

УДК 546.742 + 547.15

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С БИСФЕНОЛЯТНЫМ ПИНЦЕРНЫМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОВЫМ ЛИГАНДОМ

© 2025 г. З. Н. Гафуров<sup>1, \*</sup>, И. К. Михайлов<sup>1</sup>, А. А. Кагилев<sup>1, 2</sup>, И. Ф. Сахапов<sup>1</sup>, А. О. Кантюков<sup>1, 2</sup>, Е. М. Зуева<sup>3</sup>, А. Б. Добрынин<sup>1</sup>, А. А. Трифионов<sup>4</sup>, Д. Г. Яхваров<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\* e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru

\*\* e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 28.08.2024 г.

Синтезирован комплекс никеля(II) Ni(L)Py (I) (L = 1,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-фенолято)-5,5-диметил-(4,6-дигидропиримидин-2-илиден)), содержащий дианионный связанный N-гетероциклический карбеновый (NHC) бисфенолятный лиганд. В присутствии более сильного основания 4-диметиламинопиридина (DMAP) происходит обменная реакция с заменой пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса Ni(L)(DMAP) (II), кристаллическая структура которого определена методом рентгеновской дифракции. Полученные соединения охарактеризованы при помощи элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии, а также изучены их спектральные характеристики

**Ключевые слова:** комплексы никеля (II), N-гетероциклические карбеновые лиганды, пинцерные лиганды.

DOI: 10.31857/S0132344X25010011, EDN: MHPVFM

Растущий интерес к химии комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC), в первую очередь, обусловлен их уникальными электронными свойствами, способствующими образованию прочной связи M–C<sub>NHC</sub>, и их химическим поведением [1–8]. Эти комплексы находят все большее применение в различных областях науки, включая органический синтез, материаловедение и медицину [9–15]. При этом N-гетероциклические карбеновые комплексы металлов подгруппы никеля хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов различных превращений, включая реакции кросс-сочетания, циклоизомеризации, полимеризации и гидросилилирования [16–25].

Для дополнительной настройки стерических и электронных свойств комплексов на основе N-гетероциклических карбенов ранее было предложено использовать тридентатные бисфенолятные-NHC лиганды пинцерного типа [2]. Согласно теории ЖМКО [26, 27], соче-

тание мягких NHC-лигандов с двумя жесткими O-донорными анионными группами должно существенно сказаться на электронной структуре и функциональных свойствах металлокомплексов. Действительно, высокая стабильность, вариативность и активность комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцерного типа сделали их незаменимыми в современной металлоорганической химии и гомогенном катализе [28–30]. Так, бензимидазолилденный, имидазолилденный бисфенолятные карбеновые лиганды были использованы для конструирования комплексов никеля (комплексы А и В, схема 1) [2, 31].

Влияние  $\sigma$ -донорной способности NHC-лигандов на каталитическую активность и селективность реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, было отмечено в ряде работ [32–34]. Расширение кольца NHC, как было показано, обеспечивает увеличение  $\sigma$ -донорных свойств [35, 36].

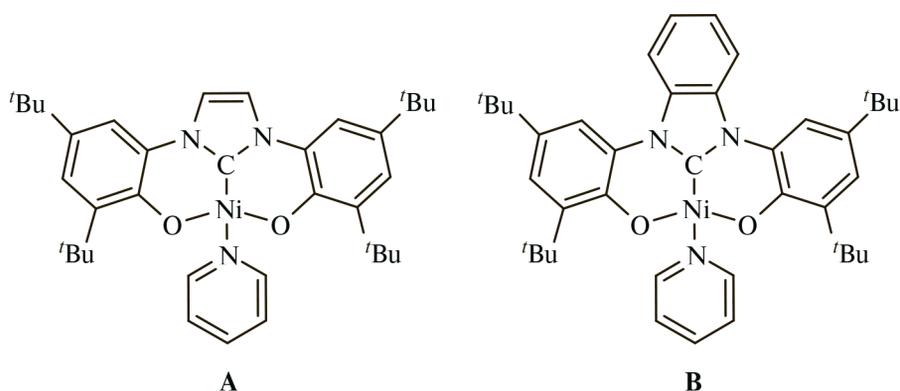


Схема 1

Интерес нашей научной группы направлен на синтез и каталитическое применение пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля [37–43]. В настоящей работе описаны синтез, структура и спектральные характеристики N-гетероциклического карбенового бисфенолятного комплекса никеля на основе тетрагидропиримидин-2-илидена. Используемый N-гетероциклический карбен является более сильным  $\sigma$ -донором, чем лиганды комплексов А и В [44].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, выполняли в инертной атмосфере (азот 6.0) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Органические растворители (пентан, дихлорметан, пиридин) очищали и дегазировали, применяя стандартные методики [45]. Исходный пролиганд — 1,3-бис(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин-1-ил хлорид ( $\text{LH}_3\text{Cl}$ ) — получали по ранее опубликованной методике [46]. Все остальные реагенты (карбонат калия (Вектон), безводный  $\text{NiCl}_2$  (Acros), 4-диметиламинопиридин (DMAP, Acros), и  $\text{CDCl}_3$  (Сольвекс)) использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  записывали на спектрометре BRUKER AVANCE-400 (Германия–Швейцария) на частотах 400.17 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 100.62 МГц ( $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  приведены относительно тетраметилсилана в м.д. и откалиброваны по резонансу остаточных протонов используемого дейтерированного растворителя. Масс-спектры ИЭР снимали на масс-спектрометре BRUKER AmazonX (Германия). Детектирование положительных ионов выполнено в интервале  $m/z$  от 100 до 2800. Напряжение на капилляре 4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 4 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Элементный анализ выполнен на CHNS

высокотемпературном анализаторе Elementar vario MACRO cube (Германия). Спектры поглощения исследуемых комплексов регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 35 (США) при скорости сканирования образца 480 нм/мин с целью 1 нм. Регистрация спектров растворов образцов в дихлорметане с концентрацией 0.1 мМ проводилась в кварцевых кюветах толщиной 10 мм при температуре 298 К.

**Синтез [1,3-бис(3,5-ди-*tert*-бутил-2-фенолят)-5,5-диметил-(4,6-дигидропиримидин-2-илиден) пиридин никеля (I).** Смесь  $\text{LH}_3\text{Cl}$  (100 мг, 0.179 ммоль), безводного  $\text{NiCl}_2$  (23.2 мг, 0.179 ммоль) и карбоната калия (744 мг, 5.4 ммоль, 30 экв.) суспендировали с помощью ультразвуковой бани в пиридине (10 мл) в колбе Шленка. Затем смесь перемешивали в течение 12 ч при 100°C в атмосфере азота. После этого летучие компоненты полученной суспензии удаляли в вакууме. Остаток растворяли в дихлорметане, полученный раствор фильтровали через колонку силикагеля, затем растворитель удаляли в вакууме. Выход комплекса I (85 мг, 68%, твердое вещество коричневого цвета).

Спектр ПМР (400.17 МГц; 300 К;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.90 (с, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.21 (с, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (с, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.54 (с, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.90 (д,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{phenoxy}}$ ), 6.99 (д,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{phenoxy}}$ ), 7.28 (т,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 7.67 (т,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 8.86 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ , 2H,  $\text{NCH}_{\text{py}}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.62 МГц; 300 К;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 24.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 57.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 113.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 118.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 134.5 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 137.2 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 150.5 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 154.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 173.3 ( $\text{C}_{\text{carbene}}$ ).

Масс-спектр ИЭР (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $m/z$ : 576.41  $[\text{I}-\text{Py}]^+$ , 519.51  $[\text{L}+\text{H}]^+$ ; 655.36  $[\text{I}]^-$ .

Найдено, %: С 70.73; Н 8.38; N 6.33.

Для  $\text{C}_{39}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$

вычислено, %: С 71.34; Н 8.44; N 6.40.

**Синтез [1,3-бис(3,5-ди-*tert*-бутил-2-фенолят)-5,5-диметил-(4,6-дигидропиримидин-2-илиден) (4-диметиламинопиридин) никеля (2).** К раствору комплекса I (15 мг, 0.023 ммоль) в дихлорметане

(2 мл) добавляли раствор 4-диметиламинопиридина (DMAP) (3.4 мг, 0.028, ммоль, 1.2 экв.) в дихлорметане (2 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего все летучие компоненты смеси удаляли в вакууме, продукт экстрагировали пентаном (3 мл) и фильтровали через фильтр Шотта. Фильтрат выдерживали в течение 3 сут при  $-10^{\circ}\text{C}$ , что приводило к образованию красных кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным пентаном и сушили в вакууме. Выход комплекса II 56% (9 мг, твердое вещество красного цвета). Пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования кристаллы комплекса II получали из раствора в пентане медленным испарением растворителя.

Спектр ПМР (400.17 МГц; 300 К;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м. д.): 0.96 (с, 18H,  $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 1.18 (с, 6H,  $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 1.32 (с, 18H,  $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 2.99 (с, 6H,  $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 3.51 (с, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.40 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Гц, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{DMAP}}$ ), 6.89 (с, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{phenoxy}}$ ), 6.97 (с, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{phenoxy}}$ ), 8.29 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Гц, 2H,  $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{DMAP}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.62 МГц; 300 К;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м. д.): 24.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.2 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 29.9 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.4 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 61.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 119.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 122.6 ( $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ ), 132.2 ( $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{Py}}$ ), 139.5 ( $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ), 143.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$ ), 148.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$ ), 154.7 ( $\text{C}\underline{\text{H}}_{\text{Py}}$ ), 165.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{carbene}}$ ).

Масс-спектр ИЭР (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $m/z$ : 659.37 [ $\text{II}-\text{DMAP}+2\text{CH}_3\text{CN}$ ] $^+$ , 698.36 [ $\text{III}$ ] $^-$ .

Найдено, %: С 70.52; Н 8.73; N 7.93.

Для  $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$

вычислено, %: С 70.39; Н 8.64; N 8.01.

РСА монокристалла соединения II проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST (Германия) с  $\text{MoK}\alpha$ -излучением (0.71073 Å) при температуре 120(2) К. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение пространственной группы кристалла проведены с использованием пакета программ APEX4 (v2021.10-0, Bruker AXS). Структура расшифрована программой SHELXT-2018/2 [47] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  программой SHELXL-2018/3 [48]. Финальное уточнение проведено программой Olex2 [49]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника". Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2366418; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантовохимический расчет молекулярной структуры проводили методом функционала плотности B3LYP [50, 51] с использованием

полноэлектронного базисного набора cc-pVDZ [52, 53] с учетом влияния дисперсионных взаимодействий [54, 55] (вычислительная процедура B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ). Вертикальные синглет-синглетные электронные переходы (абсорбционные спектры) рассчитывали методом TD-DFT в рамках приближения Тамма–Данкова [56–58] с использованием функционала плотности B3LYP и расширенного базисного набора def2-TZVP [59–61] (вычислительная процедура TD-B3LYP/def2-TZVP). Все квантовохимические расчеты проводили с помощью программного пакета ORCA 4.0 [62].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предшественник N-гетероциклического карбенового лиганда  $\text{LN}_3\text{Cl}$  был получен согласно описанной методике [46]. Синтез его никелевого комплекса был проведен с использованием модифицированной методики, предложенной ранее для родственных комплексов А и В [2]. Так, взаимодействие пролиганда  $\text{LN}_3\text{Cl}$  с безводным дихлоридом никеля и с избытком карбоната калия в пиридине при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч (схема 1) привело к образованию комплекса I с выходом 68%. Образование соответствующего бисфенолятного N-гетероциклического карбенового комплекса было подтверждено наличием сигнала карбенового атома углерода на спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  при 173.3 м. д. При этом  $\text{NC}(\text{H})\text{N}$  и  $\text{OH}$  протонов тетрагидропиримидина и фенола исходного пролиганда не было обнаружено при анализе спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Отметим, что описанные для комплексов А и В величины химических сдвигов  $\delta_{\text{carbene}}$  значительно меньше (146.8 м. д. для А и 162.4 м. д. для В), что отражает  $\sigma$ -донорную способность лигандов  $\text{NHC}$ , увеличивающуюся в ряду комплексов А, В, I [36]. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  для комплекса I представлено в Экспериментальной части. Предлагаемая формула комплекса также была подтверждена элементным анализом и масс-спектрометрией ИЭР.

Несмотря на многочисленные попытки, кристалл комплекса I, пригодный для проведения рентгеноструктурного исследования, получить не удалось. Однако было обнаружено, что в присутствии более сильного основания (DMAP) происходит обменная реакция с заменой пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса II (схема 2). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплекса II карбеновому атому углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 165.4 м. д. (полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  для комплекса II представлено в Экспериментальной части). Согласно данным РСА, комплекс II кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/n$ . Атом Ni(II) находится в искаженном плоско-квадратном окружении, образу-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{41}H_{60}N_4O_2Ni$
$M$	699.64
Цвет, габитус	Красно-оранжевый, призма
Размеры кристалла, мм	$0.311 \times 0.205 \times 0.177$
Температура съемки, К	120
Сингония	Monoclinic
Пр. группа	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	15.1781(8)
$b, \text{Å}$	13.1021(6)
$c, \text{Å}$	24.6441(12)
$\alpha, \text{Å}$	90
$\beta, \text{Å}$	100.061(2)
$\gamma, \text{Å}$	90
$V, \text{Å}^3$	4825.5(4)
$Z$	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	0.963
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.433
$F(000)$	1512
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ , град	2.94–53.992
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19, -16 \leq k \leq 16, -31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений	94542
Независимых отражений	10535 ( $R_{\text{int}} = 0.0758, R_{\text{sigma}} = 0.0355$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	10535
Отражения/ограничения/параметры GOOF	10535/139/499
	1.228

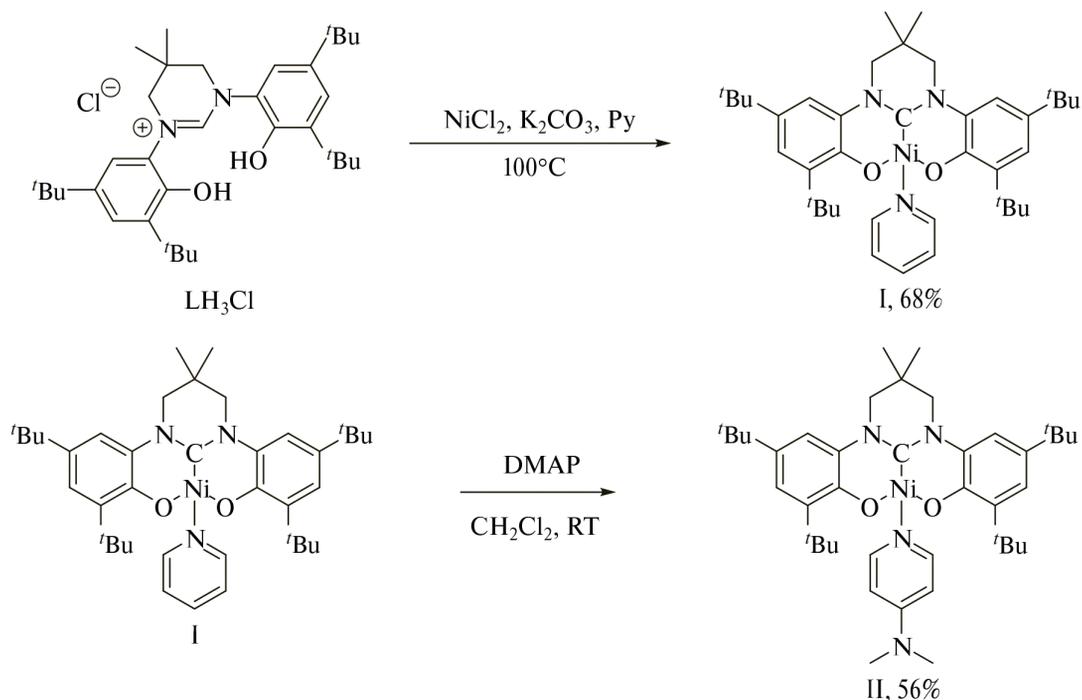


Схема 2

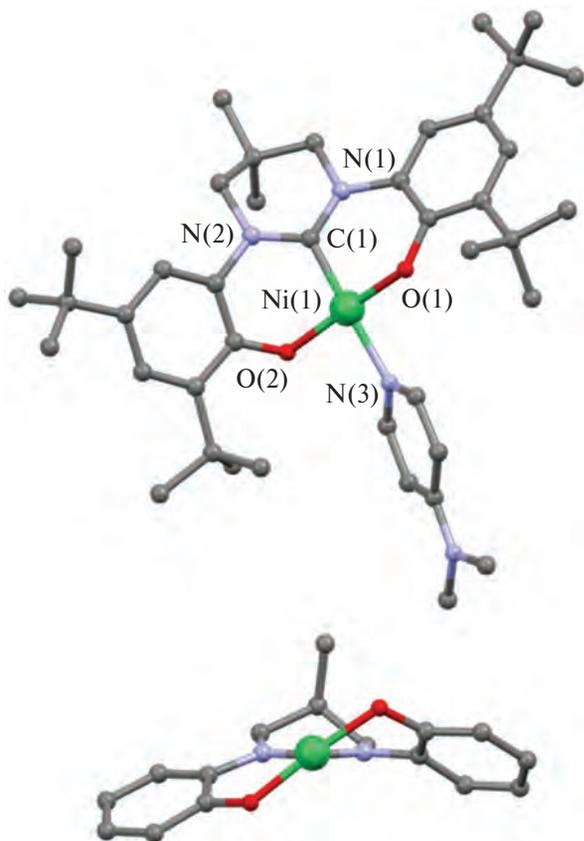
емом атомами C(1), O(1), O(2) и N(3) (рис. 1), что полностью согласуется с диамагнетизмом полученного комплекса. При этом пиридин занимает *транс*-положение относительно ипсо-углерода пинцерного лиганда. Длины связей Ni–O составляют 1.851(2) и 1.820(3) Å и хорошо согласуются с расстояниями Ni–O<sub>Phenoxy</sub> в аналогичном фенолятном комплексе А (1.847(2) и 1.835(2) Å). При этом, длина связи Ni–C<sub>carbene</sub> (1.851(4) Å) больше, чем в случае комплекса А (1.794(3) Å). Также стоит отметить значительное отклонение от плоскости OCONi фрагмента |O(1)–N(1)–N(2)–O(2)| = 44.33° (29.97° для А) [2].

На рис. 2 приведена оптимизированная структура комплекса I. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I, II и А приведены в табл. 2. Квантовохимические расчеты молекулярной структуры предсказывают отклонение ННС фрагмента от плоскости, определяемой атомами ОСО, что согласуется с результатами дифракционного анализа, проведенного для комплекса II. Длина связи Ni–C<sub>carbene</sub> (1.876 Å) в оптимизирован-

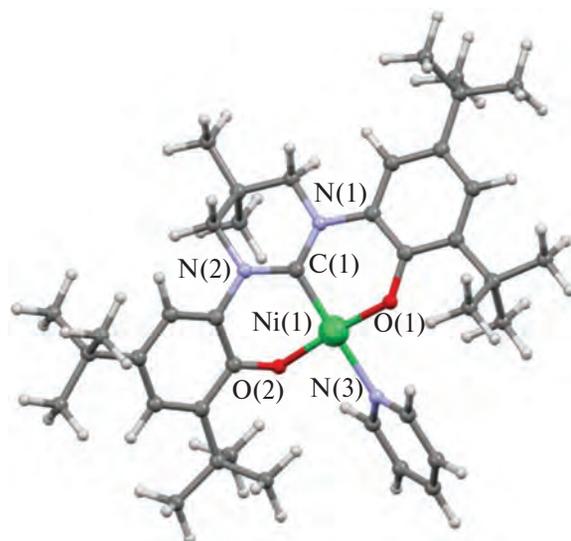
ной структуре комплекса I также больше, чем найдено для его аналога А.

Согласно рис. 3 (красная линия), максимумы поглощения 0.1 мМ раствора комплекса I в дихлорметане детектируются на длинах волн 311 нм ( $\epsilon = 9580 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) и 382 нм ( $\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ). Согласно квантово-химическим расчетам, обе полосы поглощения соответствуют внутримолекулярным  $\pi$ - $\pi^*$  (фенолят  $\rightarrow$  ННС) возбуждениям, смешанным с переносом заряда с металла на металл. Так, расчеты предсказывают полосу при 382 нм ( $f_{\text{osc}} = 0.13$ ), за которую отвечают HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 (47%) и HOMO  $\rightarrow$  LUMO+3 (34%) возбуждения, а также высокоэнергетические полосы при 339 ( $f_{\text{osc}} = 0.11$ ) и 323 ( $f_{\text{osc}} = 0.08$ ) нм, соответствующие HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO+2 (62%) и HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO+3 (75%) переходам соответственно. Спектр поглощения для комплекса II (рис. 3, синяя линия) практически идентичен спектру, полученному для комплекса I. Стоит отметить, что максимум поглощения для комплекса А наблюдается при 374 нм, а для комплекса В – при 393 нм [31]; эти полосы аналогично приписаны фенолят  $\rightarrow$  ННС переходам.

Таким образом, в настоящей работе пиридинный комплекс никеля I с пинцерным тетрагидропиридин-2-илиденовым O,C,O-бисфенолятным лигандом был синтезирован и выделен с хорошим выходом. Взаимодействие комплекса I с DMAP приводит к замещению пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса II, структура которого в кристалле однозначно установлена методом РСА и подтверждена методом спектроскопии ЯМР в растворе. Атом никеля в комплексе характеризуется плоскоквадратным лигандным окружением, что полно-



**Рис. 1.** Молекулярная структура комплекса II (верх) и вид по оси C–Ni (низ; *t*-Bu-группы и DMAP не приведены). Избранные длины связей и углы: C(1)–Ni(1), 1.851(4); N(3)–Ni(1), 1.972(3); O(1)–Ni(1), 1.851(2); O(2)–Ni(1), 1.820(3) Å; N(1)C(1)N(2) 117.9(3)°; C(1)Ni(1)O(2) 91.6(1)°; C(1)Ni(1)O(1) 91.8(1)°; O(2)Ni(1)O(1) 173.9(1)°; C(1)Ni(1)N(3) 174.1(1)°.

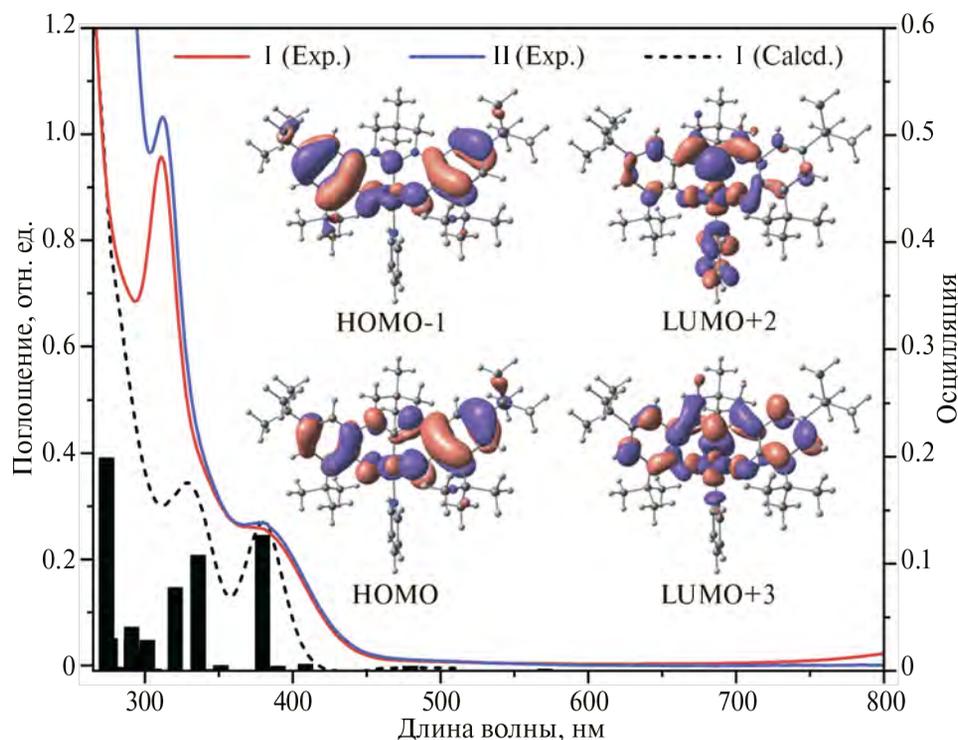


**Рис. 2.** Структура комплекса I, оптимизированная в результате квантовохимического расчета методом теории функционала плотности (B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ).

**Таблица 2.** Сравнение избранных длин связей (Å) и углов (град) в I, II и A\*

Комплекс	Ni(1)–O(1)	Ni(1)–O(2)	Ni(1)–C(1)	O(1)–N(1)–N(2)–O(2)
I (расч.)	1.879	1.838	1.876	41.48
II (эксп.)	1.851(2)	1.820(3)	1.851(4)	44.33
A (эксп.) [2]	1.847(2)	1.835(2)	1.794(3)	29.97

\* Экспериментальные значения получены из рентгеновских кристаллических структур; Рассчитанные значения получены из квантовохимического расчета (B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ).



**Рис. 3.** Спектры поглощения 0.1 мМ растворов комплексов I (красная линия) и II (синяя линия) в дихлорметане при 298 К. Пунктирной линией представлен рассчитанный спектр поглощения (TD-B3LYP/def2-TZVP) для комплекса I. Вертикальные полосы представляют рассчитанные электронные переходы для комплекса I. Вставка: молекулярные орбитали комплекса I, принимающие участие в электронных переходах (контурное значение 0.03).

стью согласуется с диамагнетизмом полученного комплекса. Разворот ННС-фрагмента пинцерного лиганда относительно плоскости, определяемой атомами [CONi], составляет 44.33°, что значительно больше, чем обнаружено для аналогичного комплекса никеля А на основе имидазол-2-илидена (29.97°). Квантовохимический расчет молекулярной структуры комплекса I предсказывает удлинение связи Ni–C<sub>carbene</sub> по сравнению с А, что согласуется с данными РСА для II.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Дифракционные, масс-спектрометрические исследования и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по синтезу описанных в работе карбеновых комплексов никеля выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Проведение спектральных исследований методом ядерного магнитного резонанса проведено за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ FZSM-2023-0020).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lapshin I.V., Cherkasov A.V., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 24. P. 9147. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00698>*
2. *Borré E., Dahm G., Aliprandi A. et al. // Organometallics. 2014. V. 33. № 17. P. 4374. <https://doi.org/10.1021/om5003446>*
3. *Fosu E., Le N., Abdulraheem T. et al. // Organometallics 2024. V. 43. № 4. P. 467.*

- <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00411>
4. *Sheng H., Liu Q., Su X.-D. et al.* // *Org. Lett.* 2020. V. 22. № 18. P. 7187.  
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02523>
  5. *Li J., Wang L., Zhao Z. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. V. 59. № 21. P. 8210.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201916379>
  6. *Rao J., Dong S., Yang C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 47. P. 25766.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.3c09280>
  7. *Karaaslan M.G., Aktaş A., Gürses C. et al.* // *Bioorg. Chem.* 2020. V. 95. P. 103552.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103552>
  8. *Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 9. P. 1529.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1920-7>
  9. *Zhao Q., Meng G., Nolan S.P. et al.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 4. P. 1981.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00634>
  10. *Sau S.C., Hota P.K., Mandal S.K. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1233.  
<https://doi.org/10.1039/c9cs00866g>
  11. *Zhao Q., Han B., Peng C. et al.* // *Med. Res. Rev.* 2024.  
<https://doi.org/10.1002/med.22039>
  12. *Bellotti P., Koy M., Hopkinson M.N. et al.* // *Nat. Rev. Chem.* 2021. V. 5. № 10. P. 711.  
<https://doi.org/10.1038/s41570-021-00321-1>
  13. *Ibáñez S., Poyatos M., Peris E.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. № 7. P. 1401.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00312>
  14. *Ott I.* // *Adv. Inorg. Chem.* 2020. V. 75. P. 121.  
<https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.10.008>
  15. *Liang Q., Song D.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1039/c9cs00508k>
  16. *Strausser S.L., Jenkins D.M.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 11. P. 1706.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00189>
  17. *Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 17. P. 6718.  
<https://doi.org/10.1039/d2dt00252c>
  18. *Zhan L., Zhu M., Liu L. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 21. P. 16035.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01964>
  19. *Bernd M.A., Bauer E.B., Oberkofler J. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 40. P. 14106.  
<https://doi.org/10.1039/d0dt02598d>
  20. *Sánchez A., Sanz-Garrido J., Carrasco C.J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 537. P. 120946.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120946>
  21. *Li M., Liska T., Swetz A. et al.* // *Organometallics.* 2020. V. 39. № 10. P. 1667.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00065>
  22. *Rendón-Nava D., Angeles-Beltrán D., Rheingold A.L. et al.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 13. P. 2166.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00324>
  23. *Rivera C., Bacilio-Beltrán H.A., Puebla-Pérez A.M. et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. № 29. P. 14221.  
<https://doi.org/10.1039/d2nj02508f>
  24. *Neshat A., Mastrorilli P., Mobarakeh A.M.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 1. P. 95.  
<https://doi.org/10.3390/molecules27010095>
  25. *Díez-González S., Marion N., Nolan S.P.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 8. P. 3612.  
<https://doi.org/10.1021/cr900074m>
  26. *Pearson R.G.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 3. P. 712.  
<https://doi.org/10.1021/ic50121a052>
  27. *Pearson R.G.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 4. P. 734.  
<https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
  28. *Gunanathan C., Milstein D.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 24. P. 12024.  
<https://doi.org/10.1021/cr5002782>
  29. *Maser L., Vondung L., Langer R.* // *Polyhedron.* 2018. V. 143. P. 28.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.009>
  30. *Taakili R., Canac Y.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 9. P. 2231.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25092231>
  31. *Gandara C., Philouze C., Jarjays O. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 561.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.046>
  32. *Nolan S.P.* // *N-Heterocyclic Carbenes Eff. Tools Organomet. Synth.* 2014. V. 9783527334. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/9783527671229>
  33. *Dröge T., Glorius F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 39. P. 6940.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201001865>
  34. *Wittwer B., Leitner D., Neururer F.R. et al.* // *Polyhedron.* 2024. V. 250. P. 116786.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116786>
  35. *Chesnokov G.A., Topchiy M.A., Dzhevakov P.B. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 13. P. 4331.  
<https://doi.org/10.1039/c6dt04484k>
  36. *Meng G., Kakalis L., Nolan S.P. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2019. V. 60. № 4. P. 378.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.12.059>
  37. *Luconi L., Gafurov Z., Rossin A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 470. P. 100.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.026>
  38. *Luconi L., Garino C., Cerreia Vioglio P. et al.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 1. P. 1118.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02452>
  39. *Luconi L., Tuci G., Gafurov Z.N. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 517. P. 120182.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120182>
  40. *Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 2. P. 134.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193521020075>

41. *Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 3. P. 385.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2086-7>
42. *Gafurov Z.N., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 912. P. 121163.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121163>
43. *Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakhapov I.F. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2024. V. 956. P. 118084.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118084>
44. *Gurina G.A., Markin A.V., Cherkasov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. № 29. P. E202300392.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300392>
45. *Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemicals. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2017.
46. *Long J., Lyubov D.M., Gurina G.A. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 3. P. 1264.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03429>
47. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
48. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
49. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
50. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
51. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.  
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
52. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.  
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
53. *Woon D.E., Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1358.  
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
54. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
55. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
56. *Casida M.E.* // Recent Advances in Computational Chemistry. 1995. V. 1. Pt. 1. P. 155.  
[https://doi.org/10.1142/9789812830586\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789812830586_0005)
57. *Adamo C., Jacquemin D.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 3. P. 845.  
<https://doi.org/10.1039/c2cs35394f>
58. *Laurent A.D., Adamo C., Jacquemin D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14334.  
<https://doi.org/10.1039/c3cp55336a>
59. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.  
<https://doi.org/10.1039/b508541a>
60. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.  
<https://doi.org/10.1039/b515623h>
61. *Peterson K.A., Figgen D., Goll E. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 21. P. 11113.  
<https://doi.org/10.1063/1.1622924>
62. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. E1327.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>

## Nickel(II) Complex with the Bis(phenolate) Pincer N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, and Properties

Z. N. Gafurov<sup>a, \*</sup>, I. K. Mikhailov<sup>a</sup>, A. A. Kagilev<sup>a, b</sup>, I. F. Sakhapov<sup>a</sup>, A. O. Kantuykov<sup>a, b</sup>, E. M. Zueva<sup>c</sup>,  
A. B. Dobrynin<sup>a</sup>, A. A. Trifonov<sup>d</sup>, and D. G. Yakhvarov<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

<sup>b</sup>*Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia*

<sup>c</sup>*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

<sup>d</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\**e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru*

\*\**e-mail: yakhvar@iopc.ru*

The nickel(II) complex Ni(L)Py (I) (L is 1,3-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-phenolato)-5,5-dimethyl-(4,6-dihydropyrimidin-2-ylidene)) containing the dianionic bonded N-heterocyclic carbene (NHC) bis(phenolate) ligand is synthesized. In the presence of a stronger base (4-dimethylaminopyridine (DMAP)), the exchange reaction occurs with the replacement of pyridine in complex I by the DMAP molecule to form complex Ni(L)(DMAP) (II), the crystal structure of which is determined by XRD. The synthesized compounds are characterized by elemental analysis, mass spectrometry, and NMR spectroscopy. The spectral characteristics of the compounds are studied.

*Keywords:* nickel(II) complexes, N-heterocyclic carbene ligands, pincer ligands