

ЭПР спектроскопия каталитических систем на основе комплексов никеля с 1,4-диаза-1,3-бутадиеновыми (α -дииминовыми) лигандами в реакциях гидрирования и полимеризации

Ю.Ю. Титова¹, Л.Б. Белых², Ф.К. Шмидт²

¹*Иркутский государственный университет, Институт нефте- и углехимического синтеза,
ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664030, Россия
E-mail: ytitova60@gmail.com*

²*Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664030, Россия*

Статья поступила в редакцию 18 августа 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Методом ЭПР спектроскопии исследованы каталитические системы реакций гидрирования и полимеризации на основе α -дииминовых комплексов Ni(0) и Ni(II) общей формулой NiBr₂(DAD-R) (R = -C₃H₇ или -CH₃) или Ni(DAD-CH₃)₂ (DAD(-C₃H₇) = 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен, DAD(-CH₃) = 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен) в сочетании с кислотами Льюиса (AlEt₃, AlEt₂Cl, AlEtCl₂ (Et = -C₂H₅), B(C₆F₅)₃, BF₃OEt₂). Идентифицированы комплексы Ni(I) состава (DAD-R)NiX₂AlX'_y(C₂H₅)_{3-y} (вместо атома алюминия может быть атом бора), где R = -CH₃ или -C₃H₇, X = Br, X' = Cl или -C₂H₅, и анион-радикалов α -дииминов в составе производных алюминия или бора. Обнаружены реакции окисления комплекса Ni(DAD-CH₃)₂ аллюминийалкилгалогенидами и производными бора до парамагнитных комплексов никеля. Установлено отсутствие прямой связи между активностью в полимеризации этилена или гидрирования алкенов и концентрацией парамагнитных частиц.

Методом ЕПР спектроскопії досліджено каталітичні системи реакцій гідрування і полімеризації на основі α -діімінових комплексів Ni(0) й Ni(II) загальною формулою NiBr₂(DAD-R) (R = -C₃H₇ або -CH₃), або Ni(DAD-CH₃)₂ (DAD(-C₃H₇) = 1,4-біс(2,6-діізопропілфеніл)-2,3-діметил-1,4-діазабута-1,3-дієн, DAD(-CH₃) = 1,4-біс(2,6-діметилфеніл)-2,3-діметил-1,4-діазабута-1,3-дієн) у поєднанні з кислотами Л'юїса (AlEt₃, AlEt₂Cl, AlEtCl₂ (Et = -C₂H₅), B(C₆F₅)₃, BF₃OEt₂). Ідентифіковано комплекси Ni(I) складу (DAD-R)NiX₂AlX'_y(C₂H₅)_{3-y} (замість атома алюмінію може бути атом бору), де R = -CH₃ або -C₃H₇, X = Br, X' = Cl або -C₂H₅, та аніон-радикалів α -діімінів у складі похідних алюмінію або бору. Виявлено реакції окислення комплексу Ni(DAD-CH₃)₂ алюмінійалкілгалогенідами і похідними бору до парамагнітних комплексів нікелю. Встановлено відсутність прямого зв'язку між активністю в полімеризації етилену або гідруванні алкенів і концентрацією парамагнітних часток.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
76.30.Lh Другие ионы и примеси;
76.30.Rn Свободные радикалы.

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, комплексы Ni(I), анион-радикалы α -дииминов.

Введение

В последние годы особое внимание привлекают каталитические системы на основе комплексов металлов

8 группы с α -дииминовыми лигандами для катализа реакций полимеризации низших алкенов. Оказалось, что замена фосфиновых лигандов в координационной сфере переходных металлов на α -дииминовые приво-

дит к переключению реакции ди- и олигомеризации этилена, пропилена на их полимеризацию, причем природа лигандов оказывает решающее влияние на структуру полимеров [1–3].

В литературе опубликован огромный экспериментальный материал, касающийся влияния состава каталитических систем на количественные характеристики каталитических процессов. Получены достаточно убедительные результаты о природе активных в катализе комплексов, катионная часть которых представляет собой комплекс Ni(II) с гидридными или алкильными радикалами и α -дииминами в первой координационной сфере, с вакансией для координации алкенов. Анионная часть комплекса представляет собой тетразамещенные производные алюминия или бора. N,N-координированные лиганды выступают в роли электронных резервуаров, способных эффективно делокализовать неспаренные электроны на разрыхляющих орбиталях 1,4-диазо-1,3-бутадиеновой системы, которую следует отнести к классу «нейнцентных» лигандов.

Исследование методом ЭПР парамагнитных частиц, образующихся при взаимодействии компонентов каталитических систем на основе дииминных комплексов никеля, представляет собой самостоятельную область и имеет важное значение для ЭПР спектроскопии комплексов Ni(I).

С другой стороны, в литературе практически отсутствуют сведения о катализе реакций гидрирования на подобных системах. Учитывая определенную связь процессов гидрирования алкенов с процессами их ди-, олиго- и полимеризации, представлялось целесообразным провести на близких по составу каталитических системах реакции гидрирования и полимеризации и получить дополнительную информацию о механизмах формирования и природе активных в катализе комплексов методом ЭПР спектроскопии.

Экспериментальная часть

Материалы

Растворители (бензол, толуол, октан) очищали по стандартным методикам, применяемым при работе с металлоорганическими соединениями [4]. Для более глубокой осушки бензол и толуол подвергали дополнительной перегонке над LiAlH₄ на ректификационной колонке и хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах над молекулярными ситами 4A. Концентрация воды в растворителях, измеренная по методу Фишера [5], составляла около 1 ммоль/л.

Синтез комплексов NiBr₂(DAD–iPr или –CH₃) и Ni(DAD–CH₃)₂ (DAD(–C₃H₇) = 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазобута-1,3-диен, DAD(–CH₃) = 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазобута-1,3-диен) проводили согласно ме-

тодике [6]. Ni(acac)₂ (acac = ацетилацетонат) синтезировали согласно методике [7].

Методики проведения экспериментов

Основную серию экспериментальных образцов получали по методу химического восстановления комплексов состава NiBr₂(DAD–iPr или –CH₃) в сочетании с кислотами Льюиса AlEt₃, AlEt₂Cl, AlEtCl₂ и окисления комплексов состава Ni(DAD–CH₃)₂ в сочетании с AlEtCl₂, B(C₆F₅)₃, BF₃·OEt₂ в атмосфере аргона, этилена или водорода. Концентрация исходных комплексов никеля составила 1·10^{–2} моль/л. Перемещение растворов образцов в 4 мм ампулы проводили по технологии Шленка [8], что исключало их контакт с воздухом. Для измерения спектров ЭПР в образцах использовался ЭПР спектрометр ESP 70-03 XD/2 (УП «КБСТ» БГУ, Республика Беларусь), рабочая частота 9,3 ГГц; рабочие температуры 77 и 293 К. Для калибровки диапазонов развертки спектрометра использовали ДФПГ и ТЕМПО.

Вычисление концентрации спинов проводилось сравнением с эталонным образцом: с раствором Cu(acac)₂ для сигналов, отнесенных к комплексам никеля; с ТЕМПО для сигналов, отнесенных к радикалам.

Методика симуляции спектров

Симуляция модельных спектров проводилась на вычислительном кластере ВК «GPU-Tesla» [9] с помощью модуля «EasySpin» для пакета Matlab [10], учитывая лишь электронное зеемановское и сверхтонкое взаимодействия в первом порядке приближения.

Результаты и обсуждение

На рис. 1(a) представлен вид спектра ЭПР системы NiBr₂[DAD(–iPr)]–AlEt₃ при отношении Al/Ni = 3, а также симулированный вариант этого спектра. При температуре 77 К в спектре наблюдается смесь двух двухосно анизотропных сигналов и слабого сигнала от анион-радикала. Параметры g -фактора первого сигнала соответствуют комплексу Ni(I)^I с одним дииминным лигандом и, вероятно, двумя атомами брома в первой координационной сфере [11]. Второй сигнала, ранее не описанный в литературе ($g_{\perp} = 2,156$ и $g_{\parallel} = 2,388$), соответствует второму комплексу Ni(I)^{II}. Идентификация данного соединения требует дальнейших исследований. Характеристики спектров представлены в табл. 1. Увеличение Al/Ni до 5 или 10 не изменяет вид спектра, но приводит к исчезновению сигналов от комплекса Ni(I)^{II}, а также влияет на интенсивность сигналов от комплекса Ni(I)^I. Поскольку для обоих комплексов Ni(I)^I и Ni(I)^{II} $g_{\perp} < g_{\parallel}$, можно сделать вывод, что они обладают тетрагональной структурой [12].

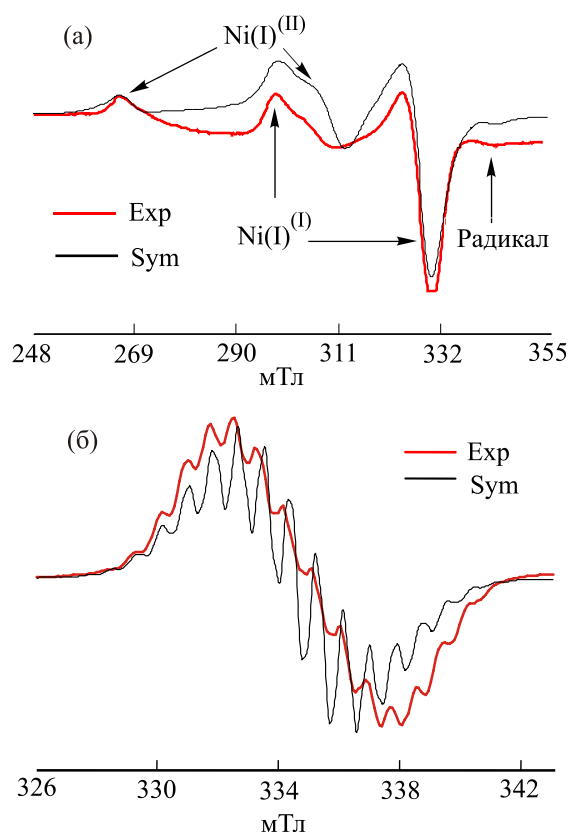


Рис. 1. (Онлайн в цвете) (а) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]-3\text{AlEt}_3$, $T = 77$ К. (б) Пример ЭПР спектра анион-радикала для каталитической системы на основе $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]-3\text{AlEt}_3$, $T = 293$ К.

В системе $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ в интервале $\text{Al}/\text{Ni} = 5-100$ также наблюдался сигнал ЭПР от Ni(I)^{I}

и анион-радикала (см. табл. 1 и рис. 2). В интервале 5–150 мин при $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})] = 5$ интенсивность ЭПР сигнала от Ni(I)^{I} практически не меняется, а интенсивность анион-радикала во времени растет. Сигнал от комплекса Ni(I)^{II} не наблюдается.

Исследование образцов при комнатной температуре (293 К) показало присутствие в системе анион-радикала с 15-ю асимметричными хорошо разрешенными линиями ($g \approx 2,004$) (рис. 1(б)), которые могут быть объяснены наличием двух ядер ^{14}N и шести ядер ^1H . Уширение сигнала обусловлено никелевым центром [13]. Сигналы от комплексов никеля (I) при комнатной температуре становятся изотропными.

Обе эти системы активны в полимеризации этилена. Стоит отметить, что увеличение отношения $(\text{AlEt}_2\text{Cl}$ или $\text{AlEt}_3)/\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]$ приводит к снижению интенсивности сигнала от Ni(I) , хотя каталитическая активность в полимеризации этилена увеличивается. На этом основании можно сделать вывод, что между концентрацией Ni(I) и каталитической активностью прямой связи нет.

Аналогичный по форме сигнал, но с несколько другим параметром g -фактора и более низкой интенсивности (рис. 3), наблюдается для системы $\text{Ni}(\text{acac})_2-\text{AlEt}_3-\text{DAD}(-i\text{Pr})$, активной в гидрировании непредельных углеводородов. Отличия в параметрах g -факторов, вероятно, обусловлены заменой аниона брома на ацетилацетонатный лиганд в комплексе Ni(I) .

С целью моделирования природы активных частиц по методу Dieck [6] был синтезирован комплекс $\text{Ni(0)}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ ($\text{DAD}(-\text{CH}_3) = 1,4\text{-бис}(2,6\text{-диметилфенил})-2,3\text{-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен}$). Методом

Таблица 1. Параметры g -факторов парамагнитных комплексов никеля и анион-радикалов

Каталитическая система	T , К	Радикал	Комплекс (I) Ni(I)	Комплекс (II) Ni(I)
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{DAD}(-i\text{Pr}) + n\text{AlEt}_3$	77	$g = 2,020$	$g_{\perp} = 2,072, g_{\parallel} = 2,234$	–
	298	$g = 2,004$	$g = 2,123$	$g = 2,168$
$\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})] + n\text{AlEt}_3$	77	$g = 2,022$	$g_{\perp} = 2,064, g_{\parallel} = 2,232$	$g_{\perp} = 2,168, g_{\parallel} = 2,423$
	298	$g = 2,005, A = 9$	$g = 2,119$	$g = 2,122$
$\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})] + n\text{AlEt}_2\text{Cl}$	77	–	$g_{\perp} = 2,064, g_{\parallel} = 2,2103$	–
	298	$g = 2,006, A = 9$	$g = 2,111$	$g = 2,176$
$\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-\text{CH}_3)] + n\text{AlEt}_2\text{Cl}$	77	–	$g_{\perp} = 2,069, g_{\parallel} = 2,225$	–
	298	–	$g = 2,113$	–
$\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2 + n\text{AlEtCl}_2$	77	$g = 2,022$	$g_{\perp} = 2,068, g_{\parallel} = 2,225$	$g_{\perp} = 2,108, g_{\parallel} = 2,282$
	298	$g = 2,004, A = 6$	$g = 2,115$	–
$\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2 + n\text{AlEt}_3$	77	$g = 2,023$	$g_{\perp} = 2,067, g_{\parallel} = 2,231$	$g_{\perp} = 2,119, g_{\parallel} = 2,282$
	298	$g = 2,007, A = 7,5$	$g = 2,117$	–
$\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2 + n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	77	$g = 2,023$	$g_{\perp} = 2,063, g_{\perp} = 2,118$	–
	298	$g = 2,004$	$g_{\parallel} = 2,282$	–
$\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2 + n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	77	$g = 2,022$	$g_{\perp} = 2,063, g_{\perp} = 2,118$	–
	298	$g = 2,012$	$g_{\parallel} = 2,282$ $g = 2,148$	–

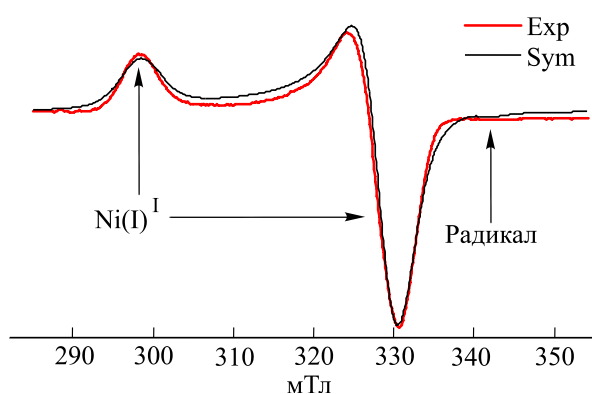


Рис. 2. (Онлайн в цвете) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]-5\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $T = 77$ К.

ЭПР спектроскопии изучено поведение этих комплексов в условиях каталитического гидрирования и полимеризации.

Индивидуальный комплекс $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ проявляет активность в гидрировании стирола ($\text{TOF} = 2,1$ (моль стирола)/(моль Ni·мин)), хотя и более низкую по сравнению с системой на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2-\text{DAD}(-i\text{Pr})-\text{AlEt}_3$. Введение в систему на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ триэтилалюминия ($\text{Al/Ni} = 2$) приводит к повышению активности ($\text{TOF} = 25$ (моль стирола)/(моль Ni·мин)) и стабильности катализатора. Такой результат может быть обусловлен связыванием $\text{DAD}(-\text{CH}_3)$ с AlEt_3 и повышением координационной ненасыщенности активных в катализе комплексов никеля, в качестве которых, наиболее вероятно, могут выступать кластерные соединения никеля [2,14].

Системы на основе комплексов $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и алюминий- и борсодержащих сокатализаторов (AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) активны в полимеризации низших α -олефинов. В табл. 1 и на рис. 4–7 представлены характеристики ЭПР сигналов для соответствующих систем. На рис. 4(а) и (б) показаны примеры ЭПР сигналов систем на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$

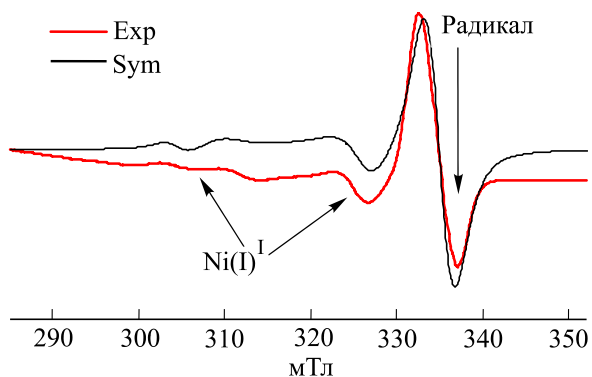


Рис. 3. (Онлайн в цвете) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2-\text{DAD}-n\text{AlEt}_3$, $n = 1-10$, $T = 77$ К.

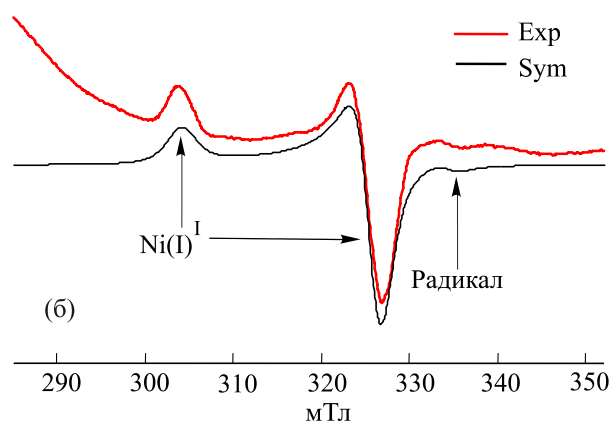
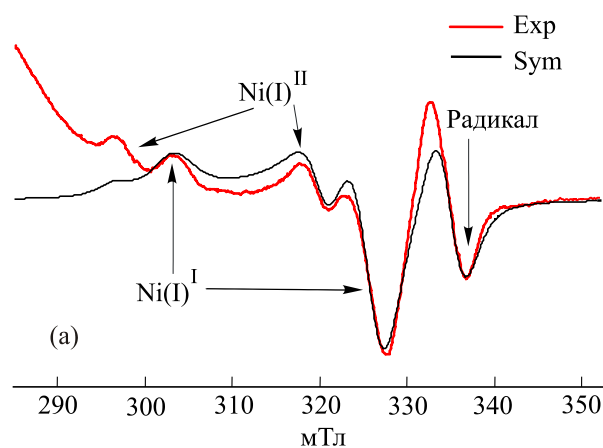


Рис. 4. (Онлайн в цвете) (а) ЭПР спектр системы на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $n\text{AlEt}_3$, $n = 2-10$, $T = 77$ К. (б) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и 4AlEtCl_2 , $T = 77$ К.

и алюминийсодержащих сокатализаторов. В зависимости от отношения Al/Ni и природы алюминийорганических соединений меняется интенсивность сигналов и количество комплексов, наблюдаемых в спектрах. Как и для систем на основе комплексов $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]$ был идентифицирован комплекс $\text{Ni}(\text{I})^I$ с параметрами $g_{\perp} = 2,068$ и $g_{\parallel} = 2,225$ и второй комплекс $\text{Ni}(\text{I})^{II}$ с $g_{\perp} = 2,117$ и $g_{\parallel} = 2,279$. Кроме того, зарегистрирован сигнал от радикала с $g = 2,019$.

Спектральная картина при $T = 293$ К в общем соответствует тому, что наблюдалось для систем с $\text{NiBr}_2[\text{DAD}(-i\text{Pr})]$, за исключением количества разрешенных линий у анион-радикала. Возможно, это связано с вхождением в его состав атома алюминия. Пример спектра представлен на рис. 5.

Для систем на основе комплексов $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (трис(фторофенил)боран/эфират трехфтористого бора) в ЭПР спектре (см. рис. 6 и 7), снятом при температуре 77 К, наблюдался трехосно анизотропный сигнал (параметры g -факторов см. в табл. 1), что означает наличие ромбической структуры, и сигнал от анион-радикала. Необходимо отметить, что система на

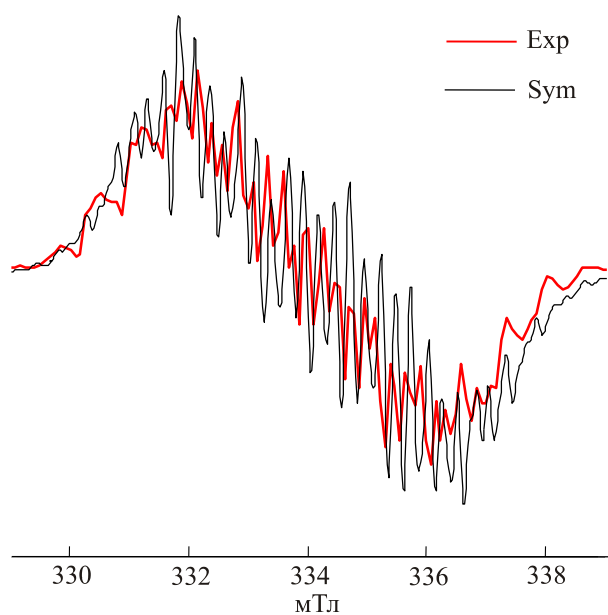


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Пример ЭПР спектра анион-радикала для каталитической системы на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $n\text{AlEt}_3$, $n = 2-10$, $T = 293$ К.

основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ активна в реакциях полимеризации низших α -олефинов, тогда как система на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ практически не активна. При комнатной температуре спектры также содержат изотропный сигнал от комплекса никеля и сигнал от радикала, но дополнительной сверхтонкой структуры в этом случае не наблюдается.

Необходимо отметить, что все обнаруженные сигналы наблюдались как в условиях взаимодействия компонентов в инертной атмосфере, так и в условиях каталитического процесса.

Заключение

Анализ связи между интенсивностями ЭПР сигналов от $\text{Ni}(\text{I})$ и анион-радикала в зависимости от темпе-

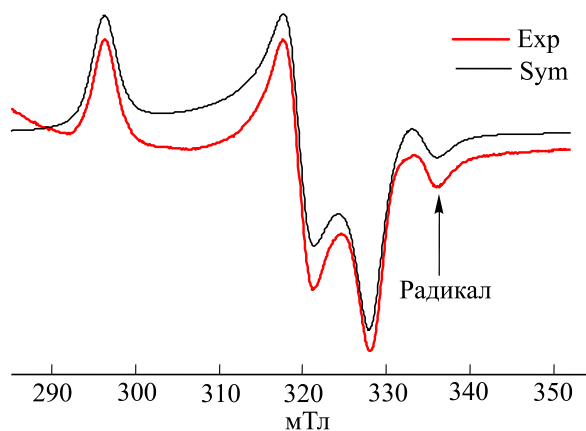


Рис. 6. (Онлайн в цвете) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $n = 1-3$, $T = 77$ К.

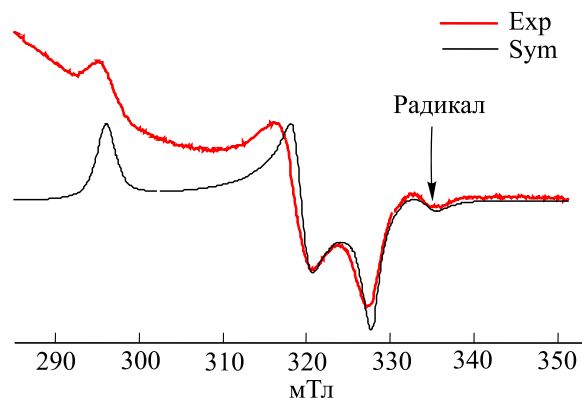


Рис. 7. (Онлайн в цвете) ЭПР спектр каталитической системы на основе $\text{Ni}[\text{DAD}(-\text{CH}_3)]_2$ и $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $n = 1-3$, $T = 77$ К.

ратуры съемки спектров и соотношения Al/Ni позволяет предположить существование равновесия между комплексами $\text{Ni}(\text{I})[\text{DAD}(-\text{R})]$, $\text{Ni}^+[\text{DAD}(-\text{R})]^-$ и анион-радикалом при атоме алюминия или бора. В присутствии субстрата данное равновесие смещается в сторону анион-радикала. Кроме того, доля радикала, связанного с Al или B , увеличивается по мере ослабления кислотных свойств Al - и B -содержащих сокатализаторов. При помощи количественного анализа ЭПР спектров было установлено отсутствие прямой связи между активностью в полимеризации этилена или гидрирования алкенов и концентрацией парамагнитных частиц. Возможно, парамагнитные частицы $\text{Ni}(\text{I})$ играют такую же функцию в регенерации активных алкильных комплексов никеля в степени окисления 2, как и в системах на основе фосфиновых комплексов никеля [2,15].

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки России (код проекта 627).

Авторы благодарят Иркутский суперкомпьютерный центр Российской академии наук <http://hpc.icc.ru>.

1. В. Bogdanovich, *Adv. Organometal Chem.* **17**, 105 (1979).
2. Ф.К. Шмидт, *Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации*, Изд-во Иркутск. гос. ун-та, Иркутск (1986).
3. V.C. Gibson and S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **103**, 283 (2003).
4. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва (1976) [A.J. Gordon and R.A. Ford, *Handbook of Practical Data, Techniques and References*, Wiley, New York (1972)].
5. Дж. Митчелл, Д. Смит, *Акватметрия. Химия*, Москва (1980) [J. Mitchell and D.M. Smith, *Aquametry*, Wiley, New York (1977)].
6. Н.т. Dieck, M. Svoboda, and T. Greiser, *Z. Naturforsch. Teil B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **36b**, 823 (1981).
7. M.N. Bhattacharjee, M.K. Chaudhuri, S.K. Ghosh, Z. Hiese, and N. Roy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2561 (1983).

8. M.D. Craig and K.A. Curran, *J. Chem. Ed.* **84**, 1822 (2007).
9. Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН [Электронный ресурс]: Иркутск: ИДСТУ СО РАН. – URL: <http://hpc.icc.ru>.
10. S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).
11. R.R. Gagne and D.M. Ingle, *Inorg. Chem.* **20**, 420 (1981).
12. *Comprehensive Coordinatooon Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, and J.A. McCleverty (eds.), Pergamon, Oxford (1987).
13. Q. Dong, X.-J. Yang, S. Gong, Q. Luo, Q.-S. Li, J.-H. Su, Y. Zhao, and B. Wu, *Chemistry — A European J.* **19**, 15240 (2013).
14. L.B. Belykh, Y.Y. Titova, V.A. Umanets, A.V. Rokhin, and F.K. Schmidt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **401**, 65 (2011).
15. Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, А.В. Рохин, О.Г. Сорока, Ф.К. Шмидт, *Кинетика и катализ* **55**, 37 (2014).

EPR spectroscopy of catalytic systems based on nickel complexes of 1,4-diaza-1,3-butadiene (α -diimine) ligands in hydrogenation and polymerization reactions

Yu.Yu. Titova, L.B. Belykh, and F.K. Schmidt

The catalytic systems based on α -diimine complexes of Ni(0) and Ni(II) of the general formulas $\text{NiBr}_2(\text{DAD-R})$ ($\text{R} = -\text{C}_3\text{H}_7$ or $-\text{CH}_3$) and

$\text{Ni}(\text{DAD-CH}_3)_2$ ($\text{DAD}(-\text{C}_3\text{H}_7) = 1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-}2,3\text{-(dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-diene)}$, $\text{DAD}(-\text{CH}_3) = 1,4\text{-bis } 2,6\text{-dimethylphenyl})\text{-}2,3\text{-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-diene}$), with Lewis acids (AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) in hydrogenation and polymerization reactions were investigated by the EPR spectroscopy method. The Ni(I) complexes of a $(\text{DAD-R})\text{NiX}_2\text{AlX}'_y(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-y}$ composition (instead of the aluminum atom may be a boron atom) were identified where $\text{R} = -\text{CH}_3$ or $-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{Br}$, $\text{X}' = \text{Cl}$ or $-\text{C}_2\text{H}_5$. The α -diimines radical-anions are included in the derivatives of aluminum or boron. It is found that there occur oxidation reactions between $\text{Ni}(\text{DAD-CH}_3)_2$ and aluminum organic compounds or boron derivatives, resulting in the formation of paramagnetic complexes. It is shown that there is no direct relationship between activity in polymerization or hydrogenation reactions and concentration of paramagnetic particles.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
 76.30.Lh Other ions and impurities;
 76.30.Rn Free radicals.

Keywords: EPR spectroscopy, Ni(I) complexes, α -diimine anion radicals.