УДК 544.653+546.74+547.15+547.78

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛИЛ-ПИРИДИЛЬНЫХ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

© 2021 г. З. Н. Гафуров^{*a*, *, А. О. Кантюков^{*b*}, А. А. Кагилев^{*b*}, И. Ф. Сахапов^{*a*}, Л. Лукони^{*c*}, А. Россин^{*c*}, Д. Джамбастиани^{*b*, *c*}, В. М. Бабаев^{*a*}, Д. Р. Исламов^{*a*}, К. С. Усачев^{*b*}, О. Г. Синяшин^{*a*}, Д. Г. Яхваров^{*a*, *b*, **}}

> ^а Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ "КазНЦ РАН" ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия ^cИнститут химии металлоорганических соединений (ICCOM-CNR), Polo Scientifico FI,

Via Madonna del Piano, 10, Флоренция, 50019 Италия

*e-mail: zufargo@gmail.com **e-mail: yakhvar@iopc.ru Поступила в редакцию 28.03.2020 г. После доработки 04.06.2020 г. Принята к публикации 29.06.2020 г.

При использовании методов циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза исследованы электрохимические свойства стерически загруженной имидазолиевой соли 3-(6-(1Hпиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромида, содержащей пиразолил-пиридильную группу, и осуществлено электрохимическое генерирование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля(II) в результате катодного восстановления данной соли в присутствии ионов никеля(II). Мониторинг препаративного электросинтеза методом массспектрометрии показал, что образующиеся никельорганические комплексы никеля могут содержать как один (в случае использования диафрагменного электролизера), так и два (при использовании ячейки без разделения анодного и катодного пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом) *N*-гетероциклических карбеновых лиганда.

Ключевые слова: N-гетероциклические карбены, никельорганические комплексы, препаративный электролиз, электровосстановление, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия **DOI:** 10.31857/S0424857021020079

введение

За последние десятилетия лиганды, содержащие *N*-гетероциклические карбеновые фрагменты, вызывают возрастающий интерес в области химии металлоорганических соединений [1, 2]. Благодаря уникальным свойствам *N*-гетероциклических карбенов (NHC), а именно их поразительному сходству с обогащенными электронами фосфинами (PR₃), низкой токсичности, сильно выраженным σ-донорными свойствам, которые могут быть легко настроены при варьировании заместителей при атоме азота, а также электронным и стерическим эффектам, они являются незаменимыми лигандами в координационной химии и гомогенном катализе с участием комплексов переходных металлов [3-8]. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Интересно отметить, что на настоящий момент в современной химической науке наблюдается возрастающий интерес к использованию *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля [2, 9–18], так как они являются существенно менее дорогими аналогами платины и палладия и при этом известны своей низкой токсичностью, а область их применения в катализе в последние годы стремительно увеличивается [19-27]. Следует отметить, что на настоящий момент известны различные методы получения соединений данного класса, включая электрохимические [28]. Преимуществами электрохимического метода является то, что синтез протекает при комнатной температуре и вместо комплексов никеля в качестве прекурсора металла используется обычная металлическая пластина. В качестве растворителя обычно используется ацетонитрил, а растворенная в нем соль имидазолия несет функции как источника *N*-гетероциклического карбена, так и фонового электролита [2].

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимических свойств стерически загруженной имидазолиевой соли 3-(6-(1H-пиразол-1ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1Hимидазол-3-иум бромида, содержащей пиразолил-пиридильную группу, и разработка методов электрохимического генерирования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля на ее основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Для проведения мониторинга электрохимического процесса, установления состава и строения продуктов электролиза использовался метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Образцы (объем 1 мл) для исследования методом масс-спектрометрии отбирались из рабочего раствора в противотоке азота. Ацетонитрил очищали трехкратной перегонкой в инертной атмосфере с добавлением небольшого количества перманганата калия. Имидазолиевую соль LHBr получали по ранее опубликованной методике [6]. Безводный дибромид никеля (Sigma Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре высокого разрешения AVANCE-400 фирмы BRUKER на частоте 400.13 МГц. Элементный анализ соединений выполнен на CHNS-О высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-HT-ОМ фирмы EUROVECTOR. Масс-спектры ESI получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных и отрицательных ионов выполнено в интервале m/z от 100 до 2800. Напряжение на капилляре ±4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 300°С и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 10 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ESI экспериментов обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия).

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм². Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) записывали при включении элек**Таблица 1.** Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых имидазолиевой соли **LHBr** в ацетонитриле (концентрация соли – 5 мМ, *n*-Bu₄NBF₄ – 0.1 М, рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с) и мониторинга препаративного электролиза **LHBr** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с)

Катодные пики	$E_{\rm p}^{\rm red},{\rm B}$	Анодные пики	$E_{\rm p}^{\rm ox},{\rm B}$
C ₁	-2.03	A ₁	+0.49
C ₂	+0.74	A ₂	+0.95
C_3	-1.60		

* ЦВА регистрировали без *IR*-компенсации.

трохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ацетонитриле на фоне 0.1 М (NBu₄)BF₄ при использовании потенциостата ПИ-50-1 при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с. Программу развертки потенциала задавали с помощью компьютера при использовании аналогово-цифрового преобразователя Е14-440. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 M AgNO₃ в ацетонитриле ($E^{0}(Fc/Fc^{+}) = +0.20$ В; относительно нас. к. э. +0.17 В). Все потенциалы в статье приведены относительно данного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм. Измерения для имидазолиевой соли 3-(6-(1Н-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1Н-имидазол-3-иум бромида (LHBr) проводили в термостатируемой (20°C) ячейке в атмосфере азота. При проведении эксперимента объем рабочего раствора был равен 5 мл, концентрация субстрата составляла 5 мМ. Для мониторинга протекания реакций методом ЦВА рабочий (СУ), вспомогательный (Pt-проволока) электроды и электрод сравнения (Ag/0.01 M AgNO₃ в ацетонитриле) погружали в электрохимическую ячейку для препаративного электролиза. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВАкривых имидазолиевой соли и сгенерированного комплекса никеля на ее основе, приведены в табл. 1.

Бесцветные кристаллы соединения **LHBr** для рентгеноструктурного анализа (**PCA**) были получены перекристаллизацией из смеси ацетонитрил/гексан. Кристаллы ($2C_{23}H_{27}N_5^+ \times 2Br^- \times 0.25C_6H_{14}$, M == 197.70), триклинные, при 100 K a = 9.11201(19) Å, b = 15.3092(3) Å, c = 17.4661(4) Å, $\alpha = 77.5812(19)^\circ$, $\beta = 83.7509(18)^\circ$, $\gamma = 77.3230(18)^\circ$, V = 2316.60(9) Å³, Z = 2, пространственная группа *P*-1, $d_{\text{выч}} =$ = 1.328 г см⁻³, $\mu = 2.559$ мм⁻¹, *F*(000) = 961. Пара-



Рис. 1. ЦВА-кривая имидазолиевой соли (LHBr) (5 мМ) в ацетонитриле в присутствии n-Bu₄NBF₄ (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 до –2.30 В, обратно до +1.20 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 до +1.20 В, далее до –2.30 В и обратно до 0.00 В (пунктир).

метры ячейки и экспериментальные данные получены при T = 100 К на дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S [λ (Cu K_{α}) = 1.54184 Å], 20 < < 153.37°, $R_{int} = 0.037$. Было измерено 65817 отражений, из них 9273 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 8793. Использованные программы: CrysAlisPro, учет поглощения – ABSPACK, расшифровка структуры SHELXT [29], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [30] в пакете программ Olex2 [31]. Кристаллографические данные структуры LHBr депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (http://www.ccdc.cam.ac.uk; номер депозита CCDC 2007790).

Электрохимическое генерирование *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля(II), содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда ([Ni(L_c)₂]²⁺), проводили в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств рабочим объемом 40 мл. В качестве катода использовалась платина (площадь рабочей поверхности 50 см²), анод – никелевый стержень. Раствор для электролиза готовили растворением имидазолиевой соли LHBr (100 мг, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (30 мл). После этого через электролит пропускали постоянный ток силой 50 мА (плотность тока 1 мА/см²) в течение 15 мин при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета рабочего раствора от желтого до коричневого. После окончания электролиза раствор был отфильтрован для удаления образовавшегося осадка и растворитель был упарен в вакууме. Остаток представлял собой коричневый порошок комплекса [Ni(L_c)₂]Br₂ (выход по току 78%). Элементный анализ: найдено для C₄₆H₅₂Br₂N₁₀Ni (%):

C, 57.34; H, 5.44; N, 14.54; вычислено (%): C, 57.85; H, 5.75; N, 14.25.

Электрохимическое генерирование *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля(II) с одним *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом [Ni(L_c)Br]⁺ проводили в подобной электрохимической ячейке (рабочий объем 45 мл), но снабженной пористой керамической диафрагмой DURAN (пористость 3, 16–40 мкм) для разделения анодного и катодного пространств. Раствор для катодного пространства получали смешиванием раствора дибромида никеля (48.3 мг. 0.221 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) с раствором имидазолиевой соли LHBr (100 мг, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). Анолит – раствор дибромида никеля (24.3 мг, 0.111 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). После этого через электролит пропускали постоянный ток силой 50 мА (плотность тока 1 мА/см²) в течение 8 мин при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета раствора катодного пространства от зеленого до коричнево-желтого. Цвет раствора анодного пространства (голубой) не изменялся.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для электрохимического генерирования N-гетероциклического карбена L_c использовалась полученная нами ранее имидазолиевая соль LHBr [6]. Исследование электрохимических свойств и механизма образования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля проводили при использовании метода ЦВА, препаративного электролиза и масс-спектрометрии. На ЦВАкривой имидазолиевой соли LHBr (рис. 1) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается один необратимый пик восстановления С₁, который, согласно литературным данным, соответствует образованию карбеновой частицы L_c и молекулярного водорода (схема 1) [28]. В то же время на ЦВА-кривой наблюдаются два анодных пика окисления А1 и А2, имеющие пик ревосстановления С2, соответствующие окислению бромиданионов (схема 2) [32, 33].

Ранее нами был описан синтез палладиевых *N*-гетероциклических комплексов на основе данной имидазолиевой соли [6]. Методика включала обработку **LHBr** оксидом серебра (Ag_2O) для активации соли имидазолия с получением соответствующего соединения Ag^I -NHC. Дальнейшее трансметаллирование с использованием $PdCl_2(PhCN)_2$ в качестве прекурсора палладия приводило к получению *N*-гетероциклического карбенового комплекса палладия [$Pd(L_c)Cl$]Cl в виде аналитически чистых светло-коричневых микрокристаллов с выходом 88% [6]. Интересно отметить, что, используя данную методику и NiCl₂(DME), где DME = диметоксиэтан, в качестве прекурсора никеля, получить *N*-гетероциклический комплекс никеля не удалось. Тогда было решено провести электрохимический синтез данного комплекса.



Электрохимическое генерирование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля на основе имидазолиевой соли LHBr и изучение динамики данного процесса было проведено при использовании ЦВА-мониторинга препаративного электролиза раствора LHBr в ацетонитриле в ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом. Так, на рис. 2 представлены ЦВА-кривые, соответствующие раствору **LHBr** в ацетонитриле (0 мин), рабочему раствору после 5 и 10 мин от начала электролиза (5 и 10 мин, соответственно) и конечной реакционной смеси после окончания электролиза (15 мин). Таким образом было обнаружено, что при пропускании электричества через раствор электролита на ЦВА-кривой наблюдается уменьшение тока при потенциале C₁, что говорит об уменьшении концентрации LHBr в растворе; также через 5 мин от начала электролиза на ЦВАкривой наблюдается образование нового необратимого катодного пика восстановления С₃, который продолжает расти при дальнейшем пропускании электричества через раствор.

Для установления природы продуктов, образующихся в ходе электрохимического процесса, был использован метод масс-спектрометрии. Так, на рис. 3 представлен мониторинг электрохимического генерирования *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля. На пред-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 2 2021

ставленных масс-спектрах реакционной смеси наблюдается уменьшающийся в интенсивности пик молекулярного иона m/z 372.2, который соответствует иону исходной имидазолиевой соли **[LH]**⁺. Также в масс-спектрах зарегистрирован увеличивающийся в интенсивности пик молеку-



Рис. 2. Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли (LHBr) в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной растворимым никелевым анодом, методом ЦВА (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с). Представлены ЦВА до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно. Развертка потенциала от 0.00 до –2.40 В, обрать до +1.30 В и далее до 0.00 В.

лярного иона m/z 400.2, соответствующий комплексу $[Ni(L_c)_2]^{2+}$.

Таким образом, было установлено, что электролиз раствора **LHBr** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, с использованием растворимого никелевого анода, в качестве источника ионов никеля(II), приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля(II), содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда ($[Ni(L_o)_2]^{2+}$) по реакции, представленной на схеме 3. На рис. 4а представлены теоретическое и экспериментально полученное изотопные распределения для данного соединения.



Проведение мониторинга электрохимического процесса методом ¹Н ЯМР-спектроскопии с использованием дейтерированного ацетонитрила подтвердило исчезновение типичного сигнала имидазолиевого протона ($\delta_{\rm H} = 10.11$ м. д.), однако



Рис. 3. Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли (LHBr) в ацетонитриле методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Представлены масс-спектры до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно.

образование парамагнитного комплекса никеля $[Ni(L_c)_2]Br_2$ затрудняет подробный анализ полученных спектров.

Установлено, что образующийся в реакционной смеси комплекс никеля является нестабильным и разлагается в растворе со временем (полное разложение комплекса было зафиксировано через 24 ч методом масс-спектрометрии) с образованием исходной имидазолиевой соли **LHBr**. Таким образом, попытка кристаллизации полученного комплекса из раствора ацетонитрила привела к образованию кристаллов исходного соединения **LHBr**, для которых был проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 5).

Было найдено, что соединение **LHBr** кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 с 2 молекулами на элементарную ячейку. Стоит отметить короткие контакты C—H···Br в кристалле с участием пиразольного фрагмента и атома брома $[d(C \cdots Br) = 3.81 \text{ Å}]$ и имидазолиевого фрагмента с бромом $[d(C \cdots Br) = 3.50 \text{ Å}]$. Избранные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) соединения **LHBr** в кристалле представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что в масс-спектрах реакционной смеси, полученных в ходе электрохимического восстановления соли LHBr в ячейке с

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 2 2021



Рис. 4. Теоретические и экспериментальные изотопные распределения для ионов $[Ni(L_c)_2]^{2+}$ (а) и $[Ni(L_c)Br]^+$ (б).



Рис. 5. Структура соединения LHBr в кристалле.

разделением анодного и катодного пространств в присутствии одного эквивалента дибромида никеля наблюдается пик иона m/z 510.1, соответствующий *N*-гетероциклическому карбеновому комплексу никеля(II) с одним *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом и одним бромидом в координационной сфере ([**Ni**(**L**₀**Br**]⁺) (рис. 4б). Электрохимическим процессом окисления в данном

случае также является образование ионов Ni^{2+} в результате растворения никелевого анода. Таким образом, было показано, что условия электролиза позволяют изменять стехиометрию процесса, давая возможность генерировать комплексы никеля с заданным числом *N*-гетероциклических карбеновых лигандов в координационной сфере (схема 4).





ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 2 2021

Связь	d, Å	Угол	ω, град
C1-N5	1.447(7)	C1-N5-C13	127.8(8)
N5-C13	1.334(1)	N5-C13-N4	107.3(1)
C13-N4	1.349(5)	C13-N4-C16	123.9(2)
N4-C16	1.427(2)	N3-C20-N2	114.9(5)
C20-N2	1.398(4)		

Таблица 2. Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в соединении LHBr

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что электрохимическое восстановление стерически загруженной пиразолил-пиридильной имидазолиевой соли 3-(6-(1Н-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1Н-имидазол-3-иум бромида на платиновом электроде приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового интермедиата, способного в присутствии ионов никеля(II) образовывать *N*-гетероциклические карбеновые комплексы никеля. Показано, что условия проведения эксперимента оказывают существенное влияние на природу продуктов электрохимических превращений. Так проведение препаративного электролиза в бездиафрагменном электролизере, снабженном электрохимически растворимым никелевым анодом, приводит к образованию никельорганических комплексов, содержащих два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда, а использование диафрагмы позволяет получить комплексы никеля(II) с одним *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом. Полученные результаты позволяют использовать разработанный электрохимический метод генерирования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля для получения важных типов каталитических систем, которые нашли широкое применение в процессах олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов, а также в реакциях кросс- и гомо-сочетания с образованием практически востребованных химических соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные физико-химические исследования в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (Рег. № АААА-А18-118041760011-2) и программу повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета (Рег. № АААА-А19-119053190012-8) за проведение рентгеноструктурного анализа. З.Н. Гафуров и Д.Г. Яхваров выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (РФФИ) за финансовую поддержку электрохимических исследований в рамках научного проекта № 19-33-90288.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гафуров, З.Н., Кагилев, А.А., Кантюков, А.О., Балабаев, А.А., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Классификация и методы получения пинцерных комплексов никеля. Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2018. № 3. С. 385. [Gafurov, Z.N., Kagilev, А.А., Kantyukov, A.O., Balabaev, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Classification and synthesis of nickel pincer complexes, Russ. Chem. Bull., 2018, vol. 67, p. 385.]
- Гафуров, З.Н., Кантюков, А.О., Кагилев, А.А., Балабаев, А.А., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. *N*-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания. *Изв. Академии наук. Сер. химическая.* 2017. № 9. С. 1529. [Gafurov, Z.N., Kantyukov, A.O., Kagilev, A.A., Balabaev, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Nickel and palladium *N*-heterocyclic carbene complexes. Synthesis and application in cross-coupling reactions, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 1529.]
- Mercs, L. and Albrecht, M., Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 1903.
- 4. Díez-Gonzlez, S., Marion, N., and Nolan, S.P., *N*-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 3612.
- Poyatos, M., Mata, J.A., and Peris, E., Complexes with poly(N-heterocyclic carbene) ligands: Structural features and catalytic applications, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 3677.
- Luconi, L., Gafurov, Z., Rossin, A., Tuci, G., Sinyashin, O., Yakhvarov, D., and Giambastiani, G., Palladium(II) pyrazolyl-pyridyl complexes containing a sterically hindered N-heterocyclic carbene moiety for

the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol. 470, p. 100.

- Karaca, E.Ö., Akkoç, M., Yasar, S., and Özdemir, I., Pd-*N*-Heterocyclic carbene catalysed Suzuki-Miyaura coupling reactions in aqueous medium, *Arkivoc*, 2018, vol. 5, p. 230.
- Şahin, N., PEPPSI-type 2-methyl-2-propenyl-functionalized *N*-heterocyclic carbene-palladium complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activity on Suzuki–Miyaura reaction, *J. Mol. Struct.*, 2019, vol. 1177, p. 193.
- McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Skelton, B.W., and White, A.H., Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon-Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction, *Organometallics*, 1999, vol. 18, p. 1596.
- Inamoto, K., Kuroda, J., Sakamoto, T., and Hiroya, K., Catalytic activities of a bis(carbene)-derived nickel(II)pincer complex in Kumada-Tamao-Corriu and Suzuki-Miyaura coupling reactions for the synthesis of biaryl compounds, *Synthesis*, 2007, vol. 18, p. 2853.
- Lee, C.C., Ke, W.C., Chan, K.T., Lai, C.L., Hu, C.H., and Lee, H.M., Nickel(II) complexes of bidentate *N*-heterocyclic carbene/phosphine ligands: Efficient catalysts for suzuki coupling of aryl chlorides, *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, p. 582.
- Xi, Z.X., Zhang, X.M., Chen, W.Z., Fu, S.Z., and Wang, D.Q., Synthesis and structural characterization of nickel(II) complexes supported by pyridine-functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands and their catalytic acitivities for suzuki coupling, *Organometallics*, 2007, vol. 26, p. 6636.
- 13. Han, F.S., Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: A remarkable advance from palladium to nickel catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, p. 5270.
- Inamoto, K., Kuroda, J. I., Kwon, E., Hiroya, K., and Doi, T., Pincer-type bis(carbene)-derived complexes of nickel(II): Synthesis, structure, and catalytic activity, *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, p. 389.
- Inamoto, K., Kuroda, J. I., Hiroya, K., Noda, Y., Watanabe, M., and Sakamoto, T., Synthesis and catalytic activity of a pincer-type bis(imidazolin-2-ylidene) nickel(II) complex, *Organometallics*, 2006, vol. 25, p. 3095.
- Tu, T., Mao, H., Herbert, C., Xu, M., and Dötz, K.H., A pyridine-bridged bis-benzimidazolylidene pincer nickel(II) complex: Synthesis and practical catalytic application towards Suzuki-Miyaura coupling with less-activated electrophiles, *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 7796.
- Xu, M., Li, X., Sun, Z., and Tu, T., Suzuki-Miyaura cross-coupling of bulky anthracenyl carboxylates by using pincer nickel N-heterocyclic carbene complexes: An efficient protocol to access fluorescent anthracene derivatives, *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, p. 11539.
- Zhou, Y., Xi, Z., and Chen, W., Dinickel(II) complexes of bis(N-heterocyclic carbene) ligands containing [Ni₂(μ-OH)] cores as highly efficient catalysts for the

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 2 2021

coupling of aryl chlorides, *Organometallics*, 2008, vol. 27, p. 5911.

- Chiu, P.L., Lai, C.L., Chang, C.F., Hu, C.H., and Lee, H.M., Synthesis, structural characterization, computational study, and catalytic activity of metal complexes based on tetradentate pyridine/N-heterocyclic carbene ligand, *Organometallics*, 2005, vol. 24, p. 6169.
- Wolf, J., Labande, A., Daran, J.C., and Poli, R., Nickel(II) complexes with bifunctional phosphine-imidazolium ligands and their catalytic activity in the Kumada-Corriu coupling reaction, *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, p. 433.
- Schneider, S.K., Rentzsch, C.F., Krueger, A., Raubenheimer, H.G., and Herrmann, W.A., Pyridin- and quinolinylidene nickel carbene complexes as effective catalysts for the Grignard cross-coupling reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, vol. 265, p. 50.
- Xi, Z.X., Zhou, Y.B., and Chen, W.Z., Efficient Negishi coupling reactions of aryl chlorides catalyzed by binuclear and mononuclear nickel-N-heterocyclic carbene complexes, *J Org Chem.*, 2008, vol. 73, p. 8497.
- Сахапов, И.Ф., Гафуров, З.Н., Бабаев, В.М., Курмаз, В.А., Мухаметбареев, Р.Р., Ризванов, И.Х., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил). Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1197. [Sakhapov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Kurmaz, V.A., Mukhametbareev, R.R., Rizvanov, I.Kh., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine), Russ. J. Electrochem., 2015, vol. 51, p. 1061.]
- 24. Гафуров, З.Н., Сахапов, И.Ф., Бабаев, В.М., Добрынин, А.Б., Курмаз, В.А., Метлушка, К.Е., Ризванов, И.Х., Шайхутдинова, Г.Р., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам. Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2017. № 2. С. 254. [Gafurov, Z.N., Sakhapov, I.F., Babaev, V.M., Dobrynin, A.B., Kurmaz, V.A., Metlushka, K.E., Rizvanov, I.K., Shaikhutdinova, G.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Study of the reactivity of organonickel sigma-complexes towards nitriles, Russ. Chem. Bull., 2017, vol. 66, p. 254.]
- 25. Gafurov, Z.N., Musin, L.I., Sakhapov, I.F., Babaev, V.M., Musina, E.I., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)], where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2016, vol. 191, p. 1475.
- 26. Sakhapov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Rizvanov, I.Kh., Dobrynin, A.B., Krivolapov, D.B., Khayarov, Kh.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ-bonded aromatic ring: Bro-

mo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel], *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, p. 131.

- Gafurov, Z.N., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, p. 1089.
- 28. Liu, B., Zhang, Y., Xu, D., and Chen, W., Facile synthesis of metal N-heterocyclic carbene complexes, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, p. 2883.
- 29. Sheldrick, G.M., SHELXT: Integrating space group determination and structure solution, *Acta Crystallogr.*, 2015, vol. 71, p. 3.
- 30. Sheldrick, G.M., A Short History of SHELX, Acta Crystallogr., 2007, vol. 64, p. 112.

- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H.J., OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, p. 339.
- Iwasita, T. and Giordano, M.C., Kinetics of the bromine-tribromide-bromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions, *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, p. 1045.
- 33. Khusnuriyalova, A.F., Petr, A., Gubaidullin, A.T., Sukhov, A.V., Morozov, V.I., Büchner, B., Kataev, V., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 324.