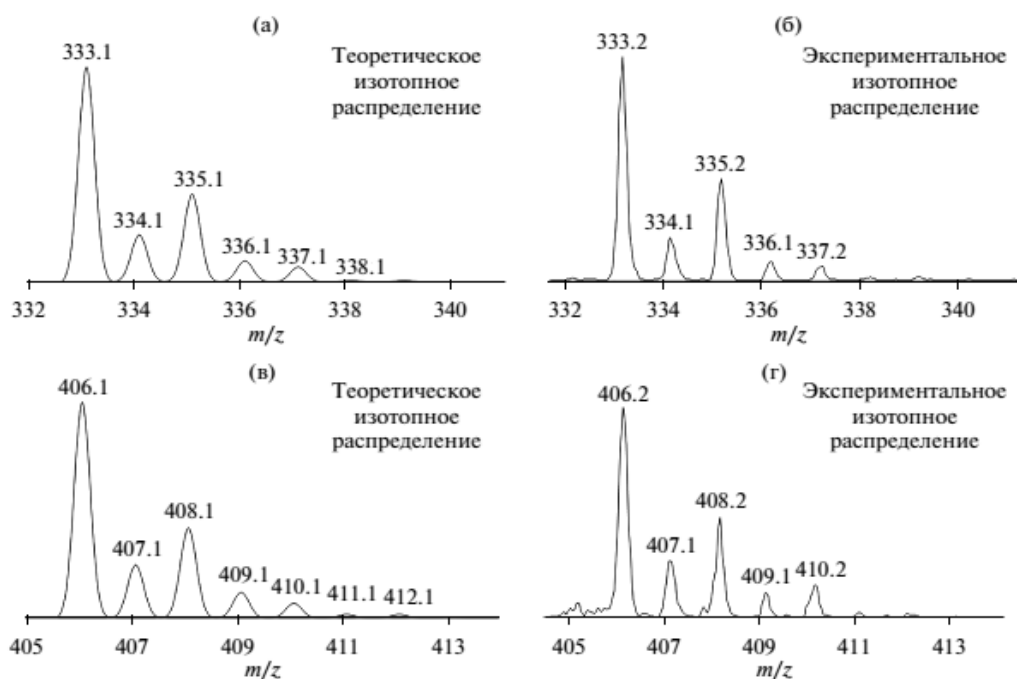


Рисунок 25 - Теоретические (а, в) и экспериментальные (б, г) изотопные распределения для соединений $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ (а, б) и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ (в, г)

Интересно отметить, что появление на ЦВА-кривой (рисунок 24) небольшого анодного пика A_5 , соответствующего окислению свободных

анионов Br^- , имеет место только при предварительном сканировании потенциала рабочего электрода в катодную область. Бромид-анионы появляются в растворе в результате электрохимически инициируемой катодным восстановлением реакции диссоциации анион-радикальных комплексов $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]^-$, образующихся при C_1 , стабилизация которых происходит в результате элиминирования бромид-аниона (схема 17).

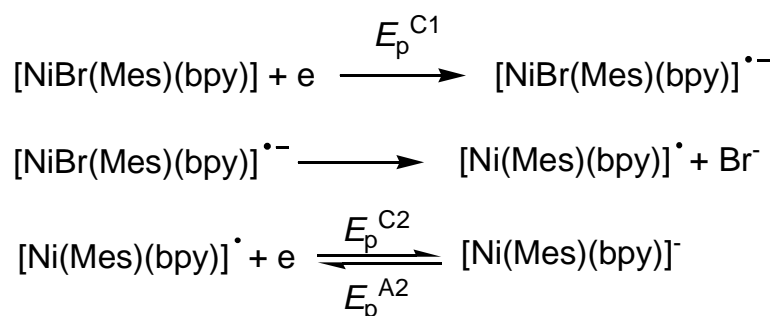


Схема 17

Такой тип реакционной способности, приводящей к элиминированию бромид аниона, был ранее показан нами на примере никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$, где phen - 1,10-фенантролин, при использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии.

Появление на ЦВА-кривой пика окисления A_6 , в случае предварительной катодной поляризации рабочего электрода соответствует окислению димерных форм состава $[\text{Ni}_2(\text{Mes})_2(\text{bpy})_2]$, которые образуются в ходе димеризации координационно-ненасыщенных радикальных комплексов $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^\bullet$, как было показано ранее (схема 18).



Схема 18

Проведенные электрохимические исследования позволяют нам заключить, что анодный пик окисления A_3 соответствует реокислению

продуктов восстановления, генерируемых при потенциалах как катодного пика С₃, в случае предварительной развертки потенциала рабочего электрода сначала в анодную область, так и пика С₁, при развертке потенциала в катодную область. Было установлено, что при потенциале А₃ происходит окисление нейтральной радикальной формы никельорганического комплекса [Ni(Mes)(bpy)][•] (схема 18), который образуется в ходе электрохимических процессов восстановления исходного комплекса **1** при потенциале С₁ (схема 17) или при восстановлении катионного комплекса [Ni(Mes)(bpy)]⁺, образующегося в результате анодного окисления комплекса **1** при потенциале А₄ (схема 19).

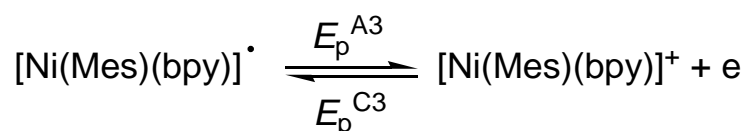


Схема 19

Исследование электрохимических свойств комплекса **2** в присутствии органических субстратов позволило установить, что ТГФ, циклогексен и октен-1 способны стабилизировать координационно-ненасыщенные комплексы, образующиеся в результате электрохимических процессов восстановления и окисления. Более того, данные субстраты способны инициировать образование катионных комплексов типа [Ni(Mes)(bpy)(L)]⁺, где L = ТГФ, циклогексен, октен-1, до проведения электрохимического процесса (схема 20).

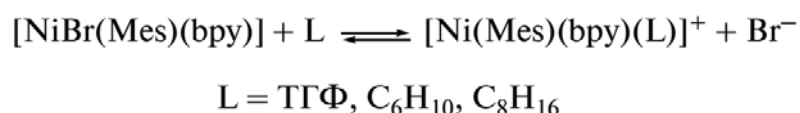


Схема 20 - Образование катионных никельорганических сигма-комплексов в присутствии органических субстратов

Так, на ЦВА-кривой комплекса **2** в присутствии избытка ТГФ при сканировании потенциала в катодную область наблюдается появление нового

катодного пика восстановления C_3 при менее отрицательных потенциалах, соответствующего восстановлению образующегося в растворе катионного комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{THF})]^+$ (Рисунок 26). Одновременно с этим отмечается снижение тока пика C_1 , что является свидетельством практически полной конверсии исходного комплекса **2** в катионный комплекс $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{THF})(\text{bpy})]^+$.

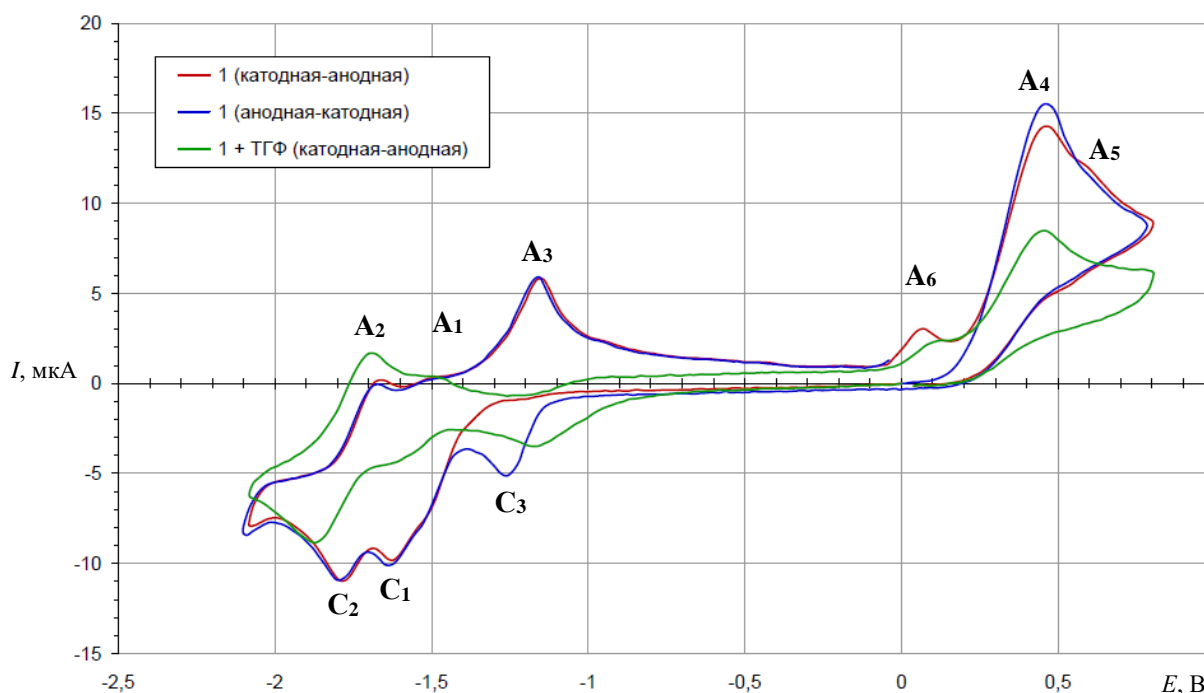


Рисунок 26 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**2**) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) и ТГФ (десятикратный избыток) (концентрация субстрата 5×10^{-3} М, катод – СУ, $v = 50$ мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 до -2.10 В, обратно до $+0.80$ В и далее до 0.00 В красная кривая); от 0.00 до $+0.80$ В, далее до -2.10 В и обратно до 0.00 В (синяя кривая) и в присутствии ТГФ (зеленая кривая)

В присутствии олефинов (циклогексен, октен-1) на ЦВА-кривой комплекса **1** (рисунок 27) также отмечается появление предпика C_1 , который свидетельствует об образовании комплексного соединения с молекулой

ненасыщенного субстрата. Одновременно с этим происходит уменьшение тока пика ре-окисления A_3 , что говорит о протекании быстрой последующей реакции нейтрального радикального комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^\cdot$ в присутствии олефинов. Следует также отметить, что одновременно с этим происходит увеличение пика A_5 , соответствующего окислению свободных бромид-анионов, что подтверждает процесс диссоциации комплекса **1** в электрохимических условиях. К сожалению, нам не удалось обнаружить в растворе продукты данного взаимодействия. Вероятно, что результатом процесса является образование олигомерных структур на основе используемых олефинов.

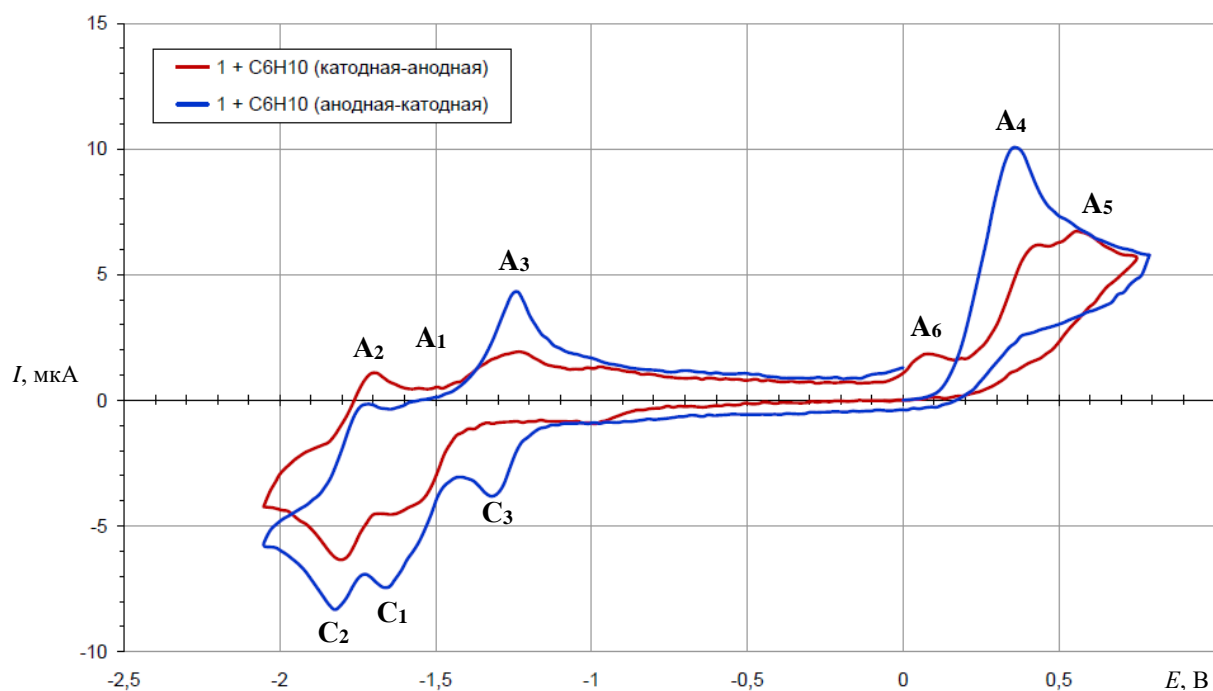


Рисунок 27 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**1**) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1M) и C_6H_{10} (10 х избыток) (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-3}$ M, катод-СУ, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1M, ЭС – Ag/AgNO_3 0.01M в CH_3CN , $v=50$ мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 В до -2.10 В, обратно до +0.80 В и далее до 0.00 В (красная кривая); от 0.00 В до +0.80 В, далее до -2.10 В и обратно до 0.00 В (синяя кривая)

Добавление ацетонитрила к раствору никельорганического сигма-комплекса приводит к резкому изменению морфологии ЦВА-кривой. Так, в присутствии CH_3CN на ЦВА кривой комплекса **2** отмечается возникновение нового пика окисления A_7 , соответствующего окислению нового комплекса никеля, образующегося в реакционной среде, резкое снижение тока пика A_3 и уменьшение тока при потенциалах пика A_6 , отвечающего за окисление продуктов димеризации координационно-ненасыщенных радикальных комплексов $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^*$ (Рисунок 28). Полученные результаты свидетельствуют о высокой реакционной способности восстановленной формы комплекса **2** по отношению к добавленному субстрату.

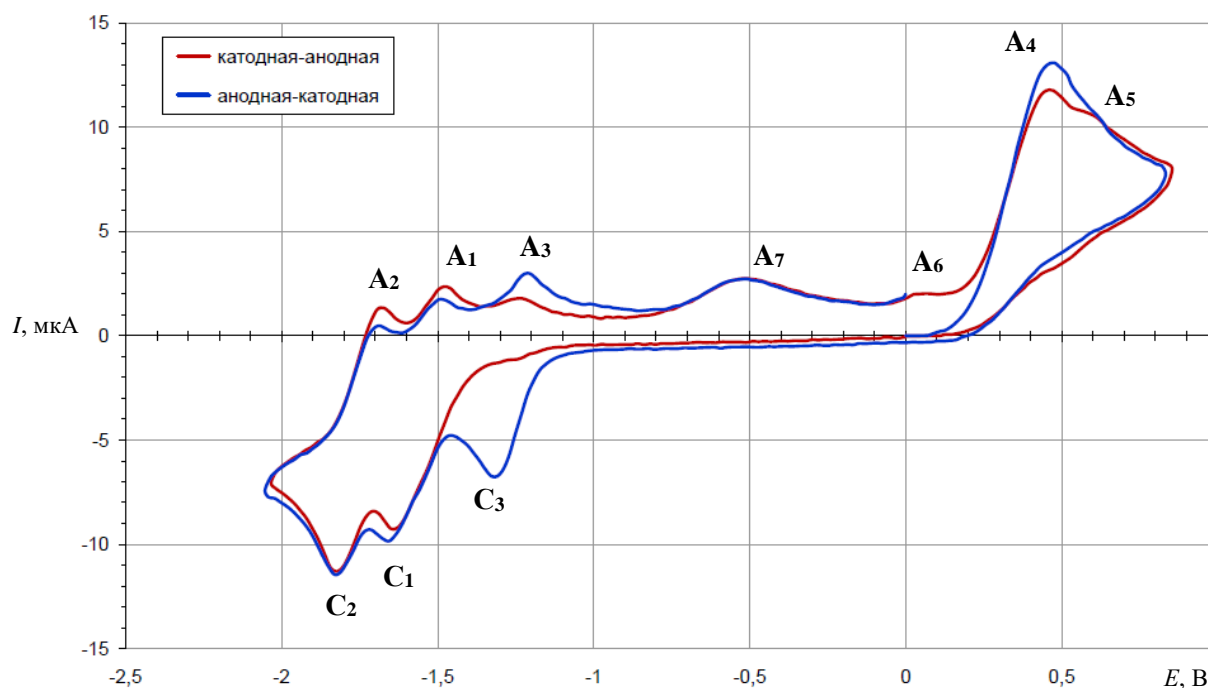


Рисунок 28 - ЦВА комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**2**) в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) и CH_3CN (1 : 1) (концентрация субстрата $5 \times 10^{-3}\text{M}$, катод $-\text{Cu}$, $v = 50 \text{ мВ/с}$). Развертка потенциала от 0.00 до -2.10 В ,

обратно до +0.80 В и далее до 0.00 В (красная кривая); от 0.00 до +0.80 В, далее до -2.10 В и обратно до 0.00 В (синяя кривая)

4.5 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам

По результатам анализа циклической вольтамперограммы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в присутствии ацетонитрила было решено изучить данное взаимодействие подробнее. Были использованы комплексы $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$ (1), $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (2), $[\text{NiBr}(\text{Tipp})(\text{bpy})]$ (3), $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ (4). В качестве исходных нитрилов было решено использовать ацетонитрил (7), пропионитрил (8), хлорацетонитрил (9), бензонитрил (10).

В первую очередь, экспериментально было установлено, что при растворении сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в ацетонитриле, в отсутствие специально добавленных реагентов, способных декоординировать бромид-анион из координационной сферы никеля. Реакция комплекса с молекулами растворителя (MeCN) протекает достаточно медленно (8 часов), о чем можно судить по изменению цвета раствора с интенсивно красного на зеленовато-желтый. Такое изменение цвета связано с отрывом сигма-связанного с атомом никеля арильного фрагмента, являющегося лигандом сильного поля, и обеспечивающего реализацию низкоспинового состояния (1 b_e -комплекс, dsp^2 -гибридизация) металлического центра, с последующим образованием новой связи углерод-углерод между арильным фрагментом и атомом углерода нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$.

Установлено, что молекулы ДМФА способны замещать бромид-анион в координационной сфере никельорганических сигма-комплексов с образованием катионных комплексов, которые, в свою очередь, могут вступать в реакцию лигандного обмена с молекулами нитрила. Поэтому далее было решено исследовать взаимодействие комплекса **2** с ацетонитрилом в присутствии небольших количеств ДМФА. Оказалось, что в данном случае изменение цвета раствора происходит значительно быстрее

(30 минут), чем при отсутствии ДМФА в сфере реакции (Схема 21). Этот результат интересен тем, что использование ДМФА в качестве растворителя для проведения реакции получения иминов может позволить оптимизировать процесс в целом с переходом к условиям *one-pot* синтеза, так как электрохимическое генерирование самих никельорганических сигма-комплексов успешно осуществляется в ДМФА, что в данном случае не требует их выделения и очистки на промежуточных стадиях. Необходимо также отметить, что в качестве вытесняющего атом брома реагента, вместо ДМФА может быть использован эфират трехфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), что позволяет проводить реакцию получения иминов в неполярных органических растворителях, например в бензоле, облегчая их выделение за счет образования осадка неорганических комплексов никеля.

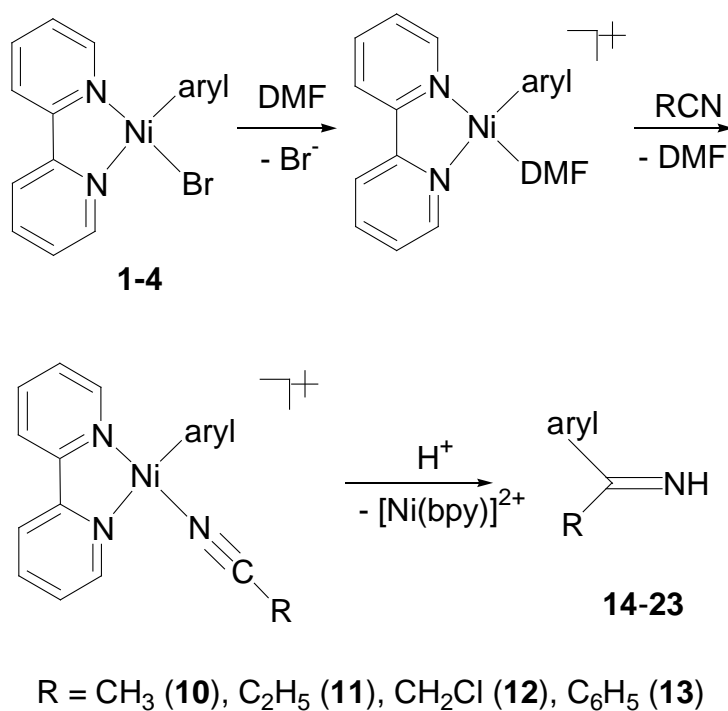
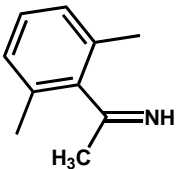
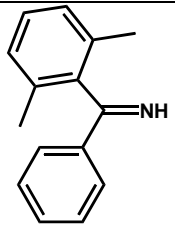
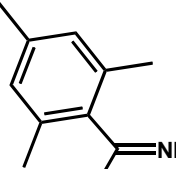
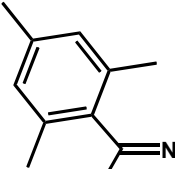
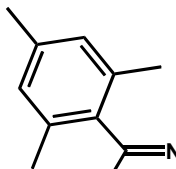
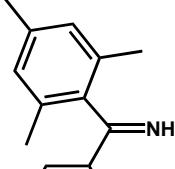
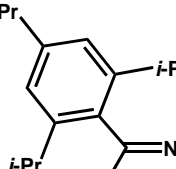
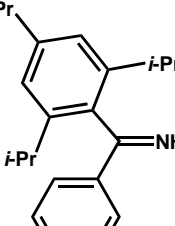
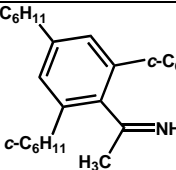


Схема 21 - Взаимодействие комплексов **1-4** с нитрилами **10-13**.

В результате всех проведенных экспериментов было установлено, что взаимодействие данных комплексов никеля с нитрилами в присутствии ДМФА приводит к образованию в растворе иминов (Таблица 4)

Таблица 4 - Продукты взаимодействия никельорганических сигма-комплексов **1-4** с нитрилами **10-13**

Сигма-комплекс	Нитрилы			
	10 MeCN	11 EtCN	12 CH ₂ ClCN	13 PhCN
1	 14	не найдено	не найдено	 15
2	 16	 17	 18	 19
3	 20	не найдено	не найдено	 21
4	 22	не найдено	не найдено	не найдено

Образование иминов **14-22** в растворе было установлено методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Так, например, было найдено, что реакция никельорганического сигма-комплекса **2** со всеми использованными

в работе нитрилами приводит к получению соответствующих иминов **16-19** в результате присоединения Mes-фрагмента исходного никельорганического сигма-комплекса по тройной C≡N связи молекулы нитрила. В масс-спектрах серии иминов **16-19** (рисунок 29), имеющих одинаковый арильный фрагмент (Mes), но различные заместители R, наряду с сигналами молекулярных ионов m/z 161 (**16**), m/z 175 (**17**), m/z 195 (**18**) и m/z 223 (**19**), наблюдаются пики m/z 146, отвечающие фрагментным ионам состава [MesC=NH]⁺ (или [C₁₀H₁₂N]⁺), образующимся при элиминировании групп CH₃-, C₂H₅-, CH₂Cl- и Ph- молекулярных ионов соединений **16-19** соответственно. Следует также отметить регистрацию в масс-спектрах соединений **17** и **18** пиков m/z 160, отвечающих ионам [M-CH₃]⁺ и [M-Cl]⁺ соответственно.

Подобное поведение также было обнаружено для иминов **14** (m/z 147), **15** (m/z 209), **20** (m/z 245), **21** (m/z 308) и **22** (m/z 364 [M-H]⁺). Таким образом, можно сделать вывод, что для полученных иминов характерными процессами фрагментации являются разрывы α- и β-связей по отношению к sp²-гибридизованному атому углерода иминного фрагмента, а отщепления NH-группы в условиях эксперимента не происходит. Такой характер фрагментации молекулярных ионов подтверждает строение полученных соединений.

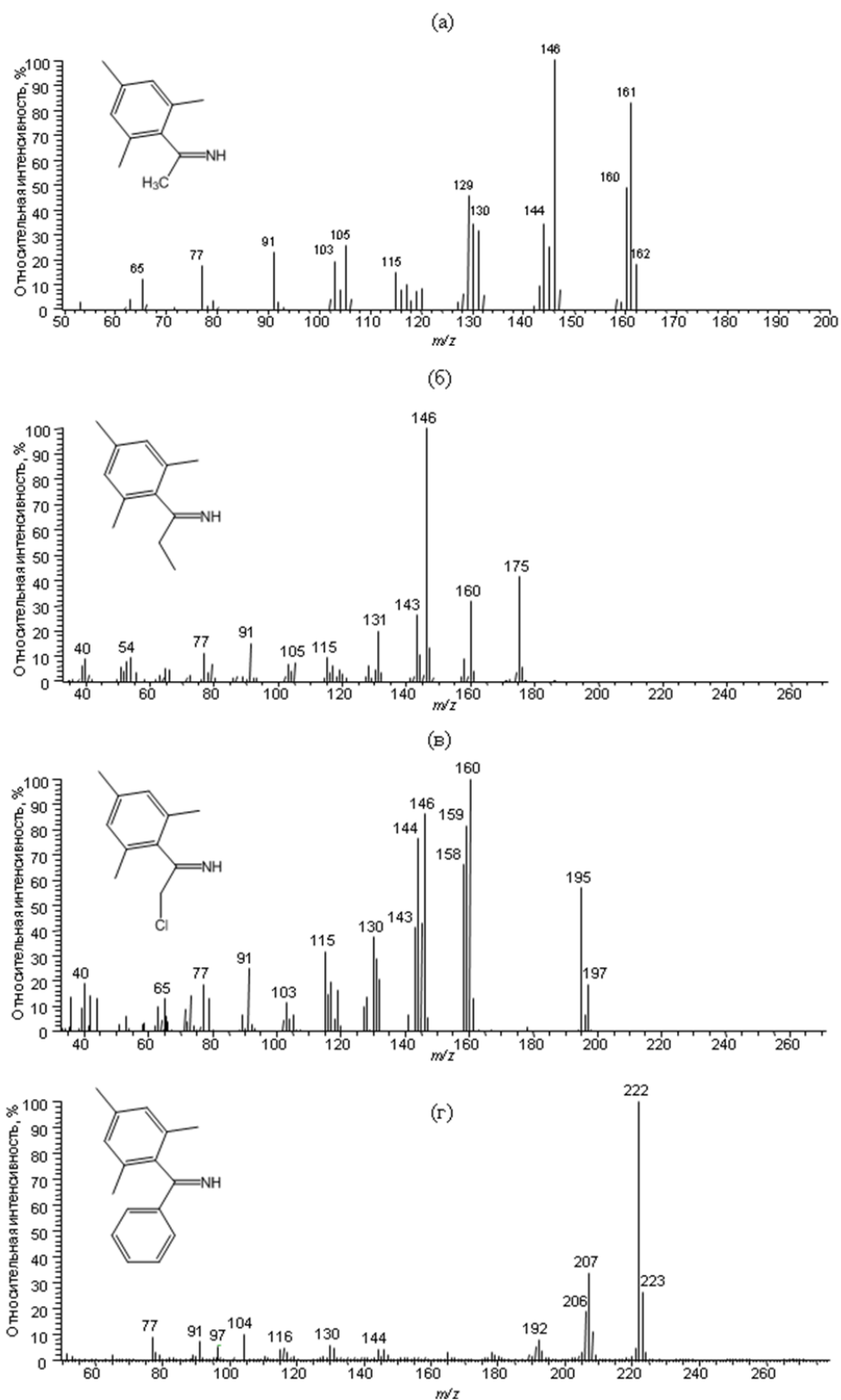


Рисунок 29 - Масс-спектры иминов **16** (а), **17** (б), **18** (в) и **19** (г), полученных на основе никельорганического сигма-комплекса **2**

Аналогичные данные были получены практически для всех комбинаций никельорганический сигма-комплекс/нитрил. Особенностью масс-спектров соединений с фенильным заместителем (имины **15**, **19** и **20**) является наличие более интенсивных пиков ионов $[M-H]^+$ по сравнению с пиками молекулярного иона. Анализ масс-спектрометрической базы данных NIST 11 и других литературных данных показал, что экспериментально полученные результаты, отражающие механизм фрагментации молекул иминов в условиях масс-спектрометрии, хорошо согласуются с известными данными, ранее полученными для азотсодержащих соединений.

Для доказательства структуры и последовательности связывания атомов в молекулах полученных соединений была предпринята попытка выделения одного из полученных в растворе иминов. В качестве модельного соединения был выбран имин **16**, образующийся в реакции никельорганического комплекса **2** с ацетонитрилом. Процесс выделения проводили методом колоночной хроматографии при использовании этилацетата в качестве элюента. В результате такого процесса удалось выделить имин **16** с выходом 32 %.

Интересно отметить, что при длительном выдерживании выделенного ими́на **16** (более 7 суток) в растворе хлороформа, при медленном испарении растворителя, были получены кристаллы гидрохлорида ими́на **16**, структура которого была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 30).

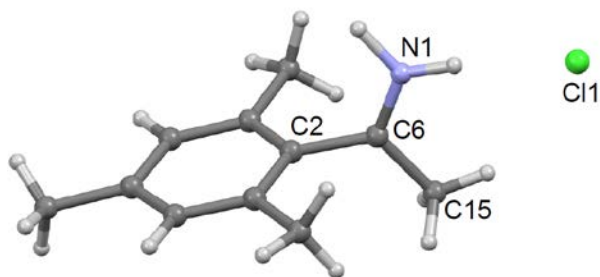


Рисунок 30 - Структура гидрохлорида ими́на **16** в кристалле

Интересно также отметить, что проведение реакции никельорганического сигма-комплекса **2** с ацетонитрилом при температуре 75-80 °С приводит к образованию в растворе соединения **23**, представляющего собой продукт присоединения второго мезитильного фрагмента по атому азота имида **16**. В масс-спектре имида **23** наблюдаются сигналы m/z 279 и m/z 264, соответствующие молекулярному иону $[M]^+$ и иону $[M-CH_3]^+$, образуемому в ходе отрыва метильной группы в условиях эксперимента (рисунок 31).

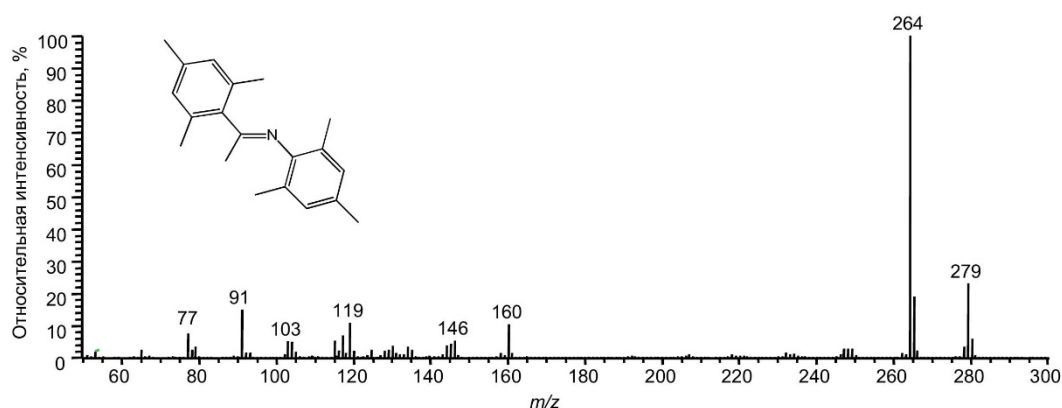


Рисунок 31 - Масс-спектр соединения **20**, полученного на основе никельорганического сигма-комплекса **2** и ацетонитрила

Следует отметить, что получение некоторых из приведенных в настоящей работе иминов (**11-14**, **16** и **18**) было ранее описано в литературе, включая реакции никельорганических сигма-комплексов с ацетонитрилом [146]. Однако во всех описанных случаях процессы протекают в достаточно жестких условиях с использованием пожароопасных сред с участием магний- и литийорганических реагентов, включая производные, полученные на основе относительно дорогих алкилйодидов. Более того, образование иминов в реакциях с участием никельорганических сигма-комплексов требует использования высокотоксичных реагентов, типа тетрафторбората таллия ($TlBF_4$). Разработанный нами метод получения несимметричных иминов в реакции нитрилов с никельорганическими сигма-комплексами позволяет

полностью избежать использования пожароопасных сред, нестабильных и токсичных реагентов.

4.6 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к первичными фосфинам

Были проведены реакции никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с первичными фосфинами: фенилфосфином (PhPH_2) (**24**), изобутилфосфином ($i\text{-BuPH}_2$) (**25**) и циклогексилфосфином (CyPH_2) (**26**). Во всех проведенных экспериментах наблюдается образование вторичных фосфинов, содержащих в своей структуре ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса (Mes), что свидетельствует об образовании новой связи фосфор-углерод и разрушении связи никель-углерод в исходном комплексе никеля (Схема 22).

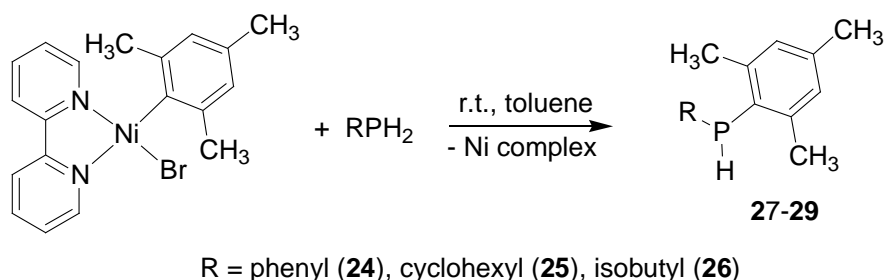


Схема 22 - Взаимодействие комплекса **2** с первичными фосфинами

В результате данных взаимодействий были получены несимметричные смешанные (в том числе алкил-арильные) вторичные фосфины, мезитилфенилфосфин ($\text{Ph}(\text{Mes})\text{PH}$) (**27**), циклогексилмезитилфосфин ($\text{Cy}(\text{Mes})\text{PH}$) (**28**) и изобутилмезитилфосфин ($i\text{-Bu}(\text{Mes})\text{PH}$) (**29**), которые были выделены в индивидуальном виде с хорошими выходами (58-72%) и охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии (Рисунок 32), а также газовой хромато-масс-спектрометрией.

Следует отметить, что в процессе реакции цвет раствора менялся от насыщенного красного (цвет сигма-комплекса **2** в растворе толуола) до черного, свидетельствуя об образовании комплексов никеля (0) в растворе, что может говорить о протекании реакции восстановительного элиминирования с образованием вторичных фосфинов.

Также, в ESI-MS спектре, полученном с реакционной смеси комплекса **2** с фенилфосфином присутствует пик молекулярного иона m/z 561.2, который соответствует составу $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Mes})(\text{P}(\text{H})(\text{Ph})\text{Mes})]^+$. Это говорит о том, что образованные вторичные фосфины способны стабилизировать координационно ненасыщенные формы исходного комплекса с образованием новых катионных комплексов.

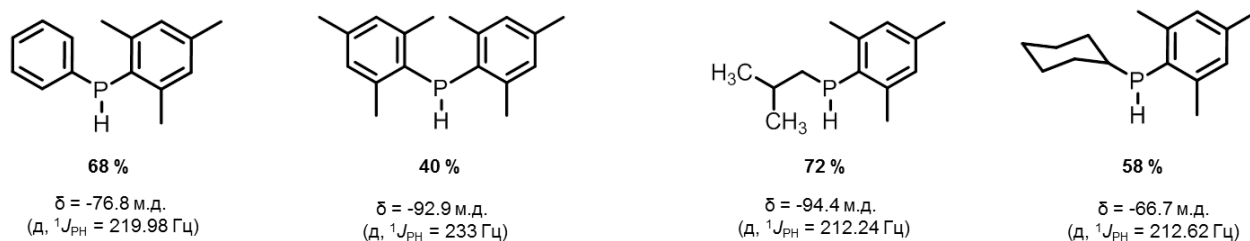


Рисунок 32 - полученные вторичные фосфины с Ph, Mes, *i*-Bu и Cy фрагментом и ароматическим фрагментом исходного никельорганического сигма-комплекса

Было обнаружено, что образовавшиеся фосфины способны вступать во взаимодействие с молекулярным кислородом, что приводит к их окислению с образованием оксидов состава $\text{R}(\text{Mes})\text{P}(\text{O})\text{H}$, что также отображается на ЯМР спектрах и на ГХ/МС.

Также, было проведено взаимодействие *in situ* электрохимически сгенерированного нестабильного никельорганического комплекса $[\text{NiBr}(\text{Pr})(\text{bpy})]$ (**9**) с изобутилфосфином. Так, в $^{31}\text{P}\{\}$ ЯМР спектре был обнаружен сигнал ($\delta = -86.40$ м.д. (д, $^1J_{\text{PH}} = 212.04$ Гц), соответствующий вторичному пропилизобутил фосфину (Схема 23).

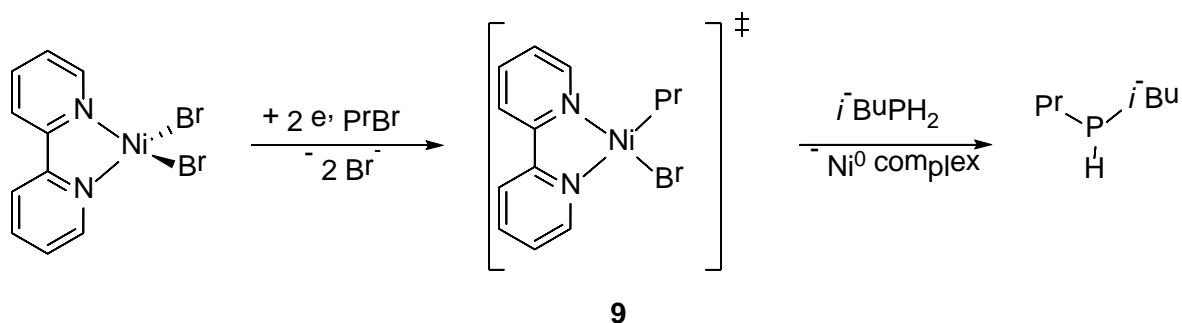


Схема 23 - Взаимодействие *in situ* сгенерированного комплекса **9** с фосфином

25

Стоит отметить, что разработка новых методов получения несимметричных смешанных арил-алкильных вторичных фосфинов путем прямого образования новых связей фосфор-углерод, избегая использования галогенированных низкостабильных и пожароопасных реагентов является актуальной задачей современной химической науки, а области их использования варьируются от применения их в качестве лигандов металлокомплексного катализа до медицинской химии [147]. В настоящее время подобные соединения получают при использовании литийорганических соединений и хлорфосфинов [148][149].

4.7 Реакционная способность никельорганических сигма-комплексов по отношению к фосфину RN_3

Введение первичных фосфинов в реакцию с металлоорганическими соединениями является интересной и важной задачей, однако вовлечение в реакцию и активация газообразного фосфина RN_3 , который является основой большинства процессов получения органофосфинов, является одним из самых перспективных направлений современной фосфорорганической химии.

Так, была проведена реакция никельорганического сигма комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с фосфином PH_3 (**30**). Сгенерированный из белого фосфора фосфин **30** в смеси с азотом был пропущен через раствор комплекса **2** в толуоле. Реакция растворенного PH_3 с комплексом **2** протекала в течении 50 часов. В результате проведенного взаимодействия было обнаружено образование первичного фосфина **31** (мезитилфосфина), содержащих в своей структуре ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса (Mes), что свидетельствует об образовании новой связи фосфор-углерод и разрушении связи никель-углерод в исходном комплексе никеля (Схема 24).

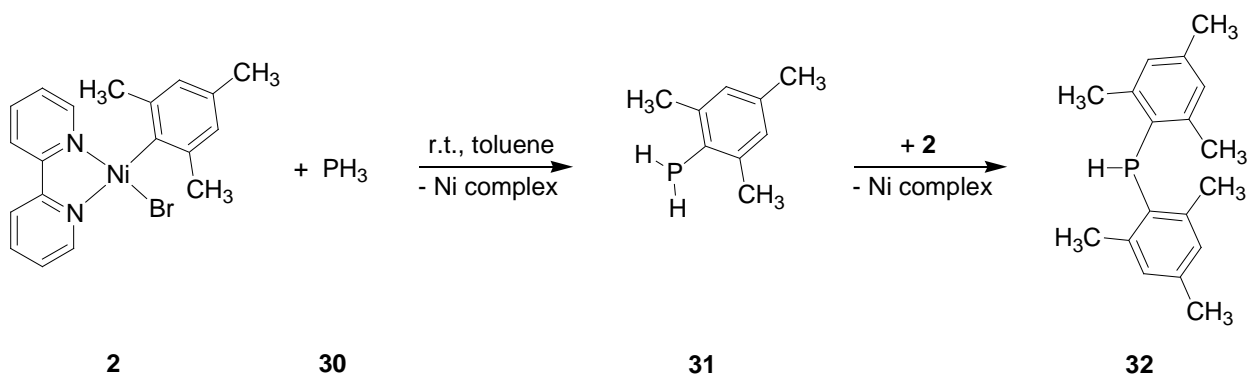


Схема 24 - Взаимодействие комплекса **2** с фосфином PH_3

Было обнаружено, что образовавшийся фосфин **31** способен взаимодействовать с избытком комплекса **2** с образованием вторичного димезитилфосфина **32**. Интересно отметить, что образование третичного тримезитилфосфина в данной реакции не наблюдается, видимо ввиду стерической загруженности фосфина **32** двумя мезитильными группами. Фосфины **31** и **32** были выделены из реакционной смеси и охарактеризованы методом ЯМР- ^{31}P спектроскопии. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с литературными данными для данных фосфинов.

Стоит отметить, что фосфин **31** чувствителен к воздуху и подвергается окислению с образованием мезитилфосфиноксида (^{31}P ЯМР (121,4 МГц, C_6D_6 , 25 °C) δ : -92.94 м.д., т, $^1J_{\text{PH}} = 225.24$ Гц) и соответствующей кислоты

[MesP(O)(OH)OH], Спектр ЯМР ^{31}P (121,4 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ : -92.94 м.д., д, $^1J_{\text{PH}} = 225,24$ Гц]; тогда как димезитилфосфин **32** не проявляет какого-либо окисления, что говорит о высокой стабильности этого фосфина из-за стерической затрудненности двумя мезитильными группами.

Важной особенностью данной реакции является то, что она протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении, тогда как промышленный методы активации фосфина PH_3 оперируют высокими температурами (выше 200°С) и давлениями.

Полученные результаты являются одним из первых примеров использования электрохимически полученных никельорганических сигма-комплексов в качестве субстратов в органическом синтезе и расширяют круг возможностей синтетического применения металлоорганических соединений данного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показано, что использование метода препаративного электролиза, наряду с новыми никельорганическими сигма-комплексами типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy - 2,2'-бипиридил, позволяет также получать более стерически загруженные сигма-комплексы с циклическими заместителями в ароматическом фрагменте типа $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, Tchp - 2,4,6-трициклогексилфенил. Структура полученных соединений подтверждена различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.
2. Впервые методом оптической спектроскопии установлено образование в реакционной среде никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные алкильный и фенильный фрагменты в структуре комплекса, при электрохимическом генерировании комплексов никеля(0) в присутствии органических бромидов. Однако было установлено, что образующиеся комплексы являются неустойчивыми за счет низкой стабильности связи никель-углерод и разлагаются во время электролиза.
3. Впервые при использовании методов масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии установлено, что образование высокореакционноспособных координационно-ненасыщенных катионных и радикальных форм никельорганических сигма-комплексов протекает в растворе при электрохимическом окислении/восстановлении последних или в результате лигандного обмена бромид-ионов на молекулы растворителя (ДМФА, CH_3CN).
4. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое окисление/восстановление никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), bpy -

2,2'-бипиридил в присутствии органических субстратов (алкены, ДМФА, тетрагидрофуран) приводит к образованию новых комплексов с данными субстратами, а взаимодействие с нитрилами (ацетонитрил, пропионитрил, хлорацетонитрил, бензонитрил) - к образованию иминов, содержащих ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса.

5. Исследована реакционная способность никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchr), bpy - 2,2'-бипиридил по отношению к фосфину PH_3 и органическим фосфинам (фенилфосфин, мезитилфосфин, изобутилфосфин, циклогексилфосфин). Впервые показано, что в зависимости от природы ароматического заместителя в структуре никельорганического сигма-комплекса данное взаимодействие приводит к образованию первичных и вторичных асимметричных фосфинов ароматического и смешанного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiusoli G. P., Maitlis P. M. (ed.). Metal-catalysis in industrial organic processes. – Royal Society of Chemistry, 2008;
2. Zufar N. Gafurov, Alexey A. Kagilev, Artyom O. Kantyukov, Oleg G. Sinyashin and Dmitry G. Yakhvarov // Pure and Applied Chemistry. – 2019 – V.91 – I. 5;
3. Ludvik J., Evans D.H., Lichtenberger D.L.// Organometallics – 2014 – V. 33. – P. 4513;
4. Яхваров Д.Г., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. // Электрохимия – 2003 – Т. 39 – С. 1407;
5. Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. // Organometallics. – 2014 – V. 33 – P. 4574;
6. Campora J. // Comprehensive organometallic chemistry III. Amsterdam-Boston: Elsevier – 2007 – V. 8 – P. 27–130. Tamaru Y. Modern organonickel chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA – 2005 – 327 p;
7. Technology vision 2020. The U.S. chemical industry. Washington: American Chemical Society, – 1996 – 75 p;
8. Chiusoli G.P., Maitlis P.M. // Royal Society of Chemistry – 2006 – 290 p;
9. Белецкая И.П., Кустов Л.М. // Успехи химии – 2010 – № 6 – С. 493-515;
10. Lund H. A century of organic electrochemistry // Journal of the Electrochemical Society – 2002 – V. 149 – P. S21–S33;
11. Будникова Ю.Г. / Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе // Успехи химии – 2002 – № 2 – С. 126–158;
12. Campora J. / Nickel-carbon σ -Bonded complexes in Comprehensive organometallic chemistry // III. Amsterdam-Boston: Elsevier – 2007 – V. 8 – P. 27130;
13. Грин М. / Металлоорганические соединения переходных металлов // М.: Мир – 1972 – 456 с;

-
14. Цейсс Г. / Химия металлоорганических соединений // М.: Мир – 1964 – 631 с;
 15. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. / Механизмы реакций металлоорганических соединений // М.: Химия – 1972 – 368 с;
 16. Smith A.K. Nickel-Carbon σ -Bonded Complexes in Comprehensive Organometallic Chemistry / 1st ed., chapter 2 (Eds.: Wilkinson G., Stone F.G.A., and Abel E.) // Oxford: Pergamon – 1982 – P. 29–106;
 17. Chatt J., Shaw B.L. Alkyls and Aryls of transition metals / Part III. Nickel (II) derivatives // Journal of the Chemical Society – 1960 – № 4 – P. 1718–1729;
 18. Tolman C.A. / The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // Chemical Society Reviews – 1972 – V. 1 – № 3 – P. 337–353;
 19. Klein A., Kaiser A., Wielandt W., Belaj F., Wendel E., Bertagnolli H., Zalis S. / Halide Ligands More Than Just σ -Donors? A Structural and Spectroscopic Study of Homologous Organonickel Complexes // Inorganic Chemistry – 2008 – V. 47 – № 3 – P. 11324-11333;
 20. Feth M.P., Klein A., Bertagnolli H. / Investigation of the Ligand Exchange Behavior of Square-Planar Nickel(II) Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction // European Journal of Inorganic Chemistry – 2003 – №. 5 – P. 839–852;
 21. Klein A., Kaiser A., Wielandt W., Belaj F., Wendel E., Bertagnolli H., Zalis S. / Halide Ligands More Than Just σ -Donors? A Structural and Spectroscopic Study of Homologous Organonickel Complexes // Inorganic Chemistry – 2008 – V. 47 – № 3 – P. 11324-11333;
 22. Ceder R.M., Muller G., Ordinas M., Ordinas J.I. / The insertion reaction of acetonitrile on arylnickel complexes stabilized by bidentate N,N'-chelating ligands // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions – 2007 – №. 1 – P. 83-90.

-
23. Edwards A.J., Retbull M., Wenger E. / The nickel (II) complex $[\text{NiBr}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}]\text{PhCl}$ // *Acta Crystallographica Section E* – 2002 – V. 58 – P.497-499;
24. Anderson T.J., Vicic D.A. / Direct Observation of Noninnocent Reactivity of ZnBr_2 with Alkyl Halide Complexes of Nickel // *Organometallics* – 2004 – V. 23 – P. 623–625;
25. Brown J.S., Sharp P.R. / Organonickel Chemistry at the Edge of Naphthalene // *Organometallics* – 2003 – V. 22 – P. 3604-3607;
26. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L. / Organonickel Complexes of 21,23-Dioxaporphyrin. Identification of the Paramagnetic Organonickel (II) Complex with Two η^1 -Phenyl Ligands // *Inorganic Chemistry* – 1998 – V. 37 – № 17 – P. 4179-4183;
27. Steüpien M., Latos-Grazynski L., Szterenber L., Panek J., Latajka Z. Cadmium (II) and Nickel (II) Complexes of Benziporphyrins. A Study of Weak Intermolecular Metal-Arena Interactions // *Journal of the American Chemical Society* – 2004 - V. 126 - № 14 - P. 4566-4580;
28. Schebler P.J., Mandimutsira B.S., Riordan Ch.G., Liable-Sands L.M., Incarvito Ch.D., Rheingold A.L. Organometallic Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Supported by Thioether Ligation: Unexpected Nickel Alkylation by the Borato Ligand Phenyltris((tert-butylthio)methyl)borate // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001 – V. 123 – P. 331-332;
29. Ogoshi J.S., Ueta M., Arai T., Kurosawa H. AlMe_3 -Promoted Oxidative Cyclization of η^2 -Alkene and η^2 -Ketone on Nickel (0). Observation of Intermediate in Methyl Transfer Process // *Journal of the American Chemical Society* – 2005 – V. 127 – P. 12810-12811;
30. Kitiachvili K.D., Mindiola D.J., Hillhouse G.L. Preparation of Stable Alkyl Complexes of Ni(I) and Their One-Electron Oxidation to Ni(II) Complex Cations // *Journal of the American Chemical Society* – 2004 – V. 126 – P. 10554-10555;

-
31. Beck R., Klein H.-F. / The Crystal Structures of Trimethylphosphane supported Nickel- and Cobalt-Methyl Complexes: Octahedral mer-cis-[CoIV(CH₃)₂(PMe₃)₃] and Square Planar trans-[Ni(II)Cl(CH₃)(PMe₃)₂] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2008 – V. 634 – P. 1971–1974;
32. Beck R., Sun H., Li X., Camadanli S., Klein H.-F. / Cyclometalation of Thiobenzophenones with Mononuclear Methyliron and -cobalt Complexes // European Journal of Inorganic Chemistry – 2008 – №. 21 – P. 3253-3257;
33. Campora J., Matas I., Palma P., Álvarez E., Graiff C., Tiripicchio A. Acid-Base / Reactions of Methylnickel Hydroxo, Alkoxo, and Amide Complexes with Carbon Acids. Studies on the Reactivity of Noncyclic Nickel Enolates // Organometallics – 2007 – V. 26 – № 23 – P. 5712-5721;
34. Van de Kui L.A., Luitjes H., Grove D.M., Zwikker J.W., Linden J.G.M., Roelofsen A.M., Jenneskens L.W., Drenth W., Koten G. / Electronic tuning of Arylnickel(II) complexes by para substitution of the terdentate monoanionic 2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl ligand // Organometallics – 1994 – V. 13 – P. 468-477;
35. Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Balabaev, A.A., Sinyashin, O.G., Yakhvarov, D.G. / Classification and synthesis of nickel pincer complexes// Russian Chemical Bulletin – 2018 – 67(3) – c. 385–394;
36. Radiusa U., Bickelhaupt F.M. / Bonding capabilities of imidazol-2-ylidene ligands in group-10 transition-metal chemistry // Coordination Chemistry Reviews – 2009 – V. 253 – P. 678–686;
37. Mindiola D.J., Hillhouse G.L. / Synthesis, Structure, and Reactions of a Three-Coordinate Nickel-Carbene Complex, {1,2-Bis(di-tert-butylphosphino)ethane}Ni=CPh₂ // Journal of the American Chemical Society – 2002 – V. 124 – P. 9976–9977;
38. Hou H., Gantzel P.K., Kubiak C.P. / Hydrocarbation Chemistry Proceeding from Nickel Carbenes // Journal of the American Chemical Society – 2003 – V. 125 – P. 9564-9565;

-
39. Hou H., Gantzel P.K., Kubiak C.P. Efficient / Synthesis of N-Ar Nickel (II) Carbenes by Protonation of Nickel (0) Isocyanide Complexes // *Organometallics* – 2003 – V. 22 – P. 2817–2819;
40. King P.J. / Complexes containing metal-carbon σ -bonds of the groups iron, cobalt and nickel, including carbenes and carbynes in *Specialist Periodical Reports: Organometallic Chemistry* (Ed. M. Green) – 2005 – V. 32 – P. 264-313;
41. She L., Li X., Sun H., Ding J., Frey M., Klein H.-F. / Insertion of Alkynes into Ni–H Bonds: Synthesis of Novel Vinyl Nickel(II) and Dinuclear Vinyl Nickel(II) Complexes Containing a [P, S]-Ligand // *Organometallics* – 2007 – V. 26 – P. 566-570;
42. Nieto I., Bontchev R.P., Ozarowski A., Smirnov D., Krzystek J., Telsard J., Smith J.M. / Synthesis and spectroscopic investigations of four-coordinate nickel complexes supported by a strongly donating scorpionate ligand // *Inorganica Chimica Acta* – 2009 – V. 362 – P. 4449-4460;
43. Alonso P.J., Arauzo A.B., García-Monforte M.A., Martín A., Menjón B., Rillo C., Tomás M. Homoleptic Organoderivatives of High-Valent Nickel(III) // *Chemistry - A European Journal* — 2009 – V. 15 – P. 11020-11030;
44. Alexander Raitha, Philipp Altmanna, Mirza Cokojob, Wolfgang A. Herrmannb, Fritz E. Kühn — 2009–*Coord.Chem.Rev*–XXX;
45. Dougherty W.G., Rangan K., O'Hagan M.J., Yap G.P.A., Riordan C.G. / Binuclear Complexes Containing a Methylnickel Moiety: Relevance to Organonickel Intermediates in Acetyl Coenzyme A Synthase Catalysis // *Journal of the American Chemical Society* – 2008 – V. 130 – P. 13510-13511;
46. Coronas J.M., Muller G., Rocamora M., Miravittles C., Solans X. / Reactivity of $[\text{NiR}(\text{R}')\text{L}_2]$ compounds and the crystal structure of $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* – 1985 – № 11 – P. 2333-2341;
47. Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Синяшин О.Г. / Электрохимический синтез и каталитическая активность

никельорганических сигма-комплексов // Электрохимия – 2011– № 10 – С. 1180-1190;

48. Smith, A. K. / Nickel-Carbon σ -Bonded Complexes. In Aryl Comprehensive Organometallic Chemistry, 1st ed.; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E., Eds.; // Pergamon: Oxford, U.K. – 1982 – Chapter 2 – pp. 29–106;

49. Tamaru, Y. Modern Organonickel Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, Germany – 2006;

50. Campora, / J. Nickel-carbon σ -Bonded complexes. In Comprehensive Organometallic Chemistry III; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K. – 2007 – Vol. 8 (Compounds of Group 10) – p. 27–132;

51. Klein A. Synthesis, Spectroscopic Properties, and Crystal Structure of 2, 2'-Bipyridyldimesitylnickel (II) //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2001. – Т. 627. – №. 4. – С. 645-650.;

52. Yamamoto T., Takamatsu M., Yamamoto A. Preparation of Alkylnickel (II)–Phosphine Complexes by Reactions of Ni(acac)₂ with Alkylaluminums in the Presence of Tertiary Phosphine //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1982. – Т. 55. – №. 1. – С. 325-326;

53. Osakada K., Yamamoto T. Transmetallation of alkynyl and aryl complexes of Group 10 transition metals //Coordination Chemistry Reviews. – 2000. – Т. 198. – №. 1. – С. 379-399;

54. Semmelhack M. F., Helquist P. M., Jones L. D. Synthesis with zerovalent nickel. Coupling of aryl halides with bis (1, 5-cyclooctadiene) nickel (0) //Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Т. 93. – №. 22. – С. 5908-5910;

55. Kim, Y.-J.; Sato, R.; Maruyama, T.; Osakada, K.; Yamamoto / T.Dalton Trans. 1994, 6, 943;

56. Eisch, J.; Hallenbeck, L. E.; Han, K. I. J. Org. Chem. 1983, 48, 2963;

57. Eisch J. J., Hallenbeck L. E., Han K. I. Desulfurization of dibenzothiophene by nickel (0) complexes: evidence for electron transfer in oxidative additions //J. Org. Chem.:(United States). – 1983. – Т. 48. – №. 18;

-
- 58.(a) Miller, K. M.; Luanphais Arn nont, T.; MolinAro, C.; Jamison, T. F. / J. Am. Chem. Soc. – 2004 – 126 – 4130. (b) Colby, E. A.; O'Brien, K. C.; Jamison, T. F. / J. Am. Chem. Soc. – 2004 – 126 – 998;
59. Doster M. E., Johnson S. A. Selective C-F Bond Activation of Tetrafluorobenzenes by Nickel (0) with a Nitrogen Donor Analogous to N-Heterocyclic Carbenes //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – №. 12. – C. 2185-2187;
60. Uchino M., Yamamoto A., Ikeda S. Preparation of a phenyl—nickel complex, phenyl (dipyridyl) nickel chloride, an olefin dimerization catalyst //Journal of Organometallic Chemistry. – 1970. – T. 24. – №. 3. – C. 63-64;
61. Tamaru, Y. Modern Organonickel Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005;
62. Reppe W. et al. Cyclisierende polymerisation von acetylen I über cyclooctatetraen //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1948. – T. 560. – №. 1. – C. 1-92;
63. (a) Mahandru G. M., Liu G., Montgomery J. Ligand-dependent scope and divergent mechanistic behavior in nickel-catalyzed reductive couplings of aldehydes and alkynes //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 12. – C. 3698-3699; (b) Kimura M. et al. Nickel-Catalyzed Homoallylation of Aldehydes in the Presence of Water and Alcohols // Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – T. 40. – №. 19. – C. 3600-3602; (c) Patel S. J., Jamison T. F. Catalytic Three-Component Coupling of Alkynes, Imines, and Organoboron Reagents //Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – T. 42. – №. 12. – C. 1364-1367;
64. Yakhvarov D. G. et al. Electrochemical synthesis of the σ -aryl complex [NiBr (Mes)(bpy)] and its use as catalyst precursor for the oligomerization of ethylene (Mes= 2,4,6-trimethylphenyl, bpy= 2,2'-bipyridine) //Polyhedron. – 2006. – T. 25. – №. 7. – C. 1607-1612;

-
65. D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, I. Kh. Rizvanov, O. S. Fomina, O. G. Sinyashin. Russ. J. Electrochem – 2011. – T. 47. – C. 1100;
66. D. G. Yakhvarov, Yu. S. Ganushevich, E. A. Trofimova, O. G. Sinyashin. Russian Pat. No. 2396375 – 2010);
67. Nedelec J. Y. Ait-Haddou-Mouloud, H.; Folest, JC; Perichon, J //J. Org. Chem. – 1988. – T. 53. – C. 4720;
68. Saboureau C., Troupel M., Perichon J. Organic electroynthesis with a sacrificial anode. Chemical reductive degradation of the solvent N,N-dimethyl formamide //Journal of applied electrochemistry. – 1990. – T. 20. – №. 1. – C. 97-101;
69. J. Chaussard, J. C. Folest, J. Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel. / Use of sacrificial anodes in electrochemical functionalization of organic halides // Synthesis. – 1990. – T. 1990. – №. 05. – C. 369-381;
70. D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, O. G. Sinyashin. Russian Pat. No. 85903 – 2009;
71. Klein A. Synthesis, Spectroscopic Properties, and Crystal Structure of 2,2'-bipyridyldimesitylnickel (II) //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2001. – T. 627. – №. 4. – C. 645-650;
72. C. Biewer, C. Hamacher, A. Kaiser, N. Vogt, A. Sandleben, M. T. Chin, S. Yu, D. A. Vicic, A. Klein / Unsymmetrical N-Aryl-1-(pyridin-2-yl) methanimine Ligands in Organonickel (II) Complexes: More Than a Blend of 2,2'-bipyridine and N, N-Diaryl- α -diimines? //Inorganic chemistry. – 2016. – T. 55. – №. 24. – C. 12716-12727;
73. C. Hamacher, N. Hurkes, A. Kaiser, A. Klein / Back-bonding in Organonickel Complexes with Terpyridine Ligands–A Structural Approach //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2007. – T. 633. – №. 15. – C. 2711-2718;
74. Klein A. et al. / Halide Ligands More Than Just σ -Donors? A Structural and Spectroscopic Study of Homologous Organonickel Complexes //Inorganic chemistry. – 2008. – T. 47. – №. 23. – C. 11324-11333;

-
75. A. Klein, N. Hurkesa, A. Kaisera, W. Wielandt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* –2007 – 633 –1659;
76. И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров, В.М. Бабаев, В.А. Курмаз, Р.Р. Мухаметбареев, И.Х. Ризванов, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров / Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ ($\text{Mes} = 2,4,6$ -триметилфенил, $\text{bpy} = 2,2$ -бипиридил) // *Электрохимия*. – 2015. – т. 51. – №. 11. – с. 1197-1197;
77. Klein A., Budnikova Y. H., Sinyashin O. G. Electron transfer in organonickel complexes of α -diimines: Versatile redox catalysts for C–C or C–P coupling reactions–A review // *Journal of organometallic chemistry*. – 2007. – Т. 692. – №. 15. – С. 3156-3166;
78. Yu. H. Budnikova. *Usp. Khim.* – 2002 –71 – 153;
79. A. Klein, A. Kaiser, B. Sarkar, M. Wanner, J. Fiedler / The Electrochemical Behaviour of Organonickel Complexes: Mono-, Di-and Trivalent Nickel // *European journal of inorganic chemistry*. – 2007. – Т. 2007. – №. 7. – С. 965-976.
80. Feth M. P., Klein A., Bertagnolli H. Investigation of the ligand exchange behavior of square-planar nickel (II) complexes by X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – Т. 2003. – №. 5. – С. 839-852;
81. A. Klein, M. P. Feth, H. Bertagnolli, S. Zális. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2784 (2004);
82. Chardon-Noblat S., Deronzier A., Ziessel R. Electrosynthesis of Electroactive Metal-Metal Bonded Polymers $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}]_n$ ($\text{L} = 2, 2'$ -Bipyridine Derivatives), Their Characterization and Catalytic Activity. A Review // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 2001. – Т. 66. – №. 2. – С. 207-227;
83. Chardon-Noblat S. et al. A Novel Organometallic Polymer of Osmium (0), $[\text{Os}(2,2'$ -bipyridine)(CO) $_2$] $_n$. Its Electrosynthesis and Electrocatalytic Properties

-
- Towards CO₂ Reduction //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – T. 2001. – №. 3. – C. 613-617;
84. Chardon-Noblat S. et al. Synthesis, Structure, and Physicochemical Characterizations of a New Cationic Ruthenium (I)– Ruthenium (I) Tetracarbonyl Bipyridine Dimer Precursor for the Electrochemical Synthesis of an Organometallic Ruthenium (0) Polymer //Organometallics. – 2001. – T. 20. – №. 8. – C. 1668-1675;
85. S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos. Selective Synthesis and Electrochemical Behavior of trans (Cl)⁻and cis(Cl)⁻[Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] Complexes (bpy= 2,2'-Bipyridine). Comparative Studies of Their Electrocatalytic Activity toward the Reduction of Carbon Dioxide //Inorganic Chemistry. – 1997. – T. 36. – №. 23. – C. 5384-5389;
86. F. Paolucci, M. Marcaccio, C. Paradisi, S. Roffia, C. A. Bignozzi, C. Amatore. Dynamics of the electrochemical behavior of diimine tricarbonyl ruthenium(I) complexes in strictly aprotic media //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – T. 102. – №. 24. – C. 4759-4769.
87. König E., Fischer H. Elektronenspinresonanzuntersuchungen am Anionradikal des 2,2'-Dipyridyls //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1962. – T. 17. – №. 12. – C. 1063-1066;
88. Chatt J., Shaw B. L. / Alkyls and aryls of transition metals. Part III. Nickel (II) derivatives // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960. – C. 1718-1729;
89. Van Leeuwen P., Prat A. P. NMR studies of π -methallylpalladium compounds //Journal of Organometallic Chemistry. – 1970. – T. 21. – №. 2. – C. 501-515.
90. Powell J., Shaw B. L. Transition metal–carbon bonds. Part X. Reactions between allylic palladium halides and tertiary phosphines, triphenylarsine, triphenylstibine, or carbon monoxide //Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1967. – C. 1839-1851;
91. Venanzi L. M. / Phosphine complexes-sigma vs pi bonds and nature of trans-effect //Chemistry in Britain. – 1968 – T. 4. – №. 4. – C. 162-&.

-
92. F. R. Hartley, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1972 – 11 – 586;
93. Tolman C. A. Olefin complexes of nickel (0). III. Formation constants of (olefin)bis(tri-*o*-tolyl phosphite) nickel complexes // *Journal of the American Chemical Society.* – 1974. – T. 96. – №. 9. – C. 2780-2789;
94. Tolman C. A., Seidel W. C., Gerlach D. H. Triarylphosphine and ethylene complexes of zerovalent nickel, palladium, and platinum // *Journal of the American Chemical Society.* – 1972. – T. 94. – №. 8. – C. 2669-2676;
95. Tolman C. A., Seidel W. C., Gosser L. W. Formation of three-coordinate nickel (0) complexes by phosphorus ligand dissociation from NiL₄ // *Journal of the American Chemical Society.* – 1974. – T. 96. – №. 1. – C. 53-60;
96. Tolman C. A. et al. Reaction of nitrogen with triethylphosphine complexes of zero-valent Ni, Pd, and Pt: evidence for a nickel dinitrogen complex // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1974. – T. 65. – №. 1. – C. C23-C26;
97. W. C. Seidel and C. A. Tolman / Electronic effects of phosphorus ligands on the protonation of NiL₄ complexes // *Inorganic Chemistry.* – 1972. – T. 11. – №.12. – C. 3128-3129;
98. Tolman C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // *Chemical Reviews.* – 1977. – T. 77. – №. 3. – C. 313-348;
99. Yamamoto T., Yamamoto A., Ikeda S. Organo (dipyridyl) nickel complexes. II. Stabilities of olefin-nickel bonds in olefin-coordinated dipyridylnickel and dialkyl (dipyridyl) nickel complexes // *Journal of the American Chemical Society.* – 1971. – T. 93. – №. 14. – C. 3360-3364;
100. Richardson W. H., O'Neal H. E. The unimolecular decomposition and isomerization of oxygenated organic compounds (other than aldehydes and ketones) // *Comprehensive chemical kinetics.* – Elsevier, 1972. – T. 5. – C. 381-565;

-
101. Strohmeier W., Müller F. J. Klassifizierung phosphorhaltiger Liganden in Metallcarbonyl-Derivaten nach der π -Acceptorstärke //Chemische Berichte. – 1967. – T. 100. – №. 9. – C. 2812-2821;
102. Bradley D. C. Stabilization of unusual valence states and coordination numbers by bulky ligands // Advances in Chemistry Series. – 1976. – №. 150. – C. 266-272.
103. D. St. C. Black and A. J. Hartshorn, Coord. Chem. Rev. – 9 – 219 – 1972-1973;
104. Collman J. P. Patterns of organometallic reactions related to homogeneous catalysis //Accounts of Chemical Research. – 1968. – T. 1. – №. 5. – C. 136-143;
105. Ugo R. General features of homogeneous catalysis with transition metals // Chimica & l'Industria. – 1969. – T. 51. – №. 12. – C. 1319-&;
106. Vaska L. Aktivierung kovalenter molekuele durch edelmetallkomplexe, rolle des metalls //Chemischer Informationsdienst. Organische Chemie. – 1971. – T. 2. – №. 43. – C. no-no;
107. Shriver D. F. Transition metal basicity //Accounts of Chemical Research. – 1970. – T. 3. – №. 7. – C. 231-238;
108. Halpern J. Oxidative-addition reactions of transition metal complexes //Accounts of Chemical Research. – 1970. – T. 3. – №. 11. – C. 386-392;
109. Collman J. P. Roper //Advan. Organometal. Chem. – 1968. – T. 7. – C. 54;
110. J. A. Osborn, in “Organotransition Metal Chemistry” (Y. Ishii and M. Tsutsui, eds.) – p. 65 – Plenum, New York – 1974;
111. Harrod J. F., Smith C. A., Than K. A. Example of mechanistic similarity between oxidative addition and classical donor coordination //Journal of the American Chemical Society. – 1972. – T. 94. – №. 24. – C. 8321-8325;
112. J. K. Stille and K. S. Y. Lau, Acc. Chem. Res. – 1977 – №10 – C. 434;
113. Favero, G.; Turco, AJ Organomet. Chem. – 1976 – 105 – 389;
114. Okrasinski S. J., Norton J. R. Mechanism of reductive elimination. 2. Control of dinuclear vs. mononuclear elimination of methane from cis-

-
- hydridomethyltetracarboylsmium //Journal of the American Chemical Society. – 1977. – T. 99. – №. 1. – C. 295-297;
115. Gutmann V. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds //Coordination Chemistry Reviews. – 1976. – T. 18. – №. 2. – C. 225-255;
116. Uhlig E. Steric and electronic factors influencing the structure of nickel (II) complexes //Coordination Chemistry Reviews. – 1973. – T. 10. – №. 3-4. – C. 227-264;
- 117 Hegedus L. S. et al. Reaction of pi-allylnickel bromide complexes with ketones and aldehydes. Synthesis of alpha-methylene- gamma-butyrolactones //The Journal of Organic Chemistry. – 1975. – T. 40. – №. 5. – C. 593-598.
- 118 Chiusoli G. P., Salerno G. Synthetic applications of organonickel complexes in organic chemistry //Advances in Organometallic Chemistry. – Academic Press, 1979. – T. 17. – C. 195-253;
- 119 N. L. Bauld, Tetrahedron Lett. 1962 – p. 1841;
- 120 Chiusoli G. P., Merzoni S., Mondelli G. Carboxylation of organic halides with insertion of acetylene: New syntheses of gamma-ketoacids and esters //Tetrahedron Letters. – 1964. – T. 5. – №. 38. – C. 2777-2781;
- 121 Kwiatek J., Seyler J. K. Protonation of organocyanocobaltate (III) complexes: A new synthesis of nitriles //Journal of Organometallic Chemistry. – 1965. – T. 3. – №. 6. – C. 433-437;
- 122 P. Rig0 and A. Turco, Coord. Chem. Rev. – 1974 – 13 – 156;
- 123 Cassar L., Ferrara S., Foa M. Nickel-catalyzed cyanation of aromatic halides //Adv. Chem. Ser. – 1974. – T. 132. – C. 252.;
- 124 Foà M., Cassar L. Oxidative addition of aryl halides to tris (triphenylphosphine) nickel (0) //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1975. – №. 23. – C. 2572-2576;
- 125 H. Kroper, in Houben-Weyl / Methoden der organischen Chemie // 1955 – Vol. 4 – P. 2 – p. 355;

-
- 126 Sternberg H. W., Markby R., Wender I. Carboxylation of Diphenylacetylene with Ni(CO)₄ in Alkaline Medium //Journal of the American Chemical Society. – 1960. – T. 82. – №. 14. – C. 3638-3640;
127. Lund, H. A century of organic electrochemistry / H. Lund // J. Electrochem. Soc. - 2002. - T. 149. - №. 4. - P. 21-33.
- 128 Y.H. Budnikova, J. Pe´richon, D.G. Yakhvarov, Y.M. Kargin, O.G. Sinyashin, Highly reactive σ -organonickel complexes in electrocatalytic processes //Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. – T. 630. – №. 2. – C. 185-192;
- 129 D.G. Yakhvarov, Y.H. Budnikova, O.G. Sinyashin / Kinetic features of oxidative addition of organic halides to the organonickel σ -complex //Russian chemical bulletin. – 2003. – T. 52. – №. 3. – C. 567-569;
- 130 D.G. Yakhvarov, E.G. Samieva, D.I. Tazeev, Y.H. Budnikova / The reactivity of 2,2'-bipyridine complexes in the electrochemical reduction of organohalides //Russian chemical bulletin. – 2002. – T. 51. – №. 5. – C. 796-804;
131. Budnikova Y. H. Metal complex catalysis in organic electrosynthesis //Russian chemical reviews. – 2002. – T. 71. – №. 2. – C. 111-139;
132. Yakhvarov D. G., Budnikova Y. G., Sinyashin O. G. Organonickel σ -Complexes—Key Intermediates of Electrocatalytic Cycles //Russian journal of electrochemistry. – 2003. – T. 39. – №. 11. – C. 1261-1270;
133. Y.H. Budnikova, J. Pe´richon, D.G. Yakhvarov, Y.M. Kargin, O.G. Sinyashin, / Highly reactive σ -organonickel complexes in electrocatalytic processes //Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. – T. 630. – №. 2. – C. 185-192;
134. Y.H. Budnikova, J. Pe´richon, D.G. Yakhvarov, Y.M. Kargin, O.G. Sinyashin, Highly reactive σ -organonickel complexes in electrocatalytic processes //Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. – T. 630. – №. 2. – C. 185-192;
135. Le Gall E. et al. Synthesis of symmetrical and unsymmetrical functionalized arylphosphines from chlorophosphines and organozinc reagents //Synlett. – 2006. – T. 2006. – №. 06. – C. 954-956;

-
136. Le Gall E., Troupel M., Nédélec J. Y. Nickel-catalyzed reductive coupling of chlorodiphenylphosphine with aryl bromides into functionalized triarylphosphines //Tetrahedron. – 2003. – T. 59. – №. 38. – C. 7497-7500;
- 137 E. Le Gall, K. Ben Aissi, I. Lachaise, M. Troupel / Le Gall E. et al. Synthesis of symmetrical and unsymmetrical functionalized arylphosphines from chlorophosphines and organozinc reagents //Synlett. – 2006. – T. 2006. – №. 06. – C. 954-956.;
138. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – V.2 – P. 73-78;
139. Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision D.1. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople // Wallingford CT. Gaussian, Inc.– 2009. – P;
140. Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange / A.D.Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652;
141. Stephens, P.J. Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields / P.J. Stephens, F.J.

-
- Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627;
- 142 Stephens, P.J. Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627;
- 143 Stephens, P.J. Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627;
- 144 Stephens, P.J. Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627;
145. Yoshitaka Yamaguchi, Hiromi Ichioka, Axel Klein, William W. Brennessel, David A. Vacic / Linear bis (perfluoroalkyl) complexes of nickel bipyridine // *Organometallics.* – 2012. – T. 31. – №. 4. – C. 1477-1483;
146. Ceder R. M. et al. The insertion reaction of acetonitrile on arylnickel complexes stabilized by bidentate N,N'-chelating ligands // *Dalton Transactions.* – 2007. – №. 1. – C. 83-90;
147. M. P. Carroll, P.J. Guiry, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 819-833. E. Fernandez, E., Guiry, P. J. Connole, K. P. T., Brown, J. M / Quinap and congeners: atropis PN ligands for asymmetric catalysis // *The Journal of organic chemistry.* – 2014. – T. 79. – №. 12. – C. 5391-5400;
148. Allen D. W. *Organophosphorus Chem.*, 2016, 45, 1–50. b) DW Allen // *Organophosphorus Chem.* – 2015. – T. 44. – C. 1-55;
- 149 Sasaki S., Izawa M., Yoshifuji M. Synthesis and Structure of Sterically Crowded Triarylphosphine Bearing 4-Bromo-2, 6-Bis (4-tert-Butylphenyl) Phenyl

Group // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2014. – T. 189. – №. 7-8. – C. 1207-1215.