

УДК 541.13:544.65:547.1

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СИГМА-КОМПЛЕКСОВ
[NiBr(Mes)(L)] (L = 2,2'-БИПИРИДИЛ, 1,10-ФЕНАНТРОЛИН)**

Д.Г. Яхваров, С.В. Квашенникова, Д.С. Трифонов, О.Г. Синяшин

Аннотация

Определены основные электрохимические и термодинамические параметры электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов [NiBr(Mes)(L)] (L = 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин) по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов [Ni⁰L₂] к 2,4,6-триметилбромбензолу. Наибольшая эффективность процесса достигается при использовании электролизера без разделения анодного и катодного пространств, снабженного растворимым никелевым анодом, при потенциале рабочего электрода –1.40...–1.60 В (электрод сравнения – система Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN) и катодной плотности тока 0.5–2.0 мА·см^{–2} в интервале температур 20–50 °С. Установлено, что повышение потенциала рабочего электрода приводит к электрохимическому разложению никельорганических сигма-комплексов по реакции элиминирования бромид-аниона или лиганда с образованием координационно-ненасыщенных комплексов, подверженных реакциям диспропорционирования. Понижение температуры приводит к понижению реакционной способности комплексов никеля(0) в реакциях окислительного присоединения, а при ее повышении протекают реакции термического разложения целевых продуктов.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридил, никельорганические сигма-комплексы, окислительное присоединение, растворимый анод, 2,4,6-триметилбромбензол, 1,10-фенантролин, электросинтез.

Введение

Использование электрохимических методов для направленного синтеза промышленно-значимых металлокомплексных катализаторов и металлоорганических соединений находится в настоящий момент на стадии развития [1–3]. Применение комплексов никеля с иминными лигандами в сочетании с принципами металлокомплексного редокс-катализа позволяет достаточно просто получать продукты гомо- и кросс-сочетания органических галогенидов, хлорфосфинов и элементного (белого) фосфора [4, 5]. Известно [6, 7], что электрохимические реакции с участием органических галогенидов и комплексов переходных металлов сопровождаются образованием металлоорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связь металл – углерод, которые образуются на стадии развития каталитического процесса по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к органическим галогенидам.

Ранее нами установлено, что ароматические бромиды, содержащие *орто*-заместители в ароматическом фрагменте способны реагировать с комплексами никеля(0) с 2,2'-бипиридилем с образованием устойчивых никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Ar})(\text{bpy})]$, где Ar – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp) или 2,6-диметилфенил (Xy) [8]. Стабильность данных соединений, а именно сигма-связи никель – углерод, объясняется наличием орто-заместителей в ароматическом фрагменте, способствующих экранированию металлического центра и препятствующих свободному вращению вокруг сигма-связи металл – углерод [9].

Показано, что данные соединения могут быть использованы в качестве высокоэффективных катализаторов процесса олигомеризации этилена [10, 11]. Установлено, что данные комплексы проявляют высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена, которая превосходит каталитическую активность подобных иминных катализаторов типа Брукхарта [12, 13] за счет наличия сигма-связанного органического фрагмента в структуре никельорганического катализатора, который повышает растворимость соединения в углеводородных растворителях, используемых для проведения процесса олигомеризации.

Целью настоящей работы являются исследование возможности электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов при использовании других иминных лигандов (1,10-фенантролина) и определение основных химических и термодинамических параметров протекания электрохимического процесса.

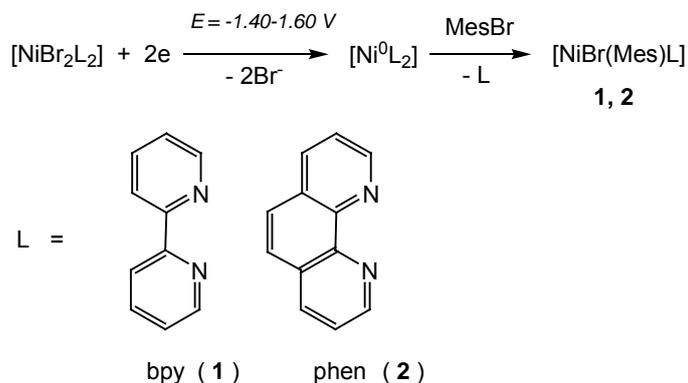


Схема 1. Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов

1. Электрохимический синтез никельорганических сигма-комплексов

В настоящей работе расширен круг электрохимически синтезированных никельорганических сигма-комплексов за счет варьирования природы иминного лиганда. Для проведения электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов и оптимизации условий процесса был использован лабораторный электролизер периодической загрузки без разделения анодного и катодного пространств, снабженный растворимым никелевым анодом [14]. Электрохимический синтез комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{L})]$, где Mes = 2,4,6-триметилфенил, L = 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, был осуществлен по реакции

окислительного присоединения генерируемых на катоде комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином к 2,4,6-триметилбромбензолу (MesBr) по аналогии с ранее описанными электрохимическими процессами получения никельорганических сигма-комплексов [8] (схема 1, табл. 1). Следует отметить, что известные методы химического синтеза никельорганических сигма-комплексов, протекающего при использовании реактивов Гриньяра и литийорганических реагентов, связаны, как правило, с использованием экологически небезопасных и пожароопасных условий [15–17].

Табл. 1

Электрохимические синтезы сигма-комплексов **1** и **2** в ДМФА в неразделенном электролизере с никелевым анодом (Pt-катод)

№	Комплекс	Температура, °С	Выход*, %
1	1	20	86
2	1	50	89
3	1	70	79
4	2	20	54
5	2	50	62
6	2	70	46

* Выходы сигма-комплексов рассчитаны относительно комплекса никеля, участвующего в реакции. Выходы сигма-комплекса **1** приведены на основании работы [8].

2. Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов

Для оценки основных параметров электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов представляло интерес исследование электрохимических свойств синтезированных соединений. Ранее установлено, что никельорганические сигма-комплексы являются электрохимически активными в доступной области потенциалов, вблизи потенциалов электрохимического генерирования комплексов никеля(0) [18, 19]. Электрохимические свойства синтезированных никельорганических сигма-комплексов **1** и **2** были исследованы при использовании метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) и представлены в табл. 2 (рис. 1).

Как видно из рисунка, ЦВА-кривые синтезированных никельорганических сигма-комплексов имеют сходную морфологию. А это означает, что данные соединения проявляют подобные электрохимические свойства и имеют близкий механизм электрохимического восстановления. Установлено, что первый пик восстановления, фиксируемый на ЦВА-кривой, является одноэлектронным и приводит к образованию анионной формы комплекса. Однако проведение препаративного восстановления никельорганических сигма-комплексов **1** и **2** при потенциале первого катодного пика приводит к их разложению.

Для выяснения природы продуктов, генерирующихся при одноэлектронном восстановлении никельорганических сигма-комплексов, были проведены электролизы растворов никельорганических комплексов в электрохимической ЭПР-ячейке.

Табл. 2

Потенциалы пиков волн на ЦВА-кривых сигма-комплексов **1** и **2** (ДМФА, 0.1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки потенциала $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Комплекс	Потенциалы* и токи в пиках волн, В (I , мкА)			
	Катодные пики		Анодные пики	
1	C_1	-1.80 (4.80)	A_1	-2.25 (4.60)
	C_2	-2.03 (4.70)	A_2	-1.64 (1.20)
	C_3	-2.32 (0.40)	A_3	+0.08 (2.20)
	–	–	A_4	+0.31 (4.80)
	–	–	A_5	+0.50 (0.90)
2	C_1	-1.73 (3.30)	A_1	-2.00 (3.10)
	C_2	-2.04 (3.20)	A_2	-1.38 (1.80)
	C_3	-2.30 (0.30)	A_3	+0.12 (1.30)
	–	–	A_4	+0.45 (3.50)
	–	–	A_5	+0.53 (0.80)

* ЦВА записаны без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно системы Fc/Fc^+ .

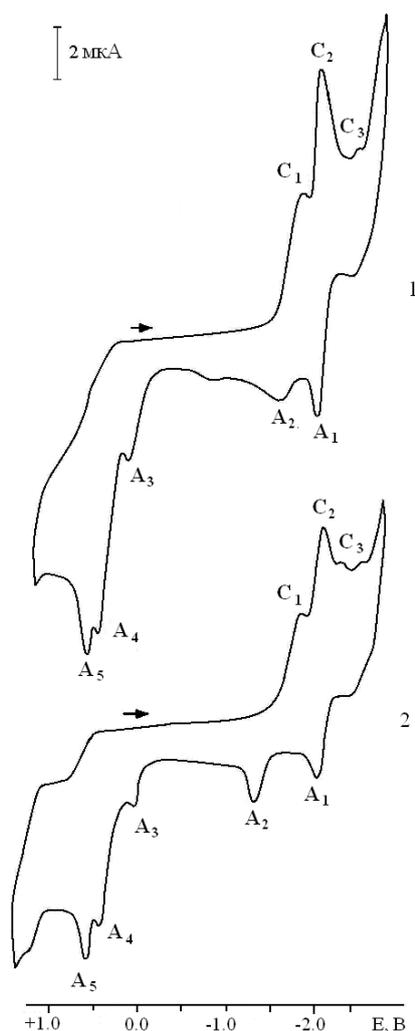


Рис. 1. ЦВА $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**1**) и $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$ (**2**) в ДМФА при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Ранее установлено, что электрохимическое восстановление никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ приводит к элиминированию бромид аниона из координационной сферы с образованием нейтрального комплекса никеля(I) [18], как представлено на схеме 2.

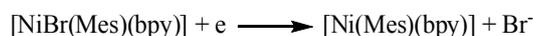


Схема 2. Электрохимическое восстановление никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$

Однако в случае никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$ процесс электронного переноса приводит к образованию анион-радикального комплекса, стабилизация которого осуществляется путем элиминирования свободного анион-радикального лиганда (phen^-) из координационной сферы. Следует отметить, что в результате такого процесса происходит сохранение сигма-связанного органического фрагмента в координационной сфере никеля, как представлено на схеме 3.



Схема 3. Электрохимическое восстановление никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$

В ЭПР-спектре раствора, полученном при электрохимическом восстановлении комплекса при потенциале первого пика (C_1), фиксируется возникновение сигнала анион-радикала свободного (не связанного в комплекс) 1,10-фенантролина ($g = 2.007$), сверхтонкая структура которого полностью соответствует литературным данным ($a_N = 0.280$ мТ, $a_{\text{H}(3,8)} = 0.360$ мТ, $a_{\text{H}(4,7)} = 0.280$ мТ, $a_{\text{H}(2,9)} = a_{\text{H}(5,6)} = 0.041$ мТ) [20].

Проведенные эксперименты показали, что анион-радикальная форма лиганда способна медиаторно восстанавливать сами никельорганические сигма-комплексы в растворе и инициировать процесс демеаллирования иминных лигандов, приводящий к образованию координационно-ненасыщенных комплексов $[\text{NiBr}(\text{Mes})]$ – никелевых аналогов реактивов Гриньяра. Следует отметить, что образование координационно-ненасыщенных комплексов $[\text{NiBr}(\text{Mes})]$ также протекает и при повышении катодного потенциала рабочего электрода. Это снижает выходы никельорганических сигма-комплексов в электрохимическом процессе, так как недостаток лиганда приводит к снижению стабильности никельорганических сигма-комплексов в реакционной среде за счет протекания побочных реакций диспропорционирования (схема 4).



Схема 4. Реакции диспропорционирования координационно-ненасыщенных никельорганических сигма-комплексов

3. Электрохимические и термодинамические параметры электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов

Проведенные эксперименты позволили определить оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов **1** и **2** по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к 2,4,6-триметилбромбензолу (MesBr). Оптимальными параметрами процесса являются: интервал температур 20–50 °С, катодная плотность тока 0.5–2.0 мА·см⁻², обеспечивающая сохранение потенциала рабочего электрода в пределах –1.40...–1.60 В (относительно Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN).

Температурный интервал электрохимического процесса, соответствующий 20–50 °С, способствует эффективному протеканию процесса окислительного присоединения AgBr к электрохимически генерируемым комплексам никеля(0). Проведение процесса при более высоких температурах понижает стабильность никельорганических сигма-комплексов, а снижение температуры процесса приводит к значительному понижению реакционной способности электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) в реакции окислительного присоединения.

4. Экспериментальная часть

Все эксперименты проводили в атмосфере сухого азота. Электролизы проводили в гальваностатическом режиме с помощью источника питания постоянного тока Б5-71/1У. Значение потенциала рабочего электрода (катод) фиксировали вольтметром постоянного тока Щ50-1 относительно серебряного электрода сравнения. Рабочая поверхность катода (Pt) составляла 32 см². Оптимальное значение напряжения (*E*), приложенного к электрохимической ячейке, составляло 9.0–11.5 В. Время электролиза определяли на основании постоянной Фарадея – $F = 26.8 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}^{-1}$ – из расчета переноса двух электронов в электрохимическом процессе восстановления 1 моль никеля(II) в никель(0):

$$t = Q/I,$$

где *Q* – теоретически рассчитанное количество электричества, А·ч ($Q = 2Fv$), *I* – сила потребляемого в процессе электролиза тока, А.

Электролиз проводится с небольшим избытком по времени для компенсации потерь электроэнергии, связанных с разогревом раствора и преодолением внутреннего сопротивления раствора. После проведения электролиза, полученный рабочий раствор упаривали, ацетоном экстрагировали продукты электролиза из реакционной смеси и перекристаллизовывали полученные никельорганические сигма-комплексы из толуола или тетрагидрофурана с последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре в течение 3 ч.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре высокого разрешения AVANCE-400 фирмы BRUKER на частоте 400.13 МГц. ИК-спектры записаны на приборе Bruker Vector-22. Электрохимическое восстановление в электрохимической ЭПР-ячейке выполнено на ЭПР-спектрометре X-диапазона (10 ГГц) Bruker-EMX. Элементный анализ соединений выполнен на элементном CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ фирмы EUROVECTOR.

ДМФА очищали трехкратной вакуумной перегонкой с промежуточной сушкой над прокаленным поташом и молекулярными ситами. $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ и $[\text{NiBr}_2(\text{phen})_2]$ получали из соответствующей соли никеля и требуемого количества bpy и phen в EtOH при перемешивании в течение 5 ч. Выпадающие при этом осадки отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при 30 °С в течение 24 ч. Используемые MesBr, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил (Acros Organics), бромид никеля (Sigma-Aldrich) – продажные реактивы использовались без дополнительной очистки.

4.1. Электрохимический синтез никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (1). Раствор для электролиза был приготовлен растворением 159 мг. (0.3 ммоль) комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ и 0.3 ммоль ароматического бромида (60 мг MesBr) в 30 мл ДМФА при комнатной температуре. После этого реакционная смесь была перенесена в электрохимическую ячейку периодической загрузки, и постоянный ток силой 32 мА (катодная плотность тока 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$) был пропущен через электролит в течение 30 мин при постоянном перемешивании раствора (2e / Ni-атом). В ходе электролиза потенциал рабочего электрода находился в пределах $-1.40\dots-1.60$ В (электрод сравнения – система Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN), что соответствует процессу электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2\text{L}_2]$ в комплекс $[\text{Ni}^0\text{L}_2]$. После окончания электролиза катодит был отфильтрован и растворитель упарен в вакууме. Никельорганический сигма-комплекс экстрагировали из полученного остатка ацетоном. После упаривания ацетона, продукт перекристаллизовывали из горячего толуола с охлаждением до -20 °С, что приводило к аналитически чистым никельорганическим комплексам **1** и **2**. Выходы полученных комплексов приведены в табл. 1. Характеристики комплекса **1** полностью соответствуют ранее полученным литературным данным [10].

2,4,6-триметилфенил-никель(II)-бромид-2,2'-бипиридил $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (1).
¹H NMR (400 МГц, [D₆] – ацетон, 25 °С): δ = 9.47 (dd, ³J(H⁶–H⁵) = 5.7 Гц, ⁴J(H⁶–H⁴) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-6), 8.41 (d, ³J(H³–H⁴) = 7.8 Гц, 1H, H_{bpy}-3), 8.37 (d, ³J(H³–H⁴) = 8.1 Гц, 1H, H_{bpy}-3'), 8.24 (ddd, ³J(H⁴–H⁵) = 7.5 Гц, ³J(H⁴–H³) = 7.8 Гц, ⁴J(H⁴–H⁶) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-4), 8.21 (ddd, ³J(H⁴–H⁵) = 7.5 Гц, ³J(H⁴–H³) = 8.1 Гц, ⁴J(H⁴–H⁶) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-4'), 7.76 (ddd, ³J(H⁵–H⁶) = 5.7 Гц, ³J(H⁵–H⁴) = 7.5 Гц, ⁴J(H⁵–H³) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-5), 7.40 (ddd, ³J(H⁵–H⁶) = 5.7 Гц, ³J(H⁵–H⁴) = 7.5 Гц, ⁴J(H⁵–H³) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-5'), 7.26 (dd, 1H, ³J(H⁶–H⁵) = 5.7 Гц, ⁴J(H⁶–H⁴) = 1.2 Гц, 1H, H_{bpy}-6'), 6.51 (s, 2H, *m*-H in Mes), 3.10 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.24 (s, 3H, *p*-CH₃) м.д.

Найдено для C₁₉H₁₉BrN₂Ni (*M* = 413.96 г·моль⁻¹): C, 55.13; H, 4.63; Br, 19.30; N, 6.77, Ni, 14.18. Получено: C, 55.37; H, 4.8; Br, 18.75; N, 6.76; Ni, 14.01.

*T*_{пл} 148 °С (разл. 186 °С).

4.2. Электрохимический синтез никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$ (2). Синтез комплекса 2,4,6-триметилфенил-никель(II)-бромид-1,10-фенантролин $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$ осуществляли в аналогичных условиях при использовании комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{phen})_2]$ (174 мг, 0.3 ммоль) в качестве исходного. Выходы никельорганического комплекса **2** приведены в табл. 1. Характеристики комплекса **2** приведены ниже.

2,4,6-триметилфенил-никель(II)-бромид-1,10-фенантролин $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$ (2). $^1\text{H-NMR}$ (400 МГц, $[\text{D}_6]$ – ацетон, 25 °С): $\delta = 9.49$ (d, $^3J(\text{H}^2-\text{H}^3) = 4.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{phen-2}}$), 8.66 (d, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^3) = 8.0$ Hz, $\text{H}_{\text{phen-4}}$), 8.62 (d, $^3J(\text{H}^7-\text{H}^8) = 8.0$ Hz, $\text{H}_{\text{phen-7}}$), 8.06 (d, $^3J(\text{H}^5-\text{H}^6) = 8.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{phen-5}}$), 8.02 (d, $^3J(\text{H}^6-\text{H}^5) = 8.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{phen-6}}$), 7.93 (t, 1H, $\text{H}_{\text{phen-3}}$), 7.58 (t, 1H, $\text{H}_{\text{phen-8}}$), 7.34 (d, $^3J(\text{H}^9-\text{H}^8) = 5.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{phen-9}}$), 6.38 (s, 2H, *m*-H в Mes), 2.97 (s, 6H, *o*-CH₃ в Mes), 2.10 (s, 3H, *p*-CH₃ в Mes).

Найдено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{Ni}$ ($M = 437.99$ г·моль⁻¹): C, 57.59; H, 4.37; Br, 18.24; N, 6.40, Ni, 13.40. Получено: C, 57.15; H, 4.6; Br, 18.15; N, 6.26; Ni, 13.65.

ИК-спектр: $\nu(\text{Ni-Br})$ 216, 191 [21].

$T_{\text{пл}}$ 179 °С (разл.).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7008) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00933).

Summary

D.G. Yakhvarov, S.V. Kvashennikova, D.S. Trifonov, O.G. Sinyashin. Electrochemical and Thermodynamic Parameters of the Electrochemical Synthesis of Organonickel Sigma-Complexes $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{L})]$ (L = 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthroline).

Electrochemical and thermodynamic parameters of the electrochemical synthesis of organonickel sigma-complexes $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{L})]$ (L = 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline) are determined by the reaction of oxidative addition of electrochemically generated $[\text{Ni}^0\text{L}_2]$ to 2,4,6-trimethylbromobenzene. The best procedure involves performing the electrochemical process using a single-part electrolyser, supplied with a sacrificial nickel anode, at the working electrode potential of $-1.40 \dots -1.60$ V (vs. Ag/AgNO₃, 0.01 M in CH₃CN) and the cathodic current density of $0.5\text{--}2.0$ mA·cm⁻² in the temperature range of 20–50 °C. The increase in the working electrode potential results in the electrochemical decomposition of organonickel sigma-complexes, initiated by the ligand dissociation process. The decrease in temperature leads to the reduction of the rate of the oxidative addition reaction while at high temperatures the reactions of thermal decomposition of the end products take place.

Key words: 2,2'-bipyridine, organonickel sigma-complexes, oxidative addition, sacrificial anode, 2,4,6-trimethylbromobenzene, 1,10-phenanthroline, electrosynthesis.

Литература

1. *Chiusoli G.P., Maitlis P.M.* Metal-catalysis in industrial organic processes. – Cambridge: R. Soc. Chem., 2006. – 290 p.
2. *Lund H.* A century of organic electrochemistry // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149. – P. S21–S33.
3. *Nedelec J-Y., Perichon J., Troupel M.* Organic electroreductive coupling reactions using transition metal complexes as catalysts // *Current Chemistry* / Ed. E. Steckhan. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. – V. 185. – P. 141–173.
4. *Будникова Ю.Г.* Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе // *Усп. химии.* – 2002. – Т. 71, № 2. – С. 126–158.

5. Яхваров Д.Г., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. Никельорганические сигма-комплексы – ключевые интермедиаты электрокаталитических циклов // *Электрохимия*. – 2003. – № 11. – С. 1407–1416.
6. Яхваров Д.Г., Самиева Э.Г., Тазеев Д.И., Будникова Ю.Г. Реакционная способность координационно насыщенных и ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов никеля в реакциях электрохимического восстановления органических галогенидов // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2002. – Т. 51, № 5. – С. 734–741.
7. Магдесиева Т.В. Электрохимия металлоорганических соединений и металлокомплексов // *Электрохимия органических соединений в начале XXI века* / Под ред. В.П. Гулятя, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. – М.: Компания Спутник+, 2008. – С. 250–314.
8. 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. – Т. 47, № 10. – С. 1180–1190.
9. *Chatt J., Shaw B.L.* Alkyls and aryls of transition metals. Part III. Nickel(II) derivatives // *J. Chem. Soc.* – 1960. – No 4. – P. 1718–1729.
10. *Yakhvarov D.G., Tazeev D.I., Sinyashin O.G., Giambastiani G., Bianchini C., Segarra A.M., Lonneck P., Hey-Hawkins E.* Electrochemical synthesis of the sigma-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. – V. 25, No 7. – P. 1607–1612.
11. Пат. 2400488 Российская Федерация. Новый никельорганический сигма-комплекс – прекатализатор олигомеризации этилена / Д.Г. Яхваров, Ю.С. Ганушевич, О.Г. Синяшин. – № 2009113396/04, заявл. 09.04.2009, опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27. – 9 с.
12. *Killian C.M., Johnson L.K., Brookhart M.* Preparation of Linear α -Olefins Using Cationic Nickel(II) α -Diimine Catalysts // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – P. 2005–2007.
13. *Killian C.M., Tempel D.J., Johnson L.K., Brookhart M.* Living Polymerization of α -Olefins Using Ni^{II}- α -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 11664–11665.
14. Пат. 85903 Российская Федерация. Электролизёр для получения никельорганических сигма-комплексов / Д.Г. Яхваров, Е.А. Трофимова, О.Г. Синяшин. – № 2009113287/22, заявл. 09.04.2009, опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23. – 8 с.
15. *Campora J.* Nickel-carbon σ -bonded complexes // *Comprehensive organometallic chemistry III*. – Amsterdam-Boston: Elsevier, 2007. – V. 8. – P. 27–130.
16. *Tamaru Y.* Modern organonickel chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 327 p.
17. *Coronas J.M., Muller G., Rocamora M., Miravittles C., Solans X.* Reactivity of [NiR(R')L₂] compounds and the crystal structure of [Ni(C₂Cl₃)(C₆H₂Me₃-2,4,6)(PMe₂Ph)₂] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1985. – P. 2333–2341.
18. *Klein A., Kaiser A., Sarkar B., Wanner M., Fiedler J.* The electrochemical behavior of organonickel complexes; mono-, di- and trivalent nickel // *Eur. J. Chem.* – 2007. – P. 965–976.
19. Будникова Ю.Г., Яхваров Д.Г., Морозов В.И., Каргин Ю.М., Ильясов А.В., Вяхирева Ю.Н., Синяшин О.Г. Электрохимическое восстановление комплексов никеля с 2,2'-бипиридилем // *Журн. общ. химии*. – 2002. – Т. 72, № 2. – С. 184–188.
20. *Koizumi T., Yokoyama Y., Morihashi K., Nakayama M., Kikuchi O.* ESR spectra and electronic states of 1,10-phenanthroline radical anions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1992. – V. 65. – P. 2839–2841.

21. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

Поступила в редакцию
11.11.11

Яхваров Дмитрий Григорьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

E-mail: *yakhvar@iopc.ru*

Квашеникова Светлана Васильевна – старший лаборант Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра КазНЦ РАН.

E-mail: *svetkva@inbox.ru*

Трифонов Дмитрий Сергеевич – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *fintyug@yandex.ru*

Синяшин Олег Герольдович – академик РАН, директор Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

E-mail: *oleg@iopc.ru*