

УДК 541.138+546.742+547-305

КОМПЛЕКСЫ Ni(II) С АМИНО- И ИМИНО-ЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФИДАМИ. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Е.К. Белоглазкина, Н.С. Дубинина, А.А. Моисеева, Н.В. Зык

(кафедра органической химии; e-mail: bel@org.chem.msu.ru)

На основе фенил- и этинил-(2-аминоциклогексил)сульфидов, гликосальгидрата и $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ синтезированы комплексные соединения Ni(II) с аминсульфидными и иминосульфидными лигандами. Проведено электрохимическое исследование полученных соединений методами ЦВА и ВДЭ. Показано, что (1) восстановленные формы иминосульфидных комплексов более устойчивы, чем восстановленные формы аминсульфидных комплексов; (2) комплексы, содержащие $C \equiv C$ -фрагмент в органическом лиганде, полимеризуются в процессе восстановления.

В работе [1] описан метод получения (2-аминоциклогексил)фенилсульфида **1** из (2-хлорциклогексил)фенилсульфида по реакции Габриэля и изучена возможность комплексообразования полученного аминсульфида с солями Ni(II) и Cu(II).

В данной работе сообщается о синтезе комплексных соединений Ni(II) с (2-аминоциклогексил)фенилэтинилсульфидом **2**, а также глиоксаль-бис-(2-тиоциклогексил)имидами и электрохимическом исследовании полученных комплексов методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ).

Аминсульфиды **1** и **2** синтезированы реакциями хлорциклогексилсульфидов, полученных взаимодействием циклогексена с соответствующим сульфенамидом в присутствии оксохлорида фосфора [2, 3], с фталимидом калия (схема 1).

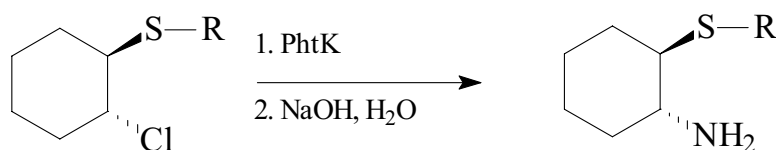
Соединения **1**, **2** содержат донорные атомы N, S и являются потенциальными лигандами, способными образовывать в реакциях с ионами металлов пятичленные металлациклы. Мы исследовали взаимодействие этих аминсульфидов с перхлоратом никеля(II).

При смешивании горячих растворов **1** или **2** и неорганической соли происходит быстрое изменение окраски раствора, свидетельствующее о протекании координации лиганда с ионом металла. При охлаждении продукты кристаллизуются из раствора в виде окрашенных порошкообразных веществ с $T_{пл} > 300^\circ C$, хорошо растворимых в ДМФА, ДМСО и плохо растворимых в большинстве других органических растворителей и воде. Состав полученных комплексных соединений определен на основании данных элементного анализа, строение подтверждено данными электронной и ИК-спектроскопии (схема 2).

На основании имеющихся данных комплексам **3**, **4** нельзя однозначно приписать *цис*- или *транс*-конфигурацию лигандных фрагментов. Тем не менее *цис*-конфигурация представляется более вероятной, исходя из результатов последующих реакций с глиоксалем (см. ниже).

На основе 2-аминоциклогексилсульфидов синтезированы два никелевых комплекса **5** и **6** иного структурного типа. Соединения **5**, **6** также имеют в своем составе органический хелатирующий лиганд N,S-типа,

Схема 1



1. R=Ph, 65% (см. [1]);
2. R=C≡C-Ph, 65%.

Схема 2

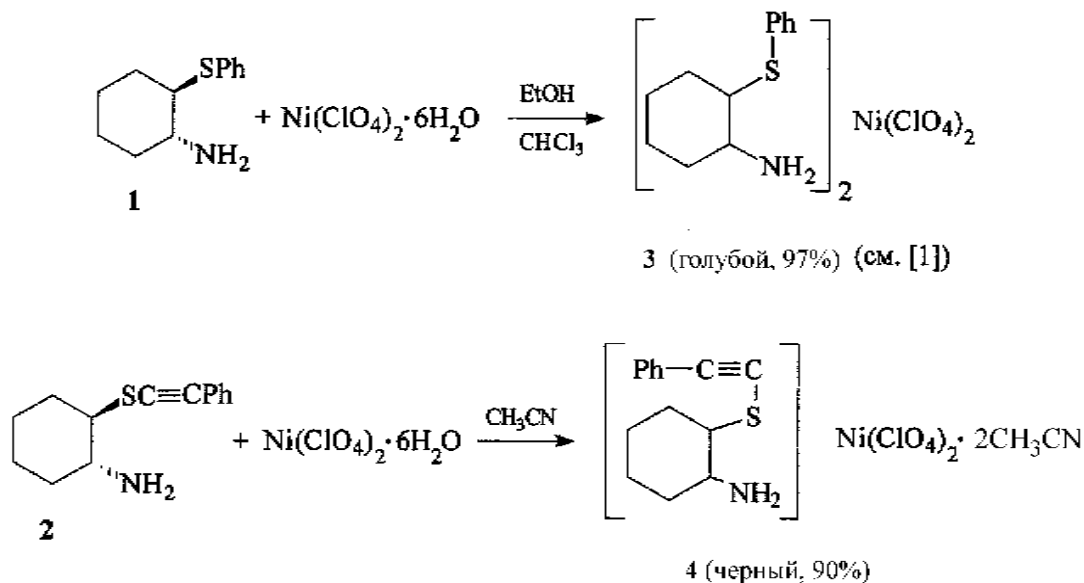
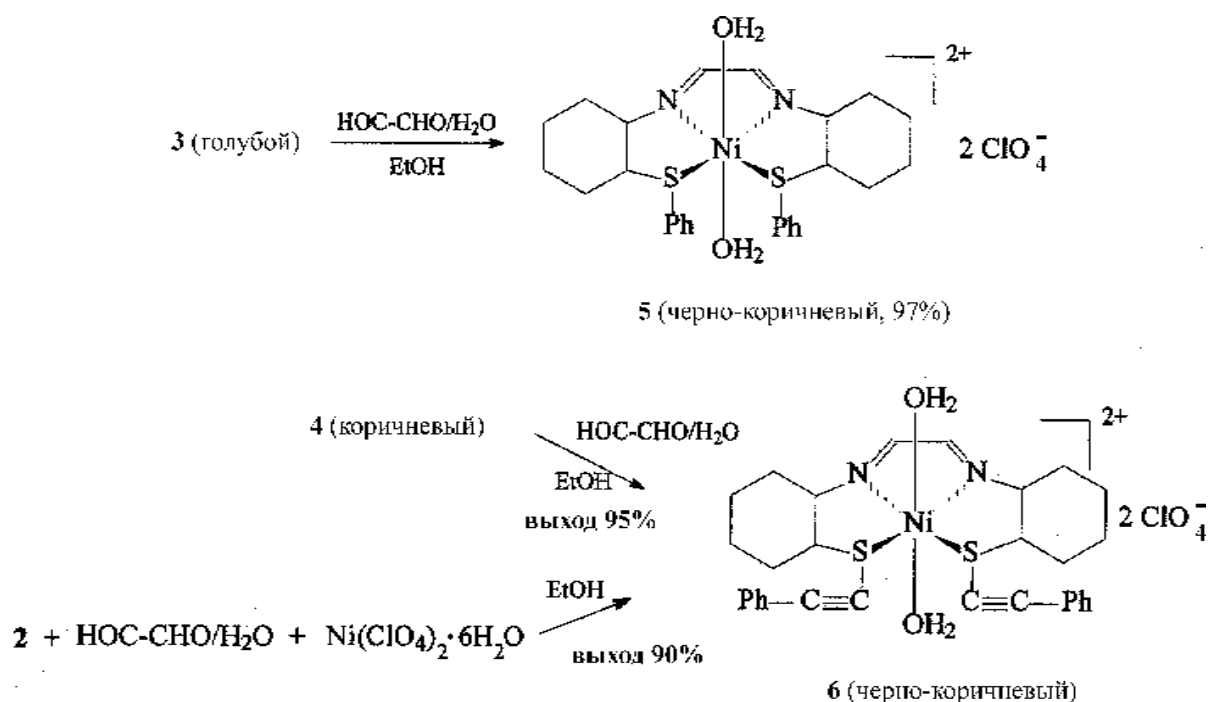


Схема 3



но содержат донорный иминный фрагмент вместо аминного фрагмента. Комплекс **5** был синтезирован в результате реакции соединения **3** с глиоксальгидратом в этиловом спирте; комплекс **6** получали двумя альтернативными способами: реакцией с глиоксальгидратом аналогично получению комплекса **5** и трехкомпонентной конденсацией аминосульфида **2**, глиоксальгидрата и перхлората никеля (схема 3).

Состав полученных комплексных соединений **5**, **6** установлен на основании результатов элементного анализа, структура определена с использованием данных электронной и ИК-спектроскопии. Для комплекса **5** в электронном спектре наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности при 252, 257, 263, 307 нм. Поглощение в этой области характерно для органического лиганда. Полоса при 257 нм является

единственной наблюдаемой в электронном спектре для комплекса **6**. В видимой области для обоих комплексов отсутствуют какие-либо полосы поглощения заметной интенсивности, что свидетельствует об октаэдрическом окружении атома Ni. Наличие в составе комплексов координированной молекулы воды подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (3200–3500 см⁻¹, широкая полоса).

Образование комплексов **5**, **6** из комплексов **3**, **4** является доводом в пользу *цис*-конфигурации последних (или, по крайней мере, существования равновесия между *цис*- и *транс*-формами в растворе).

С целью изучения способности полученных нами металлических комплексов к окислению и восстановлению, а также оценки возможной каталитической активности этих соединений в качестве переносчика алкильных групп, проведено электрохимическое исследование соединений **1**, **3–6**.

При одноэлектронном восстановлении комплексов Ni(II) образуются анионы, в которых Ni имеет формальную степень окисления +1, а при двухэлектронном восстановлении – дианионы комплексов, содержащих Ni(0). Комплексы Ni(I) при реакциях с AlkX образуют соединения Ni(III), а комплексы Ni(0) – соединения со связью алкил-Ni(II). Такие алкилникелевые соединения могут далее переносить алкильные группы на субстраты различного типа [4] (схема 4).

Для осуществления указанных превращений необходимо, чтобы обе стадии процесса восстановления или хотя бы процесс присоединения первого электрона были электрохимически обратимыми или квазиобратимыми. Вольтамперометрический метод обнаружения быстрых реакций алкилирования хелатных комплексов переходных металлов основан на электрохимической активации комплекса путем одно- или двухэлектронного восстановления, в результате чего последний становится активным в S_N2- или радикальных реакциях с алкилирующими агентами. Критериями протекания таких реакций являются: 1) возникнове-

ние нового пика в катодной области, связанного с восстановлением продукта алкилирования; 2) заметное уменьшение обратимости стадии восстановления исходных комплексов; 3) возникновение пиков окисления Γ или Br⁻ (при использовании в качестве алкилирующих агентов алкилиодидов и алкилбромидов соответственно) [5]. Результаты измерения потенциалов представлены в таблице.

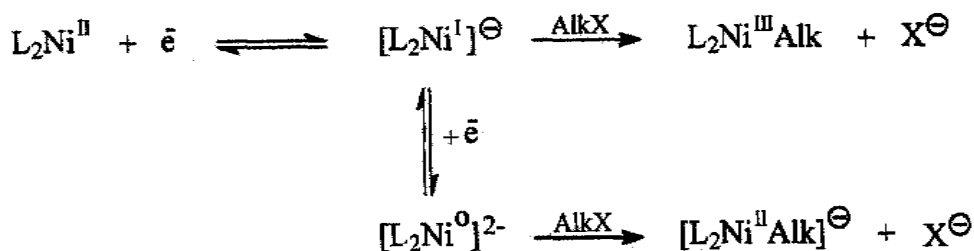
Для исследованных комплексов в областях как восстановления, так и окисления все наблюдаемые пики имеют очень низкую интенсивность, особенно в области окисления.

При восстановлении комплексов **3**, **4**, **5** на Pt-или Cu-электродах в интервале от -0,7 до -0,9 В наблюдаются пики низкой интенсивности, появление которых согласно [7] свидетельствует об адсорбции исходного комплекса на электроде. Последующие пики восстановления в области от -1,00 до -1,75 В должны соответствовать восстановлению комплекса по атому никеля.

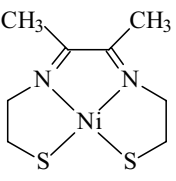
Известно, что по электрохимическому поведению никелевые комплексы делятся на две группы. К первой группе относятся комплексы, восстанавливающиеся ступенчато через промежуточное образование Ni(I), который переходит в Ni(0) при значительно более катодных потенциалах [4–6]. В первую группу входят комплексы Ni(II) с цикламами, диметилглиоксимом и др. Ко второй группе относятся комплексы, которые электрохимически восстанавливаются сразу до соответствующих нульвалентных частиц в одну двухэлектронную стадию; в эту группу входят комплексы Ni(II) с 2,2'-бипиридилами, 1,10-фенантролином, PPh₃ или 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном.

Обычно, если восстановление происходит до Ni(0), получающийся комплекс устойчив только в том случае, когда он имеет в составе макроциклический азот-содержащий лиганд [8]. В противном случае, как правило, происходит распад комплекса с выделением металлического никеля и свободного лиганда.

Схема 4



Электрохимические потенциалы соединений 1, 3–6 (концентрация 10^{-3} М), измеренные в ДМФА на электродах СУ, Pt или Au в присутствии 0,05 М Bu_4NClO_4 относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ (нас.) при комнатной температуре (после косой черты приведены потенциалы обратного пика; в скобках – число переносимых электронов, определенное на ВДЭ сравнением с волной одноэлектронного окисления ферроцена)

Соединение	$-E_p^{\text{Red}}$, В	$-E_{1/2}^{\text{Red}}$, В	E_p^{Ox} , В	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$, В
2	(СУ) пиков не наблюдается		0,94 ^{a)}	
	(Pt) пиков не наблюдается		1,10 ^{a)}	
3	(СУ) 0,65 ^{б)} ; 1,23/0,06; 1,93; 2,63	0,65 ^{б)} (1/4); 1,30 (1/2); 1,76 (1/8)	1,00; 1,42	1,20(1,2)
	(Pt) 0,44; 0,85/0,37 ^{а)} ; 1,62	0,46 (0,5); 0,76 (0,33); 1,56 (0,13)	1,06	1,25(2,5)
	(Au) 0,77 ^{б)} ; 1,47	0,60 (0,7)	0,49; 1,06; 1,39	0,90 (1,1); 1,44 (0,85)
4	(СУ) 0,70 ^{б)} ; 1,42/0,05 ^{б)}	0,72 ^{б)} (0,1); 1,50 (0,5)	0,98 ^{а)}	1,10 (0,33)
	(Pt) 0,72 ^{а)} ; 1,00/0,14 ^{б)} ; 1,31	0,66 ^{б)} (0,1); 1,42 (0,5)	0,99 ^{а)}	1,15 (0,33)
	(Au) 0,73 ^{б)} ; 1,17/+0,08	0,62 ^{б)} (0,13); 1,32 (1)	0,46 ^{б)} ; 0,99 ^{а)}	0,72 (0,1); 0,97 (1/6)
5 ^{г)}	(СУ) 0,74 ^{б)} ; 1,75; 1,93; 2,36	0,70 (2,4); 1,35 (5,4);	0,95; 1,25	0,96 (1,3); 1,24 (10,4)
	(Pt) 0,46 ^{б)} ; 0,90/0,20; 1,67	0,76 (34); 1,45 (8);	0,56; 0,88;	1,22 (95)
	(Au) 0,58; 1,07; 1,60	0,62 (1,4); 1,06 (1,4); 1,80(1,2)	1,42	0,82 (2,5); 1,28 (3,2)
6	(СУ) 1,49/0,04; 1,89; 2,21	1,32 (0,8); 1,50 (0,4)	0,88 ^{а)}	–
	(Pt) 0,86/0,16; 1,30 ^{а)} ; 1,70	1,19 (0,66); 1,62 (0,25)	–	0,89 (0,14)
	(Au) 1,14/+0,08	1,23 (1,2); 1,82 (0,3)	1,65	1,17 (0,2)
 7 (см. [6])	(Pt) 1,18/0,24	0,76 (0,1); 1,12 (1)		1,16 (2)

Примечания. ^{а)} низкоинтенсивный пик; ^{б)} адсорбционная предволна (см. обсуждение в тексте); ^{в)} интенсивность обратного пика десорбции металлического никеля с поверхности электрода растет с увеличением времени электролиза при потенциале первой волны восстановления; ^{г)} для комплекса **5** (концентрация $< 10^{-3}$ М) после значений E в скобках приведено соотношение токов на ВДЭ.

Реакция восстановления комплекса **3** происходит двухэлектронно при $-1,42$ В. Можно утверждать, что перенос электрона происходит на атом Ni(II), поскольку для свободного лиганда **1** в области восстановления не наблюдается никаких пиков до потенциала $-2,20$ В (см. таблицу). Особо отметим, что, хотя комплекс **3** содержит не макроциклический, а бидентатные N,S-лиганды, продукт 2-электронного восстановления до Ni(0) ограничен устойчив. Выделение на электроде металлического никеля (характерный треугольный пик десорбции которого наблюдается при $-0,05$ В) происходит только при электролизе с потенциалом первой волны восстановления. Без накопления пик окислительной десорбции Ni практически не проявляется (см. таблицу и рис. 1).

Сходные данные получены нами при исследовании комплексов **4**, **6**. Оба комплекса восстанавливаются на первой стадии двухэлектронного восстановления необратимо с выделением металлического никеля. Однако восстановленные формы последних двух комплексов более устойчивы, чем в случае комплекса **3**. В то же время иминосульфидный комплекс **5** восстанавливается на первой стадии без выделения металлического никеля. Заметим, что механизм окисления и восстановления комплексов, по-видимому, различен на электродах разной природы (см. таблицу и рис. 2, 3). Так, например, для соединения **6** восстановление на СУ-электроде происходит при $-1,41$ В, а на Pt-электроде – при $-0,86$ В. В обоих этих случаях восстановление необратимо и сопровождается выделением металлического никеля. В то же время на Au-электроде восстановление происходит

при $E = -1,14$ В, и выделения металлического никеля не наблюдается. Этот факт может быть связан с разным характером адсорбции исследуемых соединений на электродах разной природы. Факт адсорбции подтверждается наличием для исследуемых комплексов адсорбционных предпиков в области $-0,7$ В (таблица). Различные механизмы окисления согласуются с данными [7].

Для комплексов, содержащих в органических лигандах $C\equiv C$ -фрагмент, интенсивность пиков дальнейшего восстановления при потенциалах больших, чем $-1,42$ В, существенно снижена, и визуально наблюдается покрытие поверхности электродов пленкой образующегося продукта реакции. По-видимому, при этом происходит полимеризация исследуемого соединения по ацетиленовому фрагменту. Об этом свидетельствует низкая интенсивность пиков восстановления, связанная с образованием на электроде плохо проводящего ток полимерного слоя [12]. Известно, что комплексы переходных металлов (Cu [14], Co [15], Ni [15]) способны катализировать электрохимически активированные реакции полимеризации ацетилена. Согласно [14], образующийся при этом на первой стадии восстановления комплекса анион-радикал присоединяется по $C\equiv C$ -связи, инициируя полимеризацию ацетилена. Таким образом, синтезированные нами комплексы способны катализировать электрохимически индуцированную полимеризацию алкинов.

Механизмы окисления и восстановления для иминового комплекса **5**, также как и для комплекса **4**, на СУ-, Pt- и Au-электродах различны.

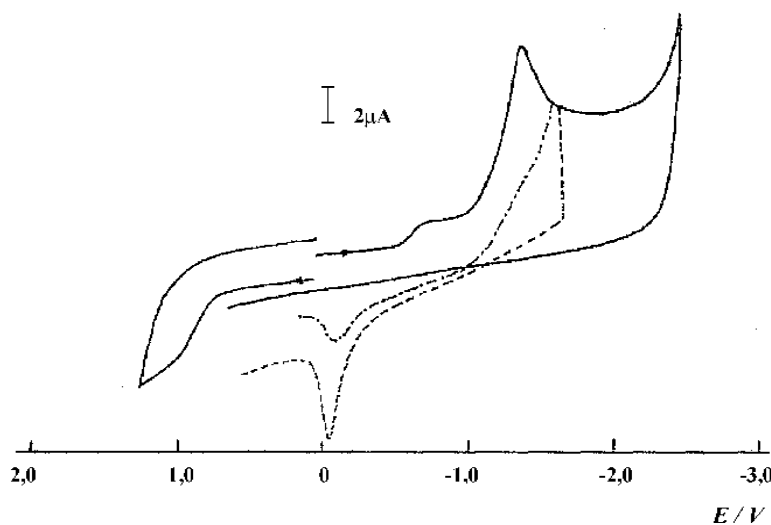


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы комплекса **3** (ДМФА, $0,05$ М Vu_4NClO_4 , концентрация 10^{-3} М) на СУ-электроде (пунктирная линия – с электролизом при потенциале первой волны восстановления в течение ~ 10 мин)

Электрохимическое поведение иминных комплексов **5**, **6** в целом характеризуется большей устойчивостью продукта первой стадии восстановления по

сравнению с аминными комплексами **3**, **4** (сравнить рис. 3 с рис. 2 и таблицу). Так, комплекс **6** на Au-электроре, комплекс **5** на Cu- и Au-электродах вос-

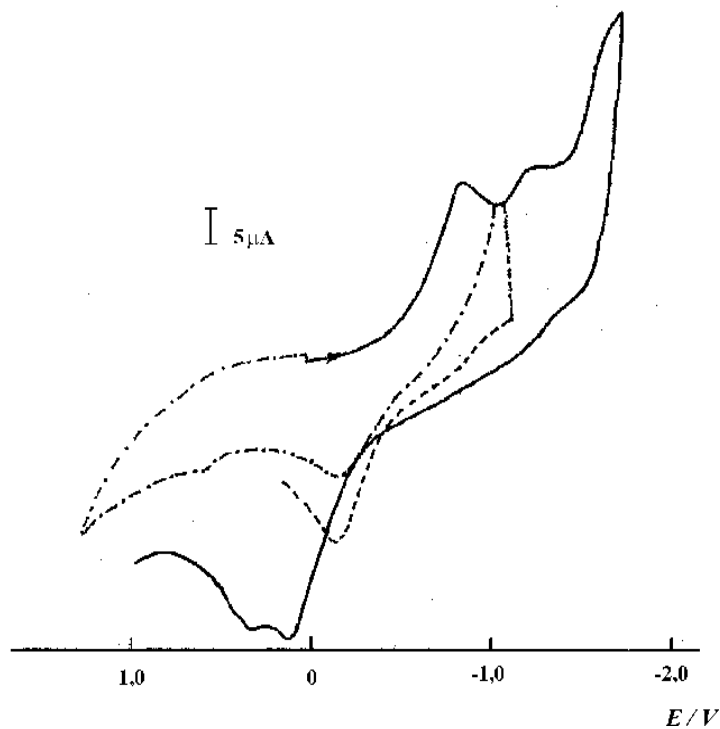


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы комплекса **6** (ДМФА, 0,05 М Bu_4NPF_6 , концентрация 10^{-3} М) на Pt-электроре

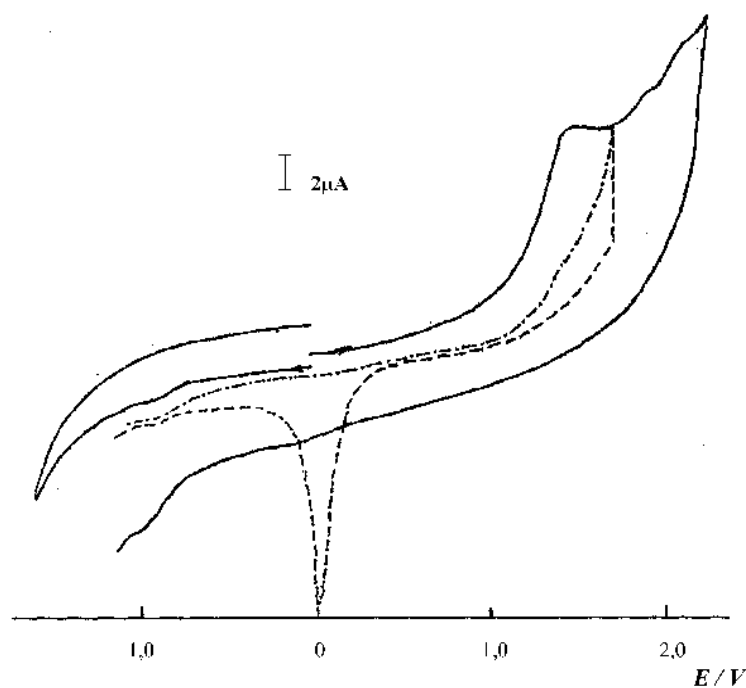


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы иминного комплекса **6** (ДМФА, 0,05 М Bu_4NClO_4 , концентрация 10^{-3} М) на Cu-электроре

становливаются без выделения металлического никеля. Восстановление комплекса **6** на СУ-электроде сопровождается крайне незначительным пиком десорбции Ni(0), который становится интенсивным только при накоплении.

Ранее в нашей лаборатории было проведено электрохимическое исследование иминотиолятного комплекса **7** (см. [6] и таблицу) на Pt-электроде. Данные этого исследования сравнили с результатами электрохимического изучения синтезированных нами иминосульфидных комплексов **5**, **6**. Комплекс **7** восстанавливается на Pt-электроде в одну двухэлектронную стадию с $E_p = -1,18/-0,24$ В с десорбцией Ni(0). Полученные результаты сходны с результатами восстановления синтезированных нами комплексов **5** ($E_p = -0,90/-0,20$ В) и **6** ($E_p = -0,86/-0,16$ В). Это позволяет высказать предположение, что наличие или отсутствие возможности ковалентного связывания иона никеля с атомом серы не является определяющей для способности комплекса стабилизировать никель в низкой степени окисления. Для комплексов обоих типов продукт двухэлектронного восстановления неустойчив и элиминирует металлический никель; более легкое восстановление сульфидных комплексов по сравнению с тиолятным легко объяснить, если учесть, что в первом случае восстанавливается дикатион, а во втором – нейтральная частица.

Потенциалы окисления иминотиолятного и иминосульфидного комплексов практически совпадают (1,22 и 1,16 В для комплексов **5** и **7** соответственно), что свидетельствует о протекании окисления по иминному фрагменту молекул.

В результате проведенных электрохимических исследований синтезированных комплексных соединений можно сделать следующие предварительные выводы.

1. Восстановленные формы иминосульфидных комплексов **5**, **6** более устойчивы, чем аминосульфидных комплексов **3**, **4**;

2. Адсорбция комплексов **3**, **4** на электродах, вероятно, связана с наличием amino-группы в составе органического фрагмента.

3. Комплексы **4**, **6**, содержащие $C\equiv C$ -фрагмент в органическом лиганде, при восстановлении полимеризуются. Об этом свидетельствует низкая интенсивность пиков восстановления (при потенциалах более катодных, чем $-1,42$ В), связанная с образованием на электроде плохо проводящего ток полимерного слоя, и визуально наблюдаемое покрытие поверхности электродов пленкой образующегося продукта реакции.

Таким образом, в качестве потенциальных катализаторов реакций алкилирования наиболее перспектив-

ными для дальнейшего исследования представляются иминофенилсульфидные комплексы. Иминосульфидные комплексы, содержащие ацетиленовый фрагмент, также образуют устойчивые продукты восстановления, однако при восстановлении они полимеризуются, образуя на поверхности электрода слой, плохо проводящий электрический ток.

В то же время последний факт свидетельствует о том, что синтезированные amino- и иминосульфидные комплексы могут быть в дальнейшем исследованы как потенциальные катализаторы реакций полимеризации ацетиленов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе “UR-20” в тонкой пленке или в вазелиновом масле, электронные спектры – на приборе “Specord-M40” (200–900 нм) в кварцевой кювете толщиной 0,1 см при 20–22°C. Для электрохимических исследований использовали потенциостат “ПИ-50-1.1”. Все измерения проводили в атмосфере аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. ДМФА марки “ч.” очищали, перемешивая над свежeproкаленным K_2CO_3 в течение 4 дней с последующей перегонкой в вакууме сначала над P_2O_5 и затем над безводным $CuSO_4$. Аминосульфид **1** и комплекс **3** получали по методике, описанной в [1], аминосульфид **2** – по методике [3].

Бис-(2-фенилэтинилсульфидоциклогексил)никель(II)бис(ацетонитрил) диперхлорат (4). Раствор 1 ммоль аминосульфида **2** в 5–6 мл EtOH смешивали с раствором 0,5 ммоль $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в минимальном количестве EtOH и оставляли полученный раствор при 20°C до испарения ~2/3 растворителя. К остатку добавляли 3 мл Et_2O , выпавший коричневый порошкообразный осадок отфильтровывали и сушили в вакууме ($T_{пл} > 300^\circ C$). Найдено, %: С 48,86; Н 5,73; N 6,58; $C_{32}H_{40}N_4S_2NiCl_2O_8$. Вычислено, %: С 47,90; Н 5,02; N 6,98. Электронный спектр (λ , нм): 250, 263, 310.

Глиоксаль-бис-(2-фенилсульфидоциклогексил)никель(II)диаква перхлорат (5). Раствор 1 ммоль глиоксальгидрата и 1 ммоль комплекса **3** в 10 мл EtOH кипятили в течение 15 мин, после чего охладили до 0°C. Цвет раствора изменился с коричневого на черный. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOH, сушили на воздухе.

$T_{пл} > 300^\circ C$. Найдено: С 43,25%, Н 4,39%, N 3,76%. $C_{26}H_{36}N_2S_2NiCl_2O_{10}$. Вычислено: С 42,76%, Н 4,97%, N 3,84%. Спектр ИК (ν , cm^{-1}): 1620, 1650, 3200–3500 (H_2O). Электронный спектр (λ , нм): 252, 257, 263, 307.

Глиоксаль-бис-(2-фенилэтинилсульфидоциклогексил)никель(II)диаква перхлорат (6).

Метод А. Раствор 1 ммоль глиоксальгидрата и 1 ммоль комплекса **4** в 10 мл EtOH кипятили в течение 15 мин, после чего охладили до 0°C. При кипячении цвет раствора изменяется с голубого на черный. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOH, сушили на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32845).

Метод Б. Раствор 1 ммоль глиоксальгидрата, 1 ммоль $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2 ммоль 2-аминоциклогексил-2-фенилэтинилсульфида **2** в 15 мл EtOH кипятили в течение 15 мин, после чего охладили до 0°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOH, сушили на воздухе. $T_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$. Вычислено: С 46,29%, Н 4,66%, N 3,60%. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2\text{NiCl}_2\text{O}_{10}$. Найдено: С 46,32%, Н 4,61%, N 3,89%. Электронный спектр (λ): 257нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Дубинина Н.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 258.
2. Zyk N.V., Beloglazkina E.K., Gazzaeva R., Tyurin V.S., Titanyuk I.D. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1999. **155**. P. 33.
3. Белоглазкина Е. К., Белова М. А., Дубинина Н. С., Гаркуша И. А., Буряк А. К., Зык Н. В. // ЖОрХ. 2005. **41**. № 7. С. 977.
4. Белоглазкина Е.К., Моисеева А.А., Чураков А.В., Орлов И.С., Зык Н.В., Ховард Дж. А.К., Бутин К.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 3. С. 436.
5. Бутин К.П., Моисеева А.А., Белоглазкина Е.К., Чудинов Ю.Б., Чижевский А.А., Миронов А.В., Тарасевич Б.Н., Лалов А.В., Зык Н.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 1. С. 169.
6. Белоглазкина Е.К., Моисеева А.А., Чижевский А.А., Тарасевич Б.Н., Зык Н.В., Бутин К.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 9. С. 1885.
7. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных средах. М., 1974
8. Huerta F., Morallon E., Perez J.M., Vazques J.L., Aldaz A. // J. Electroanal. Chem. 1999. **469**. P. 159.
9. Pospisil L., Fiedler J., Osella D., Nervi C. // J. Electroanal. Chem. 1996. **412**. P. 147.
10. Bard A.J., Faulkner R.L. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. N.Y., 1980.
11. Musie G., Reibenspies J.H., Darensbourg M.Y. // Inorg. Chem. 1998. **37**. P. 302.
12. Berlich A., Flemming B., Wittstock G. // J. Solid State Electrochem. 2001. **6**. P. 29
13. Sahin Y., Pekmez K., Yildiz A. // Synthetic Metals. 2002. **129**. P. 117.
14. Kornicker W.A. // U.S. Patent 3,474,012 (1969)
15. Chen S.A., Shy H.J. // J. Polym. Chem., Chem. Ed. 1981. **23**. P. 2441.

Поступила в редакцию 12.10.06

COMPLEXES WITH AMINO- AND IMINOCYCLOHEXYL SULFIDES. SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION

E.K. Beloglazkina, N.S. Dubinina, A.A. Moiseeva, N.V. Zyk

(Division of Organic Chemistry)

The Ni(II) complexes with aminosulfide and iminosulfide type ligands were synthesised on the base of phenyl- and ethynyl-(2-aminocyclohexyl)sulfides, glyoxal hydrate, and $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The electrochemical measurements for the obtained complexes were carried out using CVA and RDE techniques. It was shown that (1) the reduced forms for the iminosulfide type complexes are more stable than the reduced forms for the aminosulfide type complexes; (2) complexes, having $\text{C}\equiv\text{C}$ -fragments in the organic ligands, are polymerize in the process of reducing.