**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

**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*

**КАГИЛЕВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

# Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

**Яхваров Дмитрий Григорьевич**

Казань – 2024

# Оглавление

**Введение** ..... **5**

**1. Литературный обзор** ..... **12**

**1.1 Электрохимические и спектроэлектрохимические методы анализа металлокомплексных соединений** ..... **14**

***1.1.1 Электрохимические свойства пинцерных комплексов с редокс-инноцентными лигандами*** ..... **21**

***1.1.2 Электрохимические свойства пинцерных комплексов с редокс-неинноцентными/активными лигандами*** ..... **24**

**1.2 Реакционная способность пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе фосфор- и азотсодержащих лигандов** ..... **31**

***1.2.1 Реакции кросс-сочетания*** ..... **31**

***1.2.2 Реакции гидросилилирования*** ..... **35**

***1.2.3 Реакции олигомеризации этилена*** ..... **38**

***1.2.4 Реакции гидрирования*** ..... **42**

***1.2.5 Реакции медиаторных процессов*** ..... **44**

**2. Экспериментальная часть** ..... **52**

**2.1 Подготовка к эксперименту и исходные вещества** ..... **52**

**2.2 Методика синтеза** ..... **52**

***2.2.1 Синтез комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiBr (1)*** ..... **52**

***2.2.2 Синтез комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiF (2)*** ..... **53**

***2.2.3 Электрохимическое генерирование комплекса (PNP)PdH (8)*** ..... **54**

**2.3 Физико-химические методы исследования** ..... **55**

***2.3.1 Элементный анализ*** ..... **55**

***2.3.2 Масс-спектрометрия*** ..... **55**

***2.3.3 ЯМР-спектроскопия*** ..... **55**

*2.3.4 Электрохимические исследования* ..... **55**

*2.3.5 Спектроэлектрохимические исследования* ..... **56**

*2.3.6 Фотофизические исследования* ..... **57**

*2.3.7 Вычислительные методы* ..... **57**

*2.3.8 Рентгеноструктурный анализ* ..... **58**

**2.4 Каталитические испытания** ..... **60**

**3. Обсуждение результатов** ..... **62**

**3.1 Исследование структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов** ..... **62**

**3.2 Исследование спектроэлектрохимических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов** ..... **64**

**3.3 Каталитическая активность пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов в процессе гомогенной олигомеризации этилена** ..... **70**

*3.3.1 Исследование процесса активации пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов метилалюмоксаном* ..... **71**

*3.3.2 Гомогенная олигомеризация этилена комплексами ($^{BzTz}$PCN)NiX (X=F, Br)* ..... **78**

*3.3.4 Квантовохимические расчеты механизма олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)* ..... **79**

*3.3.5 Каталитический цикл в процессе гомогенной олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)* ..... **87**

**3.4 Пинцерные комплексы подгруппы никеля на основе неинноцентных PNP лигандов** ..... **93**

*3.4.1 Исследование спектроэлектрохимических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля 5–8* ..... **93**

*3.4.2 Окисление комплексов 5–7 молекулярным йодом* ..... **100**

*3.4.3 Фотофизическое исследование комплексов $5^{\bullet+}$–$7^{\bullet+}$* ..... **101**

*3.4.4 Электрохимическое генерирование и исследование электрохимических свойств гидридного комплекса (PNP)PdH (8)* ..... **106**

**3.5 Медиаторные процессы окисления этаноламина пинцерными комплексами 5–7** ..... **109**

**Заключение** ..... **114**

**Список сокращений** ..... **116**

**Список использованной литературы** ..... **117**

# Введение

## Актуальность темы исследования и степень её разработанности

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

Спектроэлектрохимия является важным методом исследования, особенно ценным для предоставления характеристики металлоорганических и координационных соединений. Данный метод особенно эффективен в анализе электронной структуры, поскольку большинство металлокомплексных соединений подвержены электрохимическим окислительным или восстановительным процессам, воздействующим как на металлический центр, так и на его лигандное окружение [1–4]. Широкий спектр доступных спектроскопических методов, таких как УФ-видимая/ближняя ИК, ЭПР и другие, играют значительную роль в анализе координационных соединений [3,5]. Изменение степени окисления металлического центра (или изменение электронной структуры лиганда) влияет на реакционную способность комплекса в целом. Таким образом, спектроскопические изменения, происходящие в ходе электрохимического процесса, позволяют

идентифицировать и охарактеризовать реакционно способные электрогенерируемые частицы, что важно для выяснения механизмов реакции и прогнозирования каталитических процессов с органическими и неорганическими субстратами. Применение *in situ* спектроэлектрохимических методов анализа в металлоорганической и координационной химии, часто подкрепленное квантовохимическими расчетами, позволило выяснить механизм и структуру важных промежуточных продуктов в различных каталитических превращениях [6].

Пинцерные комплексы на основе металлов подгруппы никеля с несимметричными металл-центрированными системами зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы в многочисленных каталитических процессах, таких как: реакции кросс-сочетания [7–11], полимеризации олефинов [12,13], гидросилилирования [14–16] и других [17]. Высокая каталитическая активность данных комплексов обусловлена разными транс-эффектами донорных групп, что приводит к образованию активных координационных мест у атома-металла. Исследование спектроэлектрохимических свойств и механизмов окислительно-восстановительных процессов несимметричных пинцерных комплексов, содержащих как N-, так и P-координационные центры, является актуальным направлением в координационной химии. Понимание этих процессов может способствовать развитию методов прогнозирования каталитической активности таких комплексов, характеризующихся высокой реакционной способностью.

Пинцерные комплексы с неинноцентными лигандами на основе переходных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам, что предоставляет возможность использования таких систем в качестве медиаторов в каталитических процессах, таких как окисление органических спиртов [18], восстановление углекислого газа [19], окисление этаноламина до востребованных в промышленности органических и неорганических

продуктов [20–22].

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

**Цель работы:**

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

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

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

**Научная новизна работы:**

- Впервые *in situ* спектроэлектрохимическими методами анализа охарактеризована электронная структура радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламидо/бис(фосфинового) PNP лигандов.
- Методом квантовохимических расчетов исследован механизм

активации пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

- Разработан метод деметаллирования радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе диариламидо/бис(фосфинового) PNP лиганда.
- Установлена взаимосвязь между структурой пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда и его каталитической активностью в процессе гомогенной олигомеризации этилена.
- При использовании метода *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимии предложен медиаторный процесс электрохимического окисления этаноламина радикальными пинцерными комплексами подгруппы никеля на основе диариламидо/бис(фосфинового) PNP лиганда.

**На защиту выносятся следующие положения:**

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

**Теоретическая и практическая значимость работы.**

Полученные в данной работе результаты по исследованию электронной структуры фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы

никеля при использовании *in situ* спектроэлектрохимических методов анализа и квантовохимических расчетов позволяют предсказывать реакционную способность радикальных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN и диариламидо/бис(фосфиновых) PNP лигандов по отношению к органическим субстратам. Предложенный механизм каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена несимметричными пинцерными комплексами никеля (II) на основе бензотиазольного PCN лиганда позволяет детально рассмотреть все возможные пути протекания исследуемого процесса. Использование пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе симметричного (PNP) лиганда в качестве медиаторов в электрохимическом окислении этаноламина открывает альтернативные пути для синтеза и модификации широкого спектра ценных химических соединений, включая фармацевтические и агрохимические препараты.

**Личный вклад автора.**

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

**Степень достоверности результатов.**

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

**Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались на кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии “Научные стратегии будущего” (2024, г. Казань), XIV конференции молодых ученых по общей и

неорганической химии (2024, г. Москва), III Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (2023, г. Москва), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg (2021, г. Санкт-Петербург).

**Публикации.**

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

**Структура и объем диссертации.**

Диссертация изложена на 158 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 12 таблиц, 24 схемы и 45 рисунков. Библиографический список насчитывает 341 ссылку.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.**

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

жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

**Работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 122011800132-5, гранта Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (№ 075-15-2024-646), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации № НШ-4078.2022.1.3, гранта РНФ № 23-73-01215.

# 1. Литературный обзор

Управление свойствами пинцерных комплексов путем изменения природы лиганда и металлического центра для получения высокоэффективных каталитических систем и материалов с полезными свойствами является одной из основных задач современной металлоорганической и неорганической химии [7,17]. На рисунке 1 представлена общая схема пинцерного комплекса с металлическим центром с общей формулой $[M(E^1YE^2)L_m]X_n$, где $E^1$ и $E^2$ обычно представляют собой нейтральные двух электронодонорные группы (такие как аминная или фосфиновая группа), Y–ароматический или алифатический фрагмент, связанный ковалентной связью с металлическим центром. Комплексообразование пинцерного лиганда с металлическим центром обычно приводит к образованию двух пятичленных металлоциклов [23–25]. Известно также несколько примеров пинцерных комплексов с шестичленными металлоциклами [26].

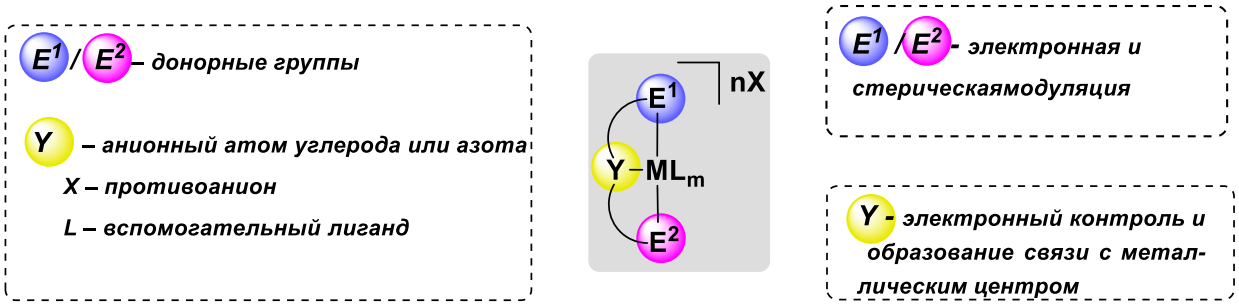



**Рисунок 1.** Схематичная структура пинцерного комплекса на основе переходного металла.

Среди многочисленных пинцерных комплексов на основе каталитически активных переходных металлов выделяют соединения как с фосфор- и азотсодержащими симметричными (PCP, NCN, NNN, PNP) [27,28,37,38,29–36], так и несимметричными (PCN, PNN, PCS) [39,40,49–53,41–48] лигандами.

Основной задачей тридентатного лиганда, связанного с металлическим

центром, является стабилизация и настройка электронного состояния комплекса, что приводит к селективной координации и активации органического субстрата в гомогенном каталитическом процессе. Окислительно-восстановительные процессы в пинцерных комплексах обычно протекают на металлическом центре, поскольку затраты энергии, необходимые для переноса электрона на лиганд намного выше, чем затраты, связанные с изменением степени окисления металла. Определенные типы лигандов способны претерпевать окислительно-восстановительные процессы, как и металлический центр в комплексе, что в свою очередь влияет на реакционную способность соединения [54–57]. Органические лиганды, имеющие энергетически хорошо доступные низколежащие π–донорные (которые соответствуют процессу окисления) или π*–акцепторные (которые соответствуют процессу восстановления) орбитали, способны участвовать в окислительно-восстановительных процессах за счет их перекрывания с d–орбиталью переходных металлов [58–63]. Когда окислительно-восстановительный процесс происходит на лигандном окружении без изменения степени окисления металлического центра в комплексе, лиганд называют редокс-активным (рисунок 2). В тех случаях, когда окислительно-восстановительные процессы приводят к смешенному переносу заряда между лигандом и металлическим центром, такие системы называют редокс-неинноцентными. Однако, стоит отметить, что оба понятия по отношению к лиганду редокс-активный и редокс-неинноцентный очень близки по смыслу, и в научной литературе встречается довольно широкое пересечение этих двух терминов, поскольку в ходе изучения электронной структуры металлокомплексных соединений с редокс-неинноцентными системами авторы часто приходят к лиганд-центрированным редокс-активным системам [64–73].

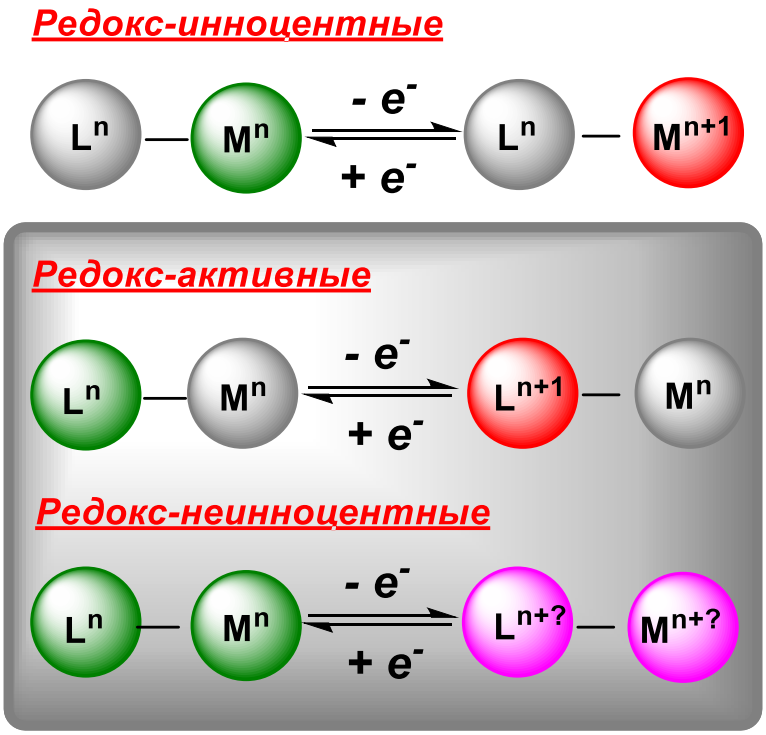



**Рисунок 2.** Типы окислительно-восстановительных процессов в металлокомплексных соединениях.

Для исследования электронной структуры металлокомплексных соединений с тридентатными лигандами и объяснения окислительно-восстановительных процессов в системе используют электрохимические, в том числе спектроэлектрохимические методы анализа. Полученная информация открывает возможность прогнозировать каталитическую способность исследуемых комплексов, а также предполагать механизм протекания реакции с различными субстратами.

### 1.1 Электрохимические и спектроэлектрохимические методы анализа металлокомплексных соединений

Спектроскопические методы анализа стали фундаментальным и обязательным методом для характеристики и анализа новых синтезированных соединений [1]. Спектроскопические методы используются для определения структуры и функциональных групп в органических, металлоорганических и координационных соединениях [2]. Основным преимуществом этого метода является возможность зафиксировать короткоживущие промежуточные

продукты различных процессов [4]. Широкий спектр доступных методов (УФ-видимая/ближняя ИК, ЭПР и др.) способствует выявлению спектроскопических маркеров координационных соединений, которые могут быть использованы для будущей идентификации электронной структуры в неизвестных соединениях [5].

Раздел электрохимии является мощным научным инструментом для синтеза и получения *in situ* различных органических и неорганических соединений [74,75]. Кроме того, электроаналитические методы, такие как циклическая вольтамперометрия (ЦВА) или квадратно-волновая вольтамперометрия, являются фундаментальными методами для изучения электрохимических свойств и механизмов окислительно-восстановительных процессов электрохимически активных субстратов [76–79]. Контролируя потенциал, приложенный к рабочему электроду, можно отслеживать процессы переноса электронов и изучать кинетику механизмов реакций [80].

Сочетание электрохимии со спектроскопическими методами анализа открывает большие возможности для понимания электрохимического поведения окислительно-восстановительных соединений и для определения характеристик *in situ* электрохимически генерируемых соединений (рисунок 3) [78]. Спектроэлектрохимические методы особенно полезны для характеристики металлоорганических и координационных соединений, так как большинство этих комплексов можно легко электрохимически окислить или восстановить, воздействуя как на металлический центр, так и на лигандное окружение [3]. Изменение степени окисления металлического центра (или изменение электронной структуры лигандов) часто приводит к изменениям, связанным с процессом переноса заряда в комплексе.

**Рисунок 3.** Основные преимущества спектроэлектрохимического метода анализа [81].

В настоящее время с электрохимическими методами анализа сочетаются различные спектроскопические методы, такие как УФ-видимая/ближняя ИК [82,83], электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [5], инфракрасная и спектроскопия комбинационного рассеяния света [84,85], люминесценция [80] и другие [78]. Первые спектроэлектрохимические установки были в основном *ex situ* и требовали нескольких экспериментальных этапов: проведение электрохимического процесса, перенос раствора и спектроскопический анализ. В настоящее время разработанные методы *in situ* позволяют одновременно соотносить окислительно-восстановительные процессы и спектроскопический отклик.

Применение *in situ* спектроэлектрохимии в металлоорганической и координационной химии, часто подкрепленное квантовохимическими расчетами, позволяет более точно понять механизм и электронную структуру важных промежуточных соединений в различных каталитических превращениях [6].

Изучение электрохимических и спектроэлектрохимических свойств и механизмов окислительно-восстановительных процессов электроактивных металлоорганических комплексов может быть проведено с помощью циклической вольтамперометрии, которая является наиболее мощным и

широко используемым электроаналитическим методом анализа [86]. Данный метод находит применение во многих областях химии благодаря своей универсальности и экспериментальной простоте [87–89].

Поскольку большинство металлокомплексов являются электроактивными субстратами, метод циклической вольтамперометрии является важнейшим аналитическим инструментом [90]. Метод ЦВА позволяет изучать окислительно-восстановительные свойства исследуемого субстрата в широком диапазоне потенциалов [91]. Общая схема электрохимической ячейки для проведения ЦВА-измерений включает в себя рабочий электрод (обычно используется стеклоуглерод или инертный металл, такой как золото, платина) [92], противоэлектрод (обычно изготавливается из платины или стеклоуглерода) [93], электрод сравнения, трубки для инертного газа и магнитную мешалку (рисунок. 4) [91].

**Рисунок 4.** Электрохимическая ячейка для проведения ЦВА экспериментов [74].

Поскольку большинство металлокомплексов являются электроактивными субстратами, метод циклической вольтамперометрии имеет большое значение в металлоорганической химии. В обзорной статье Уильяма Э. Гейгера уделено большое внимание применению метода ЦВА для изучения электрохимических свойств соединений переходных металлов [90].

В металлоорганической и координационной химии для определения физико-химических характеристик новых комплексов используют УФ-видимые спектроскопические методы анализа. УФ-видимая-спектроскопия – это изучение взаимодействий между веществом и электромагнитным излучением в приложенном диапазоне длин волн. Ультрафиолетовая (УФ) часть электромагнитного спектра находится примерно в диапазоне 10-380 нм. Видимой областью называют диапазон 380–750 нм. Существует множество способов регистрации УФ-видимых спектров: спектры пропускания, отражения и фотолюминесценции (также известной, как флуоресценция и фосфоресценция) [94].

УФ-видимая-спектроскопия используется для мониторинга протекания реакции и определения стабильности металлоорганических соединений, образующихся в ходе эксперимента [95–98]. УФ-видимая-спектроскопия может быть использована для изучения каталитических процессов в органическом синтезе и оценки состава коллоидных систем [99–101].

Сегодня наряду с классическими методами металлоорганического синтеза используются экологически чистые и безопасные методы электрохимических реакций [102–108]. И для получения информации об образующихся короткоживущих и нестабильных форм в ходе электросинтеза исследователи применяют *in situ* спектроэлектрохимические методы анализа [109]. Спектроэлектрохимический анализ – один из единственных методов, который предоставляет возможность получить точную картину протекания электрохимических реакций и установить электронную структуру редокс-активных и радикальных металлокомплексных соединений [77,110,111].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – метод для изучения органических и металлокомплексных соединений с одним или несколькими неспаренными электронами. Основная концепция метода ЭПР и его применение были хорошо изложены в недавних обзорах и книгах [112,113]. Благодаря высокой чувствительности к парамагнитным частицам, ЭПР-спектроскопия широко используется для изучения окислительно-

восстановительных процессов и других сложных реакций во всех типах химических и биохимических систем с участием парамагнитных интермедиатов. Кроме того, ЭПР-спектроскопия может дать важные сведения о радикальных частицах, образующихся или расходующихся в ходе электрохимической реакции, что особенно полезно для изучения окислительно-восстановительных превращений комплексов переходных металлов.

Первый эксперимент, связанный с использованием метода ЭПР, был проведен Е.К. Завойским. Магнитные свойства атома в молекуле характеризуются его квантовым магнитным числом. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. Когда к атому прикладывается внешнее магнитное поле, энергетический уровень расщепляется на 2S + 1 подуровни (где S – суммарный спин в молекуле). Спектры ЭПР зависят от количества парамагнитных частиц. Площадь под кривой сигнала ЭПР является результатом двойного интегрирования первой производной регистрируемого пика, и интенсивность полученных ЭПР спектров зависят от спинового состояния образца, от времени релаксации и температуры [114].

Следует отметить, что значение g-фактора определяет положение сигналов в спектрах ЭПР. Зная экспериментальное значение частоты и напряженности постоянного магнитного поля, можно рассчитать g-фактор. Измерение его значения дает важную информацию о природе сигнала ЭПР. Важно, что для свободного электрона g = 2.0023. Отклонение g-фактора обусловлено действием анизотропных электромагнитных полей, расщеплением Зеемановских уровней во внешнем магнитном поле и другими процессами. Однако парамагнитные частицы часто содержат более одного неспаренного электрона (S > 1/2), особенно переходные металлы. В таких случаях спектры ЭПР зависят не только от Зеемановских взаимодействий, но и от взаимодействия неспаренных электронов с магнитным моментом ядер атомов, входящих в состав исследуемого комплекса [115].

*In situ* ЭПР-спектроэлектрохимический метод анализа часто используют для обнаружения парамагнитных комплексов и радикалов в ходе электроокислительных или электровосстановительных реакций [74,116–120]. Все эксперименты, связанные с ЭПР-спектроэлектрохимией проводятся в стандартных электрохимических условиях, в основном в потенциостатическом режиме. Однако можно также изменять потенциал рабочего электрода, что позволяет оценивать окислительно-восстановительные процессы методом ЭПР. Более подробную информацию о методе ЭПР можно найти в обзорах Дж. Вадхавана и Р. Комптона [121], а также А. Брюкнера [115].

В ЭПР-спектроскопии обычно используются полярные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве электродов в основном используются платиновые, золотые и алюминиевые проволоки диаметром не более 0.3 мм. Такой выбор обусловлен минимальным влиянием данного типа материала электродов на работу резонатора и отсутствием побочных сигналов в спектрах ЭПР. В качестве электрода сравнения (для контроля потенциала рабочего электрода в окислительно-восстановительных процессах) используется серебряная проволока (рисунок 5). Различные варианты ячеек для ЭПР-спектроскопии можно найти в статьях О. Рюдигера [122], М. Рёсслера [123] и М. Ньютона [124].

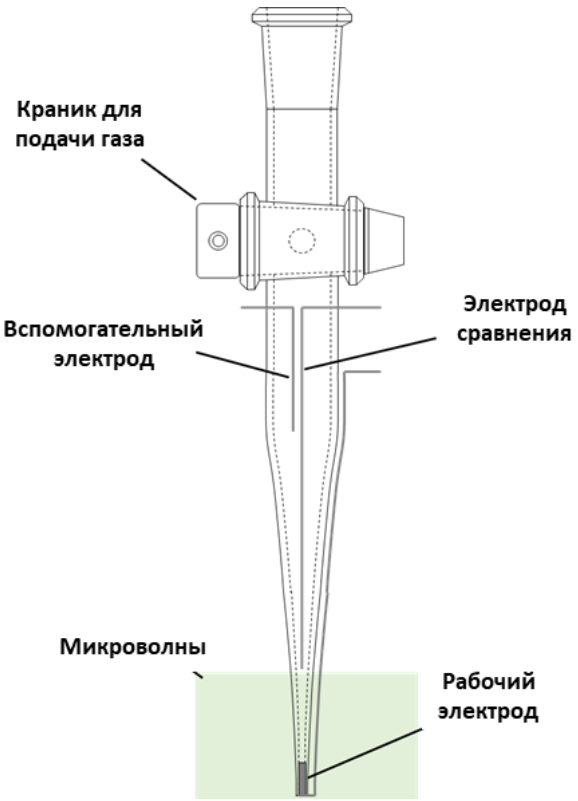



**Рисунок 5.** Пример ЭПР спектроэлектрохимической ячейки [81].

### *1.1.1 Электрохимические свойства пинцерных комплексов с редокс-инноцентными лигандами*

В научной статье Л. Лукони спектроэлектрохимическими методами анализа (ЦВА и ЭПР) была охарактеризована электронная структура пинцерных комплексов никеля на основе PCN пиразольного лиганда [(PCN)$Ni^{II}$X], где X = F (**1a**), Cl (**1b**), Br (**1c**), I (**1d**) [125,126] (рисунок 6). Электрохимическое окисление хлоридных **1b** и бромидных **1c** комплексов при потенциалах пика $A_2$ приводило к увеличению ЭПР сигнала с g-факторами 2.177 и 2.150 соответственно. В спектре ЭПР для бромидного **1c** комплекса наблюдалось сверхтонкое взаимодействие с расщеплением 58 Гс, который относится к изотопам $^{79}$Br и $^{81}$Br (I=3/2). Эта информация позволяет заключить, что пинцерные комплексы [(PCN)$Ni^{II}$Cl] и [(PCN)$Ni^{II}$Br] окисляются с образованием соответствующих производных [(PCN)$Ni^{III}$X]. В то время как полученные ЭПР спектры для фторидных **1a** и йодидных **1d** комплексов в процессе электрохимического окисления свидетельствуют об образовании

безгалогенидных форм никеля (III) с g-фактором 2.188, которые в свою очередь являются активными в процессе олигомеризации этилена.

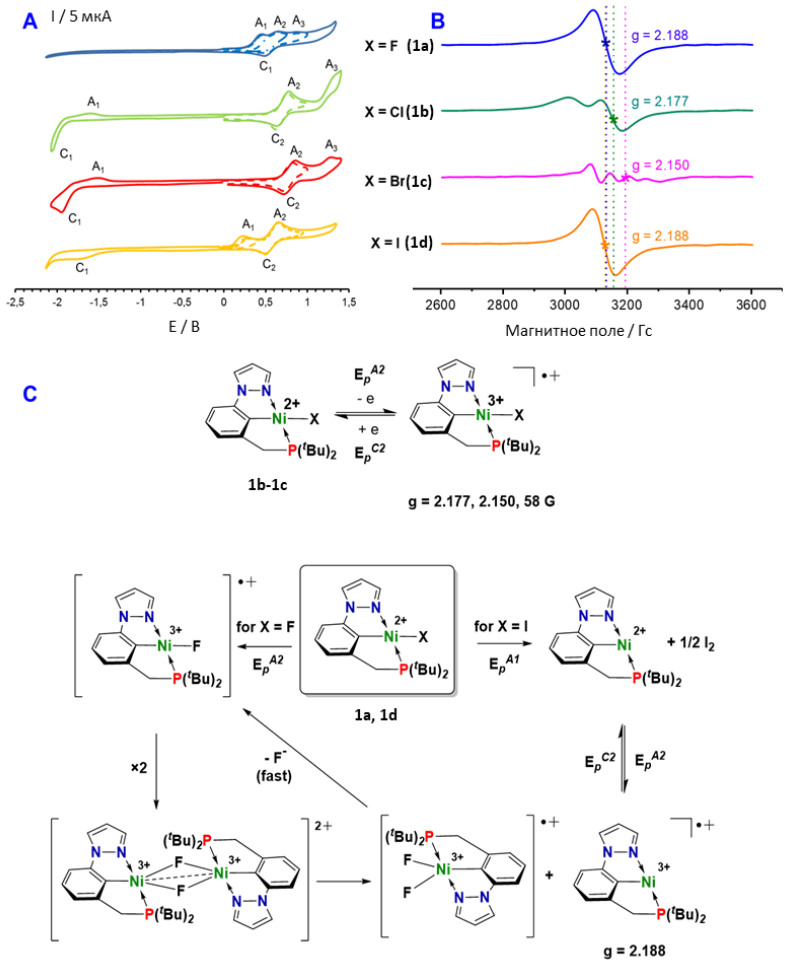



**Рисунок 6.** Спектроэлектрохимические свойства пинцерного комплекса никеля (II) с (PCN) пиразольным лигандом **1a**–**1d** [126].

Группой А. Моуса были получены аналогичные пинцерные комплексы никеля на основе несимметричного лиганда PCN [(PCN)NiX], где PCN = (1-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)-фенил)-N,N-диметил-метанамина), X = Cl или Br. Установлено что химическое окисление исследуемых комплексов галогенидом меди $CuX_2$, где X = Cl или Br приводит к высоковалентным парамагнитным дигалогенидным комплексам Ni (III), которые были подтверждены методом ЭПР-спектроскопии и успешно показали себя в реакции Хараша [127].

Научной группой Д. Заргаряна методом циклической

вольтамперометрии было установлено, что полученные комплексы **2a**–**2i** в основном имеют обратимый процесс окисления, а наличие донорных групп в ароматическом кольце в пинцерном комплексе никеля с POCOP лигандом снижает потенциал окисления на 200 мВ в случае 4-OMe (**2c**) заместителя, тогда как комплекс **2e** с 3-OMe заместителем оказывает меньшее влияние (рисунок 7) [128]. Аналогичное влияние заместителей на стабильность окисленных форм было рассмотрено для пинцерных комплексов никеля с PCP [129], POCOP [130], POCN [131] лигандами.

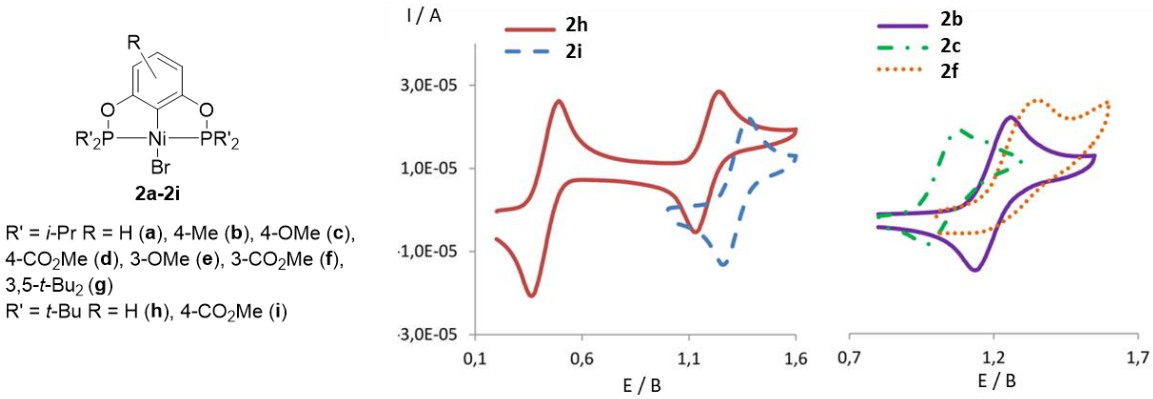



**Рисунок 7.** Исследование влияния заместителей на электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии [128].

Для симметричного пинцерного комплекса никеля (II) с PNP лигандом в статье С. Лапуанта методом ЦВА в комбинации с ЭПР-спектроскопией было установлено, что в процессе электрохимического и химического восстановления кобальтоценом комплексов, представленных на рисунке 8, характерна стабильная форма Ni (I) [132].

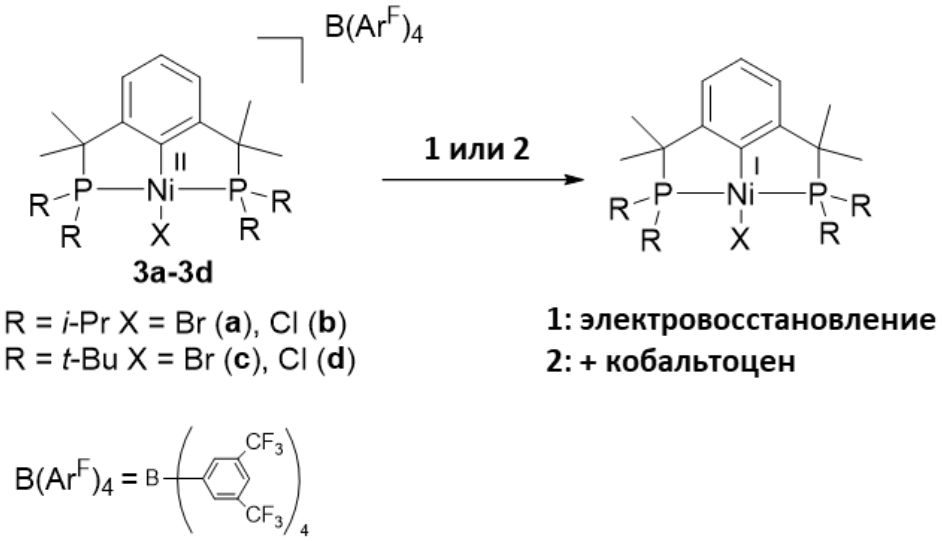



**Рисунок 8.** Электрохимическое и химическое окисление пинцерного комплекса **3a**–**3d**.

### *1.1.2 Электрохимические свойства пинцерных комплексов с редокс-неинноцентными/активными лигандами*

Редокс-активные лиганды длительное время находятся в центре внимания у исследователей координационной химии. Так, Х. Грей и его коллеги одни из первых в 1960-х годах рассматривали плоско-квадратные дитиоленовые комплексы кобальта [133] и никеля [134] с редокс-активными лигандами. К. Йоргенсен в 1966-ом году впервые использовал термин неинноцентные системы для галогенидных комплексов [135]. П. Чирик в своей работе подчеркнул, что современные электрохимические и спектроскопические методы анализа необходимы для представлений об электронной структуре комплексов переходных металлов [136].

Пример использования циклической вольтамперометрии для изучения электрохимических свойств металлоорганических соединений продемонстрирован на рисунке 9 для пинцерного комплекса на основе центрированного бис-фенолятного NHC лиганда [137]. Так, на ЦВА-кривой для комплекса **1a** в ДМФА наблюдали два пика окисления при потенциалах $E_1$ = +0.32 В и $E_2$ = +0.73 В (рисунок 9). Первый квазиобратимый пик окисления был отнесен к лигандному процессу, приводящему к образованию

феноксильного радикала, образование которого было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии. Исследование ЭПР при разных температурах выявило g-анизотропию, что говорит о неравномерном распределении неспаренного электрона и позволяет утверждать, что радикал преимущественно локализован на лигандном окружении. Второй пик окисления комплекса **1a** является необратимым и относится к образованию бис-феноксильного радикала.

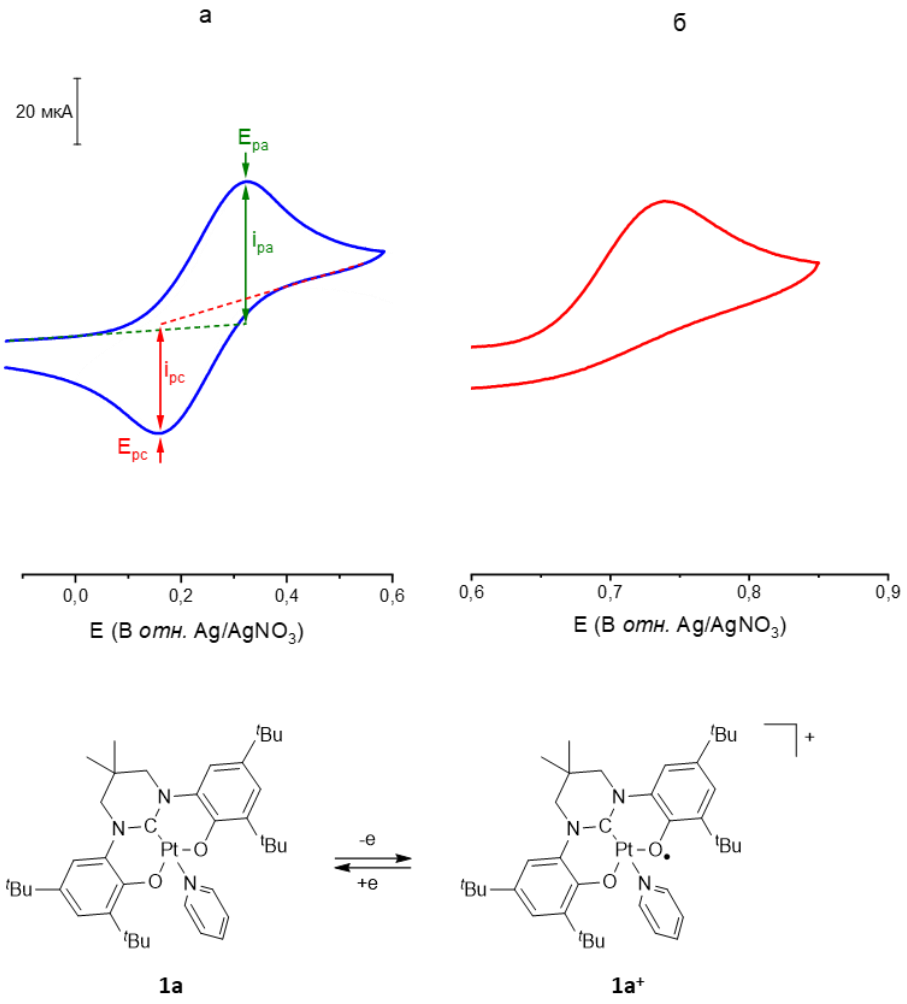



**Рисунок 9.** Исследование процесса электрохимического окисления комплекса **1a** методом ЦВА [137].

Методом УФ-видимой и ближней инфракрасной спектроэлектрохимии в представленной статье [138] изучили стабильность анион радикальных частиц пинцерных комплексов родия CNC типа с нафталин диимидным фрагментом. Установлено, что в ходе электрохимического восстановления образуется стабильная анион радикальная форма [Rh(CO)(CNC−NDI)], о чем

свидетельствуют новые пики поглощения в видимой области спектра, характерные для восстановленных комплексов данного типа. Учитывая данные о стабильности восстановленных форм пинцерного комплекса родия, полученные электрохимическими и спектроэлектрохимическими исследованиями, С. Вивас и др. использовали данный тип металлокомплекса в каталитическом процессе циклизации органических кислот.

В работе Ш. Госвами проведен анализ электрохимического и спектроэлектрохимического поведения рутениевого пинцерного комплекса NNN типа [$Ru^{II}$LQCl], где L = 2,6-бис(фенилазо)пиридин), Q = pcp: 2-(4-хлорфенилазо)пиридин (сильный π-акцептор) **2a**$^{+}$; bpy: 2.2'-бипиридил (умеренный π-акцептор) **2b**$^{+}$; acac$^{-}$: ацетилацетонат (сильный σ-донор) **2c**; и DTBCat$^{2-}$: 3,5-ди- *трет* -бутилкатехолат (сильный π-донор) **2d**, в зависимости от влияния дополнительного лиганда у металлического центра [139]. Установлено, что в ходе электрохимического восстановления комплексы имеют лиганд-центрированный характер, что подтверждается ЭПР-спектроскопией с g ~ 1.987. Таким образом спиновая плотность в основном локализована на лигандном окружении **2a**–**2d** (рисунок 10). Однако в ходе электрохимического окисления для соединений **2a** и **2b** протекает процесс Ru (II) → Ru (III) за счет сильных акцепторных лигандов.

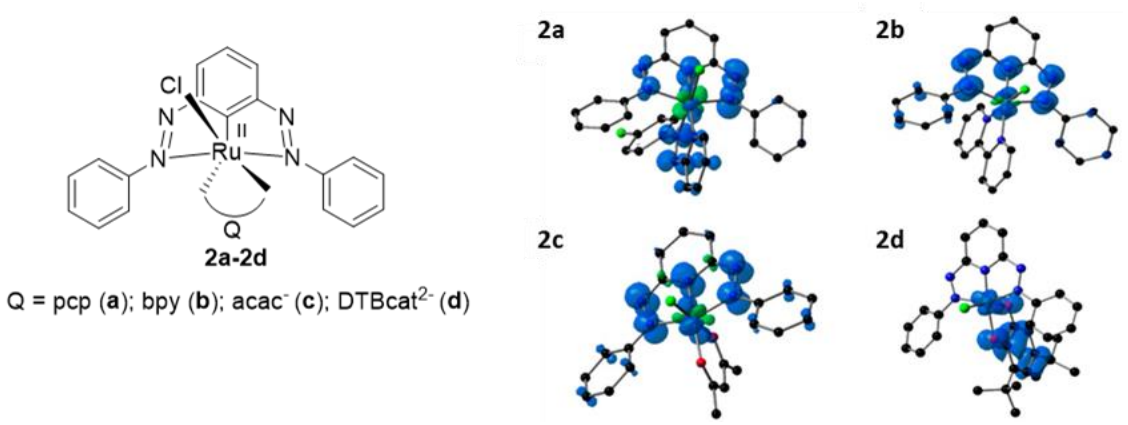



**Рисунок 10.** Спиновая плотность для восстановленных комплексов рутения **2a**–**2d** [139].

Для биядерного комплекса никеля с несимметричным PCN лигандом **3a**

в работе Д. Заргаряна и др. [120] методом ЭПР-спектроскопии было показано, что электрохимическое окисление проходит на металлическом центре с Ni (II) до Ni (III) с соответствующим значением g-фактора = 2.22, аналогично как и для ранее исследованных моноядерных пинцерных комплексов (POCN)$NiBr_2$ [140], (POCOP)$NiX_2$ [141], (PCP)$NiX_2$ [142]. Однако методом квантовохимических расчетов было обнаружено, что для окисленной формы **3a** спиновая плотность распределена неравномерно (72% на атоме Ni и 15% на атоме N), что говорит о неинноцентной системе данного комплекса (схема 1).

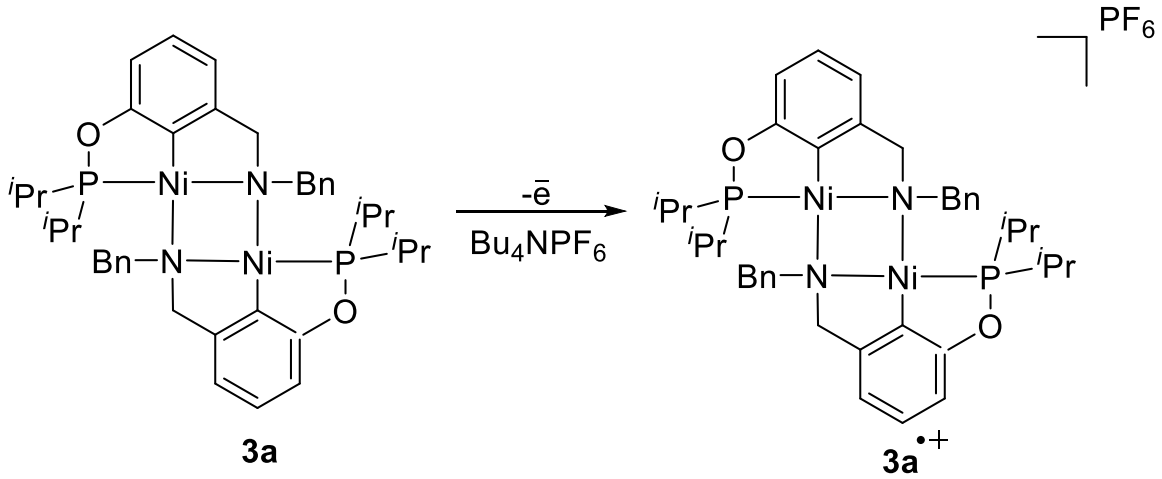



**Схема 1.** Окисление биядерного комплекса никеля **3a** [120].

В настоящее время редокс-активные лиганды на основе атома азота, получили существенно меньшее внимание исследователей по сравнению с их кислородсодержащими аналогами. Последние играют важную роль в каталитических и ферментативных процессах окисления [143,144]. Металл-координированные азотсодержащие радикалы демонстрируют большую стабильность по сравнению со свободными органическими азотсодержащими радикалами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных катализаторов. Комплексы с азотсодержащими донорными группами являются ключевыми промежуточными соединениями в реакциях каталитической функционализации углеводородов, азиридинирования олефинов и связанных с ними реакциях переноса нитрена и т.д. Для характеристики электронной структуры комплекса с азот содержащим лигандом обычно требуется сочетание

электрохимических методов чтобы сделать какие-либо выводы о местоположении неспаренного электрона у данных соединений.

Д. Миндиола и др. сообщили о получении пинцерного комплекса [(PNP)NiCl]OTf (**4a**), где PNP = N[2-P($CHMe_2$)$_2$-4-метилфенил]$_2$. На ЭПР спектрах для никелевого комплекса с PNP лигандом в X-диапазоне наблюдали сверхтонкие взаимодействия с g-фактором = 2.0238, который был отнесен к аминил-радикальному характеру (для пинцерных комплексов Ni (III)) показатель g-фактора находится в диапазоне 2.15–2.20 (схема 2). Квантовохимические расчеты для оптимизированной окисленной формы комплекса никеля показали 69 % спиновой плотности на аминильном фрагменте (32 % на атоме азота, 37 % в ароматических кольцах) и только 26 % на атоме никеля [145].

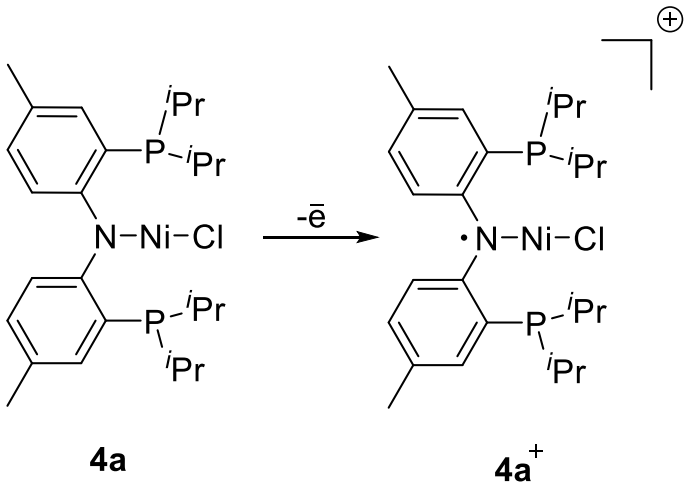
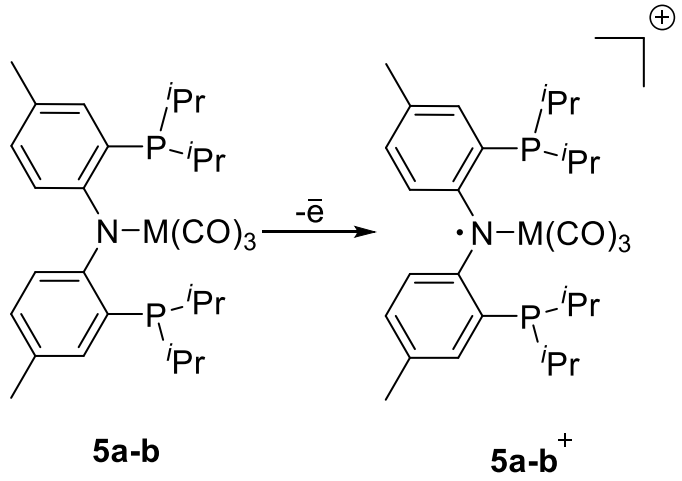



**Схема 2.** Окисление пинцерного комплекса никеля **4a** [145].

Научной группой Д. Ночера и др. были получены аналогичные пинцерные комплексы Mn и Re с бисфенолятным PNP лигандом [146]. На ИК спектрах разница валентных колебаний карбонильной группы между нейтральной и окисленной формой комплексов **5a**–**5b** незначительна $\Delta\nu \approx 30$–40 см$^{-1}$, что говорит о лиганд-центрированном радикальном характере. Полученные значения g-факторов 2.004 (Mn) и 2.013 (Re) методом ЭПР-спектроскопии, а также квантовохимические расчеты спиновой плотности для обоих соединений говорят, как и в случае пинцерного комплекса никеля [145],

о лиганд-центрированном радикальном характере (схема 3).




M = Mn (a); Re (b)

**Схема 3.** Окисление пинцерного комплекса никеля **5a**–**5b** [146].

Похожая неинноцентная система на основе никелевого пинцерного комплекса с фосфор- и азотсодержащим лигандом представлена в статье Л. Джонгблуда [147]. Никель-алкильные комплексы типа [(PNC)$Ni^{II}$(R)], где R = $CH_3$ или $CF_3$, в процессе электрохимического окисления образуют соединение никеля (III) с g-фактором = 2.25 и квантовохимические расчеты указывают на металл-центрированный характер окисленной формы комплекса. Для восстановленных форм комплекса **6a**–**6b** наблюдается неинноцентная система, для которой показатели g-фактора сместились за счет тонкого взаимодействия неспаренного электрона с лигандным окружением пинцерного комплекса **6a**–**6b** (рисунок 11).

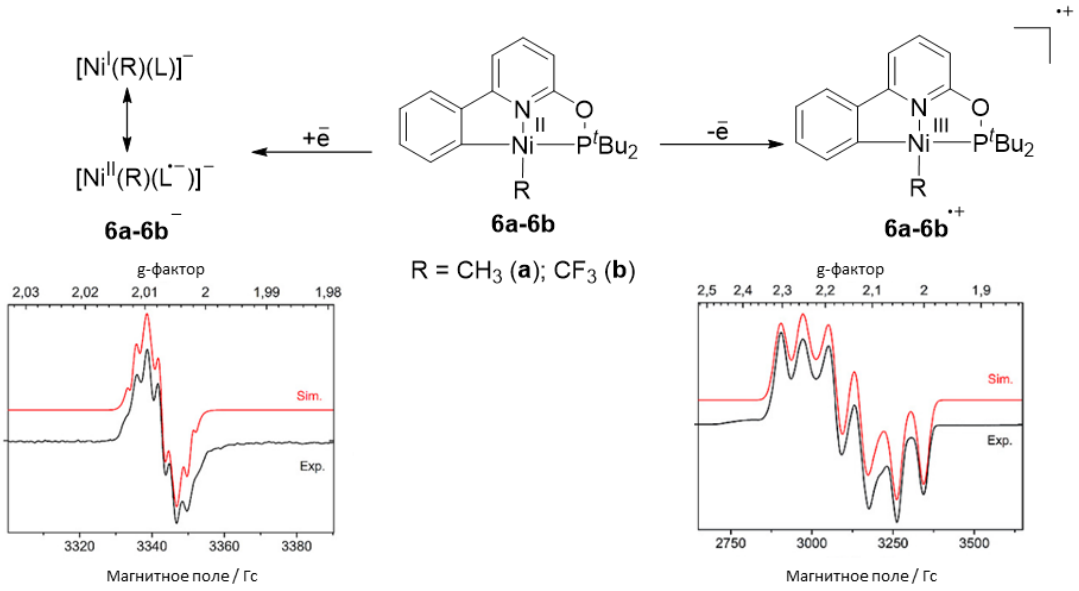



**Рисунок 11.** Окислительно-восстановительный процесс для пинцерных комплексов **6a**–**6b** и ЭПР спектры для комплексов **6a** [147].

Электрохимическое поведение биметаллических пинцерных комплексов подгруппы никеля (PNP)M-[линкер]-M(PNP), где M = Ni (**7a**), Pd (**7b**), Pt (**7c**), PNP = диариламидо/бисфосфиновый пинцерный лиганд опубликовано в статье Х. Ю [96]. Методом ЦВА было установлено, что исследуемые комплексы электрохимически активны и устойчивы в процессе электрохимического окисления, и для определения природы электронной структуры полученных радикальных форм научная группа Х. Ю использовала метод электронного парамагнитного резонанса. Полученные значения g-факторов разные для ряда комплексов $[Pt]^+ > [Ni]^+ > [Pd]^+$ g = 2.061, 2.052, 2.017 соответственно, что говорит о разной степени делокализации свободного электрона в биядерной системе комплекса, а также отражает степень перекрывания $d_\pi$ орбиталей металла и лиганда. Квантовохимические расчеты спиновой плотности для исследуемых окисленных соединений говорят о преимущественной локализации радикала на атоме азота пинцерного лиганда. На спектрах поглощения УФ-видимой-спектроскопии авторы статьи наблюдали адиабатический переход для окисленных соединений **7a**–**7c**, что позволило оценить степень делокализации свободного электрона методом Маркуса-Хаша (рисунок 12) [148].

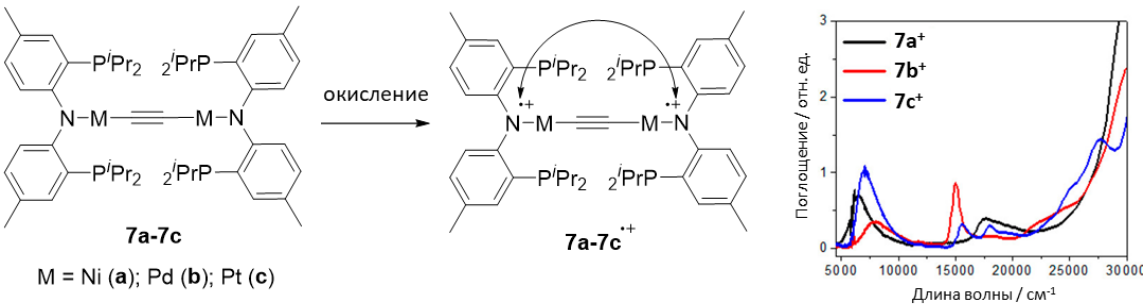



**Рисунок 12.** Окисление биядерных комплексов **7a**–**7c** и УФ-видимые спектры поглощения с адиабатическими переходами [96].

## 1.2 Реакционная способность пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе фосфор- и азотсодержащих лигандов

Поиск альтернативных каталитических систем и замена катализаторов на основе драгоценных металлов доступными, не уступающими в каталитической активности, является одной из ключевых задач современной металлоорганической химии.

### *1.2.1 Реакции кросс-сочетания*

За последние несколько десятилетий пинцерные комплексы переходных металлов нашли широкое применение во многих гомогенных каталитических системах [24,149–156]. Одним из основных применений комплексов данного типа являются каталитические реакции кросс-сочетания. Наиболее эффективными катализаторами реакции Сузуки-Мияуры являются комплексы переходных металлов с PCP лигандом, менее активны на основе PNP, SCS и NCN лигандов [157]. В литературе широко рассмотрены комплексы на основе никеля в реакциях кросс-сочетания за счет своей относительно высокой активности и дешевизны по сравнению с системами на основе платины или палладия [158–161].

Реакция Соногаширы является одной из ключевых реакций кросс-сочетания алкинов с арилгалогенидами в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе дорогостоящего палладия и платины [162–164]. В 2011 г. Г. Сюй и соавторы сообщили о каталитической реакции кросс-

сочетания Соногаширы на основе пинцерного комплекса никеля с POCOP лигандом **1a**–**1c** (схема 4) в присутствии алкилгалогенида и ацетилида лития [165]. В процессе присоединения алкилгалогенида к металлическому центру происходит окисление Ni (II) до Ni (IV), а последующее восстановительное элиминирование регенерирует комплекс с получением соответствующих органических продуктов **2a**–**2d** (выходы продуктов реакции кросс-сочетания указаны на схеме 4).

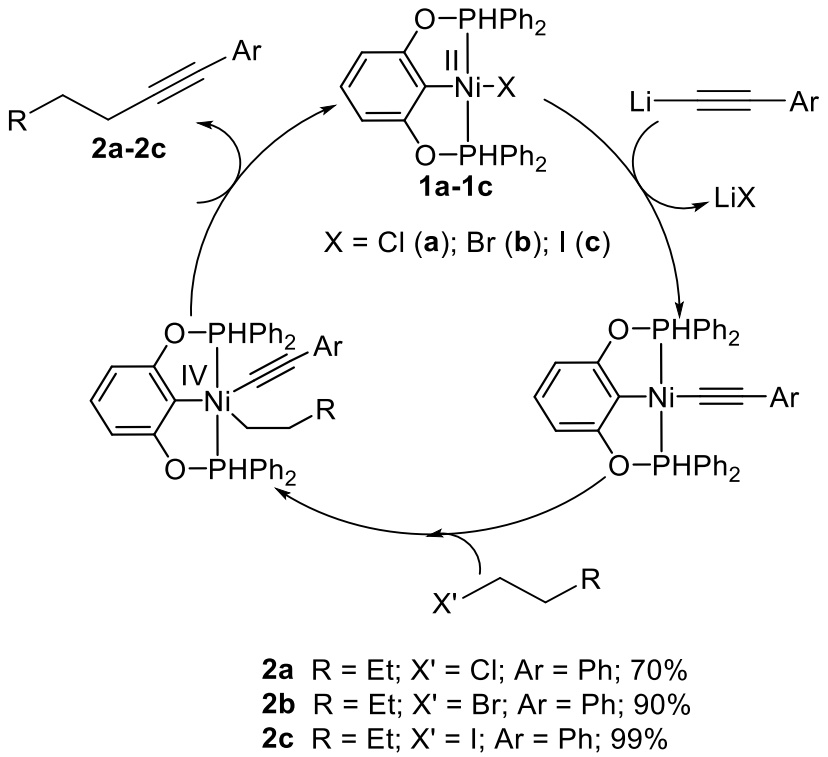



**Схема 4.** Каталитический цикл кросс-сочетания Соногаширы пинцерными комплексами никеля **1a**–**1c** [165].

В работе Дж. Мадера [10] рассмотрен механизм кросс-сочетания Сузуки-Мияуры пинцерными комплексами никеля (II) типа [NiX($^{Ph}$PNP)], где $^{Ph}$PNP = анион 2,5- бис (дифенилфосфинометил) пиррола, X = Cl (**3a**), Br (**3b**) в присутствии нуклеофила бороновой кислоты и арилгалогенидов. В каталитическом цикле (схема 5) приведен пример взаимодействия 4-OMePh с $PhB(OH)_2$ в присутствии катализатора **3a** или **3b**. Установлено, что промежуточным соединением в данном цикле кросс-сочетания является биядерный пинцерный комплекс никеля с $^{Ph}$PNP лигандом.

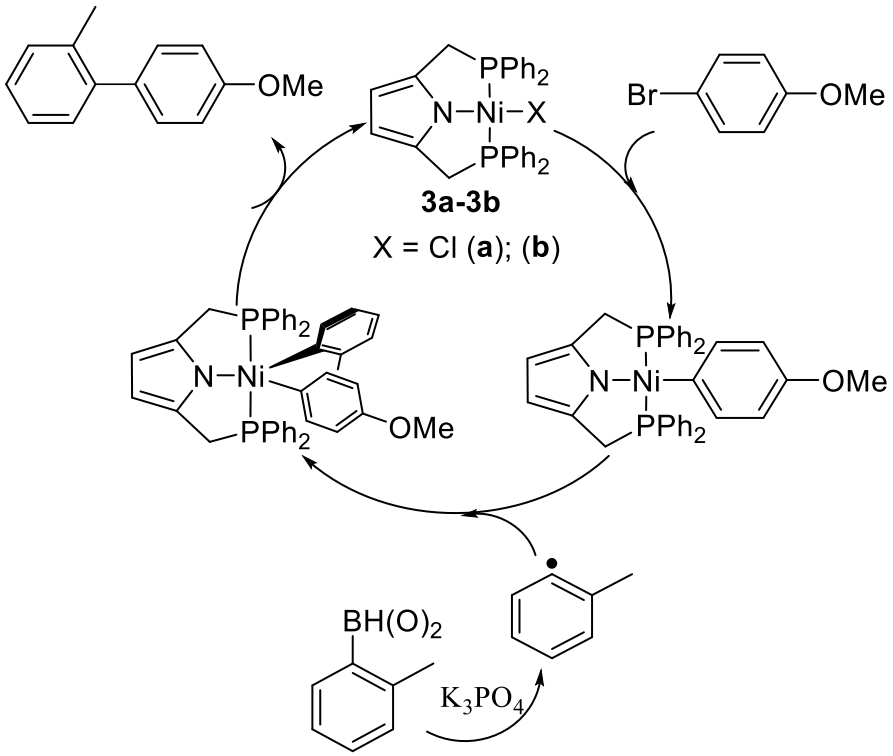



**Схема 5.** Механизм реакции кросс-сочетания комплексами [NiX($^{Ph}$PNP)] **3a**–**3b** с арильными субстратами [10].

Доктором Ху и его научной группой [166] была рассмотрена реакция образования связи углерод-углерод путем кросс-сочетания Кумада пинцерным комплексом никеля (II) на основе NNN лиганда, типа [($^{Me}$NNN)NiCl] (**4a**). Реакция сопровождалась окислительным присоединением алкил-магний бромида к металлическому центру с последующим кросс-сочетанием с образованием связи C–C (схема 6). Чуть позже был получен и протестирован в реакции кросс-сочетания Кумада аналог пинцерного комплекса [($^{Me}$NNN)NiCl] с заменой одной метил аминогруппы на пирролидиновую [167].

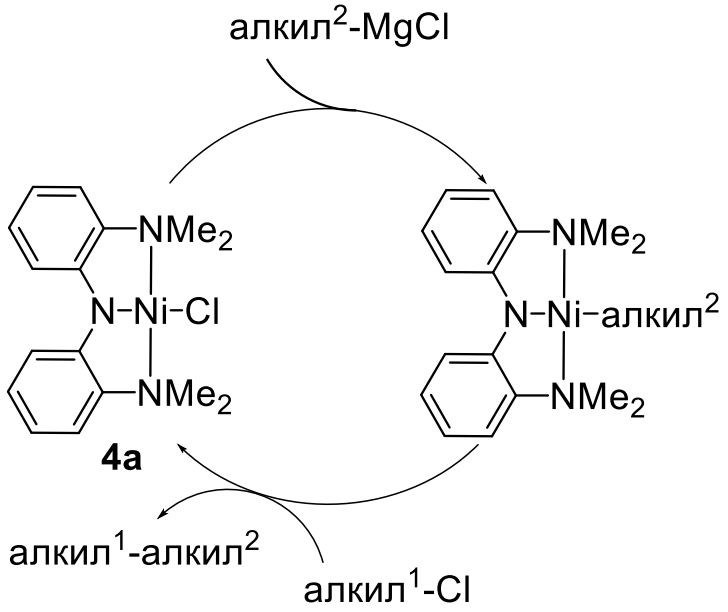
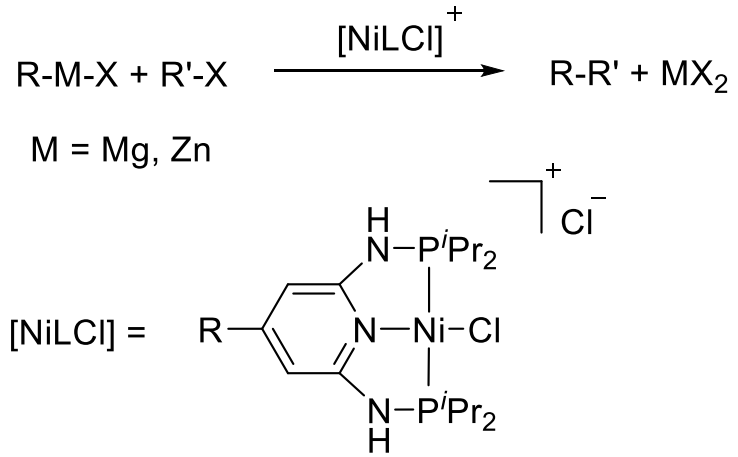



**Схема 6.** Реакция кросс-сочетания Кумада пинцерным комплексом [($^{Me}$NNN)NiCl] (**4a**) [166].

В работе М. Масталира и К. Киршнера [11] представлены результаты по получению и тестированию пинцерных комплексов Ni (II) с PNP триазиновым лигандом и разными заместителями **5a**–**5d** в качестве катализатора реакции кросс-сочетания Куманды-Корриу и Негиши (схема 7). Согласно полученным результатам, самым эффективным в обоих случаях оказался пинцерный комплекс **5d** за счет лучшей донирующей группы -$NMe_2$. Пинцерные комплексы данного типа на основе триазина недавно были использованы в качестве катализаторов кросс-сочетания Сузуки-Мияуры арил- и алкилгалогенидов [168], а триазиновые комплексы Fe с PNP лигандом в качестве катализаторов процесса алкилирования аминов спиртами [169]. Кроме того, этот тип лигандов в комплексе с кобальтом и марганцем был успешно применен Р. Кемпе и др. в качестве катализаторов процесса гидрирования карбонильных соединений [170,171], а также в процессах алкилирования аминов, амидов и сложных эфиров спиртами [172,173].




**5a-5d**

R = H (**a**); Me (**b**); Ph (**c**); $NMe_2$ (**d**)

**Схема 7.** Реакция кросс-сочетания Куманды-Корриу и Негиши катализируемая комплексами **5a**–**5d** [11].

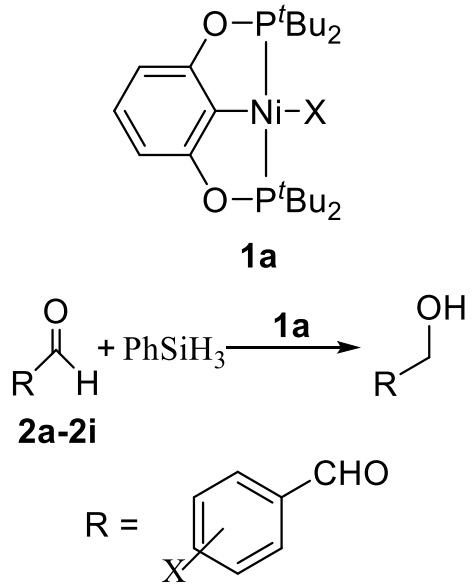
### *1.2.2 Реакции гидросилилирования*

Каталитическое гидросилилирование карбонильных соединений является одним из важнейших процессов в промышленной химической отрасли. В последнее время были предприняты значительные усилия по разработке новых каталитических систем на основе комплексов переходных металлов [174,175]. Среди многочисленных катализаторов переходных металлов первого ряда, используемых в этой области, комплексы подгруппы никеля играют важную роль и широко используются в каталитических реакциях гидросилилирования [176–181].

Платиновые катализаторы, такие как катализатор Шпайера [182] и комплекс Карстедта [183], чаще всего используются для реакций гидросилилирования алкенов из-за их высокой активности и селективности. Однако у данных типов катализаторов высокая стоимость производства, и поиск новых альтернатив на основе более доступных аналогов является ключевой задачей исследователей в этой области. Ряд катализаторов на основе железа и никеля показали хорошую эффективность и активность в процессе гидросилилировании алкенов [184–187]. В работе И. Буслова рассмотрена каталитическая активность пинцерного комплекса никеля с NNN лигандом в

процессе гидросилилирования $Ph_2SiH$ с непредельными углеводородами [16]. Установлено, что в присутствии катализатора [($MeN_2N$)Ni-OMe] были получены продукты со связью C–Si, имеющие высокий выход. Однако получить продукты гидросилилирования со спиртами, карбоновыми кислотами и алкилгалогенидами авторам статьи не удалось.

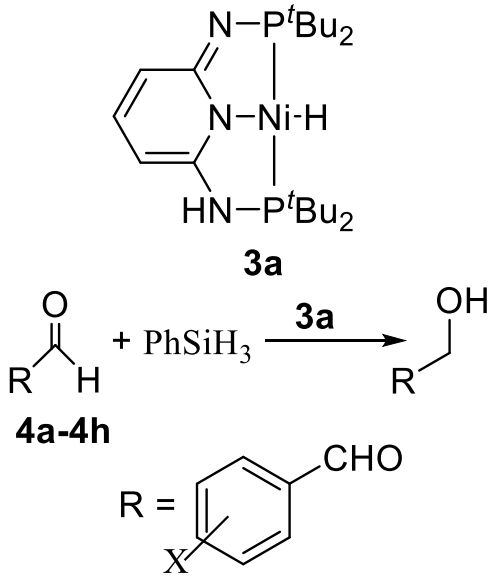
Гидридные пинцерные комплексы никеля на основе бис(фосфинитного) PCP лиганда прекрасно себя зарекомендовали в каталитических реакциях гидросилилирования альдегидов и кетонов, гидроборирования диоксида углерода [188–191]. Однако данные соединения легко окисляются на воздухе. Таким образом, научной группой Ц. Чанга была разработана серия новых пинцерных комплексов никеля на основе PCP лиганда с разными серосодержащими группами типа [2,6-($^t$Bu$_2$PO)$_2$C$_6$H$_3$]NiX, где (X = SH (**1a**); $SCH_2Ph$ (**1b**); SPh (**1c**); NCS (**1d**)) [14]. Доказано, что комплексы с SH (схема 8) группами активны в каталитическом процессе гидросилилирования альдегидов **2a**–**2i**, в то время как, комплексы с SPh, NCS группами неактивны в данном каталитическом процессе.




X = H (**a**); 4-MeO (**b**); 2-MeO (**c**); 4-Me (**d**);
4-F (**e**); 4-Cl (**f**); 2-Br (**g**); 2-F (**h**); 3-$NO_2$ (**i**)

**Схема 8.** Гидросилилирование альдегидов **2a**–**2i** катализатором **1a** [14].

Однако через 9 лет научной группой К. Хуана были разработаны гидридные пинцерные комплексы никеля на основе PNP лиганда с нуклеофильной иминной группой в боковом плече пинцерного лиганда [192]. Исследования каталитической активности в процессе гидросилилирования альдегидов **4a**–**4h** с $PhSiH_3$ в присутствии катализатора **3a** показали высокую каталитическую активность данного комплекса. Выход продуктов гидросилилирования составлял выше 80% (схема 9).

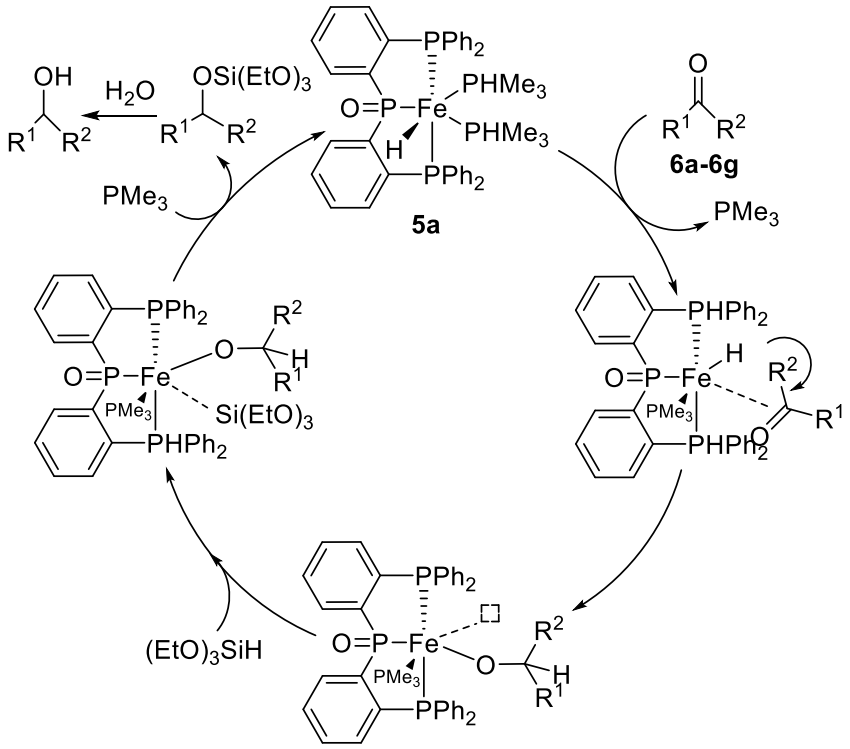



X = H (**a**); 4-Me (**b**); 3-Me (**c**); 2-MeO (**d**); 4-Cl (**e**); 4-Br (**f**); 2-$CF_3$ (**g**); 2-OH (**h**)

**Схема 9.** Гидросилилирование альдегидов **4a**–**4h** пинцерными катализаторами **3a** [192].

В том числе каталитическую активность процесса гидросилилирования альдегидов и кетонов пинцерными комплексами на основе переходных металлов исследовала научная группа С. Ци [15]. Было установлено, что пинцерные комплексы железа типа [PP(O)P]Fe(H)$(PMe_3)_2$ (**5a**) оказались более активными в процессе гидросилилирования кетонов **6a**–**6g** , чем их аналоги на основе никеля и кобальта, а основным продуктом данной реакции являлись ароматические спирты. Основываясь на предыдущих исследованиях каталитической активности пинцерных комплексах переходных металлов [193–195], авторами статьи был предложен каталитический цикл

гидросилилирования органических субстратов пинцерным комплексом железа (II) с PPP лигандом и пинцерными системами подгруппы никеля, который дает представление о протекании процесса гидросилилирования (схема 10).



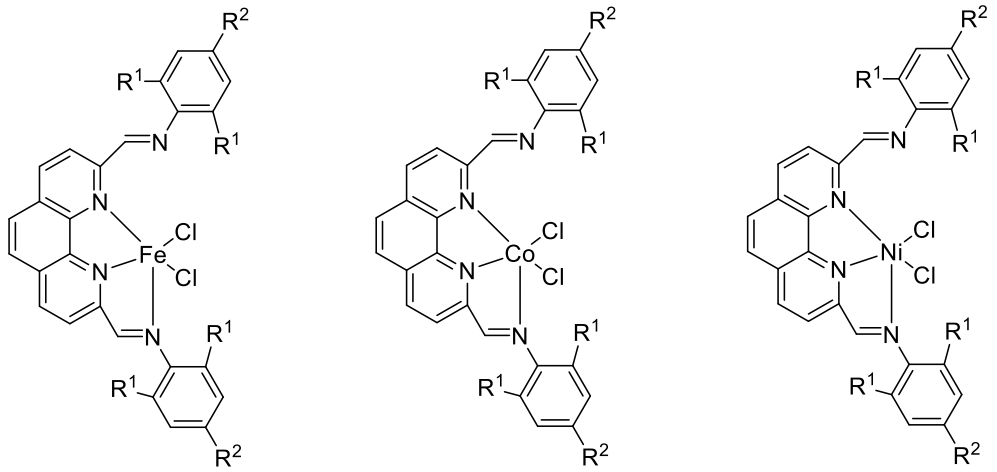

$R^2$ = Me $R^1$ = Ph (**a**); 4-FPh (**b**); Py (**c**);
4-ClPh (**d**); Nap (**e**); 4-OMePh (**f**)
$R^2$ = Ph $R^1$ = Ph (**g**);

**Схема 10.** Каталитический цикл гидросилилирования альдегидов **6a**–**6g** пинцерным комплексом железа **5a** [15].

### *1.2.3 Реакции олигомеризации этилена*

Олигомеризация этилена является одним из основных промышленных процессов получения линейных α-олефинов. В последнее десятилетие гомогенные комплексные каталитические системы полимеризации и олигомеризации этилена привлекли большое внимание как с фундаментальной, так и с промышленной точки зрения [196–198]. Успешно зарекомендовавшие каталитические системы Брукхарта на основе комплексов никеля в полимеризации органических субстратов возобновили интерес исследователей к комплексам никеля как к потенциальным катализаторам олигомеризации этилена [199–203].

Научной группой Л. Ванг были получены симметричные пинцерные комплексы железа **1a**–**1c**, кобальта **2a**–**2c** и никеля **3a**–**3c** на основе (NNN) 2,9-бис(имино)-1,10-фенантролинильного лиганда (рисунок 13) и протестированы в каталитическом процессе олигомеризации этилена в присутствии активатора метилалюмоксана [204]. В ряду протестированных комплексов самым активным оказался комплекс на основе никеля **3a** с показателем $3.3\times10^{6}$ (г×моль$^{-1}$×ч$^{-1}$).



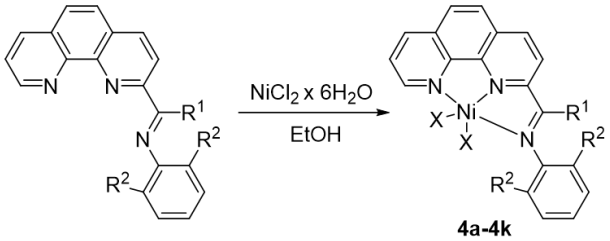

**1a**: $R^1$ = $^i$Pr; $R^2$ = H
**1b**: $R^1$ = Me; $R^2$ = H
**1c**: $R^1$ = Me; $R^2$ = Me

**2a**: $R^1$ = $^i$Pr; $R^2$ = H
**2b**: $R^1$ = Me; $R^2$ = H
**2c**: $R^1$ = Me; $R^2$ = Me

**3a**: $R^1$ = $^i$Pr; $R^2$ = H
**3b**: $R^1$ = Me; $R^2$ = H
**3c**: $R^1$ = Me; $R^2$ = Me

**Рисунок 13.** Пинцерные комплексы железа **1a**–**1c**, кобальта **2a**–**2c** и никеля **3a**–**3c** на основе (NNN) 2,9-бис(имино)-1,10-фенантролинильного лиганда [204].

Аналогичные комплексы на основе никеля и железа с (NNN) 2-имино-1,10-фенантролиновым лигандом были получены научной группой В. Сунь [12,205] и протестированы в гомогенной олигомеризации этилена в присутствии активатора МАО. На примере комплекса **4g** были подобраны условия проведения катализа (рисунок 14). В данной работе было показано, что повышение давления этилена резко повышает активность каталитической системы. А повышение температуры реакции привело к значительному снижению активности системы, в связи с предполагаемым разложением катализатора и меньшей растворимостью этилена в реакционной смеси.

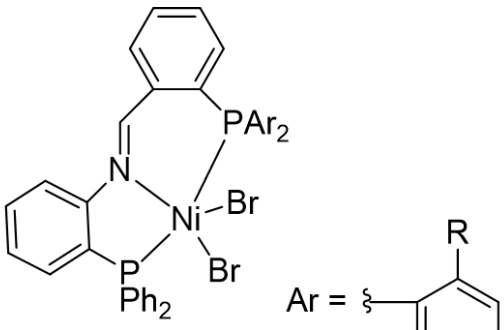



$R^1$ = H; $R^2$ = Me (**a**); Et (**b**); $^i$Pr (**c**); F (**d**); X = Cl
$R^1$ = Me; $R^2$ = Me (**e**); Et (**f**); $^i$Pr (**g**); X = Cl
$R^1$ = Ph; $R^2$ = Me (**h**); Et (**i**); $^i$Pr (**j**); X = Cl
$R^1$ = Me; $R^2$ = $^i$Pr; X = Br (**k**)

| Катализатор | MAO | P атм. | T $^0$C | TOF (г·моль$^{-1}$·ч$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| **4g** | 200 | 10 | 20 | $2.1\cdot10^5$ |
| **4g** | 200 | 20 | 20 | $2.49\cdot10^5$ |
| **4g** | 200 | 30 | 20 | $7.11\cdot10^5$ |
| **4g** | 100 | 30 | 20 | $5.78\cdot10^4$ |
| **4g** | 300 | 30 | 20 | $1.47\cdot10^5$ |
| **4g** | 200 | 30 | 30 | $1.86\cdot10^5$ |
| **4g** | 200 | 30 | 40 | $1.58\cdot10^5$ |

**Рисунок 14.** Получение пинцерных комплексов никеля **4a**–**4k** и тестирование при разных условиях в процессе гомогенной олигомеризации этилена [12].

В статье Дж. Хоу был получен ряд несимметричных фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов никеля с разными заместителями в присутствии активаторов MAO и $AlEtCl_2$ (рисунок 15) [206]. Установлено, что увеличение размера заместителя у арильной группы приводит к росту активности катализатора в гомогенной олигомеризации этилена как в присутствии MAO, так и в $AlEtCl_2$.




**5a-5e**

R = H (**a**); Me (**b**); OMe (**c**);
Et (**d**); $^i$Pr (**e**)

| Катализатор | MAO | T $^0$C | TOF (г·моль$^{-1}$·ч$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **5a** | 1000 | 20 | $3.16\cdot10^4$ |
| **5b** | 1000 | 20 | $3.94\cdot10^4$ |
| **5c** | 1000 | 20 | $5.58\cdot10^4$ |
| **5d** | 1000 | 20 | $7.72\cdot10^4$ |
| **5e** | 250 | 20 | $10.2\cdot10^4$ |
| **5e** | 500 | 20 | $11.4\cdot10^4$ |
| **5e** | 500 | 0 | $7.44\cdot10^4$ |
| **5e** | 500 | 40 | $3.52\cdot10^4$ |
| **5e** | 1000 | 20 | $9.33\cdot10^4$ |

**Рисунок 15.** Каталитическая активность пинцерных комплексов никеля **5a**–**5e** в присутствии MAO в процессе гомогенной олигомеризации этилена [206].

Научной группой С. Танг и др. [13] был получен ряд комплексов никеля

(II) с (ONN) 2-этилкарбоксилат-6-иминопиридиловыми лигандами с разными заместителями в лигандном окружении. При активации МАО данные комплексы проявляют каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена с выходом продукта олигомеров фракций $C_4$–$C_8$. В том числе доказано, что добавление $PPh_3$ приводит к повышению каталитической активности исследуемых пинцерных комплексов никеля примерно в 10 раз.

Совсем недавно были рассмотрены пинцерные комплексы никеля на основе (PCN) пиразольного лиганда типа ($^{pyr}$PCN)NiX, где ($^{pyr}$PCN) = 1-[3-[(ди-трет-бутилфосфино )метил]фенил]-1H-пиразол, X = F (**6a**), Cl (**6b**), Br (**6c**) и I (**6d**) [125]. Так, данный тип комплексов в присутствии активатора МАО способен катализировать процесс олигомеризации этилена с выходом продуктов олефинов ($C_4$–$C_{30}$) в соответствии с распределением длины цепи по Шульцу-Флори [105,207,208]. Селективность по α-олефинам была весьма скромной из-за протекания быстрого процесса изомеризации, типичного для катализаторов Ni (II) [105,196,209]. Предполагаемый механизм олигомеризации этилена комплексами **6a**–**6d** представлен на схеме 11.

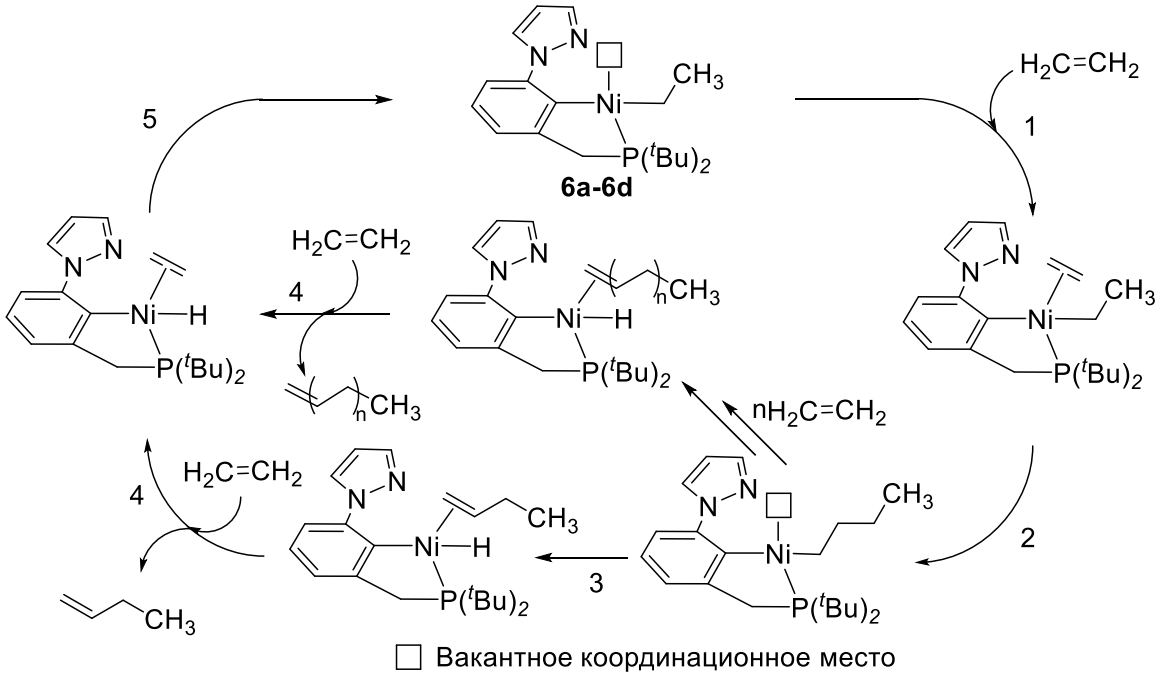



**Схема 11**. Каталитический цикл олигомеризации этилена предварительно активированными пинцерными комплексами **6a**–**6d** [125].

### *1.2.4 Реакции гидрирования*

Первые примеры каталитического гидрирования алкенов пинцерными комплексами переходных металлов на основе PNP лиганда были рассмотрены в работе Фрызука и др. в начале 1980-х годов [210–213]. Недавно сообщалось о многочисленных примерах каталитического гидрирования комплексами Ru, Ir, Os и Fe с PNP и PNN лигандами [31,214–218]. Например, пинцерные комплексы иридия на основе PNP лиганда являются катализаторами прямого гидрирования кетонов [219], иминов и гидрирования $CO_2$ [220] до формиата. Пинцерные комплексы Ru были исследованы в реакциях гидрирования кетонов [221], азидов [222] и дегидрирования спиртов [223]. Из всего многообразия пинцерных комплексов переходных металлов в процессе гидрирования органических субстратов пинцерные комплексы подгруппы никеля часто используют в данном процессе [224–226].

В работах Р. Баллока и К. Колтона представлены исследования по гетеролитической активации водорода комплексами никеля [227,228]. К. Хэнсон с научной группой [229] представили в своей работе каталитический цикл гидрирования алкенов пинцерными комплексами никеля. В том числе, был получен гидридный пинцерный комплекс никеля $[(PNHP^{Cy})Ni(H)]BPh_4$ (**1a**) и исследована его каталитическая активность в процессе гидрирования непредельными углеводородами и альдегидами (схема 12). Лучшие результаты в данном процессе были достигнуты со стиролом (**Sa**) со 100% выходом этилбензола, а также с 3,3-диметил-1-бутен (**Sc**) с образованием 97% 2,2-диметилбутана.

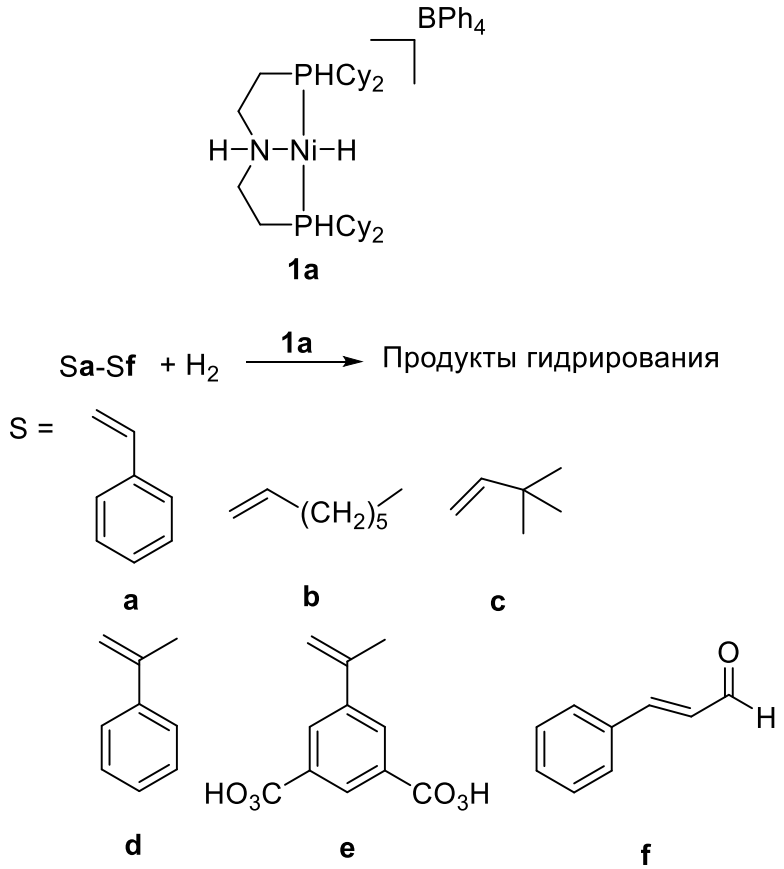



**Схема 12.** Реакция гидрирования органических субстратов **Sa**–**Sf** катализируемая комплексом **1a** [229].

Научной группой Х. Гуана были протестированы палладиевые пинцерные комплексы с PNP лигандом в процессе гидрирования фенилацетилена (схема 13(а)) [230]. Установлено, что в случае комплекса **2b** наблюдали увеличение конверсии фенилацетилена с выходом продукта стирола около 20%, что выше, чем у комплекса **2a** (6 %), однако ниже, чем у палладиевого комплекса **2c** (23%). Полученные метильные комплексы **2d**–**2f** оказались более эффективными катализаторами гидрирования дифенилацетилена, которые приводят к ряду органических производных (схема 13(б)).

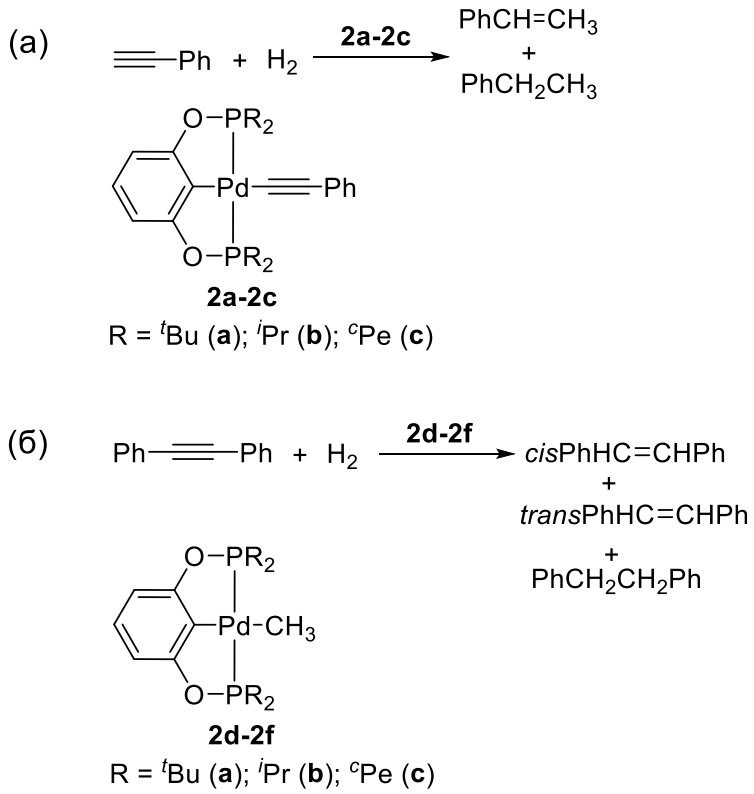



**Схема 13.** Реакция гидрирования органических субстратов катализируемая комплексами **2a**–**2c** (а) и **2d**–**2f** (б) [230].

### *1.2.5 Реакции медиаторных процессов*

Исследования в направлении электрокаталитического восстановления или окисления комплексами переходных металлов на основе малых молекул, таких как углекислый газ [231–238], молекулярный азот [232,239–241], молекулярный водород [242–245] и другие [246,247], в том числе органических субстратов [18,248–250] является одной из ключевых задач последнего десятилетия в виду многофункционального применения данного метода, а также чистого и безотходного процесса получения важных для промышленности продуктов [251–257]. Одними из основных проблем электрокаталитического восстановления или окисления катализируемых субстратов являются высокие показатели потенциалов на рабочем электроде, которые создают трудности в электрохимическом процессе. Таким образом, использование гомогенных окислительно-восстановительных катализаторов в качестве медиаторов, которые способствуют снижению кинетического

барьера активации, является одним из актуальных направлений в современной каталитической отрасли [258,259].

Фосфор- или азотсодержащие пинцерные комплексы подгруппы никеля часто используются в качестве медиаторов во многих каталитических системах, и их реакционная способность доказана физико-химическими методами анализа, в том числе электрохимическими [260–262]. Так, научной группой Дж. Терионом были получены фенантро- и пиреноаннелированные NHC пинцерные комплексы палладия **1a–1b,** и методом циклической вольтамперометрии было установлено, что в присутствии углекислого газа при потенциале восстановления комплекса происходит увеличение предельного тока, что указывает на активацию малой молекулы (рисунок 16) [263]. Последующее добавление трифторуксусной кислоты приводило к восстановлению углекислого газа до CO.

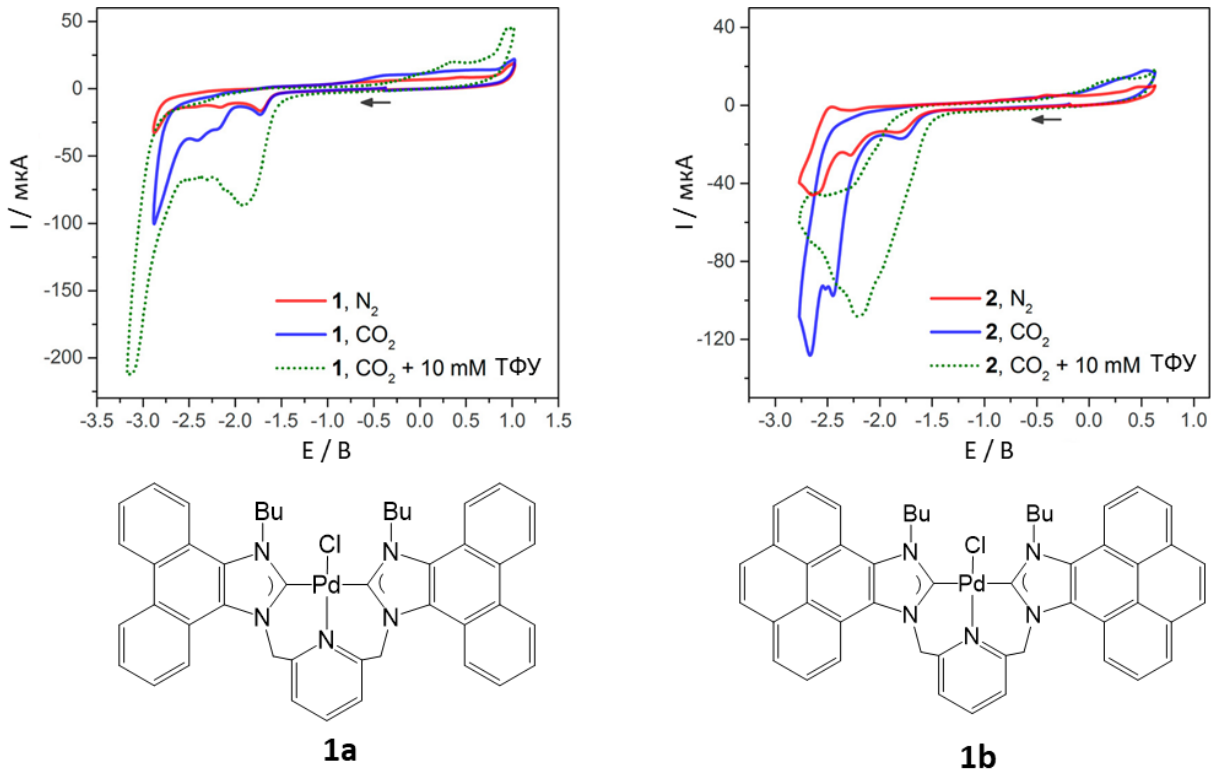



**Рисунок 16.** Циклическая вольтамперометрия комплексов **1a** и **1b** в присутствии инертного газа $N_2$ и $CO_2$ [263].

Спустя два года этой же научной группой была опубликована статья, где

рассматриваются новые пинцерные комплексы никеля, палладия и платины на основе бис(N-гетероциклического карбенового) лиганда [264]. При потенциостатическом режиме проводили электрохимическое генерирование восстановленных форм исследуемых комплексов в присутствии углекислого газа и трифторуксусной кислоты, что привело к образованию углекислого газа с выходом 4 % для никелевого, 31 % для палладиевого и 7 % для платинового комплексов.

Стоит отметить, что благодаря методу циклической вольтамперометрии возможно рассчитать каталитическую активность используемого комплекса в электрохимическом процессе [137,265]. В статье Р. Нараянана и др. рассматривается электрокаталитический процесс восстановления углекислого газа пинцерными комплексами никеля типа $Ni(NNN)X_2$, где X = Cl (**2a**) или Br (**2b**), а NNN = *N*, *N'*-(2,6-диизопропилфенил)бис-альдиминопиридин методом ЦВА и по формуле 1 рассчитали активность комплекса в данном процессе [266].

$$\boldsymbol{TOF} = \frac{\boldsymbol{Fvn_p{}^3}}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\boldsymbol{0{,}4463}}{\boldsymbol{n_{cat}}}\right)^{\boldsymbol{2}}\left(\frac{\boldsymbol{i_{cat}}}{\boldsymbol{i_p}}\right)^{\boldsymbol{2}} \quad (1)$$

$F$ – постоянная Фарадея (96 485 А×с×моль$^{-1}$), $R$ – газовая постоянная (8.314 Дж моль$^{-1}$×К), $T$ - температура (К), $v$ – используемая скорость сканирования (мВ×с$^{-1}$), $n_p$ – число электронов, участвующих в некаталитической окислительно-восстановительной реакции и $n_{cat}$ – число электронов, участвующих в каталитическом окислительно-восстановительном превращении.

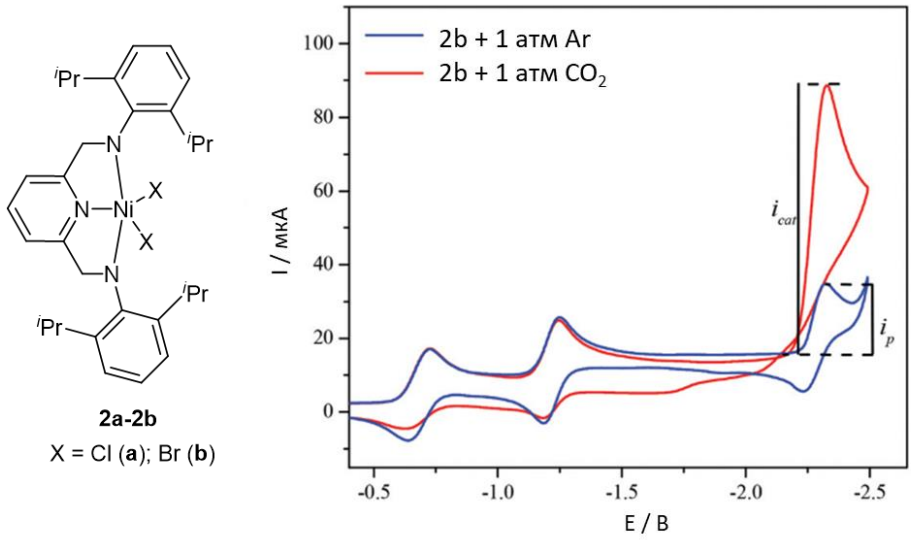



**Рисунок 17.** ЦВА комплекса **2b** в присутствии Ar и $CO_2$ [266].

О. Лука с соавторами [267] исследовали электрохимическое восстановление протонов ранее полученными пинцерными комплексами никеля PCP типа [52,268]. На схеме 14 показан каталитический цикл восстановления протона в присутствии комплекса никеля в ацетонитриле в присутствии соляной кислоты. Доказано, что каталитически активной частицей является сольватная форма комплекса, которая в дальнейшем претерпевает электрохимическое восстановление и протонирование. В 2012 году научной группой О. Луки была опубликована работа с исследованием электрокаталитической активности пинцерного комплекса никеля с NNN лигандом в процессе протон-электронного переноса и продемонстрирован механизм, подкрепленный ЦВА и квантовохимическими расчетами [269].

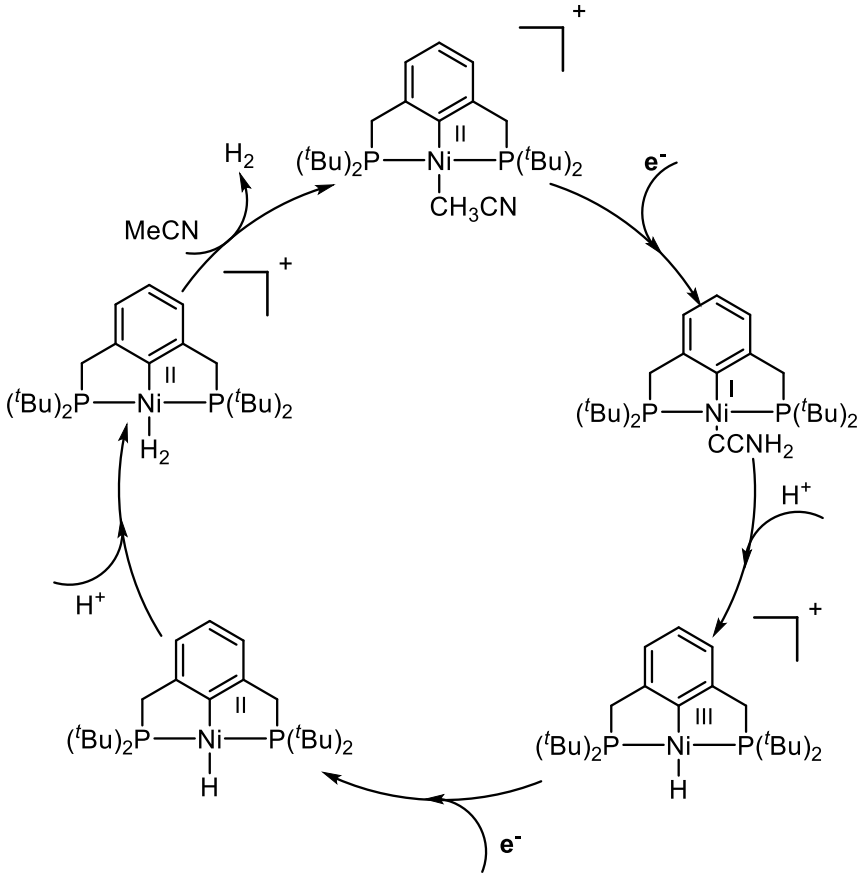



**Схема 14.** Каталитический цикл восстановления водорода пинцерным комплексом никеля PCP типа [267].

Научной группой С. Хайнса представлены исследования электрокаталитического окисления органического спирта (бензилового спирта) пинцерным комплексом кобальта на основе бис(2-дифенилфосфиноэтил)фенилфосфинового лиганда [270]. Установлено, что исследуемый комплекс кобальта электрохимически окисляет органический спирт при потенциале –0.63 В с TON = 19.9, что ниже, по сравнению с пинцерными комплексами железа [271] и никеля [272] соответственно. На схеме 15 представлен каталитический цикл, сформированный на базе кинетических и теоретических исследований. Предположительно, в ходе электроокисления пинцерным комплексом кобальта образуется альдегид.

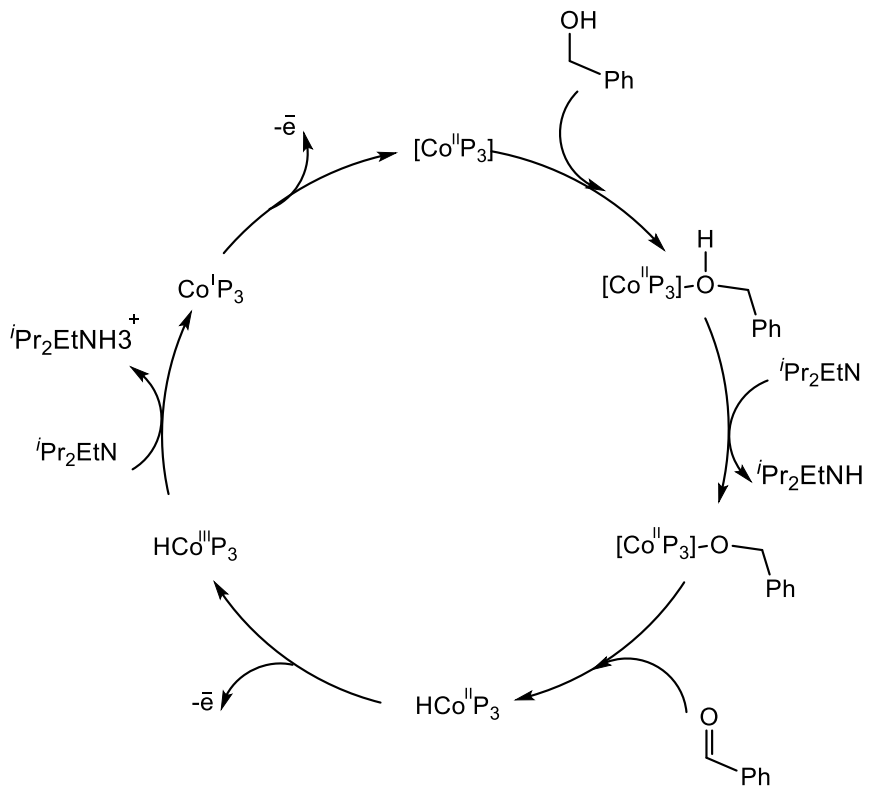



**Схема 15.** Каталитический цикл электроокисления бензилового спирта пинцерным комплексом кобальта [270].

Еще одним важным каталитическим процессом для водородной энергетики, является процесс дегидрирования муравьиной кислоты комплексами переходных металлов [273–276]. Данный процесс широко исследовался с использованием катализаторов как на основе драгоценных металлов [277,278], так и на более доступных аналогах железа [279], никеля [280] и алюминия [281]. Группой К. Леско и др. была исследована каталитическая активность пинцерного комплекса никеля с PNP лигандом в процессе дегидрирования муравьиной кислоты. Методом циклической вольтамперометрии показано, что исследуемый комплекс Ni (I) устойчив, за счет наличия квазиобратимых пиков восстановления при потенциале –0.99 В, что является ключевым фактором активной формы каталитически активного комплекса на основе переходного металла (схеме 16) [282].

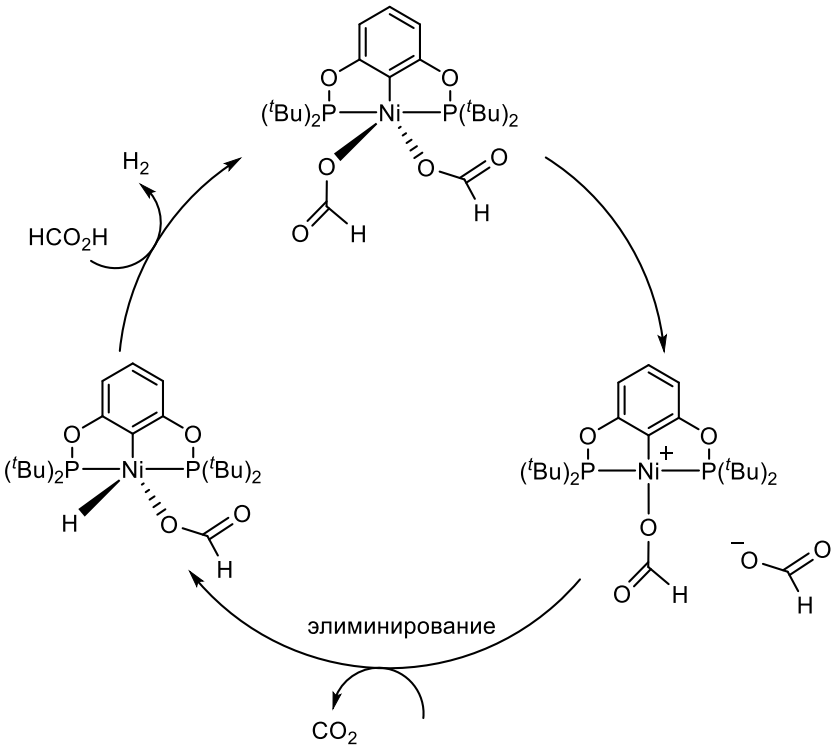



**Схема 16.** Каталитический цикл дегидрирования муравьиной кислоты пинцерным комплексом никеля на основе PNP лиганда.

Этаноламин (ЭА) активно используется в разных сферах промышленности, включая улавливание $CO_2$ на угольных электростанциях [283–287] и производство бытовой химии, ингибиторов коррозии, полирующих составов и лекарственных препаратов [20,288–293]. При этом применение ЭА приводит к образованию отходов с высокой концентрацией этого вещества, что представляет опасность [294,295]. Поэтому важно найти эффективные методы переработки ЭА. Радикальное окисление этаноламина является одним из результативных методов переработки данного органического субстрата [296–298].

Электрохимическое окисление аминов является эффективной альтернативой традиционным химическим методам, которая предоставляет возможности для синтеза и модификации разнообразных полезных химических веществ, применимых в фармацевтической и агрохимической промышленности [299]. Тем не менее, стоит отметить, что прямое электрохимическое окисление может привести к пассивации электрода из-за

образования полимерной пленки, что негативно влияет на эффективность процесса [137]. Для решения этой проблемы предлагается использовать метод непрямого электрохимического окисления с участием медиаторного переноса электрона, который оказался эффективным способом предотвращения пассивации электрода [300]. Кроме того, использование окислительно-восстановительных медиаторов позволяет снизить избыточный потенциал, необходимый для окисления аминов.

Научной группой Д. Яхварова было проведено исследование в направлении электрокаталитического окисления алифатического амина (этаноламина) пинцерным комплексом платины на основе NHC-бис(фенолятного) лиганда [137]. Процесс медиаторного каталитического окисления органического субстрата оценили методом циклической вольтамперометрии с возрастающим количеством этаноламина. Добавление органического субстрата приводило к исчезновению обратимости в области потенциалов для окисления пинцерного комплекса и увеличению предельного тока (до концентрации 0.24 М этаноламина). Полученные результаты свидетельствуют о протекании электрокаталитического медиаторного процесса в присутствии пинцерного комплекса платины.

# 2. Экспериментальная часть

## 2.1 Подготовка к эксперименту и исходные вещества

Все эксперименты, связанные с приготовлением исходных реагентов, с проведением химических реакций и проведением электрохимических исследований, проводили в инертной атмосфере ($N_2$) с использованием стандартной системы Шленка. N,N-Диметилформамид (ДМФА) сушили над гидридом кальция, очищали тройной вакуумной перегонкой и хранили в атмосфере азота. Тетрагидрофуран (ТГФ) и диэтиловый эфир ($Et_2O$) предварительно держали над гидроксидом калия с последующей перегонкой над гидридом кальция и хранили над молекулярными ситами 4Å. Очистка толуола проводилась перегонкой над натрием в присутствии небольшого количества бензофенона. Пентан очищали дистилляцией над гидридом кальция. Абсолютирование этанола (EtOH) проводили двойной перегонкой над натрием.

Коммерчески доступные реагенты: $NEt_3$, безводный $NiBr_2$, AgF, MAO (метилалюмоксан, 7 масс. % в толуоле), раствор метиллития (3.1 M в диэтоксиметане), раствор бромистого метилмагния (3 M в диэтиловом эфире) были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. [*n*$Bu_4N$][$BF_4$] (98%) был приобретен у фирмы Acros Organics.

Пинцерные комплексы **5**–**7** [301,302], [$Pd(MeCN)_4$][$BF_4$] [303] и [Fc][$BF_4$] [304] были получены по литературным методикам.

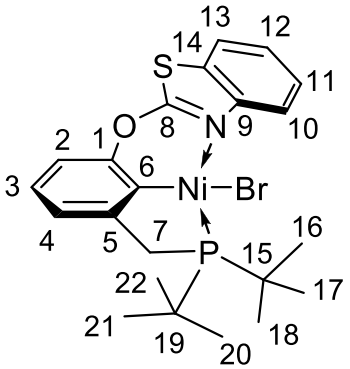
$CD_2Cl_2$ и ТГФ-d8 (Aldrich) хранились над 4 Å молекулярными ситами и перед использованием дегазировались тремя циклами.

## 2.2 Методика синтеза

### *2.2.1 Синтез комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiBr (1)*

К раствору $^{BzTz}$(H)PCN (0.15 г, 0.38 ммоль) в сухом и дегазированном толуоле (25 мл) добавляли $NEt_3$ (0.08 мл, 0.58 ммоль) и безводный $NiBr_2$ (0.12 г, 0.58 ммоль). Реакционную смесь затем перемешивали с обратным

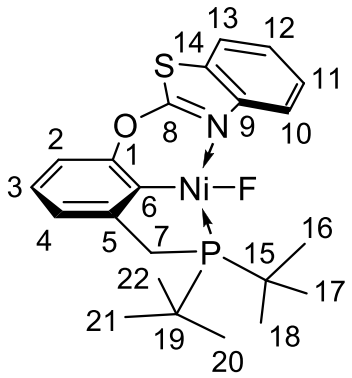
холодильником в течение 24 часов. После охлаждения раствор фильтровали для удаления образовавшегося осадка, полученный раствор упарили над вакуумом. Осадок желто-оранжевого цвета промывали пентаном 3 раза. Выход продукта 0.150 г, 77%. Оранжевые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путём медленного испарения раствора комплекса **1** в смеси растворителей ТГФ/EtOH.




ЯМР $^{31}P\{^{1}H\}$ (161 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 87.7 (с). $^{1}H$ ЯМР (400 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 1.52 (д, $^{3}J_{PH}$ = 13.2 Гц, 18H, P-C $(CH_3)_3$, H $^{16,17,18,20,21,22}$), 3.13 (с, 2H, Ar-$CH_2$-P, $H^{7}$), 6.79 (м, $^{1}H$, CH Ar, $H^{2}$), 7.01-6.93 (2H, CH Ar, $H^{3,4}$), 7.33 (м, 1H, CH Ar, $H^{12}$), 7.43 (м, 1H, CH Ar, $H^{11}$), 7.64 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Гц, 1H, CH Ar, $H^{13}$), 8.63 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Гц, 1H, CH Ar, $H^{10}$). $^{13}C\{^{1}H\}$ ЯМР (100 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 29.6 (P-C$(CH_3)_3$, $C^{16,17,18,20,21,22}$), 36.3 (д, $^{1}J_{PC}$ = 13.8 Гц, P-C $(CH_3)_3$, $C^{15,19}$), 36.5 (д, $^{1}J_{PC}$ = 29.1 Гц, Ar-$CH_2$-P, $C^{7}$), 112.9 (CH Ar, $C^{2}$), 121.3 (д, $^{3}J_{PC}$ = 14.7 Гц, CH Ar, $C^{4}$), 121.8 (CH Ar, $C^{13}$), 125.5 (CH Ar, $C^{12}$), 125.6 (CH Ar, $C^{11}$), 125.7 (CH Ar, $C^{10}$), 126.4 (CH Ar, $C^{3}$), 129.7 (C Ar, $C^{14}$), 131.9 (д, 3 Дж PC = 27.1 Гц, C H Ar, C 6 ), 146.6 ( C Ar, C 9 ), 152.9 (д, $^{3}J_{PC}$ = 16.2 Гц, C Ar, $C^{5}$), 156.6 (C Ar, $C^{1}$), 168.6 (C Ar, $C^{8}$). ЭА, рассчитано (%) для $C_{22}H_{27}BrNNiOPS$ (523.09): C, 50.51; H, 5.20; N, 2.68. Найдено C, 50.60; H, 5.25; H, 2.75.

### *2.2.2 Синтез комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiF (2)*

AgF (0.1 г, 0.76 ммоль) добавляли к раствору комплекса **1** (0.1 г, 0.19 ммоль) в сухом и дегазированном толуоле (10 мл). Полученную смесь перемешивали при 60°C в течение ночи. После этого охлажденный раствор фильтровали для удаления образовавшегося осадка, который в дальнейшем промывали несколько раз толуолом (по 10 мл). После упаривания растворителя получили бледно-желтый порошок комплекса **2** с выходом 85%. Оранжевые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным испарением раствора комплекса **2** в растворителе ТГФ.




$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 84.3 (д, $^2J_{PF}$ = 20 Гц). $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (376 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ –348.0 (д, $^2J_{FP}$ = 20 Гц). $^1H$ ЯМР (400 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 1.54 (с, 18H, P-C($CH_3$)$_3$, $H^{16,17,18,20,21,22}$), 3.32 (д, $^2J_{PH}$ = 9.4 Гц, 2H, Ar-$CH_2$-P, $H^7$), 6.67 (м, 1H, CH Ar, $H^2$), 6.86 (м, 1H, CH Ar, $H^4$), 6.95 (м, 1H, CH Ar, $H^3$), 7.32 (м, 1H, CH Ar, $H^{12}$), 7.39 (м, 1H, CH Ar, $H^{11}$), 7.65 (м, 1H, CH Ar, $H^{13}$), 8.67 (м, 1H, CH Ar, $H^{10}$). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (100 МГц, $CD_2Cl_2$, 293 К): $\delta$ 29.6 (P-C($CH_3$)$_3$, $C^{16,17,18,20,21,22}$), 36.3 (д, $^1J_{PC}$ = 13.8 Гц, P-C($CH_3$)$_3$, $C^{15,19}$), 36.5 (д, $^1J_{PC}$ = 29.1 Гц, Ar-$CH_2$-P, $C^7$), 112.9 (CH Ar, $C^2$), 120.7 (CH Ar, $C^4$), 120.8 (CH Ar, $C^{13}$), 123.8 (CH Ar, $C^{10}$), 124.8 (CH Ar, $C^{12}$), 125.2 (CH Ar, $C^3$), 125.7 (д, $^3J_{PC}$ = 27.1 Гц, CH Ar, $C^6$), 126.0 (CH Ar, $C^{11}$), 128.4 (C Ar, $C^{14}$), 146.4 (C Ar, $C^9$), 154.2 (д, $^2J_{PC}$ = 17.2 Гц, C Ar, $C^5$), 157.7 (C Ar, $C^1$), 169.4 (C Ar, $C^8$). ЭА, рассчитано (%) для $C_{22}H_{27}FNNiOPS$ (462.19): C, 57.17; H, 5.89; N, 3.03. Найдено C, 57.20; H, 5.93; H, 3.00.

### *2.2.3 Электрохимическое генерирование комплекса (PNP)PdH (8)*

Электрохимическое генерирование гидридного комплекса **8** проводилось в ячейке с разделением катодного и анодного пространства с пористой керамической мембраной (DURAN, размер пор 3 Å). В качестве катода использовали платиновую пластину площадью 50 см$^2$, в качестве анода использовали стеклоуглерод (рабочая поверхность 50 см$^2$). К раствору [Pd(MeCN)$_4$][BF$_4$] (0.057 г, 0.13 ммоль) в ДМФА (9 мл) добавляли приготовленный раствор лиганда PN(H)P (0.055 мг, 0.13 ммоль) в ДМФА (9 мл) в присутствии фонового электролита [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] ($1\times10^{-1}$ М). Полученную реакционную смесь помещали в катодное пространство электрохимической ячейки. В анодной области был раствор с фоновым электролитом [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] ($1\times10^{-1}$ М) в ДМФА. Электрохимическое генерирование проводили в потенциостатическом режиме при потенциале равном –1.80 В (относительно электрода сравнения Ag/AgNO$_3$) 298 К. Цвет

раствора в катодном пространстве изменился с фиолетового до желто-коричневого с выходом продукта 68 %.

## 2.3 Физико-химические методы исследования

### *2.3.1 Элементный анализ*

C-, H-, N- анализ выполнен на приборе «Carlo Erba Model 1106 elemental analyzer». Образцы соединений (1–10 мг) помещали в атмосфере сухого азота в специальные алюминиевые гильзы, которые после заполнения были герметично запрессованы для определения массы навески.

### *2.3.2 Масс-спектрометрия*

ГХ-МС (газовая хромато-масс-спектрометрия) анализы проводили на системе GC 7890–MSD 5977B (Agilent, США), оснащенной капиллярной колонкой HP-5MS Ultra Inert (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, пленка (5%-фенил)-метилполисилоксана 0.50 мкм); Agilent, США). Вещества идентифицировали с помощью программы масс-спектрального поиска NIST (Национальный институт стандартов и технологий, США), версия 2.2.

### *2.3.3 ЯМР-спектроскопия*

Спектры ЯМР для комплексов **1**–**2** и **5**–**8** записаны на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400 МГц. Химические сдвиги для спектров $^{1}H$ и $^{13}C$ выражаются в миллионных долях (м.д.) относительно тетраметилсилана (SiMe4) и калибруются по резонансу остаточных атомов водорода дейтерированного растворителя. Химические сдвиги для спектров $^{31}P\{^{1}H\}$ приведены относительно 85% $H_3PO_4$.

### *2.3.4 Электрохимические исследования*

Концентрация комплексов **1**–**2** и **5**–**8**, исследуемых методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), составляла $5\times10^{-3}$ М в полярном растворителе ДМФА и $[n\mathrm{Bu}_4\mathrm{N}][\mathrm{BF}_4]$ ($1\times10^{-1}$ М) использовался в качестве

электролита. Объем рабочего раствора составлял 5 мл. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного азота в трехканальной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим, вспомогательным и электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод с рабочей поверхностью 3.14 мм$^2$. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока диаметром 1 мм. В качестве электрода сравнения использовали $Ag/AgNO_3$ ($1\times10^{-2}$ М раствор в $CH_3CN$) ($E^0(Fc^+/Fc)$ = +0.24 В). Значения потенциалов пересчитывали по внешнему стандарту $Fc^+/Fc$. Поверхность стеклоуглеродного электрода полировали пастой из оксида алюминия толщиной 0.05 мкм. ЦВА-кривые регистрировали при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ с помощью потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США). Прибор состоит из измерительного блока и компьютера DellOptiplex 320 с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200.

### *2.3.5 Спектроэлектрохимические исследования*

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на спектрометре Bruker Elexsys E-500 с использованием модуляции поля 100 кГц и микроволн X-диапазона. Все эксперименты проводились в атмосфере инертного газа азота ($N_2$) в стеклянной ячейке, оснащенной системой из трех электродов. В качестве катода использовалась платиновая пластина с рабочей площадью 10 мм$^2$, а в качестве вспомогательного электрода - платиновый анод. Серебряная проволока служила электродом сравнения. Концентрация исследуемых комплексов **1**–**2** и **5**–**8** составляла $5\times10^{-3}$ М в растворителе ДМФА (5 мл) с [*n*$Bu_4N$][$BF_4$] ($1\times10^{-1}$ М) в качестве электролита.

УФ-видимые-спектроэлектрохимические исследования проводились на спектрофотометре SPELEC UV-VIS Instrument (200–900 нм, Metrohm, Швейцария) в закрытой кварцевой спектроэлектрохимической ячейке диаметром 10 мм с разделением электродных пространств при температуре 293 К. Источниками УФ- и видимого излучения служили галогенная и

дейтериевая лампы. В анодном пространстве использовали полупрозрачный сетчатый Pt-электрод длиной 25 мм и толщиной 1 мм, в катодной области использовали Pt-проволоку длиной 30 мм и толщиной 1 мм, в качестве электрода сравнения серебряную проволоку длиной 25 мм и толщиной 1 мм. Концентрация исследуемых комплексов **5**–**8** составляла $5\times10^{-4}$ М в растворителе ДМФА в присутствии [*n*$Bu_4N$][$BF_4$] ($1\times10^{-1}$ М) в качестве фонового электролита. Объем рабочего раствора (анодного пространства) составлял 1.5 мл, катодного пространства – 2 мл.

### *2.3.6 Фотофизические исследования*

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ELEXSYS E580 (Bruker, Германия), работающем в X-диапазоне с частотой модуляции 100 кГц. Спектрометр был оснащен стандартным резонатором ER4118MD5 серии flexline. Резонатор был помещен в криостат CF935 (Oxford). Эксперименты проводились при температуре окружающей среды и 80 К. Температура контролировалась с помощью терморегулятора ITC503 (Oxford). Обработка спектров ЭПР проводилась с помощью компьютерной программы XESR. Для светового возбуждения использовали импульсный Nd:YAG лазер LQ629 (Solar LS, Беларусь) с частотой 100 Гц. Лазер дополнительно оснащен оптическим параметрическим осциллятором LP603 (Solar LS, Беларусь) с возможностью варьирования частоты лазера в диапазоне 210–2500 нм. Моделирование ЭПР спектров проводилось с помощью программы EasySpin [305].

### *2.3.7 Вычислительные методы*

Оптимизация геометрии и расчеты свободной энергии Гиббса (25 °C, 1 атм) для всех комплексов, продуктов, промежуточных и переходных состояний проводились с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP [306–308] в сочетании с набором базисов LANL2DZ и связанным с ним ECP [309] (для Ni, P, S) и набором базисов

Даннинга D95 (для O, N, C и H). Эффекты растворителя учитывались непосредственно с помощью континуальной модели самосогласованного поля реакции (SCRF) с ε= 2.3741 (толуол). Все расчеты проводились с использованием программы Gaussian 09. Спектры поглощения рассчитывали с использованием приближения Тамма-Данкоффа (TDA-B3LYP/def2-TZVP). Расчеты g-фактора и показатели абсорбции (A) проводились в рамках B3LYP/IGLO-III. Использовалась обработка оператора спин-орбитальной связи SOMF(1X). Для всех атомов были рассчитаны три вклада в константу сверхтонкого взаимодействия (изотропный контактный член Ферми, спиновая дипольная часть и вклад второго порядка, возникающий из-за спин-орбитальной связи). Все расчеты проводились с помощью пакета ORCA (версия 4.0) [310].

### *2.3.8 Рентгеноструктурный анализ*

Данные рентгеноструктурного анализа для комплексов **1**–**2** были получены при низкой температуре (T = 100 или 150 K) на дифрактометре Bruker APEX-II CCD с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения (λ = 1.5418 Å). Полученные структуры расшифрованы с использованием прямого метода Sir2014 [311], а уточнения проводились методом наименьших квадратов по $F^2$, реализованные программой SHELXL-2018. Неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении, тогда как атомы водорода фиксировались в расчетных положениях и уточнялись изотропно. Геометрические расчеты структур комплексов **1**–**2** выполнены с помощью программы PARST97 [312]. Графические структуры комплексов построены с помощью программы ORTEP3 [313]. Кристаллографические данные приведены в таблице 1.

Данные рентгеноструктурного анализа для комплекса $\mathbf{8}^{\bullet+}$ получены при температуре 100 K на дифрактометре Bruker D8 QUEST с PHOTON II CCD (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия) с использованием графитового монохроматора $Cu_{K\alpha}$ (λ = 0.71073 Å) и ω-сканирования. Анализ полученных монокристаллов комплекса $\mathbf{8}^{\bullet+}$ проводили с использованием программы

SADABS. Структуры были расшифрованы программой SHELXT [314]. Неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении. Кристаллографические данные приведены в таблице 2.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные для комплексов **1**–**2**.

| | **1** | **2** |
|---|---|---|
| CCDC номер | 2036081 | 2036082 |
| Формула | $C_{22}$ $H_{27}$ Br N Ni O P S | $C_{22}$ $H_{27}$ F N Ni O P S |
| Молекулярный вес | 523.09 | 462.18 |
| Температура [K] | 100(2) | 105(2) |
| Кристаллическая система<br>Пространственная группа | Моноклинная<br>$P\ 2_1/n$ | Триклинная<br>$P\bar{1}$ |
| $a$ [Å] | 8.9250(8) | 6.7155(3) |
| $b$ [Å] | 12.7319(11) | 10.9709(5) |
| $c$ [Å] | 19.9314(17) | 15.3741(5) |
| $\alpha$ [°] | 90 | 99.8380(10) |
| β [°] | 93.144(3) | 99.8830(10) |
| γ [°] | 90 | 102.3900(10) |
| $V$ [Å$^3$] | 2261.4(3) | 1064.20(8) |
| Z, $D_c$ [g cm$^{-3}$] | 4, 1.536 | 2, 1.442 |
| Коэффициент поглощения [мм$^{-1}$] | 4.932 | 3.116 |
| $F$(000) | 1072 | 484 |
| Размер кристалла [мм] | 0.01×0.01×0.02 | 0.2×0.3×0.4 |
| Θ интервал [°] | 4.122-72.496 | 6.542-72.499 |
| GOF в $F^2$ | 1.055 | 1.037 |
| Данные/ограничения/параметры | 4461 / 0 / 259 | 4168 / 0 / 259 |
| Конечные $R$ индексы [I>2σ($I$)] | R1 = 0.0592,<br>wR2 = 0.1562 | R1 = 0.0271,<br>wR2 = 0.0693 |
| $R$ индексы (по всем параметрам) | R1 = 0.0610,<br>wR2 = 0.1599 | R1 = 0.0276,<br>wR2 = 0.0696 |
| $\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å$^{-3}$] | 0.725 и −0.877 | 0.350 и −0.532 |

**Таблица 2.** Кристаллографические данные для окисленного комплекса **8**.

| **Формула** | **$C_{26}H_{41}BF_4NP_2Pd$** |
|---|---|
| Молекулярный вес | 622.79 |
| Температура [K] | 100(2) |
| Кристаллическая система<br>Пространственная группа | Моноклинная<br>*C*2/c |
| *a* [Å] | 27.222(3) |
| *b* [Å] | 15.3858(14) |
| *c* [Å] | 24.528(2) |
| *α* [deg] | 90 |
| β [deg] | 112.515(3) |
| γ [deg] | 90 |
| *V* [Å$^3$] | 9490.1(16) |
| *Z*, $D_c$ [г см$^{-3}$] | 4, 1.406 |
| Коэффициент поглощения [мм$^{-1}$] | 0.732 |
| *F*(000) | 4160 |
| Размер кристалла [мм] | 0.030×0.021×0.015 |
| Θ интервал [°] | 1.6-30.7 |
| GOF в $F^2$ | 1.16 |
| Данные/ограничения/параметры | 14288/47/585 |
| Конечные *R* индексы, [$I>2\sigma(I)$] | $R_1$ = 0.1820, w$R_2$ = 0.3703 |
| *R* индексы (по всем параметрам) | $R_1$ = 0.2038, w$R_2$ = 0.3847 |
| $\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å$^{-3}$] | 4.36 и −4.79 |

## 2.4 Каталитические испытания

Каталитические испытания процесса олигомеризации этилена проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 75 мл с магнитной мешалкой и электронным датчиком давления. В колбе Шленка предварительно был подготовлен комплекс ($5\times10^{-6}$ моль) в 30 мл толуола. Затем добавляли $2\times10^{-3}$ моль активатора - метилалюмоксан МАО (7 мас. % алюминия в толуоле). Полученный раствор переносили под инертной атмосферой в автоклав. Затем реакционную установку взвешивали и в реакторе создавали давление этилена, равное 14 бар. Процесс гомогенной

олигомеризации этилена проводили в течение 35 минут при комнатной температуре (25–30 °C), а этилен непрерывно подавался в автоклав для обеспечения постоянного давления. После завершения каталитического процесса автоклав охлаждали до –20 °C при перемешивании, а затем выпускали непрореагировавший этилен. Катализатор деактивировали 2 мл 5% раствора HCl в метаноле. Автоклав снова взвешивали для определения количества продукта олигомеризации, на основании которого рассчитывали активность катализатора, используя уравнение (2):

$$TOF = \frac{m_{\text{олигомер}}}{M_{\text{олигомер}} \times n_{Ni} \times t} \quad (2)$$

где $m_{\text{олигомер}}$ – масса олигомеров, г; $M_{\text{олигомер}}$ – молярная масса этилена, 28 г×моль$^{-1}$; $n_{Ni}$ – количество комплекса, $5\times10^{-6}$ моль; t – время реакции, 35 мин. Активность олигомеризации TOF выражается как количество этилена, прореагировавшего с одним молем комплекса в час. Продукты, образующиеся в процессе гомогенной олигомеризации этилена анализировали методом ГХ-МС. Константу Шульца-Флори α определяли по данным ГХ-МС (сигналы $C_6$-, $C_8$- и $C_{12}$-олефинов) и калибровки по смесям гексена-1 (97 %, ACROS Organics), октена-1 (99+ %, ACROS Organics) и додекена-1 (93-95 %, ACROS Organics).

# 3. Обсуждение результатов

Получение новых фосфор и азотсодержащих пинцерных комплексов на основе переходных металлов в том числе подгруппы никеля и исследование их структуры, а также электрохимического поведения в окислительно-восстановительных процессах является актуальной задачей в современной металлоорганической химии.

## 3.1 Исследование структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов

Был получен и охарактеризован новый несимметричный пинцерный комплекс никеля ($^{BzTz}$PCN)NiBr (**1**), где $^{BzTz}$PCN = 2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол в результате прямой реакции безводного $NiBr_2$ с несимметричным пинцерным лигандом $^{BzTz}$(H)PCN в толуоле при перемешивании в течение 24 ч (схема 17).

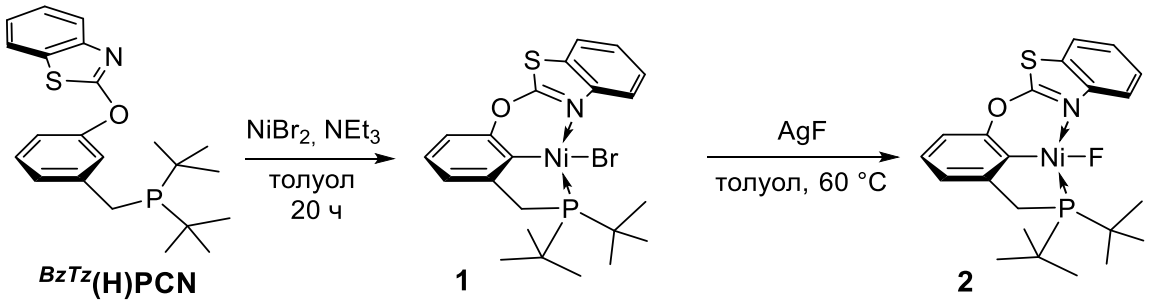



**Схема 17.** Получение фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr (**1**) и ($^{BzTz}$PCN)NiF (**2**).

Чтобы избежать протонирования фосфорорганической группы за счет наличия в растворе кислоты HBr, образующейся после активации связи C–H, в реакционную смесь добавляли основание $NEt_3$, в результате чего была образована аммониевая соль $(NEt_3H)Br$, которая выпадала в осадок из реакционной смеси. Фторидный комплекс ($^{BzTz}$PCN)NiF (**2**) был получен из бромидного аналога комплекса **1** после реакции с AgF в толуоле (схема 17). [117]

Комплексы **1**–**2** выделены в виде устойчивых на воздухе продуктов и

охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии $^{1}H$, $^{13}C\{^{1}H\}$, $^{31}P\{^{1}H\}$ и $^{11}B$, а также методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 18). Кристаллографические данные приведены в таблице 1. В таблице 3 приведены отдельные длины связей и валентные углы кристаллов комплексов **1**–**2**. В $CD_2Cl_2$ химические сдвиги $^{31}P$ ЯМР-спектроскопии координированного атома фосфора к металлическому центру ($\delta_P$ = 87.7 и 84.3 м.д. для **1**–**2**, соответственно) попадают в один диапазон и следуют той же тенденции, которая наблюдается для их аналогов пинцерных комплексов на основе пиразольного лиганда [126]. Комплекс **1** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ с четырьмя молекулами в кристаллической ячейке, комплекс **2** – в триклинной пространственной группе *P1* с двумя молекулами в кристаллической ячейке. Для обоих комплексов происходит искажение плоскоквадратной геометрии молекулы за счет наличия двух разных по размеру координационных металлоциклов, а также «гибкого» оксо-мостика. Таким образом, несимметричный лиганд не лежит в одной плоскости с металлическим центром у обоих комплексов **1**–**2**. Соответственно, двугранный угол между плоскостями, определяемыми атомами C–Ni–Br или –F и P–Ni–N, составляет $27.9^0$ и $19.2^0$ соответственно.

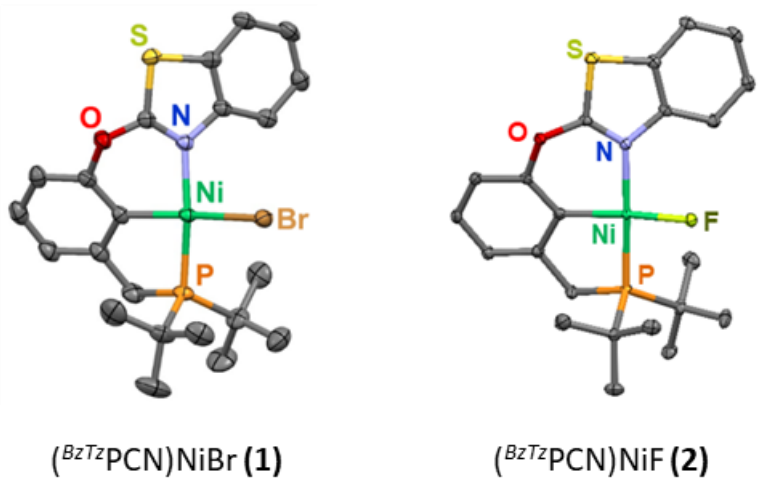



**Рисунок 18.** Структура пинцерных комплексов соединений **1**–**2** в кристалле. Атомы водорода не приведены.

**Таблица 3.** Выбранные длины связей (Å) и валентные углы (°) пинцерных комплексов **1**–**2**.

| | **1** | **2** |
|---|---|---|
| Ni(1)–X(1) | 2.3785(6) | 1.8544(9) |
| Ni(1)–P(1) | 2.1688(8) | 2.1432(4) |
| Ni(1)–N(1) | 1.955(2) | 1.9406(12) |
| Ni(1)–C(1) | 1.888(3) | 1.8850(15) |
| X(1)–Ni(1)–N(1) | 94.01(7) | 92.00(5) |
| X(1)–Ni(1)–P(1) | 96.56(3) | 91.93(3) |
| C(1)–Ni(1)–N(1) | 87.98(11) | 91.49(6) |
| C(1)–Ni(1)–P(1) | 83.76(9) | 85.15(5) |
| N(1)–Ni(1)–P(1) | 166.46(7) | 173.18(4) |
| C(1)–Ni(1)–X(1) | 166.29(9) | 173.53(5) |

## 3.2 Исследование спектроэлектрохимических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов

Электронные структуры комплексов **1**–**2** были охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимии. [117] ЦВА-кривые регистрировали в растворителе ДМФА в присутствии фонового электролита [$n$Bu$_4$N][BF$_4$] ($1\times10^{-1}$ М) при температуре T = 293 K. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглерод (СУ) при постоянной развертке потенциала 50 мВ×с$^{-1}$. ЦВА-кривые получили в результате сканирования потенциала сначала до катодных значений, затем до анодных и обратно до 0 В. При сканировании двух полных циклов различия морфологии ЦВА-кривых не наблюдали. На рисунке 19 представлены вольтамперометрические данные пинцерного комплекса с фторид галогенидом **2** (синие линии) и с бромид галогенидом **1** (красные линии). В таблице 4 представлены потенциалы пиков, полученных в процессе окисления или восстановления исследуемых комплексов **1**–**2**. В отрицательной области потенциалов оба комплекса демонстрируют необратимые пики восстановления ($C_1$ и $C_2$), которые приписываются к

двухэлектронному процессу восстановления Ni (II) → Ni (I) → Ni (0). Однако из-за низкого значения ΔV ($C_1$–$C_2$) зафиксировать парамагнитную форму Ni (I) методом *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимии оказалось невозможно.

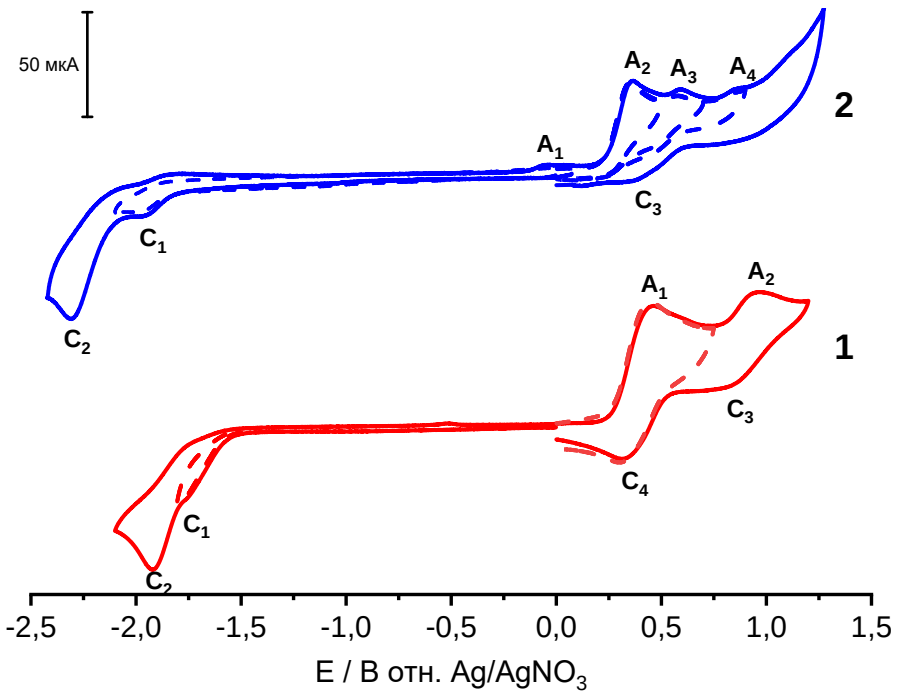



**Рисунок 19.** ЦВА-кривые исследуемых комплексов **1** (красный) и **2** (синий), полученные в ДМФА (C=5×10$^{-3}$ M) в присутствии фонового электролита [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M) при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ на рабочем электроде СУ, относительно электрода сравнения Ag/AgNO$_3$ 1×10$^{-2}$ M в CH$_3$CN, T = 293 K. Пунктирными линиями показаны кривые, записанные при сканировании потенциала рабочего электрода до пиков $C_1$, $A_1$ для комплекса **1** и $C_1$, $A_2$, $A_3$ и $A_4$ для комплекса **2**.

**Таблица 4.** Значения потенциалов* ЦВА-кривых для комплексов **1** и **2**.

| **Комплекс** | **Катодные пики** | ***E*$_p^{red}$, В** | **Анодные пики** | ***E*$_p^{ox}$, В** |
|---|---|---|---|---|
| ($^{BzTz}$PCN)NiBr (**1**) | $C_1$ | –1.76 | $A_1$ | +0.45 |
| | $C_2$ | –1.92 | $A_2$ | +0.96 |
| | $C_3$ | +0.82 | | |
| | $C_4$ | +0.32 | | |
| ($^{BzTz}$PCN)NiF (**2**) | $C_1$ | –1.97 | $A_1$ | –0.06 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_2$ | –2.30 | $A_2$ | +0.34 |
| | $C_3$ | +0.42 | $A_3$ | +0.57 |
| | | | $A_4$ | +0.81 |

*Потенциалы приведены относительно $Ag/AgNO_3$ $1\times10^{-2}$ М в $CH_3CN$.

Согласно данным ЭПР, восстановление комплекса **1** при значениях потенциала, равному пику $C_2$ приводит к осаждению ферромагнитного (металлического) никеля (рисунок 20), для комплекса **2** наблюдали аналогичное поведение в процессе восстановления.

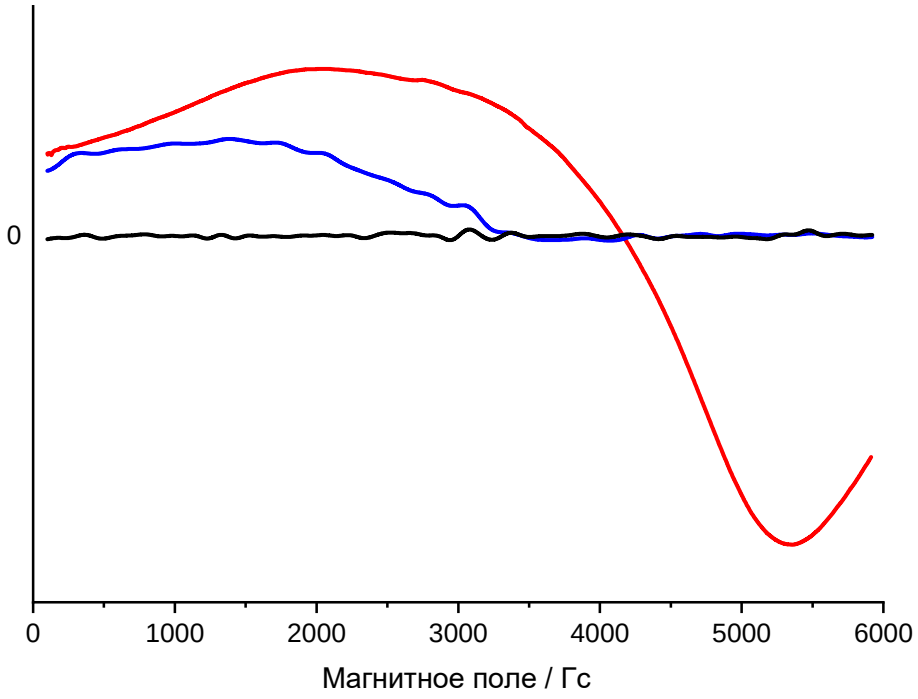



**Рисунок 20.** ЭПР спектры комплекса **1**, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием в качестве растворителя ДМФА ($5\times10^{-3}$ М) в присутствии [$n$Bu$_4$N][$BF_4$] ($1\times10^{-1}$ М), записанный при –2.0 В (красная линия), с последующим выключением потенциала (синяя линия) и окислением при анодных потенциалах (черная линия).

Увеличение предельного тока при потенциале пика $A_1$ происходит за счет окисления адсорбированного никеля на поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода. Адсорбционная природа пика $A_1$ хорошо видна при увеличении скорости развертки потенциалов от 10 мВ×с$^{-1}$ до 150 мВ×с$^{-1}$ (Рисунок 21).

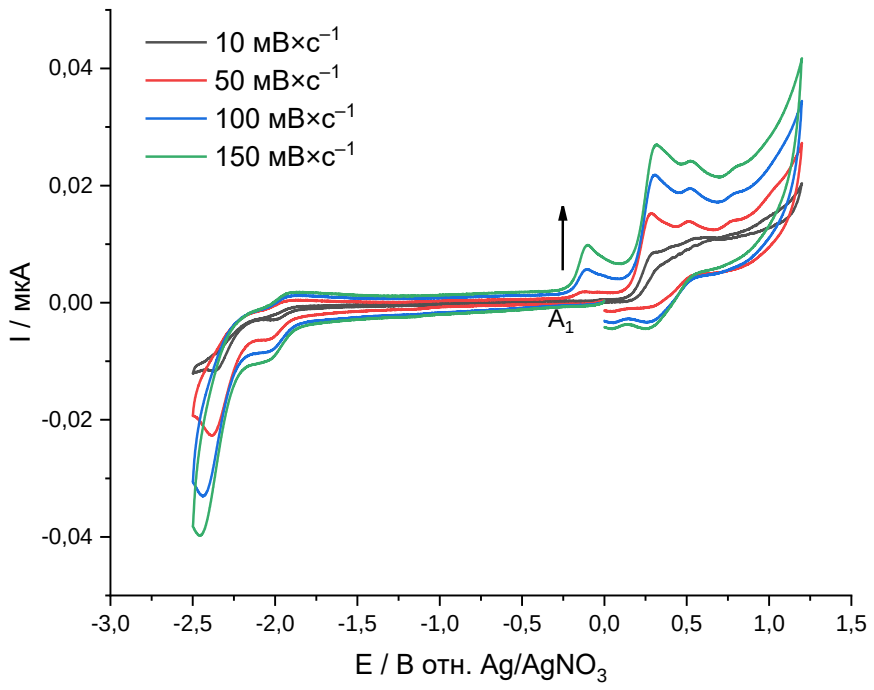



**Рисунок 21.** ЦВА-кривые исследуемого комплекса **2**, полученные в ДМФА (C=5×10$^{-3}$ М) в присутствии фонового электролита [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ М) скорости развертки потенциала 10 мВ×с$^{-1}$ (черная линия), 50 мВ×с$^{-1}$ (красная линия), 100 мВ×с$^{-1}$ (синяя линия), 150 мВ×с$^{-1}$ (зеленая линия) на рабочем электроде СУ, относительно электрода сравнения Ag/AgNO$_3$ 1×10$^{-2}$ М в CH$_3$CN, T = 293 K.

Исследуемые комплексы **1**–**2** имеют различную морфологию в анодной области потенциалов. Так, для комплекса **1** наблюдаются квазиобратимые пики окисления (A$_1$ и A$_2$) (рисунок 19). Полученные процессы не относятся к окислению свободных бромид анионов [315] (рисунок 22) и соответствуют образованию стабильных частиц никеля (III) в процессе электрохимического окисления.

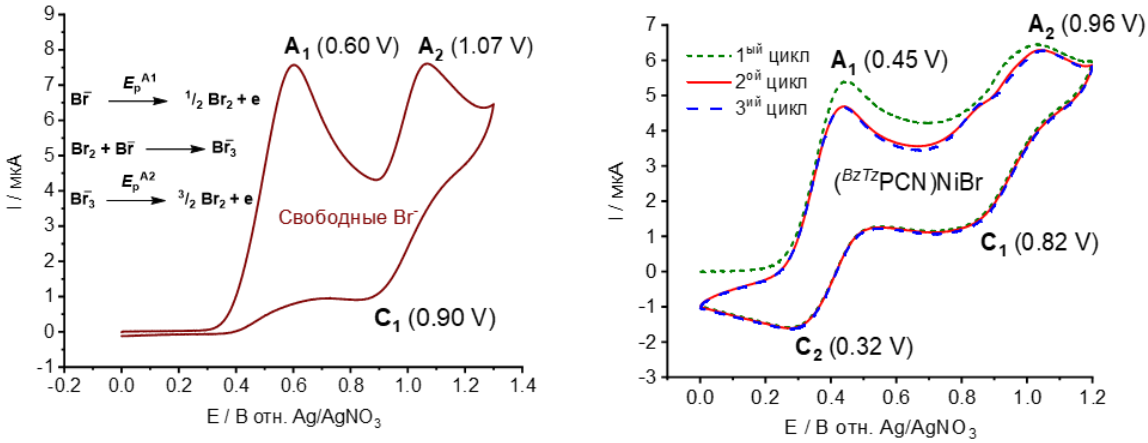



**Рисунок 22.** ЦВА-кривые электрохимического окисления $(Bu_4N)Br$ (слева) и комплекса **1** (справа) в ДМФА ($5\times10^{-3}$ М) в присутствии фонового электролита $[nBu_4N][BF_4]$ ($1\times10^{-1}$ М) при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ на рабочем электроде СУ, относительно электрода сравнения $Ag/AgNO_3$ $1\times10^{-2}$ М в $CH_3CN$, T = 293 K.

В случае комплекса **2** на ЦВА-кривой (рисунок 19) наблюдаются три необратимых пика окисления $A_1$, $A_2$ и $A_3$. Первый пик окисления $A_2$ является необратимым и относится к образованию комплексов с металлическим центром Ni (III), тогда как пики $A_3$ и $A_4$ обратимы и могут быть объяснены последовательным окислением двух ионов металла $Ni^{III}$ $[Ni^{III} \cdots Ni^{III}] \rightarrow [Ni^{IV} \cdots Ni^{III}] \rightarrow [Ni^{IV} \cdots Ni^{IV}]$ в составе димерных частиц, образующихся в процессе электрохимического окисления при потенциале, равному пику $A_2$.

Для получения дополнительной информации об образующихся частицах в процессе электроокисления для пинцерных комплексов **1**–**2** был использован метод *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимии. Электрохимическое окисление пинцерного комплекса **1** проводили при значениях потенциала $A_1$. Это привело к образованию парамагнитных частиц Ni (III), несущих координированный атом галогена в аксиальном положении в тетраэдрической геометрии комплекса с металлическим центром Ni (III) (g-фактор 2.149, фиолетовая линия на рисунке 23).

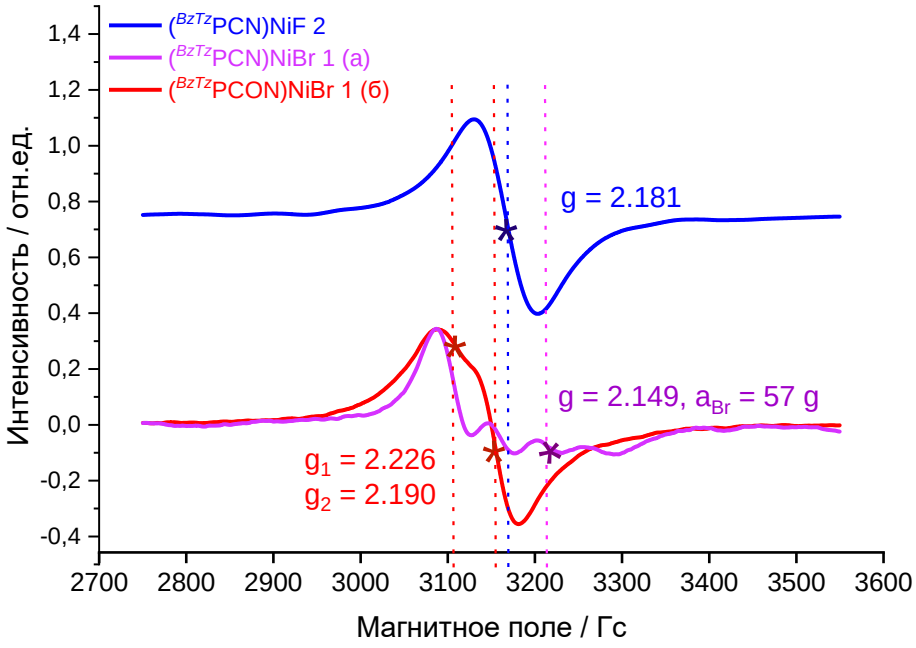



**Рисунок 23.** ЭПР спектры комплексов **1**–**2**, полученные в спектроэлектрохимической ячейке ЭПР с использованием в качестве растворителя ДМФА ($5\times10^{-3}$ М) в присутствии фонового электролита [$n$Bu$_4$N][BF$_4$] ($1\times10^{-1}$ М) в процессе электрохимического окисления (0.5 В для **1**, 1.0 В для **2**) при 300 К.

На ЭПР спектре (рисунок 23, фиолетовая линия) наблюдали сверхтонкое взаимодействие (СТВ) неспаренного электрона с магнитным моментом ядер изотопов $^{79}$Br и $^{81}$Br (I = 3/2), ответственных за генерацию четырех линий со сверхтонким расщеплением 57 Гс. В том числе электроокисление пинцерного комплекса **1** Ni (II) → Ni (III) приводит к изменению геометрии структуры от плоскоквадратной до искаженного тетраэдра с g-факторами = 2.226 и 2.190 (рисунке 23, красная линия). Для комплекса **2** при потенциалах равным пикам $A_1$, $A_2$ и $A_3$ парамагнитные частицы не были зафиксированы методом ЭПР, однако электроокисление в ЭПР ячейке при значении потенциала равному пику $A_4$ (1.0 В) приводило к образованию бесфторидного окисленного комплекса Ni (III) с g-фактором равным 2.181 (рисунке 23, синяя линия). Подробные данные ЭПР для **1** и **2** приведены в таблице 5.

**Таблица 5.** ЭПР данные комплексов **1** и **2**.

| **Комплекс** | **$E_p$** | **Ширина линий первого сигнала** | **g-фактор основного сигнала** | **Ширина линии второго сигнала** | **g-фактор второго сигнала** |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0.5 В | 57 Гс ($a_{Br}$) | 2.149 | 55/55 Гс | 2.226/2.190 |
| **2** | 1.0 В | 56 Гс | 2.181 | - | - |

К сожалению, попытки выделить окисленные парамагнитные частицы Ni (III) путем взаимодействия комплекса **1** или **2** с безводным $CuBr_2$ в качестве окислителя не увенчались успехом.

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

### 3.3 Каталитическая активность пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов в процессе гомогенной олигомеризации этилена

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является поиск новых доступных каталитических систем с высокой каталитической активностью [316]. Несимметричные PCN пинцерные комплексы никеля сочетают в себе уникальные свойства обоих классов лигандов на основе атома азота и фосфора, и способны вступать в реакции окисления с образованием соответствующих устойчивых на воздухе и влаге комплексов никеля (III). В связи с этим, пинцерные комплексы никеля

заслуживают все большего внимания как универсальные катализаторы широкого спектра органических превращений, в том числе олигомеризации этилена. Олигомеризация этилена – важный промышленный процесс получения линейных α-олефинов, которые широко используются при приготовлении моющих средств, смазок, пластификаторов, нефтепромысловых химикатов и мономеров для сополимеризации [317,318].

В этом контексте исследование каталитической активности и процесс активации пинцерных комплексов на основе никеля ($^{BzTz}$PCN)NiX (X = Br (**1**), F (**2**)) является актуальной задачей.

### *3.3.1 Исследование процесса активации пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе инноцентных $^{BzTz}$PCN лигандов метилалюмоксаном*

Каталитические системы на основе несимметричных пинцерных комплексов никеля (II) изучены в процессах олиго- и полимеризации олефинов, в частности этилена, а также их сополимеризации с различными субстратами [29]. Однако, такие комплексы необходимо предварительно активировать, прежде чем использовать их в качестве катализаторов в этих процессах. Типичными сокатализаторами для данных систем являются алюминийорганические соединения, чаще всего производные метилалюмоксана (МАО) [319–323]. Роль МАО в этом взаимодействии включает реакцию метил-галогенидного обмена, приводящую к образованию связи никель–углерод (схема 18), что является необходимым условием для активных катализаторов [324–327].

Для установления механизма активации комплексов **1**–**2** был проведен сравнительный анализ с раннее изученными аналогами пинцерных комплексов на основе пиразольного лиганда ($^{Pyr}$PCN)NiX (X = Br (**3**), F (**4**)), где ($^{Pyr}$PC(H)N) = 1-[3-[(ди-*трет* -бутилфосфино)метил]фенил]-1H-пиразол [125] (схема 17).

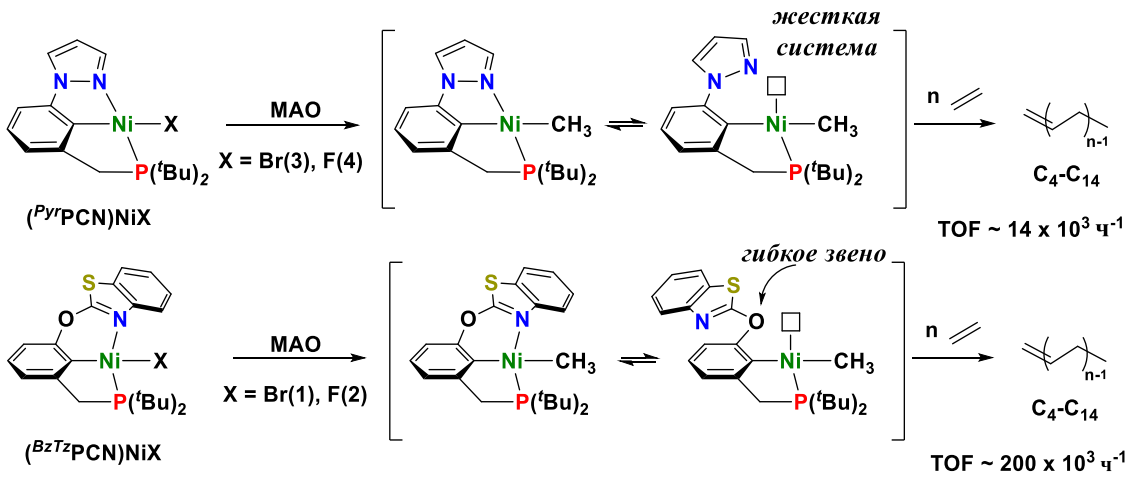



**Схема 18.** Процесс активации пинцерных комплексов **1**–**4** при использовании МАО [101].

Для более точного понимания процесса образования активированных частиц ($^{BzTz}$PCN)NiF или ($^{BzTz}$PCN)NiBr с МАО был использован метод *in situ* УФ-видимой-спектроскопии с возрастающим количеством активатора МАО. [101] УФ-видимые спектры комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiBr при различных мольных соотношениях Al/Ni показаны на рисунке 24. Спектр поглощения бромидного комплекса в толуоле (рисунок 24, слева) (красная линия) характеризуется одной широкой полосой при длине волны 448 нм. При увеличении относительного количества МАО до мольного соотношения Al/Ni = 40 (зеленая линия) и 160 (коричневая линия) наблюдали уменьшение основного спектра поглощения при 448 нм. При достижении мольного соотношения Al/Ni = 280 (синяя линия) в низковолновой области поглощения наблюдали появление нового сигнала при 400 нм. Наконец, при мольном отношении Al/Ni = 400 (оранжевая линия) полоса поглощения исходного пинцерного галогенидного комплекса никеля полностью исчезла, и наблюдали новый спектр поглощения при 380 нм, который относится к активированному комплексу никеля с метильной группой. При этом цвет раствора менялся от желтого (исходный комплекс в толуоле) до красно-фиолетового (молярное соотношение Al/Ni = 40 и 160), а затем до коричневого (молярное соотношение Al/Ni = 400). Дальнейшее увеличение количества МАО не влияло на интенсивность спектра поглощения при 380 нм и цвета раствора. Аналогичные

результаты были получены для фторидного аналога ($^{BzTz}$PCN)NiF (рисунок 24, справа).

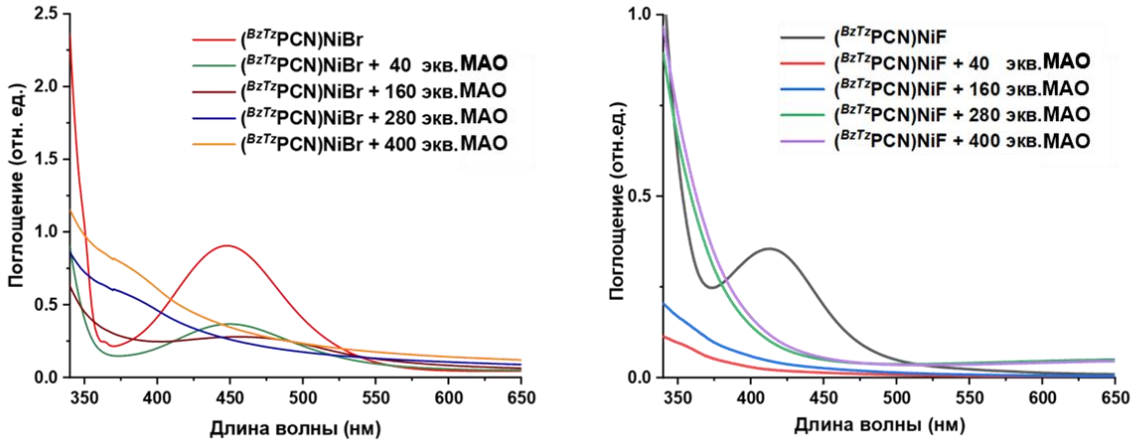



**Рисунок 24.** Изменение УФ-видимых спектров комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr (слева) и ($^{BzTz}$PCN)NiF (справа) в присутствии возрастающего количества MAO.

Взаимодействие исследуемых комплексов **1**–**2** с 400 эквивалентами MAO было также изучено методом $^{31}$P ЯМР-спектроскопии. На спектрах ЯМР $^{31}$P{$^{1}$H} для исходных комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)NiF в толуоле наблюдаются сигналы ЯМР спектров при $\delta_P$ = 87.5 и 83.3 м.д. соответственно. Добавление MAO приводит к смещению сигналов в область сильных полей для обоих комплексов $\delta_P$ = 81.2 м.д. (рисунок 25), что указывает на образование идентичных активированных частиц.

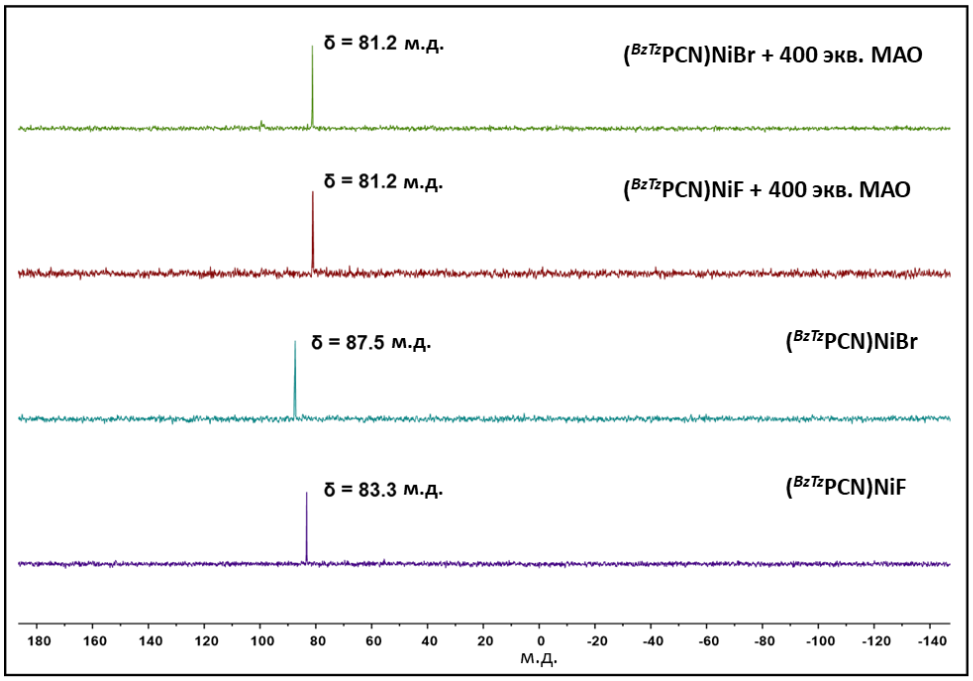



**Рисунок 25.** ЯМР спектры $^{31}P\{^{1}H\}$ комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiF (фиолетовая линия), ($^{BzTz}$PCN)NiBr (синяя линия) в толуоле и в присутствии сокатализатора MAO (мольное соотношение 1/400) ($^{BzTz}$PCN)NiF (красная линия), ($^{BzTz}$PCN)NiBr (зеленая линия) в толуоле.

Для экспериментально полученных спектров поглощения комплекса **1**, в том числе в присутствии сокатализатора MAO, были получены теоретические значения спектров абсорбции методом квантовохимических расчётов (рисунок 26) и в таблице 6 приведены рассчитанные энергии возбуждения между ВЗМО и НСМО. Первая полоса поглощения для комплекса **1** на рисунке 26(а) относится к квантовохимически рассчитанным спектрам поглощения электронных переходов металл-лиганд. Наличие бромид аниона приводит к смещению сигналов абсорбции в более длинноволновую область поглощения, за счет смещения электронных переходов в сторону меньших энергий, являясь π-донорным лигандом. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными наблюдениями и подтверждают идентичность нового комплекса, полученного после обработки MAO. Все рассчитанные энергии возбуждения для комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)$NiCH_3$ приведены в таблице 6.

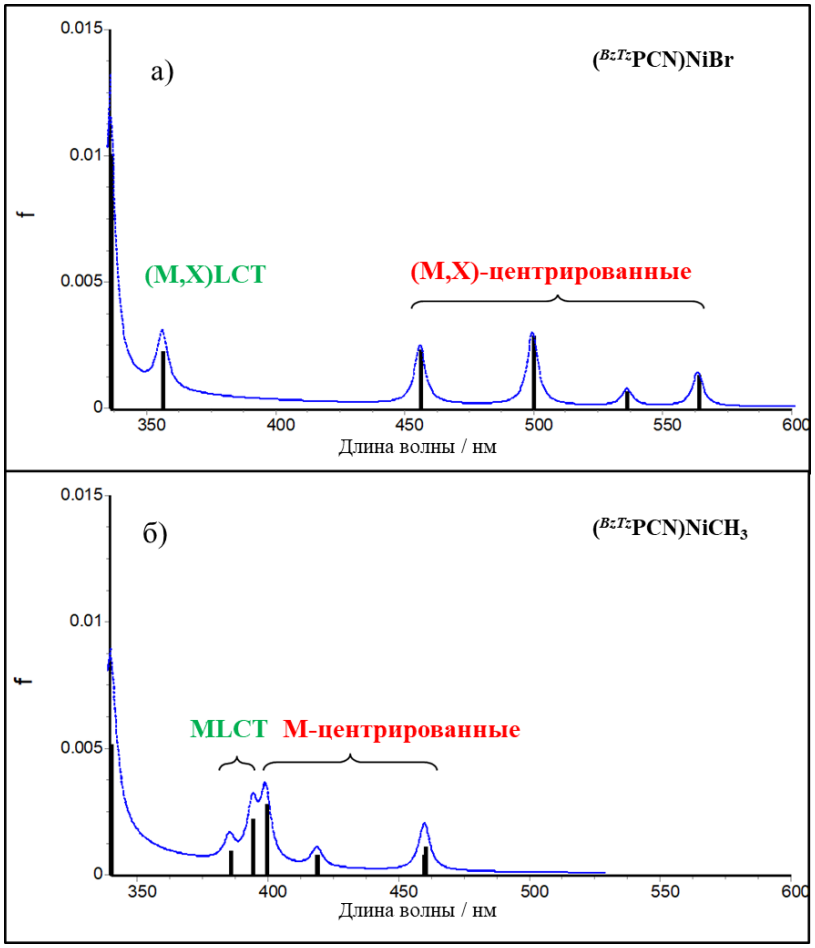
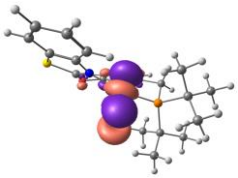
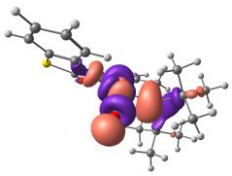
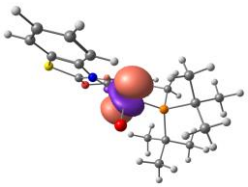
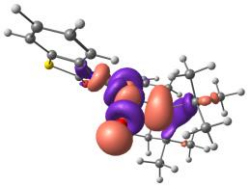
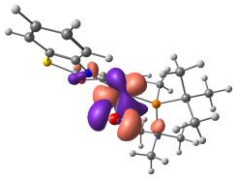
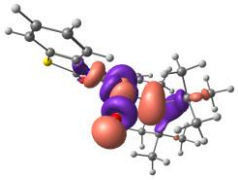
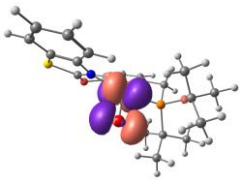
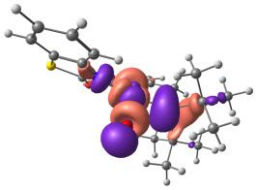
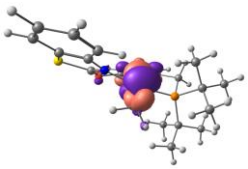
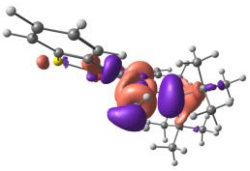
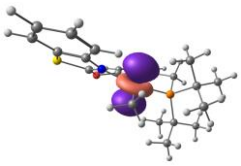
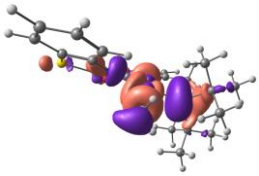
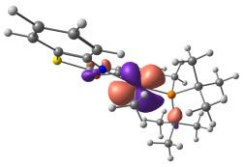
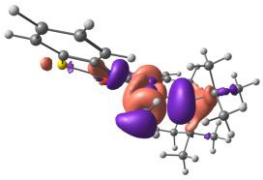
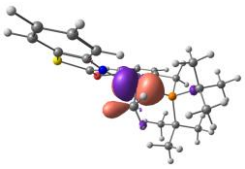
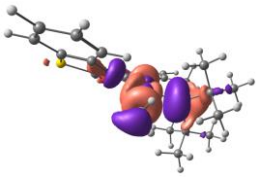
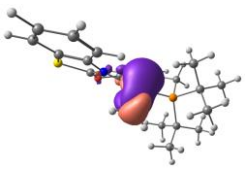
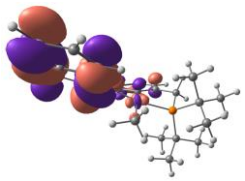
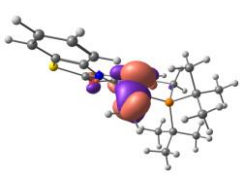
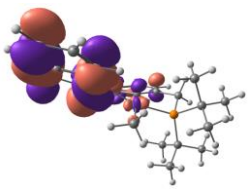



**Рисунок 26.** Рассчитанные спектры поглощения для комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr (а) и ($^{BzTz}$PCN)NiCH$_3$ (б). Вертикальные линии, показывающие положение электронных переходов и их интенсивность (f - сила осциллятора), уширены функцией Лоренца (f.w.h.m. = 0.25 эВ).

**Таблица 6.** Рассчитанные энергии возбуждения (длины волн поглощения), силы осцилляторов, пары орбиталей естественного перехода для комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiBr.

| **Тип перехода** | ***λ*** | ***f*** | **№** | **осс.** | **Пары орбиталей естественного перехода** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Металло-галогенидные-центрированные переходы для комплекса **($^{BzTz}$PCN)NiBr** | 564 | 0.001 | 1 | 0.99 |  |  |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 536 | 0.001 | 2 | 0.99 |  |  |
| | 500 | 0.003 | 3 | 1.00 |  |  |
| | 456 | 0.002 | 4 | 1.00 |  |  |
| Металло-центрированные переходы для комплекса **($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)** | 459 | 0.001 | 1 | 0.99 |  |  |
| | 460 | 0.001 | 2 | 0.99 |  |  |
| | 419 | 0.001 | 3 | 0.99 |  |  |
| | 394 | 0.002 | 4 | 1.00 |  |  |
| Металло-галогенидные-центрированные переходы для комплекса **($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)** | 399 | 0.003 | 5 | 0.99 |  |  |
| | 385 | 0.001 | 6 | 0.99 |  |  |

Для комплекса ($^{BzTz}$PCN)NiBr переход с ВЗМО на НСМО происходит за счет перекрывания 3d(Ni)-орбитали, объединенной с 4p(Br)-орбиталью по

принципу π*, в то время как для активированного комплекса ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) они состоят только из 3d(Ni)-орбитали. В обоих случаях незанятая пара орбиталей естественного перехода (одинаковая во всех парах) представляет собой σ*-комбинацию 3d(Ni)-орбитали со смешанными s- и p-орбиталями координированных донорных атомов.

Кроме того, были проведены эксперименты, связанные с *in situ* генерацией комплекса со связью Ni–C при взаимодействии исходных соединений ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)NiF с метилирующим агентом MeLi или MeMgBr, и сравнение их УФ-видимых спектров и полученных данных по ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ с генерированным комплексом ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) после реакции с МАО. Полоса поглощения, наблюдаемая в УФ-видимых спектрах при длине волны 370 нм, соответствует спектру поглощения, зарегистрированному после добавления МАО к исходным комплексам **1**–**2**. На ЯМР-спектре $^{31}P\{^1H\}$ наблюдали пик при 82.8 м.д. (для комплекса **1**–**2**), который смещен в область слабых полей по сравнению со значениями сигналов ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ для комплекса ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) (81.2 м.д.). Данная особенность связана с избыточным количеством МАО (400 экв.). Из анализа литературных данных [325–327] было предположено, что роль сокатализатора не ограничивается галогенозамещением, и МАО может выступать в качестве стабилизирующего агента.

Следуя данным, полученным в результате комбинированных спектроскопических анализов УФ-видимой и ЯМР $^{31}P\{^1H\}$, а также квантовохимических расчетов, можно сделать вывод, что для активации исходных комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)NiF необходимо 400 эквивалентов активатора МАО, чтобы получить метильные производные для использования их в качестве исходных прекурсоров в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

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

Исследование каталитической активности в процессе гомогенной олигомеризации этилена комплексов ($^{BzTz}$PCN)NiBr или ($^{BzTz}$PCN)NiF в присутствии алюминийорганического сокатализатора (400 экв. МАО) проводилась в автоклаве из нержавеющей стали при 25–30 °C при постоянном давлении этилена 14 бар. [101] В этих условиях протекает процесс олигомеризации этилена с получением широкого спектра *α*-олефинов ($C_4$–$C_{30}$) по принципу распределения Шульца-Флори [105,208], при этом твердый продукт (полиэтилен) не образуется. Результаты каталитических испытаний для комплекса **1**–**2** приведены в таблице 7, наряду с данными, полученными для аналогов ($^{Pyr}$PCN)NiX (X = Br (**3**), F (**4**)) [125].

**Таблица 7.** Олигомеризация этилена в присутствии комплексов ($^{Pyr}$PCN)NiX и ($^{BzTz}$PCN)NiX (X = Br (**1**, **3**), F (**2**, **4**)) в качестве прекатализаторов[а].

| **Номер** | **Комплекс** | **TOF[б]× $10^{-3}$** | **α[в]** | **Содержание олигомеров (%)** | | | **Селективность по α-олефинам[г] (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $C_4$-$C_{10}$ | $C_{12}$-$C_{20}$ | $C_{22+}$ | |
| **1** | ($^{BzTz}$PCN)NiBr | 200.9 | 0.41 | 92.7 | 7.2 | 0.1 | 31 |
| **2** | ($^{BzTz}$PCN)NiF | 130.2 | 0.41 | 93.0 | 6.9 | 0.1 | 38 |
| **3** | ($^{Pyr}$PCN)NiBr [125] | 14.6 | 0.40 | 93.6 | 6.3 | 0.1 | 36 |
| **4** | ($^{Pyr}$PCN)NiF [125] | 13.9 | 0.43 | 88.8 | 10.8 | 0.4 | 59 |

[а]Условия реакции: количество прекатализатора 5 мкмоль; активатор – МАО, 400 экв.; давление этилена 14 бар; растворитель - толуол (30 мл); температура 25 °C; время 35 минут. [б]Отношение количества (ммоль) прореагировавшего этилена (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч). [в]α – показатель Шульца-Флори, вычисленный как среднее между мольными соотношениями $(C_{n+2})/(C_n)$. [г]Рассчитано по данным ГХ-МС.

Пинцерные комплексы ($^{Pyr}$PCN)NiBr и ($^{Pyr}$PCN)NiF показали умеренную каталитическую активность (TOF ~ $1.4\times10^4\times ч^{-1}$, комплексы **3**–**4** в таблице 7) [125], однако аналоги на основе бензотиазола ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)NiF демонстрируют высокую каталитическую активность (TOF ~ 20 и $13\times10^4$

×ч$^{-1}$, комплексы **1**–**2**). Хемоселективность всех катализаторов по отношению к продуктам олигомеризации остается практически неизменной: основными продуктами являются олефины фракций $C_4$–$C_{10}$ (в основном бутены) с небольшим количеством высших олефинов. В процессе гомогенной олигомеризации этилена происходит изомеризация продуктов катализа, которая характерна для катализаторов с активным центром никеля (II) [196,328,329], что в конечном итоге приводит к невысокой селективности по продуктам $\alpha$-олефинов (31–59%). Большое количество сокатализатора МАО (Al/Ni=400) приводит к образованию разветвленных олефинов, что также влияет на селективность в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

### *3.3.4 Квантовохимические расчеты механизма олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)*

Для объяснения высокой разницы каталитической активности (комплексы на основе бензотиазола **1**–**2** на порядок активнее чем их производные на основе пиразола **3**–**4**) были использованы квантовохимические расчеты механизма олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)NiX и ($^{BzTz}$PCN)NiX (X = Br (**1**, **3**), F (**2**, **4**)) в присутствии сокатализатора МАО. [101] Вычислительные подходы успешно применяются для изучения большого числа каталитических превращений уже более 30 лет [330–336], однако общий механизм олигомеризации этилена для несимметричных пинцерных катализаторов еще не изучали с помощью квантовохимических расчетов.

Согласно результатам УФ-видимой и $^{31}$P ЯМР-спектроскопии, активация исходных комплексов ($^{Pyr}$PCN)NiX и ($^{BzTz}$PCN)NiX (X = Br (**1**, **3**), F (**2**, **4**)) МАО приводит к метильным производным ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) по реакции метил-галогенного обмена. Для более детального понимания протекания механизма олигомеризации этилена активированными комплексами **1**–**4** на рисунке 27 представлены рассчитанные графики свободной энергии возможных реакционных направлений образования

активных форм (катализаторов) из прекурсоров ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$). Согласно результатам квантовохимическим расчетам, образование активных форм для обоих прекурсоров состоит из четырех стадий (см. записи серым цветом на рисунке 27). На первом этапе молекула этилена координируется к никелю, что приводит к диссоциации азотсодержащей группы от металлического центра. Затем скоординированная молекула этилена связывается с метильной группой (через разрыв связи Ni–$CH_3$ с образованием связи C–$CH_3$), в результате чего образуется пропильный комплекс ($IM_1$) с одним вакантным координационным местом. Эти процессы аналогично протекают как для комплекса ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$), так и для комплекса ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$). Первый этап является определяющим с самым высоким активационным барьером по всей координате реакции. Пропильный комплекс быстро претерпевает β-агостическое взаимодействие ($IM_2$) за счет вращения вокруг связи C–C, что в дальнейшем приводит к реакции β-H-элиминирования с образованием комплекса гидрида никеля ($IM_3$). В случае пинцерного комплекса с пиразольным (PCN) лигандом эта реакция протекает спонтанно, так как она сопровождается координацией пиразольного бокового звена, что заставляет молекулу пропилена покинуть координационную сферу. Последующая координация второй молекулы этилена сопровождается захватом атома водорода, диссоциацией пиразольного бокового звена и образованием каталитически активного комплекса ($^{Pyr}$PCN)Ni(Et) ($IM_4$), где пинцерный лиганд находится в бидентатном координационном состоянии по отношению к никелю (рисунок 28(а)). Примечательно, что такая трансформация сопровождается увеличением свободной энергии. В бензотиазолсодержащем $IM_3$-комплексе N-боковое плечо остается декоординированным от металлического центра, и свободное координационное место по-прежнему занято молекулой пропилена. α-олефин покидает координационную сферу только после присоединения второй молекулы этилена. Эта стадия характеризуется отрицательным изменением свободной энергии и поэтому является термодинамически предпочтительной.

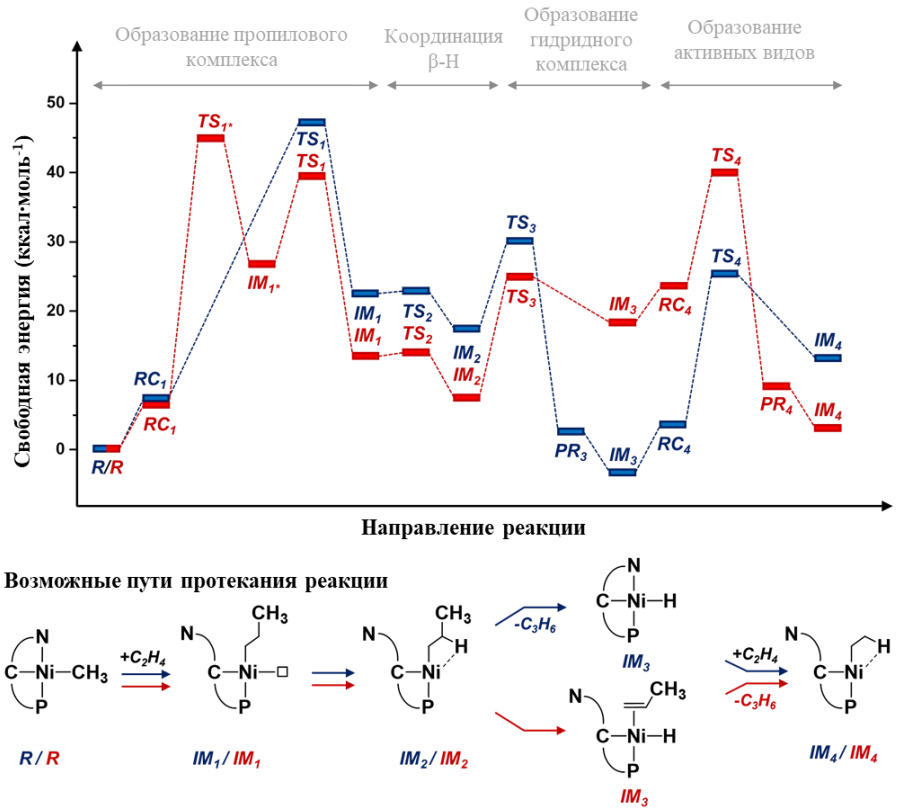
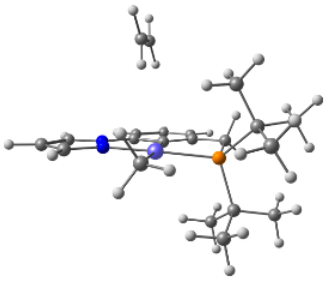
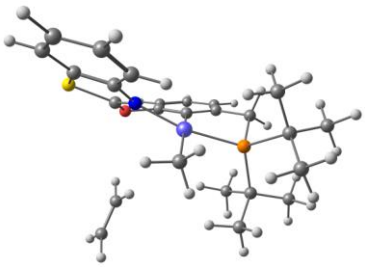
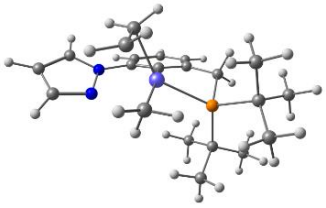
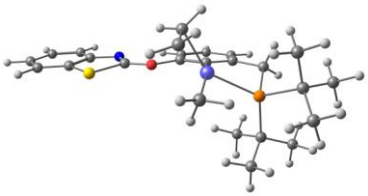
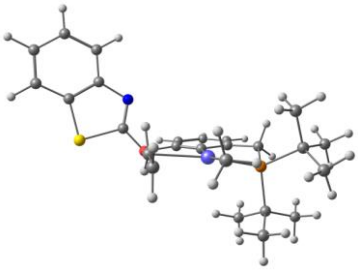
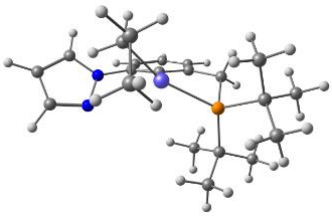
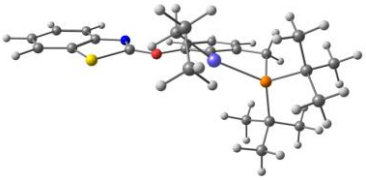
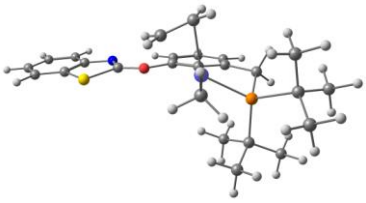


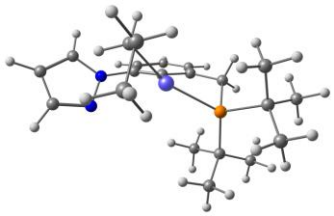
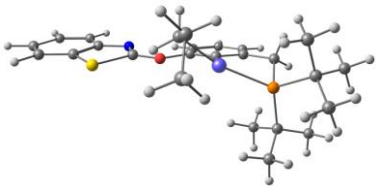
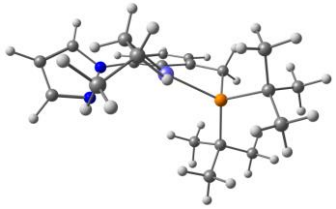
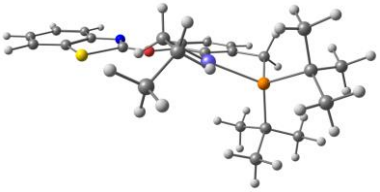
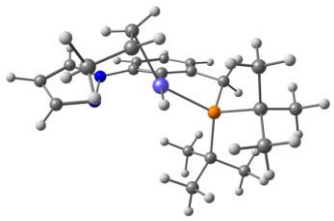
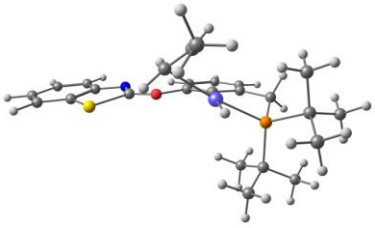
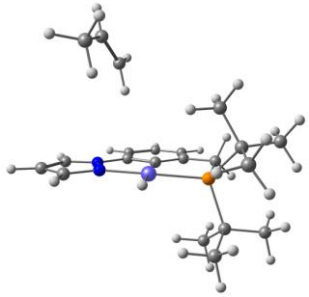
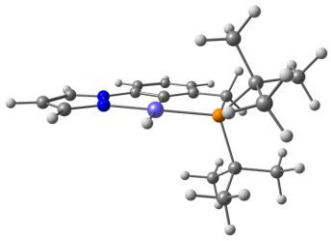
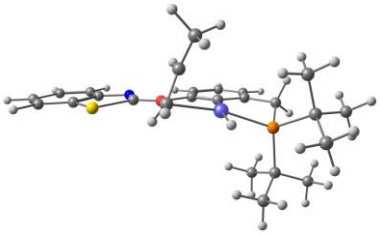

**Рисунок 27.** Образование активных комплексов в каталитическом цикле олигомеризации этилена для прекурсоров ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) (синий) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) (красный): рассчитанные графики свободной энергии основных путей реакции.

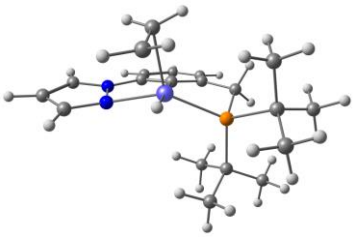
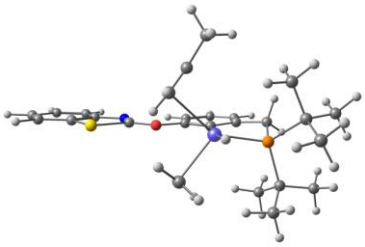
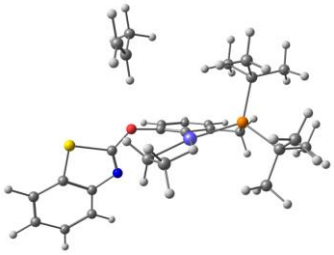
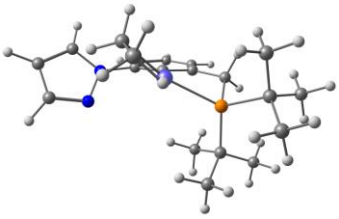
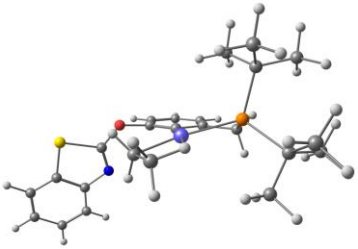
Структуры прекурсоров до реакции (RC) и после реакции (PR) комплексов с органическим субстратом, промежуточные соединения (IM) и переходные состояния (TS), участвующие на стадии инициирования, собраны в таблице 8.

**Таблица 8.** Оптимизированные структуры, участвующие на стадии инициирования процесса гомогенной олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) (синий) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) (красный) с относительными свободными энергиями (ккал×моль$^{-1}$).

| **Стадия** | **Состояние комплексов** | **Оптимизированные структуры комплексов (свободная энергия ккал·моль$^{-1}$)** | |
|---|---|---|---|
| | | **($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$)** | **($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Образование пропилового комплекса | $RC_1$ |  7.4 |  6.8 |
| | $TS_1$ |  47.0 |  39.6 |
| | $TS_{1*}$ | |  45.0 |
| | $IM_1$ |  22.6 |  13.3 |
| | $IM_{1*}$ | |  26.8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| β-агостическое взаимодействие | $TS_2$ |  23.0 |  13.8 |
| | $IM_2$ |  17.2 |  7.5 |
| Образование гидридного комплекса | $TS_3$ |  30.3 |  25.0 |
| | $PR_3$ |  2.5 | |
| | $IM_3$ |  –3.4 |  18.2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Образование активных комплексов | $TS_4$ |  25.3 |  40.0 |
| | $PR_4$ | |  9.2 |
| | $IM_4$ |  13.2 |  3.0 |

Таким образом, можно сделать вывод, что стадия инициирования является более легкой в случае прекурсора на основе бензотиазольного лиганда, что в конечном итоге приводит к каталитически активному комплексу ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (рисунок 28(б)). Оба пути реакции содержат высокие активационные барьеры, поэтому для протекания реакции необходимо условие, такое как постоянное высокое давление поступающего газа этилена в автоклав высокой загрузки.

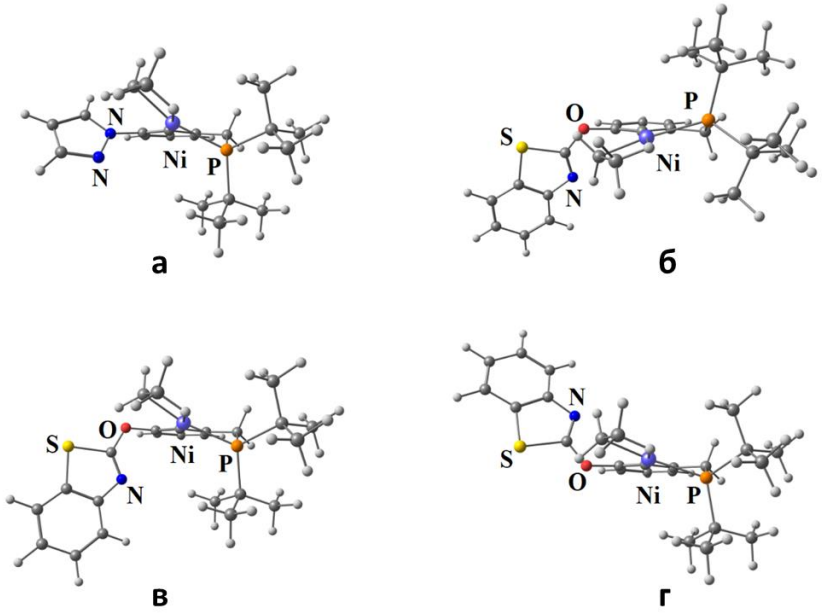



**Рисунок 28.** Каталитически активные формы ($IM_4$) ($^{Pyr}$PCN)Ni(Et) (а) и ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (б–г)

Следует подчеркнуть, что в случае пинцерного комплекса ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) наличие «гибкого» оксо-мостика в лиганде $^{BzTz}$PCN позволяет использовать альтернативные пути реакции для процесса инициирования, показанного на рисунке 29(а–б).

На альтернативном механизме гомогенной олигомеризации этилена, показанном на рисунке 29(а) (зеленая кривая) содержится дополнительная изомерная форма $IM_1$, которая возникает за счет вращения бокового плеча бензотиазольного лиганда вокруг оксо-мостикового фрагмента. Этот путь реакции (зеленая кривая) приводит к активному изомеру комплекса ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (см. рисунок 28(г)). На рисунке 29(б) представлены два возможных варианта образования каталитически активной формы комплекса на основе бензотиазольного лиганда (механизм А и В, см. рисунок 29(б) “Возможные пути протекания реакции”).

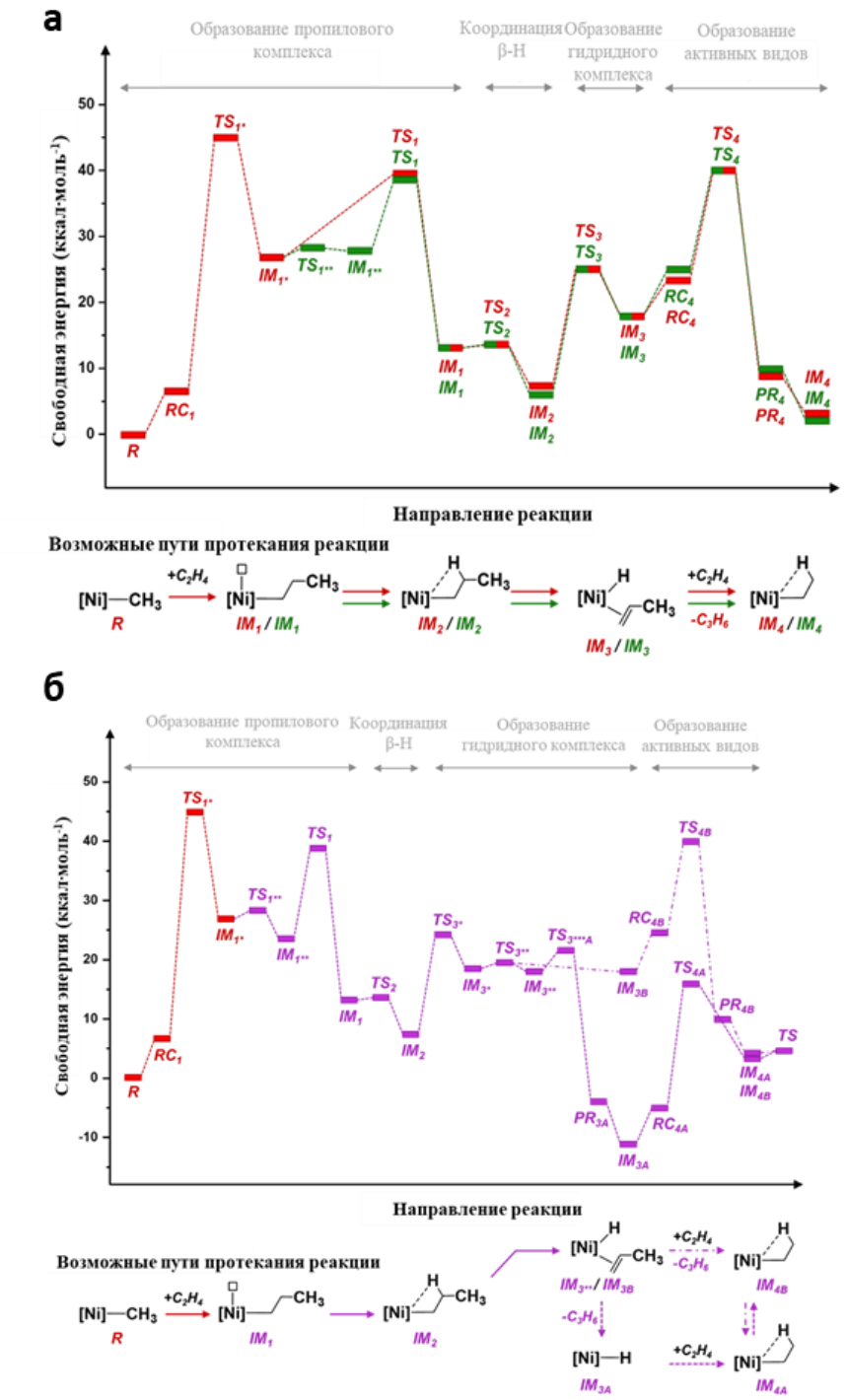



**Рисунок 29.** Альтернативные пути образования активных форм комплексов в каталитическом цикле олигомеризации этилена для прекурсора ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$): рассчитанные графики свободной энергии реакционных путей, приводящих к образованию активной формы катализаторов.

Механизм (A) для прекурсора ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$) аналогичен пути реакции, рассчитанному для прекурсора ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) (рисунок 27, синяя кривая), который приводит к термодинамически стабильному гидридному

комплексу никеля (с координированным бензотиазольным боковым фрагментом) в еще одну изомерную форму катализатора (см. рисунок 28(в)). Механизм (B) аналогичен реакционным направлениям, рассчитанным для прекурсора ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$), где гидридный комплекс никеля с координированной молекулой пропилена спонтанно превращается в активный комплекс, представленный на рисунке 28(а). Таким образом, результаты квантовохимических расчетов показывают, что стадия инициирования в основном приводит к активным формам, представленных на рисунке 28(а, б).

### *3.3.5 Каталитический цикл в процессе гомогенной олигомеризации этилена комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$)*

Обсудив процесс инициирования комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni($CH_3$) и ($^{BzTz}$PCN)Ni($CH_3$), в данной главе будет рассмотрен каталитический цикл олигомеризации этилена и различные направления реакции в зависимости от типа катализатора (на основе $^{Pyr}$PCN или $^{BzTz}$PCN лигандов). Рассчитанные графики свободной энергии начальных стадий для активных комплексов ($^{Pyr}$PCN)Ni(Et) и ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (см. рисунок 28(а, б)) представлены на рисунке 30. Этапы протекания механизма инициирования обозначены записями серого цвета. Структуры активных комплексов, дореакционных (RC) и послереакционных (PR) комплексов, промежуточных продуктов (IM) и переходных состояний (TS), участвующих в этих стадиях, собраны в таблице 9.

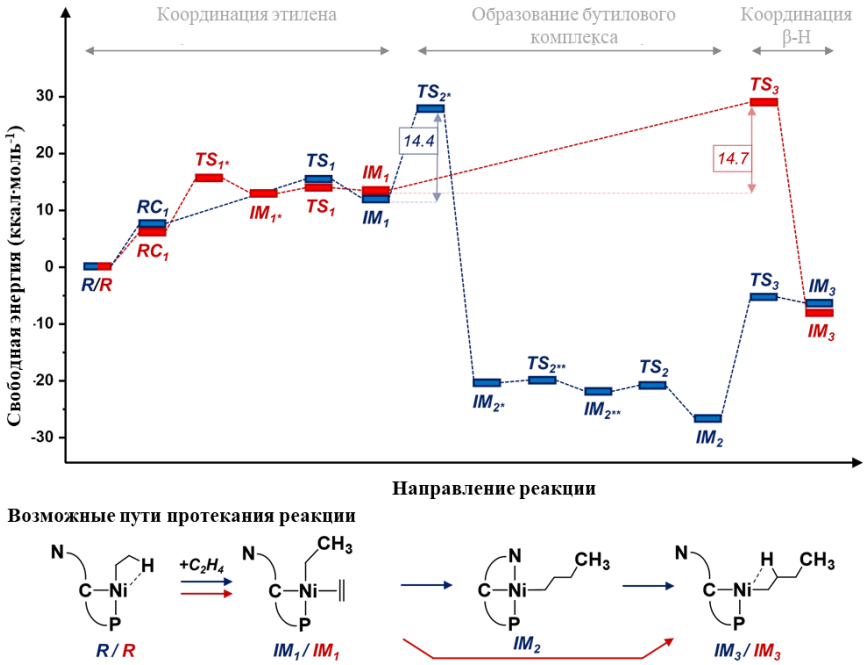
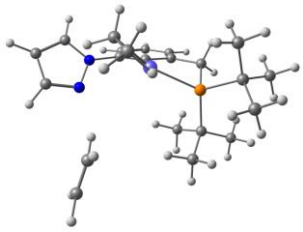
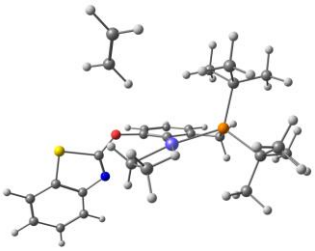
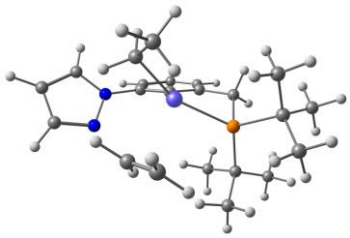
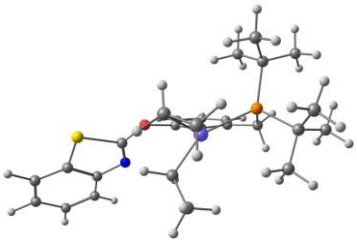
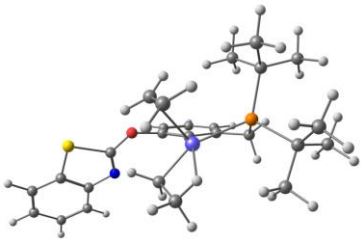
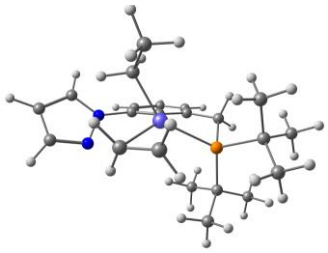
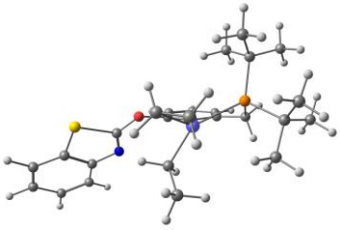
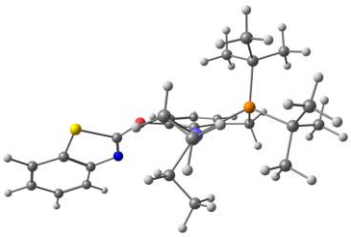
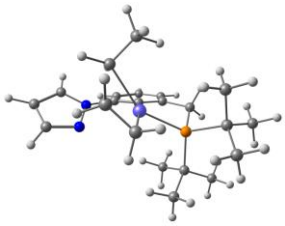
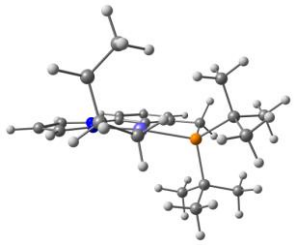
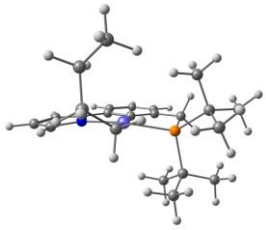
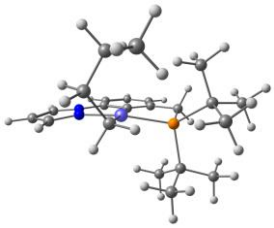
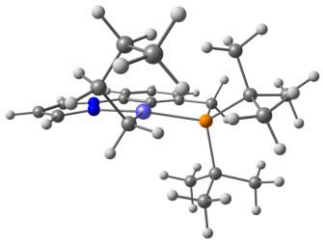
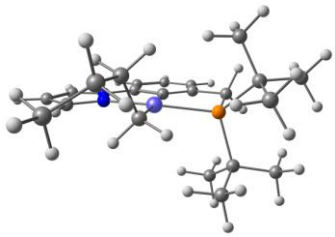
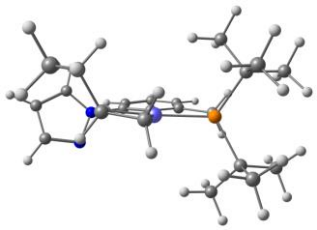
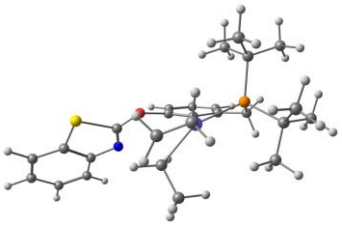


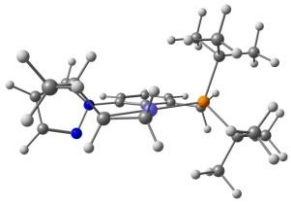
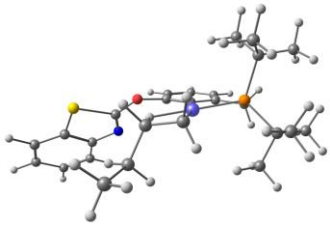

**Рисунок 30.** Начальные этапы каталитического цикла олигомеризации этилена с активными комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni(Et) (синий) и ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (красный): рассчитанные графики свободной энергии и схематическое изображение основных промежуточных продуктов. Подробности см. в таблице 9.

**Таблица 9.** Оптимизированные структуры, участвующие на начальных стадиях каталитического цикла олигомеризации этилена активными комплексами ($^{Pyr}$PCN)Ni(Et) (синий) и ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) (красный) с относительными свободными энергиями (ккал×моль$^{-1}$).

| **Стадия** | **Состояние комплексов** | **Оптимизированные структуры комплексов (свободная энергия ккал×моль$^{-1}$)** | |
|---|---|---|---|
| | | **($^{Pyr}$PCN)Ni(Et)** | **($^{BzTz}$PCN)Ni(Et)** |
| Координация этилена | $RC_1$ |  7.2 |  6.1 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $TS_1$ |  14.6 |  13.7 |
| | $TS_{1*}$ | |  15.1 |
| | $IM_1$ |  12.9 |  13.5 |
| | $IM_{1*}$ | |  12.5 |
| Образование бутилового комплекса | $TS_{2*}$ |  27.3 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $IM_{2*}$ |  –20.2 | |
| | $TS_{2**}$ |  –19.8 | |
| | $IM_{2**}$ |  –21.7 | |
| | $TS_2$ |  –20.8 | |
| | $IM_2$ |  –26.3 | |
| β-агостическое взаимодействие | $TS_3$ |  –5.5 |  28.2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $IM_3$ |  –6.5 |  –8.1 |

На первом этапе молекула этилена координируется к металлическому центру, что приводит к отщеплению атома водорода с молекулы этилена. Затем координированная молекула этилена связывает этильную группу (метиленовый атом углерода этильной группы разрывает связь с металлическим центром и образует связь с этиленовым атомом углерода). В случае пиразолсодержащего пинцерного лиганда это превращение протекает с одновременной координацией бокового плеча пиразола, что приводит к образованию комплекса с бутильной группой ($IM_2$*), термодинамически гораздо более стабильного. Для получения изомера ($IM_2$), способного превращаться в термодинамически менее стабильный комплекс, в котором β-атом водорода координирован к металлическому центру, а пиразольное боковое плечо не координировано ($IM_3$), необходимо несколько стадий протекания реакции ($IM_{2*}$ → $IM_{2**}$ → $IM_2$, см. табл. 9), включающих конформационные изменения комплекса с бутильной группой. Данный тип комплекса может участвовать в дальнейшем каталитическом цикле – реакции элиминирования β-H, получения молекулы бутена-1 и регенерации катализатора или координации новой молекулы этилена. В случае ($^{BzTz}$PCN)Ni(Et) боковое плечо лиганда бензотиазола остается некоординированным, что позволяет промежуточному соединению $IM_1$ непосредственно превращаться в термодинамически более стабильное промежуточное соединение $IM_3$. В случае пиразолсодержащего пинцерного лиганда сначала образуется $IM_2$ (преодолевая тот же активационный барьер ~ 14 ккал/моль). Последующее превращение $IM_2$ → $IM_3$ для комплекса с $^{Pyr}$PCN лигандом термодинамически маловероятно.

Результаты квантовохимических расчетов позволяют проанализировать

и предоставить общий механизм олигомеризации этилена с катализаторами на основе $^{Pyr}$PCN и $^{BzTz}$PCN лигандов, изображенный на схеме 19. Как следует из приведенного выше обсуждения, термодинамически реакционный путь более предпочтительно протекает в случае пинцерного комплекса никеля на основе $^{BzTz}$PCN лиганда, что согласуется с экспериментальными данными. Это обусловлено дополнительной подвижностью $^{BzTz}$PCN лиганда за счет «гибкого» оксо-мостика, а также более низкими донорными свойства атома N на лиганде (pKa сопряженной кислоты 2.50 против 2.48 для тиазола и пиразола, соответственно) способствуют диссоциации N-бокового плеча и его вращению вокруг связи. В результате боковое плечо бензотиазола декоординируется и «отворачивается» от активного металлического центра, обеспечивая доступ к свободному координационному месту.

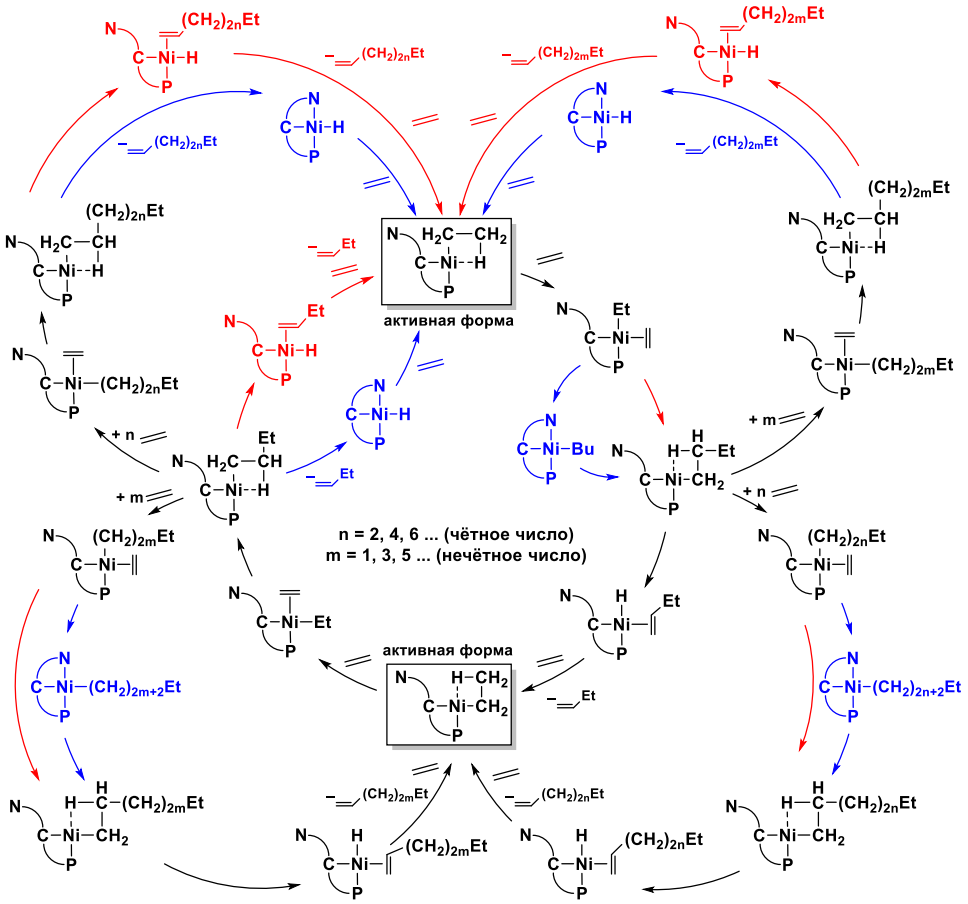
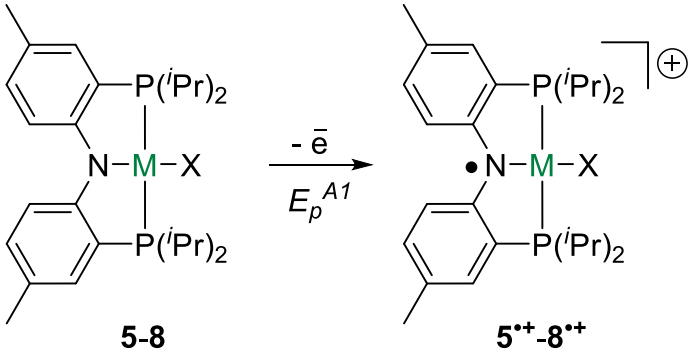



**Схема 19.** Схематичное изображение механизма олигомеризации этилена пинцерными комплекса никеля на основе $^{Pyr}$PCN (синий) и $^{BzTz}$PCN (красный) лигандов.

## 3.4 Пинцерные комплексы подгруппы никеля на основе неинноцентных PNP лигандов

Пинцерные комплексы подгруппы никеля прекрасно себя зарекомендовали в качестве катализаторов и медиаторов во многих органических синтезах, и исследование их электронной структуры помогает предсказать механизм протекания реакций, а также оценить окислительно-восстановительные свойства исследуемых соединений. Таким образом, было проведено комплексное исследование окислительно-восстановительного поведения пинцерных комплексов типа (PNP)MX, где (PNP) = бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид, X = Cl (**5**–**7**), H (**8**), M = Ni (**5**), Pd (**6**, **8**), Pt (**7**) (схема 20) с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) в сочетании с *in situ* ЭПР- и УФ-видимой-спектроэлектрохимией. Полученные экспериментальные данные были подтверждены проведенными квантовохимическими расчетами [337].




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

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

**Схема 20.** Электрохимическое окисление пинцерных комплексов **5**–**8** с образованием катионных аминил-радикалов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{8}^{\bullet+}$.

### *3.4.1 Исследование спектроэлектрохимических свойств пинцерных комплексов подгруппы никеля 5–8*

Для исследования электронной структуры комплексов **5**–**7** был использован метод ЦВА (рисунок 31), все значения потенциалов

окислительно-восстановительных процессов продемонстрированы в таблице 10.

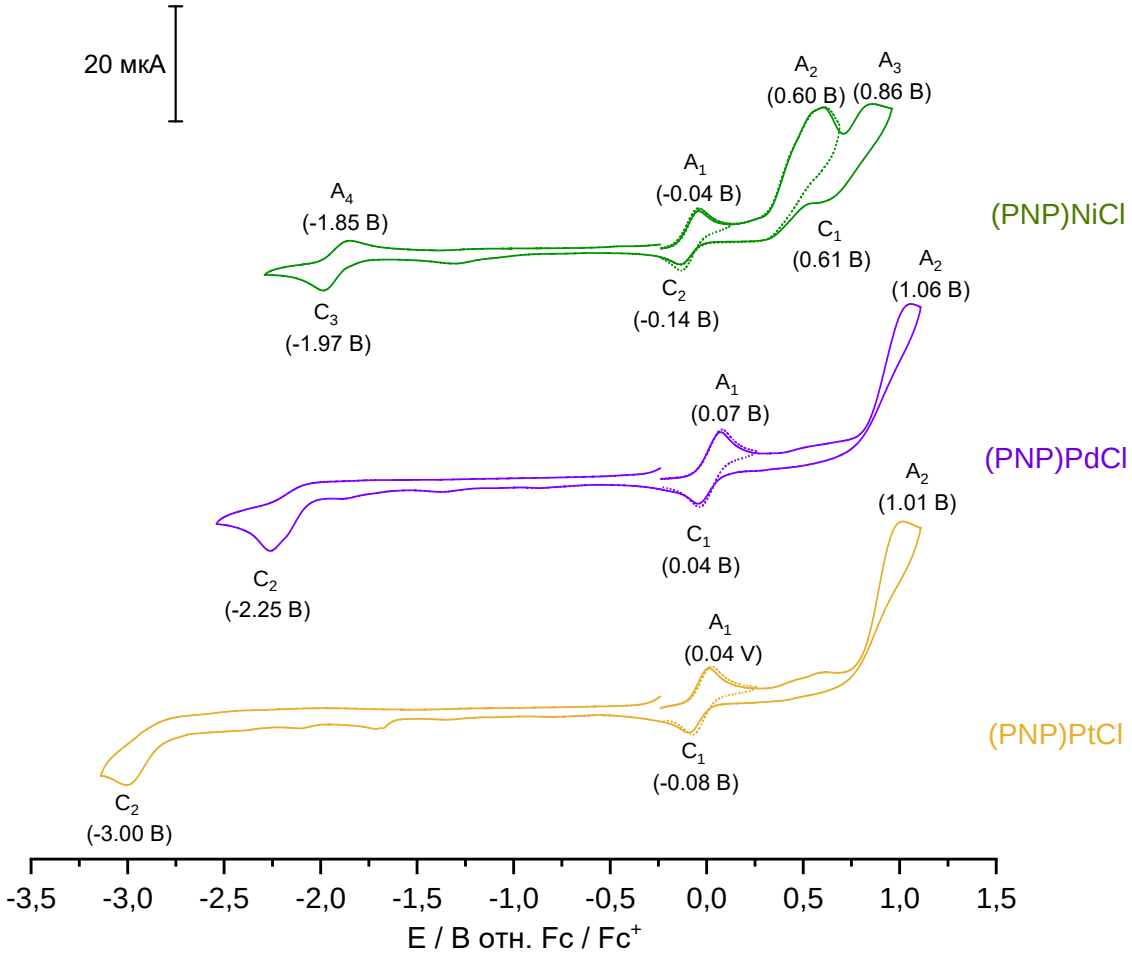



**Рисунок 31.** ЦВА-кривые исследуемых комплексов **5**–**7** получены в ДМФА (C=5×10$^{-3}$ М) в присутствии фонового электролита [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ М) при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ на рабочем электроде СУ относительно электрода сравнения Ag/AgNO$_3$ 10$^{-2}$ М в CH$_3$CN, T=293 K.

**Таблица 10.** Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых для комплексов **5**–**7**.

| **Соединение** | **Катодные пики** | $E_p^{red}$**, В** | **Анодные пики** | $E_p^{ox}$**, В** |
|---|---|---|---|---|
| (PNP)NiCl (**5**) | $C_1$<br>$C_2$<br>$C_3$ | +0.61<br>–0.14<br>–1.97 | $A_1$<br>$A_2$<br>$A_3$<br>$A_4$ | –0.04<br>+0.60<br>+0.86<br>–1.85 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (PNP)PdCl (**6**) | $C_1$<br>$C_2$ | +0.04<br>–2.25 | $A_1$<br>$A_2$ | +0.07<br>1.06 |
| (PNP)PtCl (**7**) | $C_1$<br>$C_2$ | –0.08<br>–3.00 | $A_1$<br>$A_2$ | +0.04<br>+1.01 |

*Все указанные значения потенциалов приведены относительно $Fc^+/Fc$.

Все комплексы в катодной области потенциалов демонстрируют процесс восстановления: для комплекса **5**$^-$ при потенциале –1.97 В, для **7**$^-$ при потенциале –2.25 В, и для **6**$^-$ при потенциале –3.00 В, которые относятся к двухэлектронному процессу восстановления $M^{II} \rightarrow M^0$. В анодной области потенциалов, все комплексы демонстрируют квазиобратимый процесс окисления при потенциале пика $A_1$ (рисунок 32(а)). Однако потенциал окисления разный и возрастает последовательно: **5** (–0.04 В) < **7** (+0.04 В) < **6** (+0.07 В), что отражает «электронную насыщенность» π-системы пинцерного лиганда и его способность донировать к металлическому центру, как это было отмечено для аналогичных систем [338].

Для определения природы образующихся в ходе электрохимического окисления пинцерных комплексов на основе PNP лиганда **5–7** был использован *in situ* ЭПР-спектроэлектрохимический метод анализа. Полученные данные свидетельствуют об образовании радикальных комплексов с g-факторами 2.024 (**5**$^{\bullet+}$), 2.010 (**6**$^{\bullet+}$) и 2.080 (**7**$^{\bullet+}$) (рисунок 32(б)). Кроме того, на спектрах ЭПР наблюдается сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядер азота, двух атомов фосфора и восьми водородов с пинцерного лиганда, что позволяет утверждать о преимущественной локализации неспаренного электрона на PNP лиганде. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованной работой Mindiola и др. для комплекса **5**, который был окислен с помощью [Fc][OTf] [145]. Ими был доказан аминил-радикальный тип соединений, образующийся в процессе химического окисления. Следует также отметить, что для платинового комплекса **7**$^{\bullet+}$ наблюдается появление парамагнитных частиц другого типа, которые были приписаны комплексам с изотопом $^{195}Pt$ с ядерным спином 1/2 и природным содержанием 33.775%.

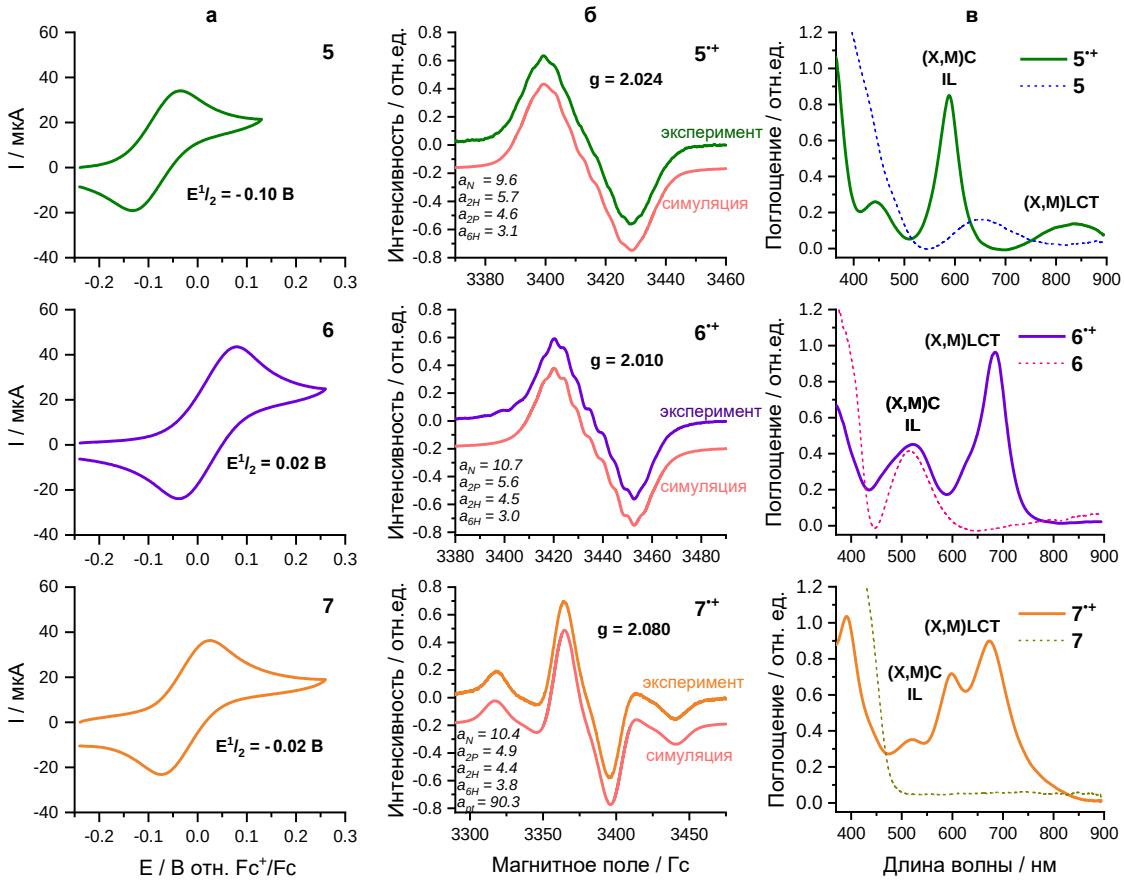



**Рисунок 32.** (а) ЦВА-кривые **5**–**7**, полученные в ДМФА (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ (рабочий электрод СУ, T = 293 K, отн. Fc$^+$/Fc). (б) ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M), записанные в ходе процессов электрохимического окисления комплексов **5**–**7** при 293 K. (в) УФ-видимые спектры, полученные в УФ-видимой спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M) и записанные после процессов электрохимического окисления **5**–**7** при 293 K.

Согласно квантовохимическим расчетам (рисунок 33), спиновая плотность для комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ в основном расположена на атоме N и на атомах C в ароматическом кольце PNP лиганда. Рассчитанная спиновая плотность на металлическом центре возрастает в ряду Pd (**6**$^{\bullet+}$) – Ni (**5**$^{\bullet+}$) – Pt

($7^{\bullet+}$), что согласуется с наблюдаемыми значениями g-факторов.

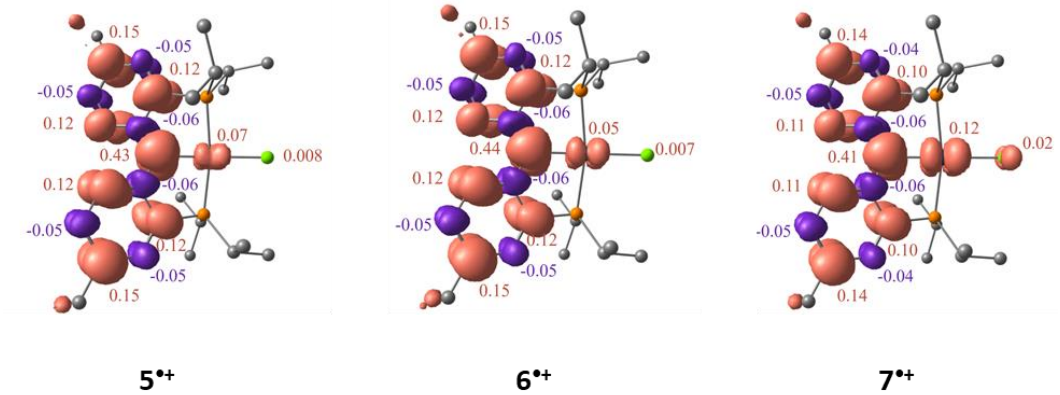



**Рисунок 33.** Рассчитанная спиновая плотность для комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$.

Анизотропия, выявленная в результате ЭПР-исследований замороженных растворов для $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$ (рисунок 34), свидетельствует о заметном участии металлического центра в перекрывании молекулярных и атомных орбиталей [339].

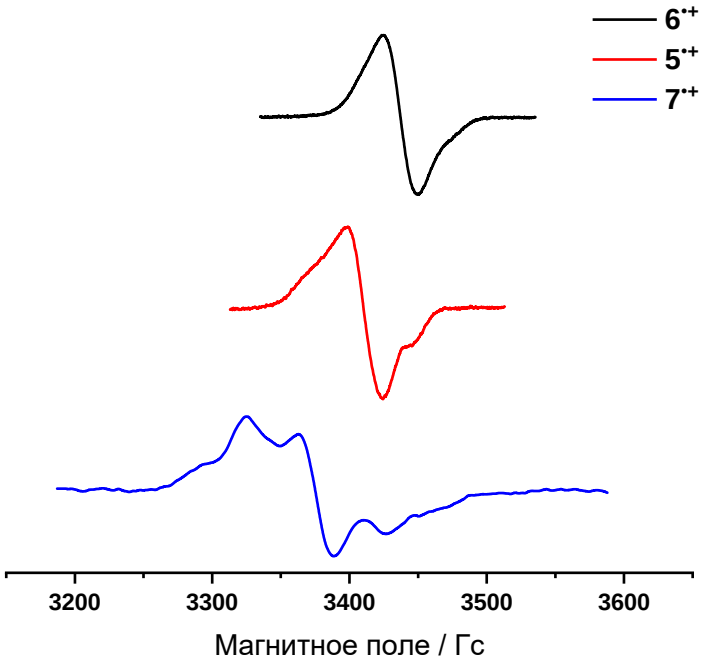



**Рисунок 34.** Экспериментальные ЭПР спектры замороженных (77 К) растворов комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$, полученных в спектроэлектрохимической ячейке ЭПР с использованием ДМФА в качестве растворителя ($5\times10^{-3}$ М) в присутствии [$n$Bu$_4$N][BF$_4$] ($1\times10^{-1}$ М) путем электроокисления при потенциале пика $A_1$.

Образование аминил-радикальных комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ также было подтверждено методом *in situ* УФ-видимой-спектроэлектрохимией (рисунок 32(в)). Так в электрохимической ячейке (рисунок 35) было проведено электрохимическое окисление пинцерных комплексов подгруппы никеля **5**–**7** и наблюдали образование новых спектров поглощения, отнесенных к комплексам **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$.

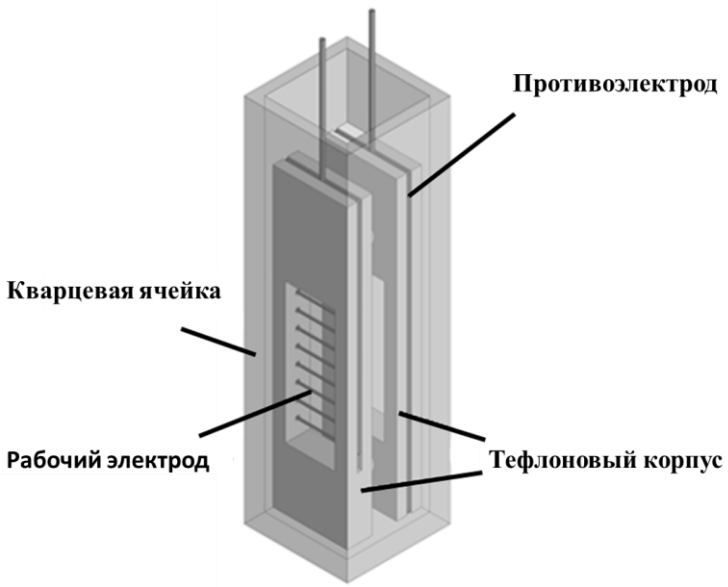



**Рисунок 35.** УФ-видимая спектроэлектрохимическая ячейка. Кварцевая ячейка 10 мм, снабженная двумя электродами (Pt).

Для получения представления о природе электронных переходов спектров поглощения **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ было проведено исследование на основе квантовохимических расчетов (рисунок 36). Расчеты показали, что первая полоса поглощения возникает в результате комбинации p-π* переноса электронной плотности с галогенида на лиганд и d-π* переноса заряда с металла на лиганд ((X,M)LCT). Данные спектры смещены в длинноволновую область поглощения и сосредоточены в ближней инфракрасной области для Ni-производного и сдвинуты в область синего спектра в случае Pd- и Pt-производных.

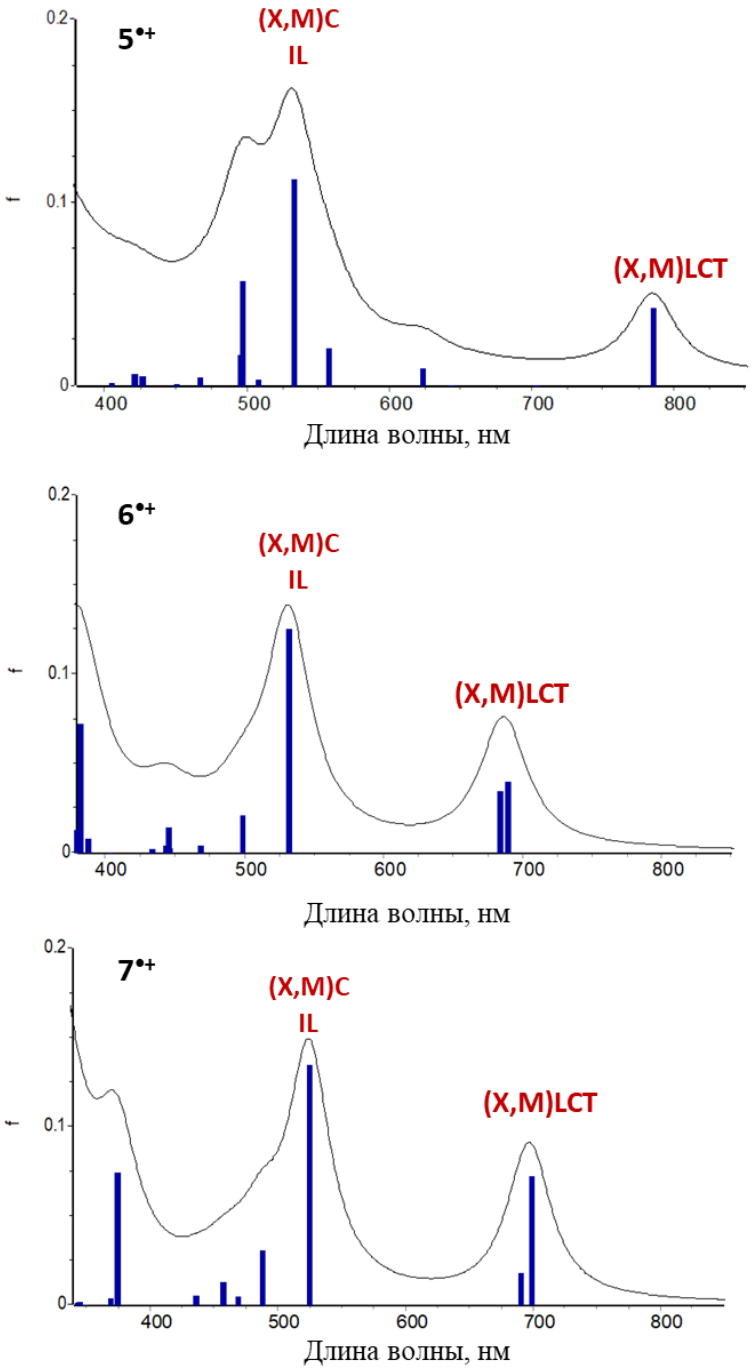


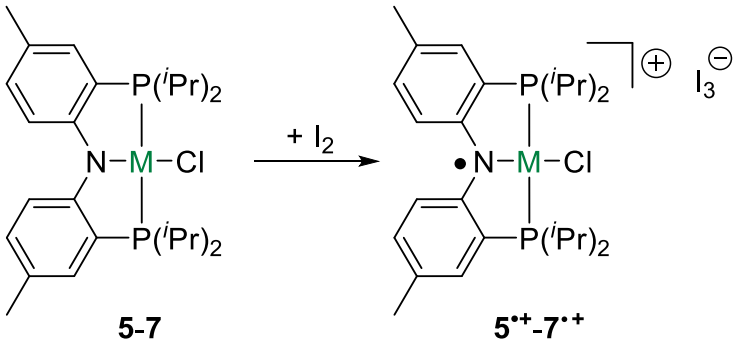

**Рисунок 36.** Рассчитанные спектры поглощения для комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$. Вертикальные линии, показывающие положение электронных переходов и их интенсивность (f - сила осциллятора), уширены функцией Лоренца (f.w.h.m. = 0.25 эВ).

Металл-галогенцентрированные ((X,M)C) и π-π* внутрилигандные (IL) электронные переходы относятся к спектрам, которые расположены в области поглощения от 500–600 нм для окисленных комплексов **5**–**7**. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными работами с похожими по

структуре пинцерными комплексами [96].

### *3.4.2 Окисление комплексов 5–7 молекулярным йодом*

Хотя электрохимическое окисление комплексов **5**–**7** приводит к образованию желаемых аминил-радикальных комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$, оно требует использования большого количества фонового электролита [$n$Bu$_4$N][BF$_4$], что препятствует эффективному выделению продуктов из реакционной смеси и их последующему использованию. Было обнаружено, что реакция комплексов **5**–**7** с избытком йода приводит к химическому окислению в силу получения соединений $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$ с одновременным образованием противоиона $I_3^-$ (схема 21).




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

**Схема 21.** Окисление комплексов **5**–**7** йодом с образованием аминил-радикальных форм комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$.

Сравнение ЭПР спектров для комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$, полученных окислением йодом и электрохимическим методом, приведено на рисунке 37. ЭПР спектры в обоих случаях идентичные, что говорит о возможности применения окисления исследуемых комплексов **5**–**7** элементным йодом в силу получения одинаковых по электронной структуре продуктов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$.

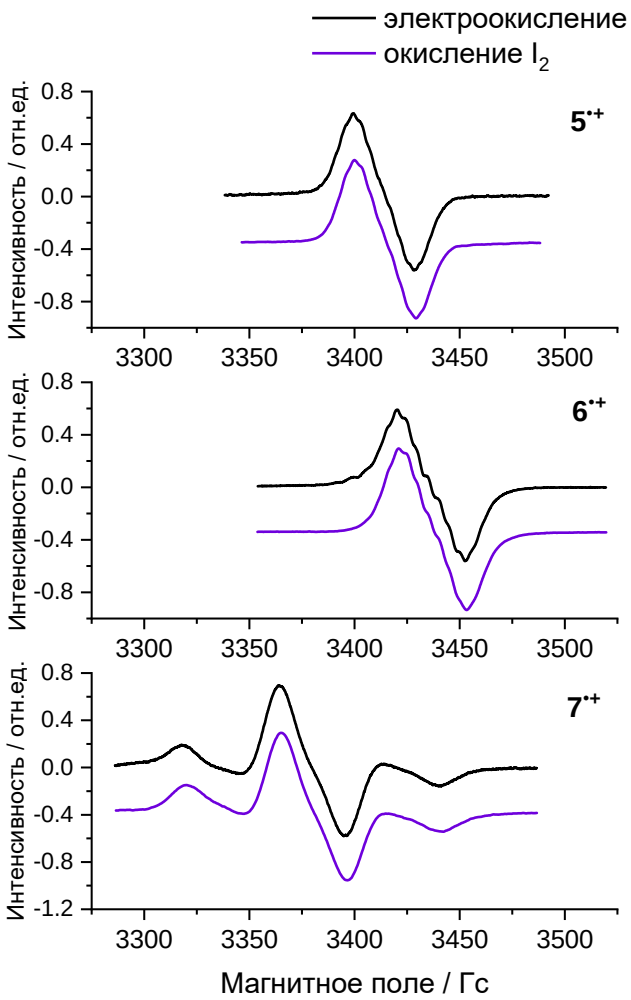



**Рисунок 37.** Экспериментальные ЭПР спектры для комплексов **5**–**7** ($5\times10^{-3}$ М), окисленных йодом в ДМФА при 297 К (фиолетовые линии) и полученных электрохимическим методом в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (С = $5\times10^{-3}$ М) в присутствии [*n*$Bu_4N$][$BF_4$] ($1\times10^{-1}$ М) при 297 К (черные линии).

### *3.4.3 Фотофизическое исследование комплексов* $5^{\bullet+}$–$7^{\bullet+}$

Изучения фотофизического поведения электрохимически генерируемых комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$–$\mathbf{7}^{\bullet+}$ проводили с использованием метода ЭПР-спектроскопии. Сначала регистрировали ЭПР спектр свежеприготовленного в ходе электрохимического окисления вещества. Затем включали лазер и снова регистрировали ЭПР спектры. Запись повторяли через равные промежутки времени, пока образец находился под непрерывным лазерным облучением. Интересно отметить, что возбуждение на длинах волн, соответствующих

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

Кроме того, в замороженном растворе при 80 К при УФ-облучении 355 нм наблюдали уменьшение интенсивности основного сигнала радикального комплекса, образованного электрохимическим путем, и увеличение нового сигнала, отнесенного к свободному радикалу PNP типа (схема 22).

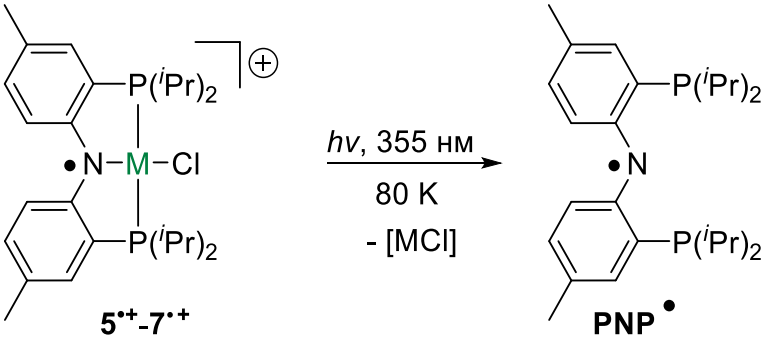



**Схема 22.** УФ-облучение электрохимически окисленных комплексов **5**–**7** при длине волны 355 нм при 80 К.

На рисунке 38 приведены ЭПР спектры комплекса **5** (для комплексов **6** и **7** вид ЭПР спектров аналогичен) при облучении лазером 355 нм в течение 23 минут при 80 К, где видно изменение морфологии спектров в силу образования сигнала, отнесенного к свободному аминильному радикалу PNP типа.

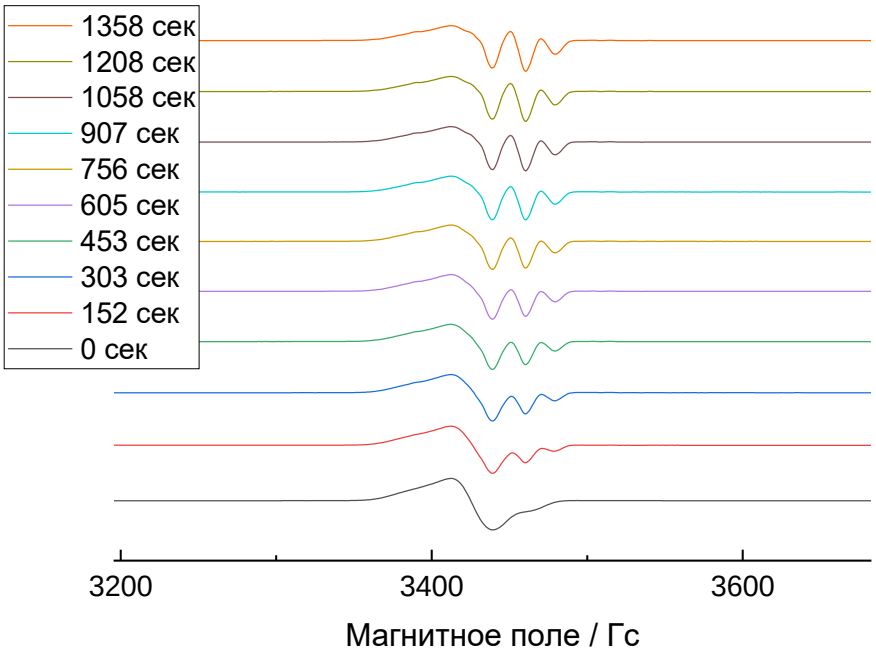



**Рисунок 38.** ЭПР спектры, полученные при УФ-облучении комплекса **5**$^{\bullet+}$ при длине волны 355 нм T = 80 K.

Следует также отметить, что если образец нагреть до температуры плавления используемого растворителя и затем повторно заморозить, то сигналы радикальных комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ будут ниже по интенсивности. Дополнительное УФ-облучение такого образца приводит к повторному появлению сигнала свободного (не координированного с металлом) аминильного радикала PNP типа.

На рисунке 39 представлены ЭПР спектры, полученные при облучении **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ при длине волны 355 нм при 80 K с учетом вычитания исходных ЭПР сигналов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$. Полученные спектры относятся к свободному аминильному радикалу, который образуется в процессе деметаллирования с разрывом связей лиганд-металл (см. схему 21). Облучение свободного лиганда PN(H)P проводили в ДМФА с несколькими каплями ацетона в качестве фотосенсибилизатора. Поскольку в спектре исходной формы для PN(H)P сигнал отсутствует, ЭПР спектр представлен без вычитания. ЭПР спектры **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ не зависят от типа металла в исследуемых комплексах и идентичны с ЭПР

спектром PN(H)P после облучения, с той лишь разницей, что они менее разрешены. Таким образом, образовавшиеся соединения после фотооблучения приписываются к свободному аминильному радикалу PNP со значением g-фактора 2.003.

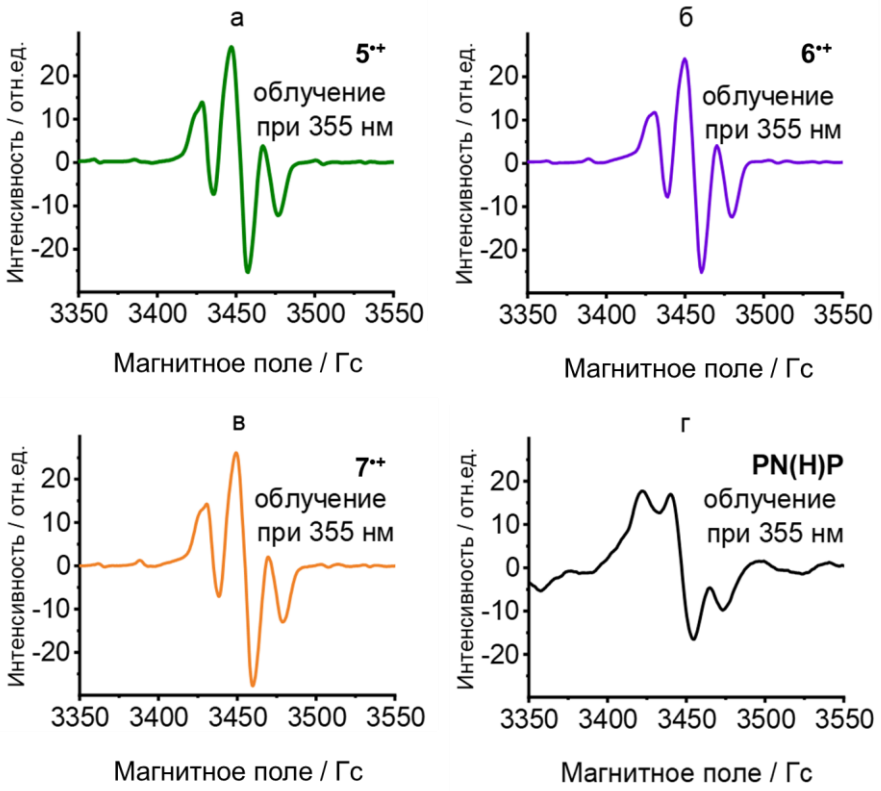



**Рисунок 39.** ЭПР спектры, полученные при облучении комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ при длине волны 355 нм T = 80 K.

Чтобы получить более разрешенный спектр для PNP лиганда, облучение свободного лиганда PN(H)P при длине волны 355 нм проводили в чистом ацетоне (рисунок 40). Смоделированный спектр получили (таблица 11) с помощью программы EasySpin [53] вместе с данными, полученными из квантовохимических расчетов.

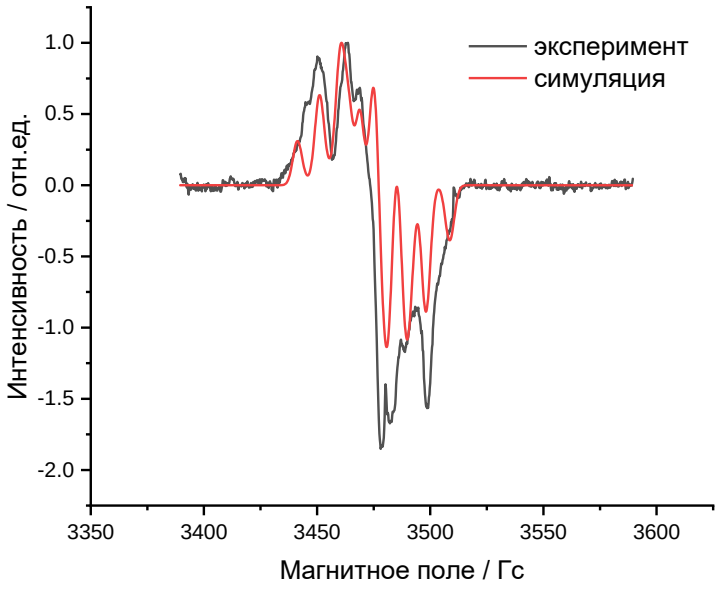



**Рисунок 40.** Экспериментальный (черный) и симулированный (красный) ЭПР спектры PN(H)P, полученные при облучении PN(H)P в ацетоне при 80 K.

**Таблица 11.** Результаты смоделированного ЭПР спектра PN(H)P лиганда в ацетоне при 80 K с помощью программы EasySpin и данные, полученные из квантовохимических расчетов ORCA.

| | **Смоделированные значения** | | | **DFT значения (ORCA)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **x** | **y** | **z** | **x** | **y** | **z** |
| **g** | 2.0075 | 2.0000 | 2.0029 | 2.0023 | 2.0035 | 2.0046 |
| ***a*($^{14}$N), МГц** | 3 | 3 | 63 | 2.7 | 3 | 62.3 |
| ***a*($^{31}$P), МГц** | 46.8 | 52.1 | 74.4 | 46.8 | 52.1 | 74.4 |
| ***a*($^{31}$P), МГц** | 46.8 | 52.1 | 74.4 | 46.8 | 52.1 | 74.4 |

Для получения параметров ЭПР спектра квантовохимическими расчетами был принят во внимание магнитный момент трех ядер: одного атома азота и двух эквивалентных атома фосфора. Эти данные позволят воспроизвести некоторые компоненты спектра ЭПР. Смоделированные параметры ЭПР спектров согласуются с квантовохимическими рассчитанными значениями исследуемого соединения PN(H)P. Более того, рассчитанные параметры ЭПР спектров g-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия $a_N$ согласуются с литературными данными для диарил-

аминильных радикалов [54,55].

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

Гидридные пинцерные комплексы M–H привлекают большое внимание в виду их электронной структуры и высокой реакционной способности [340]. Сравнение спектроэлектрохимических свойств данного комплекса с его галогенсодержащими аналогами предоставит дополнительную информацию о возможностях реакционной способности комплексов подгруппы никеля с PNP лигандом.

Была рассмотрена электронная структура производного гидрида палладия (PNP)PdH (**8**) методами ЦВА, *in situ* ЭПР- и УФ-видимой-спектроэлектрохимии. Классический метод получения комплекса 8 основан на использовании хлорпроизводных соединений с избытком борогидрида натрия [301]. В качестве альтернативы соединение **8** может быть получено в результате реакции между лигандом PN(H)P и металлическим прекурсором в степени окисления (0) [302]. Однако предложенные методы базируются на использовании дорогостоящих реагентов и связаны с пожароопасными условиями, а также обусловлены многостадийным процессом получения желаемого продукта. Исходя из выше перечисленных недостатков был предложен альтернативный экологически чистый и безопасный электрохимический метод получения гидридного комплекса **8** (схема 23). Данный метод основан на электровосстановлении тетрафторбората палладия в присутствии PN(H)P лиганда, в результате которого, образуется промежуточный комплекс палладия (0), и последующее внутримолекулярное окислительное присоединение по N–H связи приводит к желаемому гидридному производному **8**. Процесс протекает в мягких условиях в электрохимической ячейке с разделением катодного и анодного пространства в ДМФА в присутствии фонового электролита [$n$Bu$_4$N][BF$_4$]. Строение полученного гидридного комплекса **8** подтверждено методом $^1$H и $^{31}$P{1H}

ЯМР-спектроскопии, значения $\delta_H$ (–10.25 м.д., $J_{PH}$ = 6 Гц) и $\delta_P$ (–60.60 м.д.) согласуются с литературными данными [301]. Данные ЯМР позволили также оценить конверсию полученного продукта, которая составила 68 %.

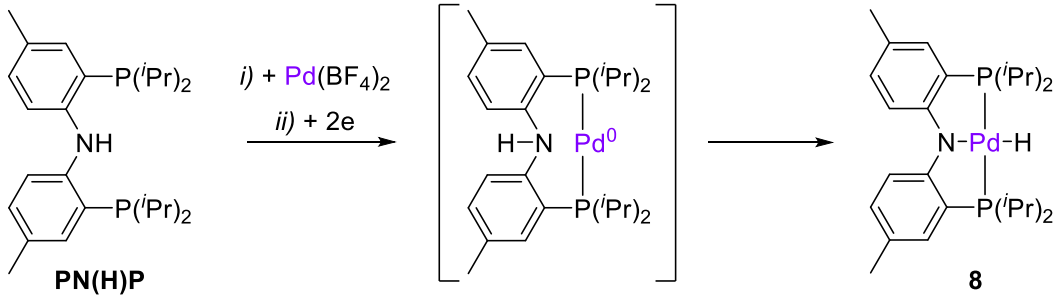



**Схема 23.** Электрохимическое генерирование гидридного комплекса **8**.

Для исследования электрохимических свойств комплекса **8** в первую очередь был использован метод ЦВА. Так, в анодной области потенциалов наблюдается пик обратимого окисления ($E_p^{Ox}$ = –0.12 В отн. $Fc^+/Fc$) (рисунок 41(а)). Комплекс **8** окисляется при меньшем потенциале, чем его хлоридный аналог **7**. Этот процесс электроокисления был приписан к образованию аминил-радикального гидридного комплекса $\mathbf{8}^{\bullet+}$ (схема 24).

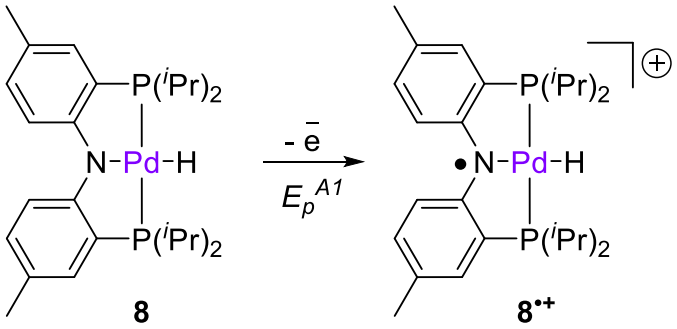



**Схема 24.** Электрохимическое окисление гидридного комплекса **8**.

В ходе электрохимического окисления гидридного комплекса **8** в ЭПР ячейке наблюдали образование частиц с g = 2.008. Обнаружено сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона в окисленной форме гидридного комплекса **8** с атомом водорода у металлического центра с константой $a_H$ = 3.38 (рисунок 41(б)). УФ-видимые спектры поглощения для комплекса $\mathbf{8}^{\bullet+}$ получены в процессе *in situ* электроокисления комплекса **8** в электрохимической ячейке и представлены на рисунке 41(в). Для

нейтрального комплекса **8** спектр поглощения наблюдали при длине волны 500 нм, который сдвинут в коротковолновую область по сравнению с галогенидным аналогом комплекса **6**. УФ-видимые спектры для $\mathbf{6}^{\bullet+}$ и $\mathbf{8}^{\bullet+}$ демонстрируют схожие спектры поглощения при длине волны 700 и 500 нм.

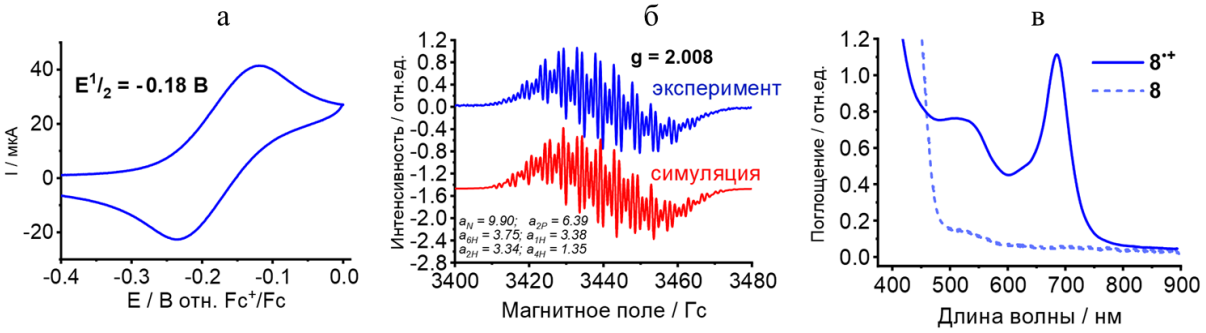



**Рисунок 41.** (а) ЦВА-кривая комплекса **8**, полученная в ДМФА (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала 50 мВ×с$^{-1}$ (рабочий электрод СУ, T = 293 K, отн. Fc$^+$/Fc). (б) ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M), записанные в ходе процессов электрохимического окисления комплекса **8** при 293 K. (в) УФ-видимые спектры, полученные в УФ-видимой спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M) и записанные после процессов электрохимического окисления **8** при 293 K.

Также был использован химический метод окисления гидридного комплекса **8** до $\mathbf{8}^{\bullet+}$ в присутствии соли [Fc][BF$_4$] в качестве окислителя. В ходе реакции цвет раствора изменился с коричневого на красный, что свидетельствует об образовании окисленной формы комплекса **8**. Окисленную форму $\mathbf{8}^{\bullet+}$ удалось закристаллизовать путем медленной диффузии пентана в раствор комплекса с ТГФ. К сожалению, не удалось получить кристаллы достаточно высокого качества для проведения структурного анализа с высоким разрешением. Однако разрешения рентгеновской кристаллической

структуры (рисунок 42, R-фактор 18 %) достаточно для оценки длин связей. Интересно отметить, что одноэлектронное окисление комплекса **8** приводит к небольшому укорочению связи Pd–N и удлинению связей Pd–P (таблица 12).

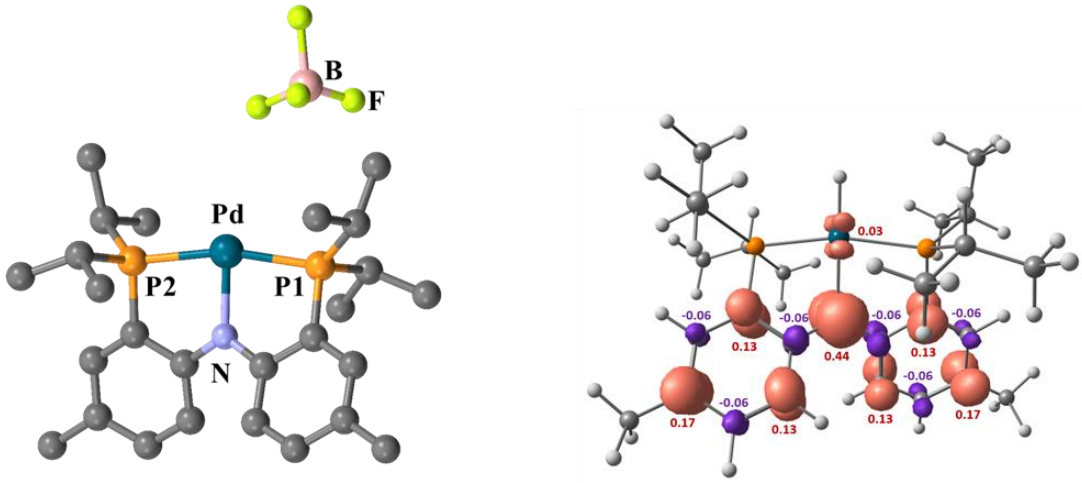



**Рисунок 42.** Кристаллическая структура окисленного комплекса $\mathbf{8}^{\bullet+}$ (слева) и рассчитанная спиновая плотность $\mathbf{8}^{\bullet+}$ (справа).

**Таблица 12.** Длины связей между атомами в кристаллической структуре комплексов **8** и $\mathbf{8}^{\bullet+}$ (Å).

| **Комплекс** | **Pd–N** | **Pd–P1** | **Pd–P2** |
|---|---|---|---|
| **8** [340] | 2.0855(9) | 2.2589(6) | 2.2604(7) |
| $\mathbf{8}^{\bullet+}$ [340] | 1.991(9) | 2.303(2) | 2.311(3) |

Распределение спиновой плотности в соединении $\mathbf{8}^{\bullet+}$, рассчитанное по DFT оптимизированной структуре (рисунок 42), демонстрирует преобладающий аминил-радикальный характер. Спиновая плотность в основном сосредоточена на атоме азота и в равной степени делокализована по двум фенильным группам лиганда. Отметим также, что спиновая плотность для $\mathbf{8}^{\bullet+}$ (рисунок 42) еще более лиганд-центрирована, чем в комплексе $\mathbf{6}^{\bullet+}$ (рисунок 33).

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

Этаноламин (ЭА) активно применяют в широком ряду промышленных процессов, а именно в производстве бытовой химии, ингибиторов коррозии,

лекарственных препаратов и т.д. При этом применение ЭА приводит к образованию отходов с высокой концентрацией этого вещества, что представляет опасность для окружающей среды и для человека в целом. Радикальное окисление этаноламина является одним из результативных методов переработки данного органического субстрата. Электрохимическое окисление аминов является эффективной альтернативой традиционным химическим процессам, которая предоставляет возможности для синтеза и модификации разнообразных полезных химических веществ, применимых в фармацевтической и агрохимической промышленности. Таким образом, для исследования электрохимического процесса окисления этаноламина были выбраны пинцерные комплексы **5**–**7** [341].

Для изучения взаимодействия между полученным аминил-радикальными комплексами **5**–**7** и этаноламином использовали метод ЭПР-спектроскопии. Платиновый комплекс $\mathbf{7}^{\bullet+}$ был выбран в качестве модельного соединения для данного исследования. При комнатной температуре интенсивность ЭПР сигнала комплекса $\mathbf{7}^{\bullet+}$ уменьшалась при добавлении возрастающего количества ЭА, что свидетельствует о восстановлении комплекса $\mathbf{7}^{\bullet+}$ (рисунок 43, желтые линии). Сигнал полностью исчезает при добавлении 1 эквивалента ЭА. Добавление 0.1 эквивалента ЭА снижает интенсивность сигнала на 15 %, а 0.25 и 0.4 эквивалентов - на 44 % и 70 %, соответственно. Учитывая постепенное разбавление раствора с комплексом $\mathbf{7}^{\bullet+}$, можно сделать вывод, что один эквивалент ЭА реагирует с одним эквивалентом $\mathbf{7}^{\bullet+}$, что свидетельствует об одноэлектронном процессе окисления этаноламина. Полученные результаты согласуются с данными для аминильных радикальных комплексов $\mathbf{5}^{\bullet+}$ и $\mathbf{6}^{\bullet+}$ (рисунок 43, зеленые и фиолетовые линии).

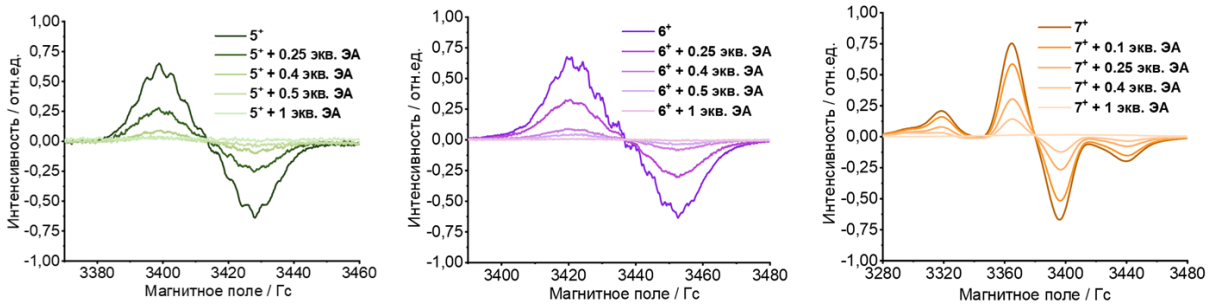



**Рисунок 43.** ЭПР спектры, полученные в спектроэлектрохимической ячейке с использованием ДМФА в качестве растворителя (C = 5×10$^{-3}$ M) в присутствии фонового электролита [*n*Bu$_4$N][BF$_4$] (1×10$^{-1}$ M), записанные в ходе процесса электрохимического окисления комплекса **5**–**7** с возрастающим количеством этаноламина.

Для мониторинга медиаторного процесса окисления этаноламина комплексами **5**–**7** был использован метод $^{31}$P{$^1$H} ЯМР-спектроскопии. Так, на $^{31}$P{$^1$H} ЯМР спектре для комплекса **5** наблюдали сигнал при 34.62 м.д., 59.22 м.д. для комплекса **6** и 41.66 м.д. для комплекса **7** (рисунок 44(а)). Для комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ сигналы на ЯМР спектрах не наблюдали. Добавление избытка этаноламина в ЯМР ампулу, содержащую раствор комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$, приводит к регенерации исходных комплексов **5**–**7**, о чем свидетельствует наличие соответствующих сигналов (рисунок 44(б)). Незначительное смещение сигнала в спектре можно объяснить присутствием в растворе ЭА и продуктов его окисления, которые могут участвовать во внутримолекулярных взаимодействиях с исходными соединениями **5**–**7**. Как показано на рисунке 44(б), на спектрах для комплексов **6**$^{\bullet+}$ и **7**$^{\bullet+}$ в присутствии ЭА наблюдаются дополнительные сигналы, которые могут быть отнесены к комплексам **6** и **7**, не участвующим во внутримолекулярных взаимодействиях. Таким образом, комплексы **5**–**7** отвечают требованиям, которые предъявляются к окислительно-восстановительным медиаторам.

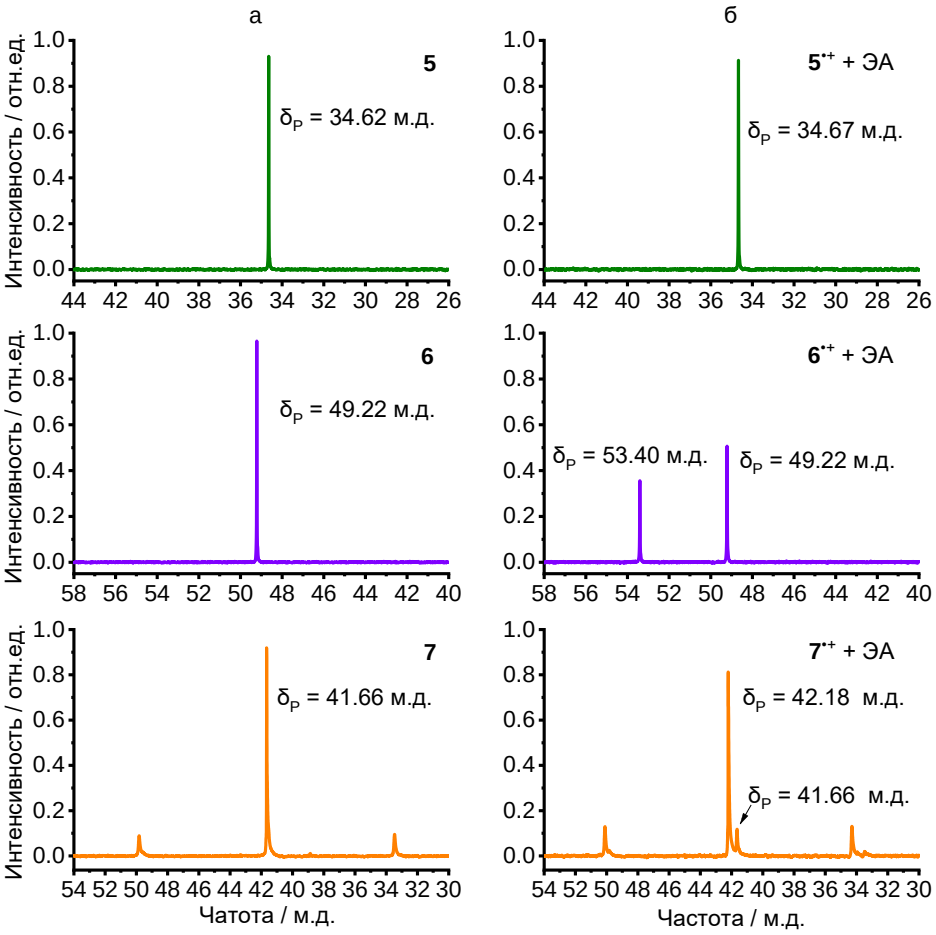



**Рисунок 44.** Спектры ЯМР $^{31}$P{1H} комплексов **5**–**7** в ДМФА (а) и комплексов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ в присутствии избытка этаноламина (ЭА) (б).

Для оценки каталитической активности пинцерных комплексов **5**–**7** в процессе электрохимического окисления ЭА, был использован метод циклической вольтамперометрии, где концентрация ЭА постепенно увеличивалась до тех пор, пока соотношение $i_{cat}/i_p$ не оставалось постоянным (рисунок 45). Важно отметить, что ЭА электрохимически неактивен в той области (рисунке 45, черные линии), где протекает электрохимическое окисление пинцерных комплексов **5**–**7**. В анодной области потенциалов на ЦВА-кривых представлены квазиобратимые пики окисления, отнесенные к образованию аминильных радикалов **5**$^{\bullet+}$–**7**$^{\bullet+}$ в отсутствие ЭА. Увеличение концентрации ЭА до 0.25 мМ приводит к исчезновению обратимости пика электрохимического окисления, и увеличению предельного тока при данном потенциале. Предельный ток окисления увеличивается с ростом концентрации ЭА.

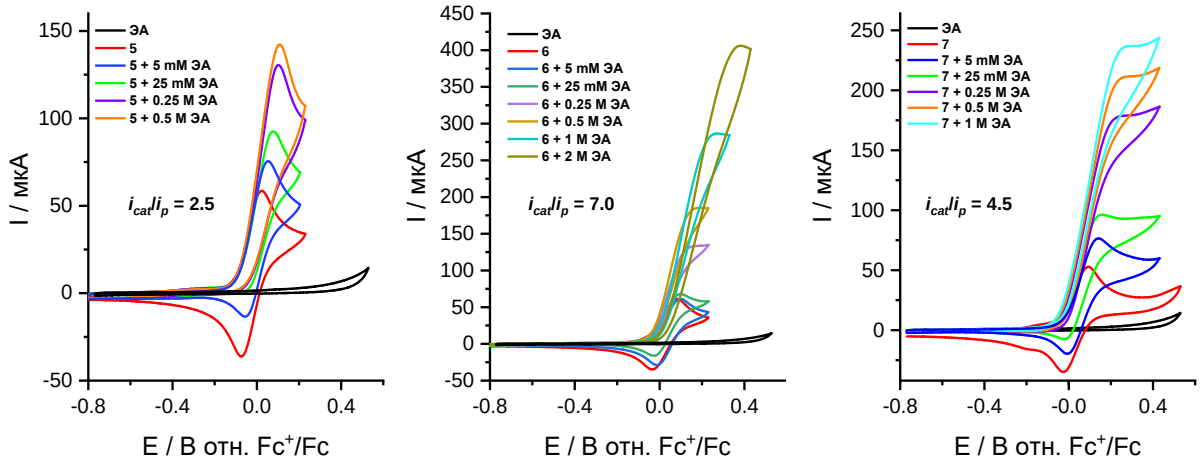



**Рисунок 45.** ЦВА-кривые комплексов **5**–**7** с возрастающим количеством этаноламина, полученные в ДМФА (C = $5\times10^{-3}$ M) в присутствии [*n*$Bu_4N$][$BF_4$] ($1\times10^{-1}$ M) в анодной области потенциалов при постоянной скорости развертки потенциала 100 мВ×$c^{-1}$ (рабочий электрод СУ, T = 293 K, отн. $Fc^+/Fc$).

Эффективность электрокаталитического окисления ЭА можно оценить по соотношению максимального каталитического тока ($i_{cat}$) к предельному току ($i_p$) в присутствии и в отсутствии этаноламина. Опираясь на результаты, полученные методом ЦВА-кривых, можно сделать вывод, что наиболее эффективным катализатором электрохимического окисления ЭА из серии комплексов **5**–**7** является соединение **6** со значением $i_{cat}/i_p$ = 7.0, который в полтора раза активнее, чем комплекс **7**, и в три раза активнее комплекса **5**.

## Заключение

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

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

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

4. Разработаны новые методы получения и анализа электронной структуры гидридных комплексов подгруппы никеля на основе бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амидного лиганда при использовании *in situ* ЭПР- *и* УФ-видимой-спектроэлектрохимии.

5. На примере пинцерных комплексов никеля ($^{BzTz}$PCN)NiBr и ($^{BzTz}$PCN)NiF, где $^{BzTz}$PCN = 2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол, исследован механизм и определена каталитическая активная форма катализатора процесса гомогенной олигомеризации этилена. Установлено, что наличие «гибкого» оксо-мостика в структуре бензотиазольного комплекса обуславливает

высокую каталитическую активность данных соединений (TOF ~ 2 × $10^5$ $моль_{C_2H_4}$ × $моль_{Ni}^{-1}$ × $ч^{-1}$).

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

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты, а именно разработанные электрохимические методы анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов металлов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами по отношению к органическим субстратам, открывают новые возможности для анализа электронной структуры и предсказания реакционной способности комплексов переходных металлов на основе пинцерных лигандов по отношению к органическим субстратам.

## Список сокращений

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия;

ДМФА – диметилформамид;

МАО – метилалюмоксан;

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;

СТВ – сверхтонкое взаимодействие;

СУ – стеклоуглерод;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ТФУ – трифторуксусная кислота;

УФ – ультрафиолетовый;

ЦВА – циклическая вольтамперометрия;

ЭА – этаноламин;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

DFT – теория функционала плотности;

$Et_2O$ – диэтиловый эфир;

EtOH – этанол;

IL – лиганд-центрированные или внутрилигандные переходы;

MLCT – переходы с металла на лиганд

$^{BzTz}$PCN – 2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол;

$^{Pyr}$PCN – 1-[3-[(ди-*трет*-бутилфосфино)метил]фенил]-1H-пиразол;

TOF – частота оборотов;

TON – число оборотов;

(X,M)C – металл-галогенцентрированные переходы;

(X,M)LCT – переходы с металла-галогена на лиганд

## Список использованной литературы

[1] Machan, C.W. Recent advances in spectroelectrochemistry related to molecular catalytic processes / C.W. Machan // Curr. Opin. Electrochem. — 2019. — V. 15. — P. 42–49.

[2] Kaim, W. Spectroelectrochemistry: The best of two worlds / W. Kaim, J. Fiedler // Chem. Soc. Rev. — 2009. — V. 38. — № 12. — P. 3373–3382.

[3] Zheng, N. New Reactivity of Amine Radical Cations and Their Related Species / N. Zheng, S.A. Morris // Springer Handbooks. — 2022. — P. 1509–1535.

[4] Bitterwolf, T.E. Organometallic photochemistry at the end of its first century / T.E. Bitterwolf // J. Organomet. Chem. — 2004. — V. 689. — № 24 SPEC. ISS. — P. 3939–3952.

[5] Petr, A. In situ UV-vis ESR spectroelectrochemistry / A. Petr, L. Dunsch, A. Neudeck // J. Electroanal. Chem. — 1996. — V. 412. — № 1–2. — P. 153–158.

[6] Stanbury, M. Electro and photoreduction of CO2 driven by manganese-carbonyl molecular catalysts / M. Stanbury, J.D. Compain, S. Chardon-Noblat // Coord. Chem. Rev. — 2018. — V. 361. — P. 120–137.

[7] Gafurov, Z.N. Classification and synthesis of nickel pincer complexes / Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, A.A. Balabaev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Russ. Chem. Bull. — 2018. — V. 67. — № 3. — P. 385–394.

[8] Wang, Z.X. Amido pincer complex of nickel-catalysed Kumada cross-coupling reactions / Z.X. Wang, L. Wang // Chem. Commun. — 2007. — № 23. — P. 2423–2425.

[9] Venkanna, G.T. Catalytic C - S cross-coupling reactions employing Ni complexes of pyrrole-based pincer ligands / G.T. Venkanna, H.D. Arman, Z.J. Tonzetich // ACS Catal. — 2014. — V. 4. — № 9. — P. 2941–2950.

[10] Madera, J. Suzuki-Miyaura coupling catalyzed by a Ni(II) PNP pincer

complex: Scope and mechanistic insights / J. Madera, M. Slattery, H.D. Arman, Z.J. Tonzetich // Inorganica Chim. Acta. — 2020. — V. 504. — P. 119457.

[11] Mastalir, M. A triazine-based Ni(II) PNP pincer complex as catalyst for Kumada–Corriu and Negishi cross-coupling reactions / M. Mastalir, K. Kirchner // Monatshefte Fur Chemie. — 2017. — V. 148. — № 1. — P. 105–109.

[12] Sun, W.H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolines / W.H. Sun, S. Zhang, S. Jie, W. Zhang, Y. Li, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich // J. Organomet. Chem. — 2006. — V. 691. — № 20. — P. 4196–4203.

[13] Tang, X. Nickel (II) complexes bearing 2-ethylcarboxylate-6-iminopyridyl ligands: Synthesis, structures and their catalytic behavior for ethylene oligomerization and polymerization / X. Tang, W.H. Sun, T. Gao, J. Hou, J. Chen, W. Chen // J. Organomet. Chem. — 2005. — V. 690. — № 6. — P. 1570–1580.

[14] Chang, J. Application of bis(phosphinite) pincer nickel complexes to the catalytic hydrosilylation of aldehydes / J. Chang, F. Fang, C. Tu, J. Zhang, N. Ma, X. Chen // Inorganica Chim. Acta. — 2021. — V. 515. — P. 120088.

[15] Qi, X. Synthesis and catalytic application of [PPP]-pincer iron, nickel and cobalt complexes for the hydrosilylation of aldehydes and ketones / X. Qi, H. Zhao, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske // New J. Chem. — 2018. — V. 42. — № 20. — P. 16583–16590.

[16] Buslov, I. Chemoselective Alkene Hydrosilylation Catalyzed by Nickel Pincer Complexes / I. Buslov, J. Becouse, S. Mazza, M. Montandon-Clerc, X. Hu // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2015. — V. 54. — № 48. — P. 14523–14526.

[17] Arora, V. Recent advances in pincer-nickel catalyzed reactions / V. Arora, H. Narjinari, P.G. Nandi, A. Kumar // Dalt. Trans. — 2021. — V. 50. — № 10. — P. 3394–3428.

[18] Galvin, C.M. Electron-rich phenoxyl mediators improve thermodynamic

performance of electrocatalytic alcohol oxidation with an iridium pincer complex / C.M. Galvin, R.M. Waymouth // J. Am. Chem. Soc. — 2020. — V. 142. — № 45. — P. 19368–19378.

[19] Szyja, B.M. Ru-pincer complexes as charge transfer mediators in electrocatalytic CO2 reduction / B.M. Szyja, J. Zasada, E. Dziadyk-Stopyra // Mol. Catal. — 2024. — V. 555. — P. 113875.

[20] Khan, A. A comprehensive overview of advanced oxidation process assisted mono-ethanolamine degradation in aqueous phase: Current advances and future challenges / A. Khan, H. Mahmood, S. Yasin, M. Moniruzzaman, T. Iqbal // J. Environ. Chem. Eng. — 2022. — V. 10. — № 3. — P. 108078.

[21] Sathya, U. Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment / U. Sathya, Keerthi, M. Nithya, N. Balasubramanian // J. Environ. Manage. — 2019. — V. 246. — P. 768–775.

[22] Meng, X. Selective oxidation of monoethanolamine to glycine over supported gold catalysts: The influence of support and the promoting effect of polyvinyl alcohol / X. Meng, Y. Bai, H. Xu, Y. Zhang, C. Li, H. Wang, Z. Li // Mol. Catal. — 2019. — V. 469. — P. 131–143.

[23] Peris, E. Key factors in pincer ligand design / E. Peris, R.H. Crabtree // Chem. Soc. Rev. — 2018. — V. 47. — № 6. — P. 1959–1968.

[24] Chase, P.A. Modern organometallic multidentate ligand design strategies: The birth of the privileged “pincer” ligand platform / P.A. Chase, R.A. Gossage, G. Van Koten // Privil. Pincer-Metal Platf. Coord. Chem. Appl. — 2015. — P. 1–16.

[25] Valdés, H. Pincer complexes, leading characters in C–H bond activation processes. Synthesis and catalytic applications / H. Valdés, E. Rufino-Felipe, D. Morales-Morales // J. Organomet. Chem. — 2019. — V. 898. — P. 120864.

[26] González-Sebastián, L. Benzene-Derived Organometallic Pincer Compounds Bearing Six-Membered Metallacycles and Up / L. González-Sebastián, D. Canseco-González, D. Morales-Morales // Pincer Compd. Chem. Appl. —

2018. — P. 467–490.

[27] Timpa, S.D. Fate of Aryl/Amido complexes of rhodium(III) supported by a POCOP pincer ligand: C-N reductive elimination, β-hydrogen elimination, and relevance to catalysis / S.D. Timpa, C.J. Pell, J. Zhou, O. V. Ozerov // Organometallics. — 2014. — V. 33. — № 19. — P. 5254–5262.

[28] Roddick, D.M. Tuning of PCP pincer ligand electronic and steric properties / D.M. Roddick // Top. Organomet. Chem. — 2013. — V. 40. — P. 49–88.

[29] Jonasson, K.J. Synthesis and characterization of a family of pocop pincer complexes with nickel: Reactivity towards CO2 and Phenylacetylene / K.J. Jonasson, O.F. Wendt // Chem. - A Eur. J. — 2014. — V. 20. — № 37. — P. 11894–11902.

[30] Lao, D.B. Partial deoxygenation of glycerol catalyzed by iridium pincer complexes / D.B. Lao, A.C.E. Owens, D.M. Heinekey, K.I. Goldberg // ACS Catal. — 2013. — V. 3. — № 10. — P. 2391–2396.

[31] Schneider, S. Cooperative aliphatic PNP amido pincer ligands-versatile building blocks for coordination chemistry and catalysis / S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold // Eur. J. Inorg. Chem. — 2012. — V. 2012. — № 3. — P. 412–429.

[32] Hebden, T.J. Preparation of a dihydrogen complex of cobalt / T.J. Hebden, A.J. St.john, D.G. Gusev, W. Kaminsky, K.I. Goldberg, D.M. Heinekey // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2011. — V. 50. — № 8. — P. 1873–1876.

[33] Kundu, S. Rational design and synthesis of highly active pincer-iridium catalysts for alkane dehydrogenation / S. Kundu, Y. Choliy, G. Zhuo, R. Ahuja, T.J. Emge, R. Warmuth, M. Brookhart, K. Krogh-Jespersen, A.S. Goldman // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 18. — P. 5432–5444.

[34] Leis, W. Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity / W. Leis, H.A. Mayer, W.C. Kaska // Coord. Chem. Rev. — 2008. — V. 252. — № 15–17. — P. 1787–1797.

[35] Pandarus, V. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of NiII and NiIII / V. Pandarus, D. Zargarian // Chem. Commun. — 2007. — № 9. — P.

978–980.

[36] Jensen, C.M. Iridium PCP pincer complexes: Highly active and robust catalysts for novel homogeneous aliphatic dehydrogenations / C.M. Jensen // Chem. Commun. — 1999. — V. 0. — № 24. — P. 2443–2449.

[37] Moulton, C.J. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-t-butylphosphino)methyl]phenyl / C.J. Moulton, B.L. Shaw // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. — 1976. — № 11. — P. 1020–1024.

[38] Milstein, D. Discovery of environmentally benign catalytic reactions of alcohols catalyzed by pyridine-based pincer Ru complexes, based on metal-ligand cooperation / D. Milstein // Top. Catal. — 2010. — V. 53. — № 13–14. — P. 915–923.

[39] Valdés, H. Hybrid POCZP Aryl Pincer Metal Complexes and their Catalytic Applications / H. Valdés, E. Rufino-Felipe, G. van Koten, D. Morales-Morales // Eur. J. Inorg. Chem. — 2020. — V. 2020. — № 47. — P. 4418–4424.

[40] Mousa, A.H. Carboxylation of the Ni-Me Bond in an Electron-Rich Unsymmetrical PCN Pincer Nickel Complex / A.H. Mousa, A. V. Polukeev, J. Hansson, O.F. Wendt // Organometallics. — 2020. — V. 39. — № 9. — P. 1553–1560.

[41] You, F. Tridentate diarylamido-based pincer complexes of nickel and palladium: Sidearm effects in the polymerization of norbornene / F. You, H. Liu, G. Luo, X. Shi // Dalt. Trans. — 2019. — V. 48. — № 32. — P. 12219–12227.

[42] González-Sebastián, L. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances / L. González-Sebastián, D. Morales-Morales // J. Organomet. Chem. — 2019. — V. 893. — P. 39–51.

[43] Valdés, H. Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds / H. Valdés, M.A. García-Eleno, D. Canseco-Gonzalez, D. Morales-Morales // ChemCatChem. — 2018. — V. 10. — № 15. — P. 3136–3172.

[44] Asay, M. Non-symmetric pincer ligands: Complexes and applications in catalysis / M. Asay, D. Morales-Morales // Dalt. Trans. — 2015. — V. 44. — № 40. — P. 17432–17447.

[45] Khake, S.M. Design and development of POCN-pincer palladium catalysts for C-H bond arylation of azoles with aryl iodides / S.M. Khake, V. Soni, R.G. Gonnade, B. Punji // Dalt. Trans. — 2014. — V. 43. — № 42. — P. 16084–16096.

[46] Hao, X.Q. PCN pincer palladium(II) complex catalyzed enantioselective hydrophosphination of enones: Synthesis of pyridine-functionalized chiral phosphine oxides as NCsp3O pincer preligands / X.Q. Hao, J.J. Huang, T. Wang, J. Lv, J.F. Gong, M.P. Song // J. Org. Chem. — 2014. — V. 79. — № 20. — P. 9512–9530.

[47] Herbert, D.E. Binuclear palladium complexes supported by bridged pincer ligands / D.E. Herbert, O. V. Ozerov // Organometallics. — 2011. — V. 30. — № 24. — P. 6641–6654.

[48] Moreno I. Recent Advances in the Use of Unsymmetrical Palladium Pincer Complexes / I. Moreno, R. SanMartin, B. Ines, MT. Herrero, E. Domínguez // Curr. Org. Chem. — 2009. — V. 13. — № 9. — P. 878–895.

[49] Naghipour, A. Simple protocol for the synthesis of the asymmetric PCP pincer ligand [C6H4-1-(CH2PPh2)-3- (CH(CH3)PPh2)] and its Pd(II) derivative [PdCl{C6H3-2-(CH2PPh2)-6- (CH(CH3)PPh2)}] / A. Naghipour, Z.H. Ghasemi, D. Morales-Morales, J.M. Serrano-Becerra, C.M. Jensen // Polyhedron. — 2008. — V. 27. — № 8. — P. 1947–1952.

[50] Poverenov, E. C-metalated diazoalkane complexes of platinum based on PCP-And PCN-type ligands / E. Poverenov, G. Leitus, L.J.W. Shimon, D. Milstein // Organometallics. — 2005. — V. 24. — № 24. — P. 5937–5944.

[51] Gandelman, M. A PCN ligand system. Exclusive C-C activation with rhodium(I) and C-H activation with platinum(II) / M. Gandelman, A. Vigalok, L.J.W. Shimon, D. Milstein // Organometallics. — 1997. — V. 16. — № 18. — P. 3981–3986.

[52] Gómez-Benítez, V. High yield thiolation of iodobenzene catalyzed by the phosphinite nickel PCP pincer complex: [NiCl{C6H3-2,6-(OPPh2)2}] / V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R.A. Toscano, D. Morales-Morales // Tetrahedron Lett. — 2006. — V. 47. — № 29. — P. 5059–5062.

[53] Poverenov, E. Nucleophilic de-coordination and electrophilic regeneration of “hemilabile” pincer-type complexes: Formation of anionic dialkyl, diaryl, and dihydride PtII complexes bearing no stabilizing π-acceptors / E. Poverenov, M. Gandelman, L.J.W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein // Chem. - A Eur. J. — 2004. — V. 10. — № 19. — P. 4673–4684.

[54] Li, H. PN 3 (P)-Pincer Complexes: Cooperative Catalysis and beyond / H. Li, T.P. Gonçalves, D. Lupp, K.W. Huang // ACS Catal. — 2019. — V. 9. — № 3. — P. 1619–1629.

[55] Verhoeven, D.G.A. Metal-ligand cooperation at tethered π-ligands / D.G.A. Verhoeven, M.E. Moret // Dalt. Trans. — 2016. — V. 45. — № 40. — P. 15762–15778.

[56] Van Der Vlugt, J.I. Cooperative catalysis with first-row late transition metals / J.I. Van Der Vlugt // Eur. J. Inorg. Chem. — 2012. — V. 2012. — № 3. — P. 363–375.

[57] Van Der Vlugt, J.I. Neutral tridentate PNP ligands and their hybrid analogues: Versatile non-innocent scaffolds for homogeneous catalysis / J.I. Van Der Vlugt, J.N.H. Reek // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2009. — V. 48. — № 47. — P. 8832–8846.

[58] Van Der Vlugt, J.I. Redox-Active Pincer Ligands / J.I. van der Vlugt // Top. Organomet. Chem. — 2021. — V. 68. — P. 135–179.

[59] Van Der Vlugt, J.I. Radical-Type Reactivity and Catalysis by Single-Electron Transfer to or from Redox-Active Ligands / J.I. van der Vlugt // Chem. - A Eur. J. — 2019. — V. 25. — № 11. — P. 2651–2662.

[60] Luca, O.R. Redox-active ligands in catalysis / O.R. Luca, R.H. Crabtree // Chem. Soc. Rev. — 2013. — V. 42. — № 4. — P. 1440–1459.

[61] Praneeth, K.K. Redox-active ligands in catalysis / K.K. Praneeth, M.R. Ringenberg, T.R. Ward // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2012. — V. 51. — № 41. — P. 10228–10234.

[62] Lyaskovskyy, V. Redox non-innocent ligands: Versatile new tools to control catalytic reactions / V. Lyaskovskyy, B. De Bruin // ACS Catal. — 2012. — V. 2. — № 2. — P. 270–279.

[63] Kaim, W. The shrinking world of innocent ligands: Conventionaland non-conventional redox-active ligands / W. Kaim // Eur. J. Inorg. Chem. — 2012. — V. 2012. — № 3. — P. 343–348.

[64] Kaim, W. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview / W. Kaim, B. Schwederski // Coord. Chem. Rev. — 2010. — V. 254. — № 13–14. — P. 1580–1588.

[65] Chaudhuri, P. Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands / P. Chaudhuri, C. Nazari Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — V. 123. — № 10. — P. 2213–2223.

[66] Shuster, V. Radical cleavage of Al-C bonds promoted by phenazine: From noninnocent ligand to radical abstractor / V. Shuster, S. Gambarotta, G.B. Nikiforov, I. Korobkov, P.H.M. Budzelaar // Organometallics. — 2012. — V. 31. — № 19. — P. 7011–7019.

[67] Williams, V.A. Iron complexes derived from {nacnac-(CH2py)2} - and {nacnac-(CH2py)(CHpy)}n ligands: Stabilization of Iron(II) via redox noninnocence / V.A. Williams, P.T. Wolczanski, J. Sutter, K. Meyer, E.B. Lobkovsky, T.R. Cundari // Inorg. Chem. — 2014. — V. 53. — № 9. — P. 4459–4474.

[68] Frazier, B.A. Synthetic approaches to (smif)2Ti (smif = 1,3-di-(2-pyridyl)-2-azaallyl) reveal redox non-innocence and C-C bond-formation / B.A. Frazier, P.T. Wolczanski, I. Keresztes, S. DeBeer, E.B. Lobkovsky, A.W. Pierpont, T.R. Cundari // Inorg. Chem. — 2012. — V. 51. — № 15. — P. 8177–8186.

[69] Hojilla Atienza, C.C. Reversible carbon-carbon bond formation induced by oxidation and reduction at a redox-active cobalt complex / C.C. Hojilla Atienza, C. Milsmann, S.P. Semproni, Z.R. Turner, P.J. Chirik // Inorg. Chem. — 2013. — V. 52. — № 9. — P. 5403–5417.

[70] Parsons, W.T. Expanding the Scope of Aluminum Chemistry with Noninnocent Ligands / W.T. Parsons, L.A. Berben // Acc. Chem. Res. — 2024. — V. 57. — № 8. — P. 1087–1097.

[71] Darmon, J.M. Oxidative addition of carbon-carbon bonds with a redox-active Bis(imino)pyridine iron complex / J.M. Darmon, S.C.E. Stieber, K.T. Sylvester, I. Fernández, E. Lobkovsky, S.P. Semproni, E. Bill, K. Wieghardt, S. Debeer, P.J. Chirik // J. Am. Chem. Soc. — 2012. — V. 134. — № 41. — P. 17125–17137.

[72] Tondreau, A.M. Oxidation and reduction of bis(imino)pyridine iron dinitrogen complexes: Evidence for formation of a chelate trianion. / A.M. Tondreau, S.C.E. Stieber, C. Milsmann, E. Lobkovsky, T. Weyhermüller, S.P. Semproni, P.J. Chirik // Inorg. Chem. — 2013. — V. 52. — № 2. — P. 635–646.

[73] Stieber, S.E. Bis(imino)pyridine iron dinitrogen compounds revisited: Differences in electronic structure between four- and five-coordinate derivatives. / S.E. Stieber, C. Milsmann, J.M. Hoyt, Z.R. Turner, K.D. Finkelstein, K. Wieghardt, S. Debeer, P.J. Chirik // Inorg. Chem. — 2012. — V. 51. — № 6. — P. 3770–3785.

[74] Gafurov, Z.N. Electrochemical methods for synthesis and in situ generation of organometallic compounds / Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, A.A. Kagilev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Coord. Chem. Rev. — 2021. — V. 442. — P. 213986.

[75] Gafurov, Z.N. The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry / Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Coord. Chem. Rev. — 2021. — V. 438. — P. 213889.

[76] Sakhapov, I.F. Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2′-

bipyridine) / I.F. Sakhapov, Z.N. Gafurov, V.M. Babaev, V.A. Kurmaz, R.R. Mukhametbareev, I.K. Rizvanov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Russ. J. Electrochem. — 2015. — V. 51. — № 11. — P. 1061–1068.

[77] Kagilev, A.A. Electrochemical behaviour of 2,2′-bibenzimidazoles: Voltammetric, in situ UV–vis- and EPR-spectroelectrochemical and computational studies / A.A. Kagilev, V.I. Morozov, E.M. Zueva, Z.N. Gafurov, I.K. Mikhailov, A.O. Kantyukov, I.F. Sakhapov, N.A. Zhukova, M.S. Kadyrova, V.A. Mamedov, D.G. Yakhvarov // J. Electroanal. Chem. — 2022. — V. 921. — P. 116669.

[78] Zhai, Y. Recent advances in spectroelectrochemistry / Y. Zhai, Z. Zhu, S. Zhou, C. Zhu, S. Dong // Nanoscale. — 2018. — V. 10. — № 7. — P. 3089–3111.

[79] Zanello, P. Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application / P. Zanello, C. Nervi, F. Fabrizi de Biani // Inorg. Electrochem. Theory, Pract. Appl. — 2011.

[80] Dias, M. Electrochemistry coupled to fluorescence spectroscopy: A new versatile approach / M. Dias, P. Hudhomme, E. Levillain, L. Perrin, Y. Sahin, F.X. Sauvage, C. Wartelle // Electrochem. Commun. — 2004. — V. 6. — № 3. — P. 325–330.

[81] Kagilev, A.A. The power of in situ spectroelectrochemistry for redox study of organometallic and coordination compounds / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, D.G. Yakhvarov // J. Solid State Electrochem. — 2024. — V. 28. — № 3–4. — P. 897–910.

[82] González-Diéguez, N. Spectroelectrochemistry at screen-printed electrodes: Determination of dopamine / N. González-Diéguez, A. Colina, J. López-Palacios, A. Heras // Anal. Chem. — 2012. — V. 84. — № 21. — P. 9146–9153.

[83] Hernández, C.N. Aqueous UV-VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes / C.N. Hernández, M.B.G. García, D.H. Santos, M.A. Heras, A. Colina, P.

Fanjul-Bolado // Electrochem. Commun. — 2016. — V. 64. — P. 65–68.

[84] Bellec, V. In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: Study of the reduction of TCNQ / V. Bellec, M.G. De Backer, E. Levillain, F.X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle // Electrochem. Commun. — 2001. — V. 3. — № 9. — P. 483–488.

[85] Ibañez, D. Simultaneous UV-visible absorption and Raman spectroelectrochemistry / D. Ibañez, J. Garoz-Ruiz, A. Heras, A. Colina // Anal. Chem. — 2016. — V. 88. — № 16. — P. 8210–8217.

[86] Costentin, C. Cyclic Voltammetry of Electrocatalytic Films: Fast Catalysis Regimes / C. Costentin, J.M. Savéant // ChemElectroChem. — 2015. — V. 2. — № 11. — P. 1774–1784.

[87] Baca, G. Electrochemistry in a nutshell - A general chemistry experiment / G. Baca, D.A. Lewis // J. Chem. Educ. — 1978. — V. 55. — № 12. — P. 804–806.

[88] Moran, P.J. Alleviating the common confusion caused by polarity in electrochemistry / P.J. Moran, E. Gileadi // J. Chem. Educ. — 1989. — V. 66. — № 11. — P. 912–916.

[89] Birss, V.I. An effective approach to teaching electrochemistry / V.I. Birss, D. Rodney Truax // J. Chem. Educ. — 1990. — V. 67. — № 5. — P. 403–409.

[90] Geiger, W.E. Organometallic electrochemistry: Origins, development, and future / W.E. Geiger // Organometallics. — 2007. — V. 26. — № 24. — P. 5738–5765.

[91] Kissinger, P.T. Cyclic voltammetry / P.T. Kissinger, W.R. Heineman // J. Chem. Educ. — 1983. — V. 60. — № 9. — P. 702–706.

[92] Ranganathan, S. Facile preparation of active glassy carbon electrodes with activated carbon and organic solvents / S. Ranganathan, T.C. Kuo, R.L. McCreery // Anal. Chem. — 1999. — V. 71. — № 16. — P. 3574–3580.

[93] Elgrishi, N. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry / N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey // J. Chem. Educ. — 2018. — V. 95. — № 2. — P. 197–206.

[94] Picollo, M. UV-Vis spectroscopy / M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino // Phys. Sci. Rev. — 2019. — V. 4. — № 4.

[95] Sinha, S. Redox Noninnocent Azo-Aromatic Pincers and Their Iron Complexes. Isolation, Characterization, and Catalytic Alcohol Oxidation / S. Sinha, S. Das, R. Sikari, S. Parua, P. Brandaõ, S. Demeshko, F. Meyer, N.D. Paul // Inorg. Chem. — 2017. — V. 56. — № 22. — P. 14084–14100.

[96] Yu, C.H. Redox Communication between Two Diarylamido/Bis(phosphine) (PNP)M Moieties Bridged by Ynediyl Linkers (M = Ni, Pd, Pt) / C.H. Yu, X. Yang, X. Ji, C.H. Wang, Q. Lai, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov // Inorg. Chem. — 2020. — V. 59. — № 14. — P. 10153–10162.

[97] Rommel, S.A. Visible-light sensitized photocatalytic hydrogen generation using a dual emissive heterodinuclear cyclometalated iridium(III)/ruthenium(II) complex / S.A. Rommel, D. Sorsche, S. Schönweiz, J. Kübel, N. Rockstroh, B. Dietzek, C. Streb, S. Rau // J. Organomet. Chem. — 2016. — V. 821. — P. 163–170.

[98] Sorsche, D. Novel phenanthroline-diaryldiazadiene ligands with heteroditopic coordination spheres / D. Sorsche, C. Pehlken, C. Baur, S. Rommel, K. Kastner, C. Streb, S. Rau // Dalt. Trans. — 2015. — V. 44. — № 35. — P. 15404–15407.

[99] Hendel, T. In situ determination of colloidal gold concentrations with uv-vis spectroscopy: Limitations and perspectives / T. Hendel, M. Wuithschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, J. Polte // Anal. Chem. — 2014. — V. 86. — № 22. — P. 11115–11124.

[100] Kiricsi, I. Generation, Characterization, and Transformations of Unsaturated Carbenium Ions in Zeolites / I. Kiricsi, H. Förster, G. Tasi, J.B. Nagy // Chem. Rev. — 1999. — V. 99. — № 8. — P. 2085–2114.

[101] Gafurov, Z.N. Benzothiazole- vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization / Z.N. Gafurov, E.M. Zueva, G.E. Bekmukhamedov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, K.R. Khayarov, M.M. Petrova, A.P. Dovzhenko,

A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // J. Organomet. Chem. — 2021. — V. 949. — P. 121951.

[102] Tedoradze, G.A. Electrochemical synthesis of organometallic compounds / G.A. Tedoradze // J. Organomet. Chem. — 1975. — V. 88. — № 1. — P. 1–36.

[103] Budnikova, Y.H. Highly reactive σ-organonickel complexes in electrocatalytic processes / Y.H. Budnikova, J. Perichon, D.G. Yakhvarov, Y.M. Kargin, O.G. Sinyashin // J. Organomet. Chem. — 2001. — V. 630. — № 2. — P. 185–192.

[104] Sakhapov, I.F. Specific Behavior of the Electrochemically Generated Organonickel Sigma-Complex [NiBr(Tcpp)(bpy)], where Tcpp is 2,4,6-Tricyclopentylphenyl, bpy is 2,2’-Bipyridine / I.F. Sakhapov, Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, A.A. Kagilev, I.K. Mikhailov, E.M. Zueva, D.N. Buzyurova, V.M. Babaev, S.A. Shteingolts, R.R. Faizullin, G.E. Bekmukhamedov, D.G. Yakhvarov // Russ. J. Electrochem. — 2022. — V. 58. — № 12. — P. 1074–1082.

[105] Yakhvarov, D.G. 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) / D.G. Yakhvarov, D.I. Tazeev, O.G. Sinyashin, G. Giambastiani, C. Bianchini, A.M. Segarra, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // Polyhedron. — 2006. — V. 25. — № 7. — P. 1607–1612.

[106] Yakhvarov, D.G. Electrochemical synthesis and properties of organonickel σ-complexes / D.G. Yakhvarov, A.F. Khusnuriyalova, O.G. Sinyashin // Organometallics. — 2014. — V. 33. — № 18. — P. 4574–4589.

[107] Yakhvarov, D.G. Electrocatalytic reduction of aryldichlorophosphines with the (2,2’-bipyridine)nickel complexes / D.G. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, R.M. Kagirov, Y.H. Budnikova, Y.S. Ganushevich, O.G. Sinyashin // Russ. Chem. Bull. — 2007. — V. 56. — № 5. — P. 935–942.

[108] Gafurov, Z.N. Electrochemical Generation of Pyrazolyl-Pyridyl N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel / Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov,

A.A. Kagilev, I.F. Sakhapov, L. Luconi, A. Rossin, G. Giambastiani, V.M. Babaev, D.R. Islamov, K.S. Usachev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Russ. J. Electrochem. — 2021. — V. 57. — № 2. — P. 134–140.

[109] Dunsch, L. Recent Advances in in situ multi-spectroelectrochemistry / L. Dunsch // J. Solid State Electrochem. — 2011. — V. 15. — № 7–8. — P. 1631–1646.

[110] Kaim, W. Spectroelectrochemistry / W. Kaim, A. Klien // Spectroelectrochemistry. Royal Society of Chemistry. — 2008.

[111] Singh, P. Pseudo-base formation in the attempted synthesis of a conjugatively coupled bis(nitrosylruthenium) complex and spectroelectrochemistry of bipyrimidine-bridged dinuclear Ru(terpy)X precursor compounds (X = Cl, NO2) / P. Singh, M. Sieger, J. Fiedler, C.Y. Su, W. Kaim // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. — 2007. — № 7. — P. 868–873.

[112] Janzen, E.G. Electron Spin Resonance / E.G. Janzen // Anal. Chem. — 1974. — V. 46. — № 5. — P. 478–490.

[113] Roessler, M.M. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences / M.M. Roessler, E. Salvadori // Chem. Soc. Rev. — 2018. — V. 47. — № 8. — P. 2534–2553.

[114] Hartog, S. Electrocatalysis under a magnetic lens: A combined electrochemistry and electron paramagnetic resonance review / S. den Hartog, S. Neukermans, M. Samanipour, H.Y.V. Ching, T. Breugelmans, A. Hubin, J. Ustarroz // Electrochim. Acta. — 2022. — V. 407. — P. 139704.

[115] Bonke, S.A. In situ electron paramagnetic resonance spectroscopy for catalysis / S.A. Bonke, T. Risse, A. Schnegg, A. Brückner // Nat. Rev. Methods Prim. — 2021. — V. 1. — № 1. — P. 1–20.

[116] Sakhapov, I.F. Aryl group transfer and C-P bond formation in the reaction of organonickel complexes with sodium 3,4,5-triphenyl-1,2-diphospholide / I.F. Sakhapov, A.A. Zagidullin, Z.N. Gafurov, D.K. Khismatova, R.B. Zaripov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, E.M. Zueva, M.M. Petrova, I.A. Litvinov, V.A. Miluykov, A.G. Shmelev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // New J.

Chem. — 2023. — V. 48. — № 4. — P. 1559–1566.

[117] Luconi, L. Unsymmetrical nickel (PCN) pincer complexes with a benzothiazole side-arm: Synthesis, characterization and electrochemical properties / L. Luconi, G. Tuci, Z.N. Gafurov, G. Mercuri, A.A. Kagilev, C. Pettinari, V.I. Morozov, D.G. Yakhvarov, A. Rossin, G. Giambastiani // Inorganica Chim. Acta. — 2020. — V. 517. — P. 120182.

[118] Yakhvarov, D. New dinuclear nickel(II) complexes: Synthesis, structure, electrochemical, and magnetic properties / D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, Y. Budnikova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner // Inorg. Chem. — 2011. — V. 50. — № 10. — P. 4553–4558.

[119] Dobrov, A. Nickel(II) Complexes with Redox Noninnocent Octaazamacrocycles as Catalysts in Oxidation Reactions / A. Dobrov, D. Darvasiová, M. Zalibera, L. Bučinský, I. Puškárová, P. Rapta, S. Shova, D. Dumitrescu, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, V.B. Arion // Inorg. Chem. — 2019. — V. 58. — № 16. — P. 11133–11145.

[120] Spasyuk, D.M. Characterization of divalent and trivalent species generated in the chemical and electrochemical oxidation of a dimeric pincer complex of nickel / D.M. Spasyuk, S.I. Gorelsky, A. Van Der Est, D. Zargarian // Inorg. Chem. — 2011. — V. 50. — № 6. — P. 2661–2674.

[121] Wadhawan, J.D. EPR Spectroscopy in Electrochemistry / J.D. Wadhawan, R.G. Compton // Encycl. Electrochem. — 2007.

[122] Kutin, Y. In situ EPR characterization of a cobalt oxide water oxidation catalyst at neutral pH / Y. Kutin, N. Cox, W. Lubitz, A. Schnegg, O. Rüdiger // Catalysts. — 2019. — V. 9. — № 11. — P. 926.

[123] Abdiaziz, K. Protein film electrochemical EPR spectroscopy as a technique to investigate redox reactions in biomolecules / K. Abdiaziz, E. Salvadori, K.P. Sokol, E. Reisner, M.M. Roessler // Chem. Commun. — 2019. — V. 55. — № 60. — P. 8840–8843.

[124] Tamski, M.A. Electrochemical electron paramagnetic resonance utilizing loop

gap resonators and micro-electrochemical cells / M.A. Tamski, J. V. MacPherson, P.R. Unwin, M.E. Newton // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — V. 17. — № 36. — P. 23438–23447.

[125] Gafurov, Z.N. Unsymmetrical pyrazole-based PCN pincer NiII halides: Reactivity and catalytic activity in ethylene oligomerization / Z.N. Gafurov, G.E. Bekmukhamedov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, I.F. Sakhapov, I.K. Mikhailov, K.R. Khayarov, R.B. Zaripov, D.R. Islamov, K.S. Usachev, L. Luconi, A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // J. Organomet. Chem. — 2020. — V. 912. — P. 121163.

[126] Luconi, L. Halogen-Bonding Interactions and Electrochemical Properties of Unsymmetrical Pyrazole Pincer NiII Halides: A Peculiar Behavior of the Fluoride Complex (PCN)NiF / L. Luconi, C. Garino, P. Cerreia Vioglio, R. Gobetto, M.R. Chierotti, D. Yakhvarov, Z.N. Gafurov, V. Morozov, I. Sakhapov, A. Rossin, G. Giambastiani // ACS Omega. — 2019. — V. 4. — № 1. — P. 1118–1129.

[127] Mousa, A.H. Synthesis, Characterization, and Reactivity of PCN Pincer Nickel Complexes / A.H. Mousa, J. Bendix, O.F. Wendt // Organometallics. — 2018. — V. 37. — № 15. — P. 2581–2593.

[128] Vabre, B. Impact of backbone substituents on POCOP-Ni pincer complexes: A structural, spectroscopic, and electrochemical study / B. Vabre, D.M. Spasyuk, D. Zargarian // Organometallics. — 2012. — V. 31. — № 24. — P. 8561–8570.

[129] Castonguay, A. Regioselective hydroamination of acrylonitrile catalyzed by cationic pincer complexes of nickel(II) / A. Castonguay, D.M. Spasyuk, N. Madern, A.L. Beauchamp, D. Zargarian // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 7. — P. 2134–2141.

[130] Salah, A.B. Hydroamination and alcoholysis of acrylonitrile promoted by the pincer complex {κP,κC,κP-2,6- (Ph2PO)2C6H3}Ni(OSO 2CF3) / A.B. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian // Organometallics. — 2011. — V. 30. — № 20. — P. 5352–5364.

[131] Zhang, B.S. Unsymmetrical chiral PCN pincer palladium(II) and nickel(II) complexes of (imidazolinyl)aryl phosphinite ligands: Synthesis via ligand C-H activation, crystal structures, and catalytic studies / B.S. Zhang, W. Wang, D.D. Shao, X.Q. Hao, J.F. Gong, M.P. Song // Organometallics. — 2010. — V. 29. — № 11. — P. 2579–2587.

[132] Lapointe, S. Stable Nickel(I) Complexes with Electron-Rich, Sterically-Hindered, Innocent PNP Pincer Ligands / S. Lapointe, E. Khaskin, R.R. Fayzullin, J.R. Khusnutdinova // Organometallics. — 2019. — V. 38. — № 7. — P. 1581–1594.

[133] Gray, H.B. A spin-free square planar cobaltous complex / H.B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig // J. Am. Chem. Soc. — 1962. — V. 84. — № 18. — P. 3596–3597.

[134] Billig, E. The Electronic Structures of Square-Planar Metal Complexes. II. The Complexes of Maleonitriledithiolate with Copper(II), Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) / E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J.H. Waters, H.B. Gray // Inorg. Chem. — 1964. — V. 3. — № 5. — P. 663–666.

[135] Jørgensen, C.K. Differences between the four halide ligands, and discussion remarks on trigonal-bipyramidal complexes, on oxidation states, and on diagonal elements of one-electron energy / C.K. Jørgensen // Coord. Chem. Rev. — 1966. — V. 1. — № 1–2. — P. 164–178.

[136] Chirik, P.J. Preface: Forum on redox-active ligands / P.J. Chirik // Inorg. Chem. — 2011. — V. 50. — № 20. — P. 9737–9740.

[137] Mikhailov, I.K. Redox Chemistry of Pt(II) Complex with Non-Innocent NHC Bis(Phenolate) Pincer Ligand: Electrochemical, Spectroscopic, and Computational Aspects / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, V.I. Morozov, A.O. Kantyukov, E.M. Zueva, G.R. Ganeev, I.F. Sakhapov, A. V. Toropchina, I.A. Litvinov, G.A. Gurina, A.A. Trifonov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Catalysts. — 2023. — V. 13. — № 9. — P. 1291.

[138] Martínez-Vivas, S. Tuning the Catalytic Activity of a Pincer Complex of Rhodium(I) by Supramolecular and Redox Stimuli / S. Martínez-Vivas, D.G.

Gusev, M. Poyatos, E. Peris // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2023. — V. 62. — № 48. — P. e202313899.

[139] Rath, S.P. Effects of Ancillary Ligands on Redox and Chemical Properties of Ruthenium Coordinated Azoaromatic Pincer / S.P. Rath, D. Sengupta, P. Ghosh, R. Bhattacharjee, M. Chakraborty, S. Samanta, A. Datta, S. Goswami // Inorg. Chem. — 2018. — V. 57. — № 19. — P. 11995–12009.

[140] Spasyuk, D.M. New POCN-type pincer complexes of nickel(II) and nickel(III) / D.M. Spasyuk, D. Zargarian, A. Van Der Est // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 22. — P. 6531–6540.

[141] Pandarus, V. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of nickel / V. Pandarus, D. Zargarian // Organometallics. — 2007. — V. 26. — № 17. — P. 4321–4334.

[142] Castonguay, A. Preparation and reactivities of PCP-type pincer complexes of nickel. Impact of different ligand skeletons and phosphine substituents / A. Castonguay, A.L. Beauchamp, D. Zargarian // Organometallics. — 2008. — V. 27. — № 21. — P. 5723–5732.

[143] Lyons, C.T. Recent advances in phenoxyl radical complexes of salen-type ligands as mixed-valent galactose oxidase models / C.T. Lyons, T.D.P. Stack // Coord. Chem. Rev. — 2013. — V. 257. — № 2. — P. 528–540.

[144] Costas, M. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates / M. Costas, M.P. Mehn, M.P. Jensen, L. Que // Chem. Rev. — 2004. — V. 104. — № 2. — P. 939–986.

[145] Adhikari, D. Structural, spectroscopic, and theoretical elucidation of a redox-active pincer-type ancillary applied in catalysis / D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J.C. Huffman, R.K. Szilagyi, K. Meyer, D.J. Mindiola // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — V. 130. — № 11. — P. 3676–3682.

[146] Radosevich, A.T. Ligand reactivity in diarylamido/Bis(phosphine) PNP complexes of Mn(CO)3 and Re(CO)3 / A.T. Radosevich, J.G. Melnick, S.A. Stoian, D. Bacciu, C.H. Chen, B.M. Foxman, O. V. Ozerov, D.G. Nocera // Inorg. Chem. — 2009. — V. 48. — № 19. — P. 9214–9221.

[147] Jongbloed, L.S. Nickel–Alkyl Complexes with a Reactive PNC-Pincer Ligand / L.S. Jongbloed, N. Vogt, A. Sandleben, B. de Bruin, A. Klein, J.I. van der Vlugt // Eur. J. Inorg. Chem. — 2018. — V. 2018. — № 20. — P. 2408–2418.

[148] Nelsen, S.F. Adiabatic electron transfer: Comparison of modified theory with experiment / S.F. Nelsen, R.F. Ismagilov, D.A. Trieber // Science (80-. ). — 1997. — V. 278. — № 5339. — P. 846–849.

[149] Melen, R.L. New chemistry with anionic NNN pincer ligands / R.L. Melen, L.H. Gade // Privil. Pincer-Metal Platf. Coord. Chem. Appl. — 2015. — P. 179–208.

[150] Asay, M. Recent advances on the chemistry of POCOP-nickel pincer compounds / M. Asay, D. Morales-Morales // Privil. Pincer-Metal Platf. Coord. Chem. Appl. — 2015. — P. 239–268.

[151] Aleksanyan, D.V. Pincer complexes with thione sulfur donors / D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov // Privil. Pincer-Metal Platf. Coord. Chem. Appl. — 2015. — P. 209–238.

[152] McDonald, A.R. Tethered pincer complexes as recyclable homogeneous catalysts / A.R. McDonald, H.P. Dijkstra // Privil. Pincer-Metal Platf. Coord. Chem. Appl. — 2015. — P. 335–370.

[153] Murugesan, S. Non-precious metal complexes with an anionic PCP pincer architecture / S. Murugesan, K. Kirchner // Dalt. Trans. — 2016. — V. 45. — № 2. — P. 416–439.

[154] Jambor, R. The chemistry of pincer complexes of 13-15 main group elements / R. Jambor, L. Dostál // Top. Organomet. Chem. — 2013. — V. 40. — P. 175–202.

[155] St. John, A. Pincer complexes as catalysts for amine borane dehydrogenation / A. St. John, K.I. Goldberg, D.M. Heinekey // Top. Organomet. Chem. — 2013. — V. 40. — P. 271–288.

[156] Gelman, D. PC(sp 3)P transition metal pincer complexes: Properties and catalytic applications / D. Gelman, R. Romm // Top. Organomet. Chem. — 2013. — V. 40. — P. 289–318.

[157] Benito-Garagorri, D. Modularly designed transition metal PNP and PCP pincer complexes based on aminophosphines: Synthesis and catalytic applications / D. Benito-Garagorri, K. Kirchner // Acc. Chem. Res. — 2008. — V. 41. — № 2. — P. 201–213.

[158] Han, F.S. Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: A remarkable advance from palladium to nickel catalysts / F.S. Han // Chem. Soc. Rev. — 2013. — V. 42. — № 12. — P. 5270–5298.

[159] Ananikov, V.P. Nickel: The “spirited horse” of transition metal catalysis / V.P. Ananikov // ACS Catal. — 2015. — V. 5. — № 3. — P. 1964–1971.

[160] Li, X. Nickel-Catalyzed Reductive Borylation of Enaminones via C(sp2)-N Bond Cleavage / X. Li, Z. Chen, Y. Liu, N. Luo, W. Chen, C. Liu, F. Yu, J. Huang // J. Org. Chem. — 2022. — V. 87. — № 15. — P. 10349–10358.

[161] Liang, Y. Nickel-Catalyzed Alkyl-Alkyl Cross-Couplings of Fluorinated Secondary Electrophiles: A General Approach to the Synthesis of Compounds having a Perfluoroalkyl Substituent / Y. Liang, G.C. Fu // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2015. — V. 54. — № 31. — P. 9047–9051.

[162] Devendar, P. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Powerful Tool for the Synthesis of Agrochemicals / P. Devendar, R.Y. Qu, W.M. Kang, B. He, G.F. Yang // J. Agric. Food Chem. — 2018. — V. 66. — № 34. — P. 8914–8934.

[163] Roy, D. Recent Advances in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions at ppm to ppb Molar Catalyst Loadings / D. Roy, Y. Uozumi // Adv. Synth. Catal. — 2018. — V. 360. — № 4. — P. 602–625.

[164] Salih, K.M. Microwave-assisted palladium-catalyzed cross-coupling reactions: Generation of carbon–carbon bond / K.S.M. Salih, Y. Baqi // Catalysts. — 2020. — V. 10. — № 1. — P. 4.

[165] Xu, G. Nickel-catalyzed cross-coupling of primary alkyl halides with phenylethynyl- and trimethylsilyethynyllithium reagents / G. Xu, X. Li, H. Sun // J. Organomet. Chem. — 2011. — V. 696. — № 18. — P. 3011–3014.

[166] Breitenfeld, J. Bimetallic oxidative addition in nickel-catalyzed alkyl-aryl

Kumada coupling reactions / J. Breitenfeld, M.D. Wodrich, X. Hu // Organometallics. — 2014. — V. 33. — № 20. — P. 5708–5715.

[167] Perez Garcia, P.M. From Dimethylamine to Pyrrolidine: The Development of an Improved Nickel Pincer Complex for Cross-Coupling of Nonactivated Secondary Alkyl Halides / P.M. Perez Garcia, T. Di Franco, A. Epenoy, R. Scopelliti, X. Hu // ACS Catal. — 2016. — V. 6. — № 1. — P. 258–261.

[168] Mastalir, M. Air-Stable Triazine-Based Ni(II) PNP Pincer Complexes As Catalysts for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling / M. Mastalir, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner // Org. Lett. — 2016. — V. 18. — № 13. — P. 3186–3189.

[169] Mastalir, M. Air Stable Iron(II) PNP Pincer Complexes as Efficient Catalysts for the Selective Alkylation of Amines with Alcohols / M. Mastalir, B. Stöger, E. Pittenauer, M. Puchberger, G. Allmaier, K. Kirchner // Adv. Synth. Catal. — 2016. — V. 358. — № 23. — P. 3824–3831.

[170] Rösler, S. A Highly Active and Easily Accessible Cobalt Catalyst for Selective Hydrogenation of C=O Bonds / S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe // J. Am. Chem. Soc. — 2015. — V. 137. — № 25. — P. 7998–8001.

[171] Kallmeier, F. Highly Active and Selective Manganese C=O Bond Hydrogenation Catalysts: The Importance of the Multidentate Ligand, the Ancillary Ligands, and the Oxidation State / F. Kallmeier, T. Irrgang, T. Dietel, R. Kempe // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2016. — V. 55. — № 39. — P. 11806–11809.

[172] Rösler, S. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols / S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2015. — V. 54. — № 50. — P. 15046–15050.

[173] Deibl, N. General and Mild Cobalt-Catalyzed C-Alkylation of Unactivated Amides and Esters with Alcohols / N. Deibl, R. Kempe // J. Am. Chem. Soc. — 2016. — V. 138. — № 34. — P. 10786–10789.

[174] Raya-Barón, Á. Iron-Catalyzed Homogeneous Hydrosilylation of Ketones and Aldehydes: Advances and Mechanistic Perspective / Á. Raya-Barón, P. Oña-

Burgos, I. Fernández // ACS Catal. — 2019. — V. 9. — № 6. — P. 5400–5417.

[175] Royo, B. Recent advances in catalytic hydrosilylation of carbonyl groups mediated by well-defined first-row late transition metals / B. Royo // Adv. Organomet. Chem. — 2019. — V. 72. — P. 59–102.

[176] Tran, B.L. Catalytic hydrosilylation of the carbonyl functionality via a transient nickel hydride complex / B.L. Tran, M. Pink, D.J. Mindiola // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 7. — P. 2234–2243.

[177] Postigo, L. N-heterocyclic carbene complexes of nickel as efficient catalysts for hydrosilylation of carbonyl derivatives / L. Postigo, B. Royo // Adv. Synth. Catal. — 2012. — V. 354. — № 14–15. — P. 2613–2618.

[178] Bheeter, L.P. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by an n-heterocyclic carbene-nickel hydride complex under mild onditions / L.P. Bheeter, M. Henrion, L. Brelot, C. Darcel, M.J. Chetcuti, J.B. Sortais, V. Ritleng // Adv. Synth. Catal. — 2012. — V. 354. — № 14–15. — P. 2619–2624.

[179] Zheng, J. A convenient nickel-catalysed hydrosilylation of carbonyl derivatives / J. Zheng, C. Darcel, J.B. Sortais // Catal. Sci. Technol. — 2013. — V. 3. — № 1. — P. 81–84.

[180] Wei, Y. Synthesis of triazolylidene nickel complexes and their catalytic application in selective aldehyde hydrosilylation / Y. Wei, S.X. Liu, H. Mueller-Bunz, M. Albrecht // ACS Catal. — 2016. — V. 6. — № 12. — P. 8192–8200.

[181] Frija, L.M.T. Well-defined nickel(II) tetrazole-saccharinate complex as homogeneous catalyst on the reduction of aldehydes: Scope and reaction mechanism / L.M.T. Frija, B.G.M. Rocha, M.L. Kuznetsov, L.I.L. Cabral, M.L.S. Cristiano, A.J.L. Pombeiro // Pure Appl. Chem. — 2020. — V. 92. — № 1. — P. 151–166.

[182] Speier, J.L. Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals / J.L. Speier // Adv. Organomet. Chem. — 1979. — V. 17. — № C. — P. 407–

447.

[183] Hitchcock, P.B. Synthesis and Structure of a rac-Tris(divinyldisiloxane) diplatinum(0) Complex and its Reaction with Maleic Anhydride / P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, N.J.W. Warhurst // Angew. Chemie Int. Ed. English. — 1991. — V. 30. — № 4. — P. 438–440.

[184] Nakajima, Y. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives / Y. Nakajima, S. Shimada // RSC Adv. — 2015. — V. 5. — № 26. — P. 20603–20616.

[185] Troegel, D. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view / D. Troegel, J. Stohrer // Coord. Chem. Rev. — 2011. — V. 255. — № 13–14. — P. 1440–1459.

[186] Roy, A.K. A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilation (Hydrosilylation) / A.K. Roy // Adv. Organomet. Chem. — 2007. — V. 55. — P. 1–59.

[187] Marciniec, B. Catalysis by transition metal complexes of alkene silylation - Recent progress and mechanistic implications / B. Marciniec // Coord. Chem. Rev. — 2005. — V. 249. — № 21–22. — P. 2374–2390.

[188] Chakraborty, S. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by Nickel PCP-Píncer hydride complexes / S. Chakraborty, J.A. Krause, H. Guan // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 2. — P. 582–586.

[189] Chakraborty, S. An efficient nickel catalyst for the reduction of carbon dioxide with a borane / S. Chakraborty, J. Zhang, J.A. Krause, H. Guan // J. Am. Chem. Soc. — 2010. — V. 132. — № 26. — P. 8872–8873.

[190] Chakraborty, S. Catalytic properties of nickel bis(phosphinite) pincer complexes in the reduction of CO 2 to methanol derivatives / S. Chakraborty, Y.J. Patel, J.A. Krause, H. Guan // Polyhedron. — 2012. — V. 32. — № 1. — P. 30–34.

[191] Eberhardt, N.A. Dehydrogenative Coupling of Aldehydes with Alcohols Catalyzed by a Nickel Hydride Complex / N.A. Eberhardt, N.P.N. Wellala, Y.

Li, J.A. Krause, H. Guan // Organometallics. — 2019. — V. 38. — № 7. — P. 1468–1478.

[192] Li, H. A Pseudodearomatized PN 3 P∗ Ni-H Complex as a Ligand and σ-Nucleophilic Catalyst / H. Li, T.P. Gonçalves, J. Hu, Q. Zhao, D. Gong, Z. Lai, Z. Wang, J. Zheng, K.W. Huang // J. Org. Chem. — 2018. — V. 83. — № 24. — P. 14969–14977.

[193] Xue, B. Syntheses and catalytic application of hydrido iron(ii) complexes with [P,S]-chelating ligands in hydrosilylation of aldehydes and ketones / B. Xue, H. Sun, X. Li // RSC Adv. — 2015. — V. 5. — № 64. — P. 52000–52006.

[194] Zhou, H. Synthesis and reactivity of a hydrido CNC pincer cobalt(III) complex and its application in hydrosilylation of aldehydes and ketones / H. Zhou, H. Sun, S. Zhang, X. Li // Organometallics. — 2015. — V. 34. — № 8. — P. 1479–1486.

[195] Wang, L. Synthesis of iron hydrides by selective C-F/C-H bond activation in fluoroarylimines and their applications in catalytic reduction reactions / L. Wang, H. Sun, X. Li // Eur. J. Inorg. Chem. — 2015. — V. 2015. — № 16. — P. 2732–2743.

[196] Gibson, V.C. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis / V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser // Chem. Rev. — 2003. — V. 103. — № 1. — P. 283–315.

[197] Speiser, F. Catalytic ethylene dimerization and oligomerization: recent developments with nickel complexes containing P,N-chelating ligands / F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine // Acc. Chem. Res. — 2005. — V. 38. — № 10. — P. 784–793.

[198] Ittel, S.D. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization / S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart // Chem. Rev. — 2000. — V. 100. — № 4. — P. 1169–1203.

[199] Johnson, L.K. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α-Olefins / L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — V. 117. — № 23. — P. 6414–6415.

[200] Johnson, L.K. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts / L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — № 1. — P. 267–268.

[201] Killian, C.M. Living polymerization of α-olefins using Ni(II)-α-diimine catalysts. Synthesis of new block polymers based on α-olefins / C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — № 46. — P. 11664–11665.

[202] Schleis, T. Ethylene polymerization catalysts based on nickel(II) 1,4-diazadiene complexes: The influence of the 1,4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity / T. Schleis, T.P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mülhaupt // J. Organomet. Chem. — 1998. — V. 569. — № 1–2. — P. 159–167.

[203] Chavez, P. Nickel complexes with Phosphinito-Oxazoline Ligands: Temperature-Controlled formation of Mono- or Dinuclear complexes and catalytic oligomerization of ethylene and propylene / P. Chavez, I.G. Rios, A. Kermagoret, R. Pattacini, A. Meli, C. Bianchini, G. Giambastiani, P. Braunstein // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 6. — P. 1776–1784.

[204] Wang, L. Late transition metal complexes bearing 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthrolinyl ligands: Synthesis, characterization and their ethylene activity / L. Wang, W.H. Sun, L. Han, H. Yang, Y. Hu, X. Jin // J. Organomet. Chem. — 2002. — V. 658. — № 1–2. — P. 62–70.

[205] Sun, W.H. Iron complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolinyl ligands as highly active catalysts for ethylene oligomerization / W.H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich // Organometallics. — 2006. — V. 25. — № 3. — P. 666–677.

[206] Hou, J. Synthesis and characterization of tridentate nickel complexes bearing P∧N∧N and P∧N∧P ligands and their catalytic property in ethylene oligomerization / J. Hou, W.H. Sun, S. Zhang, H. Ma, Y. Deng, X. Lu // Organometallics. — 2006. — V. 25. — № 1. — P. 236–244.

[207] Small, B.L. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene / B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennett, Y. Do, Min Hyung Lee, Y. Kim // Chemtracts. — 2000. — V. 13. — № 2. — P. 124–128.

[208] Small, B.L. Iron-based catalyst with exceptionally high activities selectivities for oligomerization of ethylene α-olefins / B.L. Small, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — № 28. — P. 7143–7144.

[209] Rieger, B. Late Transition Metal Polymerization Catalysis / B. Rieger, L. S. Baugh, S. Kacker, S. Striegler // Late Transit. Met. Polym. Catal. Weinheim: Wiley-VCH. — 2003. — P. 331.

[210] Fryzuk, M.D. Synthesis and Reactivity of Ruthenium Amide-Phosphine Complexes. Facile Conversion of a Ruthenium Amide to a Ruthenium Amine via Dihydrogen Activation and Ortho Metalation. X-ray Structure of RuCI(C6H4PPh2)[NH(SiMe2CH2PPh2)2] / M.D. Fryzuk, C.D. Montgomery, S.J. Rettig // Organometallics. — 1991. — V. 10. — № 2. — P. 467–473.

[211] Fryzuk, M.D. Stereoselective Formation of Irldium(III) Amides and Ligand-Assisted Heterolytic Splitting of Dihydrogen / M.D. Fryzuk, P.A. MacNeil // Organometallics. — 1983. — V. 2. — № 5. — P. 682–684.

[212] Fryzuk, M.D. Ancillary Ligand Involvement In the Activation of Dlhydrogen by Irldlum(III) Complexes / M.D. Fryzuk, P.A. MacNeil, S.J. Rettig // Organometallics. — 1985. — V. 4. — № 6. — P. 1145–1147.

[213] Fryzuk, M.D. Stereoselective Formation of Rhodium and Iridium Hydrides via Intramolecular Hydrogen Bonding / M.D. Fryzuk, P.A. MacNeil, S.J. Rettig // J. Am. Chem. Soc. — 1987. — V. 109. — № 9. — P. 2803–2812.

[214] Chakraborty, S. A molecular iron catalyst for the acceptorless dehydrogenation and hydrogenation of N-heterocycles / S. Chakraborty, W.W. Brennessel, W.D. Jones // J. Am. Chem. Soc. — 2014. — V. 136. — № 24. — P. 8564–8567.

[215] Chakraborty, S. Iron-based catalysts for the hydrogenation of esters to alcohols / S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N.T. Fairweather, M.S. Gibson, J.A. Krause, H. Guan // J. Am. Chem. Soc. — 2014. — V. 136. — № 22. — P.

7869–7872.

[216] Bi, S. Theoretical investigation on the mechanisms of transfer hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes / S. Bi, Q. Xie, X. Zhao, Y. Zhao, X. Kong // J. Organomet. Chem. — 2008. — V. 693. — № 4. — P. 633–638.

[217] Chakraborty, S. Well-defined iron catalysts for the acceptorless reversible dehydrogenation-hydrogenation of alcohols and ketones / S. Chakraborty, P.O. Lagaditis, M. Förster, E.A. Bielinski, N. Hazari, M.C. Holthausen, W.D. Jones, S. Schneider // ACS Catal. — 2014. — V. 4. — № 11. — P. 3994–4003.

[218] Bielinski, E.A. Base-Free Methanol Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Compound and Lewis Acid Co-catalyst / E.A. Bielinski, M. Förster, Y. Zhang, W.H. Bernskoetter, N. Hazari, M.C. Holthausen // ACS Catal. — 2015. — V. 5. — № 4. — P. 2404–2415.

[219] Clarke, Z.E. A family of active iridium catalysts for transfer hydrogenation of ketones / Z.E. Clarke, P.T. Maragh, T.P. Dasgupta, D.G. Gusev, A.J. Lough, K. Abdur-Rashid // Organometallics. — 2006. — V. 25. — № 17. — P. 4113–4117.

[220] Schmeier, T.J. Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an iridium(III) CO2 reduction catalyst / T.J. Schmeier, G.E. Dobereiner, R.H. Crabtree, N. Hazari // J. Am. Chem. Soc. — 2011. — V. 133. — № 24. — P. 9274–9277.

[221] Bertoli, M. Osmium and ruthenium catalysts for dehydrogenation of alcohols / M. Bertoli, A. Choualeb, A.J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D.G. Gusev // Organometallics. — 2011. — V. 30. — № 13. — P. 3479–3482.

[222] Askevold, B. Ammonia formation by metal-ligand cooperative hydrogenolysis of a nitrido ligand / B. Askevold, J.T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M.C. Holthausen, S. Schneider // Nat. Chem. — 2011. — V. 3. — № 7. — P. 532–537.

[223] Nielsen, M. Efficient hydrogen production from alcohols under mild reaction conditions / M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2011. — V. 50. — № 41. — P. 9593–

9597.

[224] Ding, M. PNCNP Pincer Platinum Chloride Complex as a Catalyst for the Hydrosilylation of Unsaturated Carbon-Heteroatom Bonds / M. Ding, J. Chang, J.X. Mao, J. Zhang, X. Chen // Organometallics. — 2022. — V. 41. — № 23. — P. 3636–3644.

[225] Bukvic, A.J. Pincer Platinum(II) Hydrides: High Stability Imparted by Donor-Flexible Pyridylidene Amide Ligands and Evidence for Adduct Formation before Protonation / A.J. Bukvic, V. Kesselring, M. Aeschlimann, M. Albrecht // Inorg. Chem. — 2023. — V. 62. — № 6. — P. 2905–2912.

[226] Mabena, K.G. Palladium(II) and platinum(II) based S^N^S and Se^N^Se pincer complexes as catalysts for CO2 hydrogenation and N-formylation of diethylamine to diethylformamide / K.G. Mabena, E. Ocansey, H.H. Kinfe, B.C.E. Makhubela // J. CO2 Util. — 2021. — V. 50. — P. 101606.

[227] O'Hagan, M. Moving protons with pendant amines: Proton mobility in a nickel catalyst for oxidation of hydrogen / M. O'Hagan, W.J. Shaw, S. Raugei, S. Chen, J.Y. Yang, U.J. Kilgore, D.L. Dubois, R.M. Bullock // J. Am. Chem. Soc. — 2011. — V. 133. — № 36. — P. 14301–14312.

[228] Fullmer, B.C. Three-Coordinate NiII: Tracing the Origin of an unusual, facile Si-C(sp3) bond cleavage in [(tBu2PCH 2SiMe2)2N]Ni+ / B.C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, J.C. Huffman, N.P. Tsvetkov, K.G. Caulton // J. Am. Chem. Soc. — 2011. — V. 133. — № 8. — P. 2571–2582.

[229] Vasudevan, K.V. Alkene hydrogenation catalyzed by nickel hydride complexes of an aliphatic PNP pincer ligand / K.V. Vasudevan, B.L. Scott, S.K. Hanson // Eur. J. Inorg. Chem. — 2012. — V. 2012. — № 30. — P. 4898–4906.

[230] Adhikary, A. Interaction of alkynes with palladium POCOP-pincer hydride complexes and its unexpected relation to palladium-catalyzed hydrogenation of alkynes / A. Adhikary, J.R. Schwartz, L.M. Meadows, J.A. Krause, H. Guan // Inorg. Chem. Front. — 2014. — V. 1. — № 1. — P. 71–82.

[231] Taheri, A. Making C-H bonds with CO2: production of formate by molecular

electrocatalysts / A. Taheri, L.A. Berben // Chem. Commun. — 2016. — V. 52. — № 9. — P. 1768–1777.

[232] Bruch, Q.J. Mechanisms of Electrochemical N2 Splitting by a Molybdenum Pincer Complex / Q.J. Bruch, S. Malakar, A.S. Goldman, A.J.M. Miller // Inorg. Chem. — 2022. — V. 61. — № 4. — P. 2307–2318.

[233] Osadchuk, I. Reduced State of Iridium PCP Pincer Complexes in Electrochemical CO2 Hydrogenation / I. Osadchuk, T. Tamm, M.S.G. Ahlquist // ACS Catal. — 2016. — V. 6. — № 6. — P. 3834–3839.

[234] Froehlich, J.D. Homogeneous CO 2 reduction by Ni(cyclam) at a glassy carbon electrode / J.D. Froehlich, C.P. Kubiak // Inorg. Chem. — 2012. — V. 51. — № 7. — P. 3932–3934.

[235] Smieja, J.M. Manganese as a substitute for rhenium in CO2 reduction catalysts: The importance of acids / J.M. Smieja, M.D. Sampson, K.A. Grice, E.E. Benson, J.D. Froehlich, C.P. Kubiak // Inorg. Chem. — 2013. — V. 52. — № 5. — P. 2484–2491.

[236] Taheri, A. An Iron Electrocatalyst for Selective Reduction of CO2 to Formate in Water: Including Thermochemical Insights / A. Taheri, E.J. Thompson, J.C. Fettinger, L.A. Berben // ACS Catal. — 2015. — V. 5. — № 12. — P. 7140–7151.

[237] Sampson, M.D. Manganese Electrocatalysts with Bulky Bipyridine Ligands: Utilizing Lewis Acids to Promote Carbon Dioxide Reduction at Low Overpotentials / M.D. Sampson, C.P. Kubiak // J. Am. Chem. Soc. — 2016. — V. 138. — № 4. — P. 1386–1393.

[238] Rosas-Hernández, A. Cyclopentadienone iron complexes as efficient and selective catalysts for the electroreduction of CO2 to CO / A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, M. Roemelt, R. Francke // Catal. Sci. Technol. — 2017. — V. 7. — № 2. — P. 459–465.

[239] Ibrahim, A.F. Electrocatalytic Nitrogen Reduction on a Molybdenum Complex Bearing a PNP Pincer Ligand / A.F. Ibrahim, P. Garrido-Barros, J.C. Peters // ACS Catal. — 2023. — V. 13. — № 1. — P. 72–78.

[240] Sherbow, T.J. Electrochemical Reduction of N2 to NH3 at Low Potential by a Molecular Aluminum Complex / T.J. Sherbow, E.J. Thompson, A. Arnold, R.I. Sayler, R.D. Britt, L.A. Berben // Chem. - A Eur. J. — 2019. — V. 25. — № 2. — P. 454–458.

[241] Lindley, B.M. Mechanism of Chemical and Electrochemical N 2 Splitting by a Rhenium Pincer Complex / B.M. Lindley, R.S. Van Alten, M. Finger, F. Schendzielorz, C. Würtele, A.J.M. Miller, I. Siewert, S. Schneider // J. Am. Chem. Soc. — 2018. — V. 140. — № 25. — P. 7922–7935.

[242] Connor, G.P. Protonation and electrochemical reduction of rhodium- and iridium-dinitrogen complexes in organic solution / G.P. Connor, N. Lease, A. Casuras, A.S. Goldman, P.L. Holland, J.M. Mayer // Dalt. Trans. — 2017. — V. 46. — № 41. — P. 14325–14330.

[243] Mondragón, A. Electrocatalytic proton reduction by dimeric nickel complex of a sterically demanding pincer-type NS2 aminobis(thiophenolate) ligand / A. Mondragón, M. Flores-Alamo, P.R. Martínez-Alanis, G. Aullón, V.M. Ugalde-Saldívar, I. Castillo // Inorg. Chem. — 2015. — V. 54. — № 2. — P. 619–627.

[244] Hu, C. Triphos nickel(II) halide pincer complexes as robust proton reduction electrocatalysts / C. Hu, R.J. Chew, H.M. Tang, S. Madrahimov, A.A. Bengali, W.Y. Fan // Mol. Catal. — 2020. — V. 490. — P. 110950.

[245] Lawrence, M.A.W. SNS versus SNN Pincer Ligands: Electrochemical Studies and Their Palladium(II) Complexes as Electro-Catalyst for Proton Reduction / M.A.W. Lawrence, W.H. Mulder // ChemistrySelect. — 2018. — V. 3. — № 28. — P. 8387–8394.

[246] Martinez, J.L. Electrochemical Reduction of N2O with a Molecular Copper Catalyst / J.L. Martinez, J.E. Schneider, S.W. Anferov, J.S. Anderson // ACS Catal. — 2023. — V. 13. — № 19. — P. 12673–12680.

[247] Skavenborg, M.L. Sulfonamido-Pincer Complexes of Cu(II) and the Electrocatalysis of O2 Reduction / M.L. Skavenborg, M.S. Møller, S. Mossin, T.D. Waite, C.J. McKenzie // Inorg. Chem. — 2023. — V. 62. — № 32. — P.

12741–12749.

[248] Brown, J. Elucidating Two Distinct Pathways for Electrocatalytic Hydrogen Production Using CoII Pincer Complexes / J. Brown, J. Ovens, D. Richeson // ChemSusChem. — 2022. — V. 15. — № 5. — P. e202102542.

[249] Siewert, I. Electrochemical CO2Reduction Catalyzed by Binuclear LRe2(CO)6Cl2and LMn2(CO)6Br2Complexes with an Internal Proton Source / I. Siewert // Acc. Chem. Res. — 2022. — V. 55. — № 4. — P. 473–483.

[250] Venkanna, G.T. Nickel(II) complexes containing a pyrrole-diphosphine pincer ligand / G.T. Venkanna, T.V.M. Ramos, H.D. Arman, Z.J. Tonzetich // Inorg. Chem. — 2012. — V. 51. — № 23. — P. 12789–12795.

[251] Centi, G. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels / G. Centi, S. Perathoner // Catal. Today. — 2009. — V. 148. — № 3–4. — P. 191–205.

[252] Liu, Q. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis / Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller // Nat. Commun. — 2015. — V. 6. — № 1. — P. 1–15.

[253] Federsel, C. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide / C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2010. — V. 49. — № 36. — P. 6254–6257.

[254] Whipple, D.T. Prospects of CO2 utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction / D.T. Whipple, P.J.A. Kenis // J. Phys. Chem. Lett. — 2010. — V. 1. — № 24. — P. 3451–3458.

[255] Li, Y. Heterogeneous catalytic conversion of CO2: A comprehensive theoretical review / Y. Li, S.H. Chan, Q. Sun // Nanoscale. — 2015. — V. 7. — № 19. — P. 8663–8683.

[256] Genovese, C. Electrocatalytic conversion of CO2 to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes / C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi // J. Energy Chem. — 2013. — V. 22. — № 2. — P. 202–213.

[257] Qiao, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels / J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang // Chem. Soc.

Rev. — 2014. — V. 43. — № 2. — P. 631–675.

[258] Rountree, E.S. Evaluation of homogeneous electrocatalysts by cyclic voltammetry / E.S. Rountree, B.D. McCarthy, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey // Inorg. Chem. — 2014. — V. 53. — № 19. — P. 9983–10002.

[259] Francke, R. Redox catalysis in organic electrosynthesis: Basic principles and recent developments / R. Francke, R.D. Little // Chem. Soc. Rev. — 2014. — V. 43. — № 8. — P. 2492–2521.

[260] Luca, O.R. Ni complexes of redox-active pincers with pendant H-bonding sites as precursors for hydrogen production electrocatalysis / O.R. Luca, S.J. Konezny, G.B. Hunsinger, P. Müller, M.K. Takase, R.H. Crabtree // Polyhedron. — 2014. — V. 82. — P. 2–6.

[261] Therrien, J.A. The Influence of para Substituents in Bis(N-Heterocyclic Carbene) Palladium Pincer Complexes for Electrocatalytic CO2 Reduction / J.A. Therrien, M.O. Wolf // Inorg. Chem. — 2017. — V. 56. — № 3. — P. 1161–1172.

[262] Song, S. Effect of Lewis Basic Amine Site on Proton Reduction Activity of NNN-Co Pincer Complex / S. Song, J. Cho, H. Jo, J. Lee, J.H. Choi, J. Seo // Bull. Korean Chem. Soc. — 2021. — V. 42. — № 10. — P. 1364–1367.

[263] Therrien, J.A. Polyannulated Bis(N-heterocyclic carbene)palladium Pincer Complexes for Electrocatalytic CO2 Reduction / J.A. Therrien, M.O. Wolf, B.O. Patrick // Inorg. Chem. — 2015. — V. 54. — № 24. — P. 11721–11732.

[264] Therrien, J.A. Synthesis and comparison of nickel, palladium, and platinum bis(N-heterocyclic carbene) pincer complexes for electrocatalytic CO2 reduction / J.A. Therrien, M.O. Wolf, B.O. Patrick // Dalt. Trans. — 2018. — V. 47. — № 6. — P. 1827–1840.

[265] Bi, J. Single Iridium Pincer Complex for Roundtrip Electrochemical Conversion between Carbon Dioxide and Formate / J. Bi, P. Hou, P. Kang // ChemCatChem. — 2019. — V. 11. — № 8. — P. 2069–2072.

[266] Narayanan, R. Ambiguous electrocatalytic CO2 reduction behaviour of a nickel bis(aldimino)pyridine pincer complex / R. Narayanan, M. McKinnon,

B.R. Reed, K.T. Ngo, S. Groysman, J. Rochford // Dalt. Trans. — 2016. — V. 45. — № 39. — P. 15285–15289.

[267] Luca, O.R. Organometallic ni pincer Ccomplexes for the electrocatalytic production of hydrogen / O.R. Luca, J.D. Blakemore, S.J. Konezny, J.M. Praetorius, T.J. Schmeier, G.B. Hunsinger, V.S. Batista, G.W. Brudvig, N. Hazari, R.H. Crabtree // Inorg. Chem. — 2012. — V. 51. — № 16. — P. 8704–8709.

[268] Boro, B.J. Synthesis, characterization, and reactivity of nickel hydride complexes containing 2,6-C 6H 3 (CH 2PR 2) 2 (R = tBu, cHex, and tPr) pincer ligands / B.J. Boro, E.N. Duesler, K.I. Goldberg, R.A. Kemp // Inorg. Chem. — 2009. — V. 48. — № 12. — P. 5081–5087.

[269] Luca, O.R. A tridentate Ni pincer for aqueous electrocatalytic hydrogen production / O.R. Luca, S.J. Konezny, J.D. Blakemore, D.M. Colosi, S. Saha, G.W. Brudvig, V.S. Batista, R.H. Crabtree // New J. Chem. — 2012. — V. 36. — № 5. — P. 1149–1152.

[270] Heins, S.P. Electrocatalytic Oxidation of Alcohol with Cobalt Triphosphine Complexes / S.P. Heins, P.E. Schneider, A.L. Speelman, S. Hammes-Schiffer, A.M. Appel // ACS Catal. — 2021. — V. 11. — № 11. — P. 6384–6389.

[271] Mcloughlin, E.A. Electrocatalytic Alcohol Oxidation with Iron-Based Acceptorless Alcohol Dehydrogenation Catalyst / E.A. Mcloughlin, B.D. Matson, R. Sarangi, R.M. Waymouth // Inorg. Chem. — 2020. — V. 59. — № 2. — P. 1453–1460.

[272] Weiss, C.J. Nickel phosphine catalysts with pendant amines for electrocatalytic oxidation of alcohols / C.J. Weiss, E.S. Wiedner, J.A.S. Roberts, A.M. Appel // Chem. Commun. — 2015. — V. 51. — № 28. — P. 6172–6174.

[273] Chauvier, C. Metal-free dehydrogenation of formic acid to H2 and CO2 using boron-based catalysts / C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat // Chem. Sci. — 2015. — V. 6. — № 5. — P. 2938–2942.

[274] Enthaler, S. Carbon dioxide and formic acid - The couple for environmental-

friendly hydrogen storage? / S. Enthaler, J. Von Langermann, T. Schmidt // Energy Environ. Sci. — 2010. — V. 3. — № 9. — P. 1207–1217.

[275] Fujita, E. Interconversion of CO2 and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases / E. Fujita, J.T. Muckerman, Y. Himeda // Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. — 2013. — V. 1827. — № 8–9. — P. 1031–1038.

[276] Savourey, S. Efficient disproportionation of formic acid to methanol using molecular ruthenium catalysts / S. Savourey, G. Lefèvre, J.C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2014. — V. 53. — № 39. — P. 10466–10470.

[277] Morris, D.J. Insights into hydrogen generation from formic acid using ruthenium complexes / D.J. Morris, G.J. Clarkson, M. Wills // Organometallics. — 2009. — V. 28. — № 14. — P. 4133–4140.

[278] Hull, J.F. Reversible hydrogen storage using CO 2 and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures / J.F. Hull, Y. Himeda, W.H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, E. Fujita // Nat. Chem. — 2012. — V. 4. — № 5. — P. 383–388.

[279] Bielinski, E.A. Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst / E.A. Bielinski, P.O. Lagaditis, Y. Zhang, B.Q. Mercado, C. Würtele, W.H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider // J. Am. Chem. Soc. — 2014. — V. 136. — № 29. — P. 10234–10237.

[280] Enthaler, S. Exploring the reactivity of nickel pincer complexes in the decomposition of formic acid to CO2/H2 and the hydrogenation of NaHCO3 to HCOONa / S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Gülak // ChemCatChem. — 2015. — V. 7. — № 1. — P. 65–69.

[281] Myers, T.W. Aluminium-ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H2 and CO2 / T.W. Myers, L.A. Berben // Chem. Sci. — 2014. — V. 5. — № 7. — P. 2771–2777.

[282] Lescot, C. Synthesis, structure and electrochemical behavior of new RPONOP (R = tBu, iPr) pincer complexes of Fe2+, Co2+, Ni2+, and Zn2+ ions / C. Lescot, S. Savourey, P. Thuéry, G. Lefèvre, J.C. Berthet, T. Cantat // Comptes

Rendus Chim. — 2016. — V. 19. — № 1–2. — P. 57–70.

[283] Onel, L. Branching ratios for the reactions of OH with ethanol amines used in carbon capture and the potential impact on carcinogen formation in the emission plume from a carbon capture plant / L. Onel, M.A. Blitz, J. Breen, A.R. Rickard, P.W. Seakins // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — V. 17. — № 38. — P. 25342–25353.

[284] Li, Z. Absorption of Carbon Dioxide Using Ethanolamine-Based Deep Eutectic Solvents / Z. Li, L. Wang, C. Li, Y. Cui, S. Li, G. Yang, Y. Shen // ACS Sustain. Chem. Eng. — 2019. — V. 7. — № 12. — P. 10403–10414.

[285] Li, K. Energy harvesting from amine-based CO2 capture: proof-of-concept based on mono-ethanolamine / K. Li, P.H.M. Feron, T.W. Jones, K. Jiang, R.D. Bennett, A.F. Hollenkamp // Fuel. — 2020. — V. 263. — P. 116661.

[286] Mertens, J. Understanding ethanolamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: Lessons learned from field tests / J. Mertens, H. Lepaumier, D. Desagher, M.L. Thielens // Int. J. Greenh. Gas Control. — 2013. — V. 13. — P. 72–77.

[287] Dong, C. Wastewater treatment in amine-based carbon capture / C. Dong, G. Huang, G. Cheng, C. An, Y. Yao, X. Chen, J. Chen // Chemosphere. — 2019. — V. 222. — P. 742–756.

[288] Tang, Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids / Z. Tang // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. — 2019. — V. 23. — № 4. — P. 100759.

[289] Rhee, I.H. Evaluation of pH control agents influencing on corrosion of carbon steel in secondary water chemistry condition of pressurized water reactor / I.H. Rhee, H. Jung, D. Cho // Nucl. Eng. Technol. — 2014. — V. 46. — № 3. — P. 431–438.

[290] Lim, B. The effect of tungstate and ethanolamines added in tap water on corrosion inhibition of ductile cast iron pipe for nuclear power plants / B. Lim, K. Kim, H. Chang, H. Park, Y. Kim // Metals (Basel). — 2020. — V. 10. — № 12. — P. 1–15.

[291] Mu, L. Micelles from Poly(ethylene glycol)–Phosphatidyl Ethanolamine

Conjugates (Peg-Pe) as Pharmaceutical Nanocarriers for Poorly Soluble Drug Camptothecin / L. Mu, A. Chrastina, T. Levchenko, V.P. Torchilin // J. Biomed. Nanotechnol. — 2006. — V. 1. — № 2. — P. 190–195.

[292] Bayraç, A.T. Label-free G-Quadruplex aptamer and Thioflavin-T based turn-off fluorescent detection of ethanolamine / A.T. Bayraç, Y. Acar // Dye. Pigment. — 2020. — V. 172. — P. 107788.

[293] Zhang, H. Highly sensitive and selective gas-phase ethanolamine sensor by doping sulfur into nanostructured ZnO / H. Zhang, W. Shi, N. Gao, R. Zhao, M.M. Ahmed, T. Zhang, J. Li, J. Du, T. Asefa // Sensors Actuators, B Chem. — 2019. — V. 296. — P. 126633.

[294] Feron, P. Water production through CO2 capture in coal-fired power plants / P. Feron, R. Thiruvenkatachari, A. Cousins // Energy Sci. Eng. — 2017. — V. 5. — № 5. — P. 244–256.

[295] Libralato, G. Evaporation and air-stripping to assess and reduce ethanolamines toxicity in oily wastewater / G. Libralato, A.V. Ghirardini, F. Avezzù // J. Hazard. Mater. — 2008. — V. 153. — № 3. — P. 928–936.

[296] Amor, C. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review / C. Amor, L. Marchão, M.S. Lucas, J.A. Peres // Water (Switzerland). — 2019. — V. 11. — № 2. — P. 205.

[297] Deng, Y. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment / Y. Deng, R. Zhao // Curr. Pollut. Reports. — 2015. — V. 1. — № 3. — P. 167–176.

[298] Hama Aziz, K.H. Application of different advanced oxidation processes for the removal of chloroacetic acids using a planar falling film reactor / K.H. Hama Aziz // Chemosphere. — 2019. — V. 228. — P. 377–383.

[299] Mruthunjaya, A.K. Mechanistic Aspects of the Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Aniline Derivatives / A.K.V. Mruthunjaya, A.A.J. Torriero // Molecules. — 2023. — V. 28. — № 2. — P. 471.

[300] Steckhan, E. Indirect Electroorganic Syntheses—A Modern Chapter of

Organic Electrochemistry [New Synthetic Methods (59)] / E. Steckhan // Angew. Chemie Int. Ed. English. — 1986. — V. 25. — № 8. — P. 683–701.

[301] Kosanovich, A.J. N-H cleavage as a route to new pincer complexes of high-valent rhenium / A.J. Kosanovich, W.C. Shih, R. Ramírez-Contreras, O. V. Ozerov // Dalt. Trans. — 2016. — V. 45. — № 46. — P. 18532–18540.

[302] Ozerov, O. V. Oxidative addition of N-C and N-H bonds to zerovalent nickel, palladium, and platinum / O. V. Ozerov, C. Guo, L. Fan, B.M. Foxman // Organometallics. — 2004. — V. 23. — № 23. — P. 5573–5580.

[303] Oldenhof, S. Well-defined bisMETAMORPhos PdI-PdI complex: Synthesis, structural characterization, and reactivity / S. Oldenhof, M. Lutz, B. De Bruin, J.I. Van Der Vlugt, J.N.H. Reek // Organometallics. — 2014. — V. 33. — № 24. — P. 7293–7298.

[304] Radhoff, N. 1,4-Aryl migration in ketene-derived enolates by a polar-radical-crossover cascade / N. Radhoff, A. Studer // Nat. Commun. — 2022. — V. 13. — № 1. — P. 1–10.

[305] Stoll, S. Appendix: Easyspin: Simulating cw ESR Spectra / S. Stoll, A. Schweiger // Easyspin Simulating Cw ESR Spectra. — 2006. — V. 27. — P. 299–321.

[306] 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. — № 45. — P. 11623–11627.

[307] Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 37. — № 2. — P. 785–789.

[308] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction / A.D. Becke // J. Chem. Phys. — 1992. — V. 96. — № 3. — P. 2155–2160.

[309] Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P.J. Hay, W.R. Wadt // J.

Chem. Phys. — 1985. — V. 82. — № 1. — P. 270–283.

[310] Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. — 2018. — V. 8. — № 1.

[311] Burla, M.C. Crystal structure determination and refinement via SIR2014 / M.C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori // J. Appl. Crystallogr. — 2015. — V. 48. — № 1. — P. 306–309.

[312] Ianelli, S. Structures of some methylenecyclobutanols and transposed derivatives / S. Ianelli, M. Nardelli, D. Belletti, B. Jamart-Grégoire, N. Brosse, P. Caubère // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. — 1993. — V. 49. — № 6. — P. 1098–1103.

[313] Farrugia, L.J. ORTEP-3 for windows - A version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI) / L.J. Farrugia // J. Appl. Crystallogr. — 1997. — V. 30. — № 5. — P. 565.

[314] Sheldrick, G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. — 2015. — V. 71. — № 1. — P. 3–8.

[315] Khusnuriyalova, A.F. Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A. V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Electrochim. Acta. — 2018. — V. 260. — P. 324–329.

[316] Gafurov, Z.N. Nickel and palladium N-heterocyclic carbene complexes. Synthesis and application in cross-coupling reactions / Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, A.A. Kagilev, A.A. Balabayev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Russ. Chem. Bull. — 2017. — V. 66. — № 9. — P. 1529–1535.

[317] Wang, Z. Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: Nimine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure / Z. Wang, Q. Liu, G.A. Solan, W.H. Sun // Coord. Chem. Rev. — 2017. — V. 350. — P. 68–83.

[318] Netalkar, S.P. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel complexes bearing novel bis-α-diimine ligands / S.P. Netalkar, P.P. Netalkar, M.P. Sathisha, S. Budagumpi, V.K. Revankar // Catal. Letters. — 2014. — V. 144. — № 1. — P. 181–191.

[319] Chen, L. Ethylene oligomerization by hydrazone Ni(II) complexes/MAO / L. Chen, J. Hou, W.H. Sun // Appl. Catal. A Gen. — 2003. — V. 246. — № 1. — P. 11–16.

[320] Huang, Y. Selectivity Effects on N, N, N′-Cobalt Catalyzed Ethylene Dimerization/Trimerization Dictated through Choice of Aluminoxane Cocatalyst / Y. Huang, R. Zhang, T. Liang, X. Hu, G.A. Solan, W.H. Sun // Organometallics. — 2019. — V. 38. — № 5. — P. 1143–1150.

[321] Zhu, F. Recent research progress in preparation of ethylene oligomers with chromium-based catalytic systems / F. Zhu, L. Wang, H. Yu // Des. Monomers Polym. — 2011. — V. 14. — № 1. — P. 1–23.

[322] Li, J. 2-Acetyloxymethyl-substituted 5,6,7-trihydroquinolinyl-8-ylideneamine-Ni(II) chlorides and their application in ethylene dimerization/trimerization / J. Li, Q. Zhang, X. Hu, Y. Ma, G.A. Solan, Y. Sun, W.H. Sun // Appl. Organomet. Chem. — 2020. — V. 34. — № 1.

[323] Xu, L. Ethylene oligomerization with 2-hydroxymethyl-5,6,7-trihydroquinolinyl-8-ylideneamine-Ni(II) chlorides / L. Xu, J. Li, W. Lin, Y. Ma, X. Hu, Z. Flisak, W.H. Sun // J. Organomet. Chem. — 2021. — V. 937. — P. 121720.

[324] Das, S. Nickel(II) and Palladium(II) Complexes Bearing an Unsymmetrical Pyrrole-Based PNN Pincer and Their Norbornene Polymerization Behaviors versus the Symmetrical NNN and PNP Pincers / S. Das, V. Subramaniyan, G. Mani // Inorg. Chem. — 2019. — V. 58. — № 5. — P. 3444–3456.

[325] Velthoen, M.E.Z. The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis / M.E.Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouhmadi, M. Cecius, S. Diefenbach, B.M. Weckhuysen // Macromolecules. — 2018. — V. 51. — № 2. — P. 343–355.

[326] Velthoen, M.E.Z. Insights into the activation of silica-supported metallocene olefin polymerization catalysts by methylaluminoxane / M.E.Z. Velthoen, J.M. Boereboom, R.E. Bulo, B.M. Weckhuysen // Catal. Today. — 2019. — V. 334. — P. 223–230.

[327] Hirvi, J.T. Formation of octameric methylaluminoxanes by hydrolysis of trimethylaluminum and the mechanisms of catalyst activation in single-site a-olefin polymerization catalysis / J.T. Hirvi, M. Bochmann, J.R. Severn, M. Linnolahti // ChemPhysChem. — 2014. — V. 15. — № 13. — P. 2732–2742.

[328] Forget, S. Homogeneous and Heterogeneous Nickel-Catalyzed Olefin Oligomerization: Experimental Investigation for a Common Mechanistic Proposition and Catalyst Optimization / S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix // ChemCatChem. — 2017. — V. 9. — № 12. — P. 2408–2417.

[329] Keim, W. Nickel Hydrides: Catalysis in Oligomerization and Polymerization Reactions of Olefins / W. Keim // Ann. N. Y. Acad. Sci. — 1983. — V. 415. — № 1. — P. 191–200.

[330] Vogiatzis, K.D. Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities / K.D. Vogiatzis, M. V. Polynski, J.K. Kirkland, J. Townsend, A. Hashemi, C. Liu, E.A. Pidko // Chem. Rev. — 2019. — V. 119. — № 4. — P. 2453–2523.

[331] Houk, K.N. Computational prediction of small-molecule catalysts / K.N. Houk, P.H.Y. Cheong // Nature. — 2008. — V. 455. — № 7211. — P. 309–313.

[332] Tognetti, V. Ethylene dimerization catalyzed by mixed phosphine-iminophosphorane nickel(II) complexes: A DFT investigation / V. Tognetti, A. Buchard, A. Auffrant, I. Ciofini, P. Le Floch, C. Adamo // J. Mol. Model. — 2013. — V. 19. — № 5. — P. 2107–2118.

[333] Yang, W. Quantitative structure-thermostability relationship of late transition metal catalysts in ethylene oligo/polymerization / W. Yang, Z. Ma, Y. Jun, W.H. Sun // Catalysts. — 2017. — V. 7. — № 4. — P. 120.

[334] Yang, W. 2D-QSAR modeling on the catalytic activities of 2-azacyclyl-6-

aryliminopyridylmetal precatalysts in ethylene oligomerization / W. Yang, J. Yi, Z. Ma, W.H. Sun // Catal. Commun. — 2017. — V. 101. — P. 40–43.

[335] Yang, W. Modeling study on the catalytic activities of 2-imino-1,10-phenanthrolinylmetal (Fe, Co, and Ni) precatalysts in ethylene oligomerization / W. Yang, Z. Ma, W.H. Sun // RSC Adv. — 2016. — V. 6. — № 83. — P. 79335–79342.

[336] Yang, W. The Quantitative Influence of Coordinated Halogen Atoms on the Catalytic Performance of Bisiminoacenaphthylnickel Complexes in Ethylene Polymerization / W. Yang, M. Meraz, T.T. Fidelis, W.H. Sun // ChemPhysChem. — 2021. — V. 22. — № 6. — P. 585–592.

[337] Kagilev, A.A. Electrochemical generation and in situ EPR- and UV–vis-observation of aminyl-radical diarylamido/bis(phosphine) pincer complexes of Ni, Pd and Pt / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, A.O. Kantyukov, R.B. Zaripov, E.M. Zueva, I.K. Mikhailov, A.B. Dobrynin, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N. V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // J. Electroanal. Chem. — 2024. — V. 956. — P. 118084.

[338] Davidson, J.J. Comparison of the electronic properties of diarylamido-based PNZ pincer ligands: Redox activity at the ligand and donor ability toward the metal / J.J. Davidson, J.C. Demott, C. Douvris, C.M. Fafard, N. Bhuvanesh, C.H. Chen, D.E. Herbert, C.I. Lee, B.J. McCulloch, B.M. Foxman, O. V. Ozerov // Inorg. Chem. — 2015. — V. 54. — № 6. — P. 2916–2935.

[339] Suarez, A.O. Complexes with nitrogen-centered radical ligands: Classification, spectroscopic features, reactivity, and catalytic applications / A.O. Suarez, V. Lyaskovskyy, J.N.H. Reek, J.I. Van Der Vlugt, B. De Bruin // Angew. Chemie - Int. Ed. — 2013. — V. 52. — № 48. — P. 12510–12529.

[340] Kirkina, V.A. The Role of Non-Covalent Interactions in the Reactions between Palladium Hydrido Complex with Amidoarylphosphine Pincer Ligand and Brønsted Acids / V.A. Kirkina, V.A. Kulikova, E.I. Gutsul, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, D.G. Yakhvarov, Y. V. Nelyubina, O.A. Filippov, E.S. Shubina, N.

V. Belkova // Inorganics. — 2023. — V. 11. — № 5. — P. 212.

[341] Mikhailov, I.K. Electrocatalytic Radical Degradation of 2-Aminoethanol by Nickel, Palladium and Platinum Complexes Bearing Non-Innocent Diarylamido/bis(Phosphine) Pincer Ligand / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, G.R. Ganeev, K.R. Khayarov, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N. V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Appl. Magn. Reson. — 2024. — V. 55. — № 10. — P. 1323–1333.